

Термодинамическая модель разрушения кварцевого стекла и световодов

© А.А. Дяченко, О.Е. Шушпанов

Разработана новая термодинамическая модель разрушения покрытых защитными оболочками кварцевых световодов, основанная на экспоненциальной зависимости скорости роста микротрещин от величины растягивающих нагрузок; получены уравнения для прогнозирования прочности и долговечности световодов в широком интервале прикладываемых нагрузок, температур, влажности и кислотности окружающей среды; учтены ранее не исследованные явления: «залечивание» поверхностных микротрещин материалами первичных покрытий, влияние продуктов растворения стекла в воде на долговечность нагруженных световодов и влияние на прочностные характеристики оптических волокон процессов деградации под нагрузкой модуля упругости «залечивающих» микротрещины наноразмерных молекулярных структур.

Ключевые слова: термодинамическая модель, микротрещины, оптические волокна, прочность, долговечность.

ВВЕДЕНИЕ

В.1. Современные феноменологические модели разрушения кварцевого стекла и волоконных световодов основаны на представлении, что развитие под нагрузкой поверхностных микротрещин происходит в результате последовательных разрывов перенапряженных межатомных связей в вершинах дефектов при протекании химической реакции взаимодействия этих связей с молекулами воды из окружающей среды [1]. Широко используется модель разрушения, в которой скорость V роста микротрещин под нагрузкой описывается эмпирической степенной зависимостью вида [2, 3]:

$$V = A \cdot K_I^n, \quad (\text{В.1})$$

где A и n – эмпирические параметры; K_I – коэффициент интенсивности напряжений в вершинах дефектов, определяемый как

$$K_I = Y \sigma_0 \sqrt{l}, \quad (\text{В.2})$$

где Y – параметр формы микротрещины; σ_0 – прикладываемое растягивающее напряжение; l – глубина микротрещины.

Уравнение (В.1) не обосновано никакими известными физическими законами разрушения стекла и является лишь приемлемой аппроксимацией экспериментальных значений скоростей роста микротрещин, измеряемых при различных растягивающих нагрузках и различных условиях среды – температуре, влажности и кислотности. Параметры аппроксимации A и n также не имеют физического смысла и для каждого образца определяются по экспериментальным результатам измерений прочности и долговечности световодов или по результатам непосредственных измерений скорости роста микротрещин под нагрузкой. Отсутствие физического обоснования уравнения (В.1) не позволяет проводить детальные исследования процессов разрушения кварцевого стекла и волоконных световодов при различных условиях окружающей среды и конструкций световодов. В этом состоит основной недостаток моделей разрушения на основе степенной зависимости (В.1).

В.2. Наряду со степенными моделями разрушения кварцевого стекла развиваются модели, в которых скорость развития микротрещин под нагрузкой принимается пропорциональной скорости протекания реакции гидролиза перенапряженных силоксановых связей Si-O в вершинах дефектов. Скорость протекания реакции гидролиза силоксановых связей экспоненциально зависит от растягивающей нагрузки. Поэтому скорость развития микротрещин под нагрузкой представляется уравнением вида [4, 5, 6]:

$$V = \lambda \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger - bK_I}{RT}\right). \quad (\text{В.3})$$

Здесь λ – расстояние, на которое смещается фронт растущей микротрещины при разрыве одной связи в вершине; k и h – постоянные Больцмана и Планка; $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger T$ – изменение потенциала Гиббса

(свободной энергии) при протекании реакции гидролиза стекла; $\Delta H^\#$ и $\Delta S^\#$ – изменения энтальпии и энтропии в той же реакции; b – параметр, пропорциональный активационному объему реакции; R – газовая постоянная; T – температура окружающей среды.

Несмотря на хорошее физическое обоснование уравнения (В.3), широкого распространения эта модель не получила, хотя попытки ее использования для описания процессов разрушения предпринимаются и в настоящее время [7, 8, 9, 10]. Возможно, это вызвано недоверием, возникшим у исследователей в связи с малыми значениями сроков службы нагруженных световодов, рассчитываемыми по уравнениям экспоненциальной модели, по сравнению с экспериментальными значениями и значениями, рассчитываемыми по уравнениям степенной модели при одинаковых растягивающих нагрузках и условиях окружающей среды [11, 12]. Однако недоверие к экспоненциальной модели разрушения световодов связано с ошибочными представлениями о том, что реакция гидролиза перенапряженных силоксановых связей в вершинах микротрещин протекает при постоянных значениях потенциала Гиббса, энтальпии и энтропии в течение времени проведения экспериментов. Как выяснилось, в реальных процессах разрушения световодов медленное развитие под нагрузкой поверхностных микротрещин сопровождается процессом растворения кварцевого стекла в воде, даже когда испытываемые образцы световодов находятся во влажной газовой атмосфере. Образующиеся продукты растворения стекла ограничивают приток молекул воды к неразорванным связям в вершинах дефектов, понижая тем самым значения влажности среды в области вершин. При этом возрастает потенциал Гиббса реакции гидролиза перенапряженных связей и скорость развития микротрещин под нагрузкой уменьшается. Учет процесса растворения стекла при расчетах сроков службы нагруженных световодов приводит к хорошему согласию экспериментальных и рассчитанных по уравнениям экспоненциальной модели значений долговечности.

В.3. Вне внимания исследователей осталось явление «залечивания» поверхностных микротрещин материалами первичных покрытий световодов. При нанесении покрытий на поверхность световодов в процессе их изготовления материалы покрытий заполняют внутренние каналы дефектов, формируя внутри них наноразмерные молекулярные структуры, которые жестко связывают противоположные стенки дефектов и снижают тем самым концентрацию растягивающих напряжений на неразорванных связях в вершинах микротрещин. «Залечивание» поверхностных микротрещин значительно улучшает прочностные характеристики световодов. Если бы явление «залечивания» отсутствовало, создание оптических кабелей для протяженных линий связи было бы более проблематичным из-за низкой прочности волоконных световодов. При приложении растягивающих напряжений к образцам световодов, покрытых полимерными оболочками, разрушаются не только силоксановые связи в вершинах дефектов, но и «залечивающие» молекулярные структуры, соединяющие противоположные стенки микротрещин. В частности, молекулярные цепи «залечивающих» структур постепенно вытягиваются под нагрузкой и модуль упругости этих структур постепенно уменьшается, релаксирует во времени. Концентрация растягивающих напряжений на неразорванных связях в вершинах дефектов возрастает не только за счет увеличения глубины микротрещин, но и за счет релаксации модуля упругости «залечивающих» структур. Последнее приводит к появлению дополнительной составляющей скорости развития микротрещин под нагрузкой, которую необходимо учитывать при расчетах прочности световодов. Составляющая скорости, связанная с релаксацией модуля упругости «залечивающих» структур, особенно сильно проявляется при измерениях долговечности нагруженных световодов, помещаемых в горячую воду, что часто используется исследователями для оценок прочностных характеристик оптических волокон. В этих условиях в течение относительно короткого времени происходит пластификация «залечивающего» материала и почти полная деградация модуля упругости «залечивающих» молекулярных структур. Концентрация растягивающих напряжений в вершинах дефектов резко возрастает, что приводит к образованию характерного излома – «колена» на кривой зависимости долговечности световодов от величины растягивающих нагрузок.

В статье развита термодинамическая модель разрушения кварцевого стекла и световодов, представленная ранее в [10]. Модель позволила определить термодинамические параметры процессов, происходящих в *I*, *II* и *III* областях $K_I - \ln(V)$ -диаграмм для кварцевых стекол. На основе формализма термодинамических уравнений экспоненциальной модели разрушения световодов исследовано влияние процессов растворения в воде кварцевого стекла и деградации свойств «залечивающих» наноразмерных

молекулярных структур на прочностные характеристики световодов (см. пп. 4 и 5). Термодинамическая модель предполагает, что все указанные процессы одновременно развиваются в течение всего времени жизни кварцевых стекол, волокон на их основе и световодов. Преобладающим оказывается тот, которому при данных условиях среды и нагружения соответствует наибольшая скорость роста микротрещин. Развитая система представлений впервые позволила анализировать и прогнозировать прочностные свойства кварцевых стекол, волокон на их основе и световодов при любых характеристиках окружающей среды и любых нагрузках, в том числе импульсных. Подробно рассмотрено явление «залечивания» поверхностных микротрещин материалами наноразмерных молекулярных структур (см. п. 3).

В качестве базы для апробации результатов в работе использованы опубликованные в литературе экспериментальные данные о скоростях роста микротрещин под нагрузкой, времени жизни и прочности нагруженных световодов.

1. СКОРОСТЬ РАЗВИТИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ МИКРОТРЕЩИН ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАГРУЗОК

1.1. Получим уравнение для скорости развития под нагрузкой остроконечных микротрещин, расположенных на цилиндрической поверхности непокрытого защитными оболочками кварцевого волокна. Согласно теории трещин [13] растягивающие напряжения σ_{top} на первых неразорванных межатомных связях Si-O в вершинах дефектов в локальных областях стекла, ограниченных линейными размерами порядка средних расстояний λ между соседними цепочками атомов, представляются в виде

$$\sigma_{\text{top}} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi\lambda}}, \quad (1.1)$$

где $\lambda = 0,45 \cdot 10^{-9}$ м – средний диаметр силоксановых колец в сетке кварцевого стекла.

Коэффициент K_I для полуэллиптических микротрещин на поверхности цилиндра с точностью до числового множителя порядка единицы определяется выражением [14]

$$K_I = \sigma_0 \sqrt{\pi l}, \quad (1.2)$$

где σ_0 – прикладываемое к образцу растягивающее напряжение.

Подставляя (1.2) в (1.1), имеем

$$\sigma_{\text{top}} = \sigma_0 \sqrt{\frac{l}{2\lambda}} = \beta \sigma_0, \quad (1.3)$$

где β – коэффициент концентрации напряжений на первых неразорванных связях Si-O в вершинах микротрещин, определяемый в виде

$$\beta = \frac{\sigma_{\text{top}}}{\sigma_0} = \sqrt{\frac{l}{2\lambda}}. \quad (1.4)$$

Уравнения (1.1) – (1.4) являются приближенными и справедливы при $l \geq 2\lambda$. При этом точность приближения увеличивается с ростом глубины l . Связь между коэффициентами K_I и β устанавливается очевидным соотношением

$$K_I = \beta \sigma_0 \sqrt{2\pi\lambda}. \quad (1.5)$$

Как видно из уравнения (1.3), растягивающие напряжения σ_{top} в вершинах микротрещин в β раз превышают значения прикладываемых напряжений σ_0 . Это создает условия для преимущественного разрушения напряженных связей Si-O в области вершин дефектов, что приводит к постепенному росту их глубины. При этом разрывы межатомных связей происходят последовательно, связь за связью, а скорость роста микротрещин под нагрузкой увеличивается с увеличением линейных размеров дефектов.

1.2. Элементарные акты разрывов перенапряженных связей происходят по одному из двух возможных механизмов – или в результате протекания химической реакции взаимодействия перенапряженных связей Si-O с молекулами воды из окружающей среды – механически стимулированная реакция гидролиза кварцевого стекла [15], или по термофлуктуационному механизму при разрушении образцов в условиях абсолютно сухой атмосферы [16, 17]. Оба механизма являются активационными. Но при разрывах межатомных связей при протекании реакции гидролиза стекла энергия активации процесса значительно меньше энергии активации при разрушении этих связей по термофлуктуационному механизму. Вследствие этого скорость развития поверхностных микротрещин под нагрузкой во влажной окружающей среде значительно превышает скорость роста таких же дефектов в сухой атмосфере при одинаковых условиях нагружения.

Химическая реакция механически стимулированного гидролиза кварцевого стекла идет по схеме [1]



Здесь символом $A^\#$ обозначен активированный комплекс, состоящий из возбужденных атома стекла и иона гидроксид-иона OH^- распадающийся через короткое время на продукты реакции. Реакция катализируется OH^- ионами и протекает, в основном, в прямом направлении – слева направо. Вследствие наличия растягивающих деформаций концевые атомы разорванных цепей в стекле удаляются друг от друга на значительные расстояния, что ограничивает возможность протекания обратной реакции восстановления разорванных связей. Скорость V_r протекания реакции (1.6) определяет частоту последовательных элементарных разрывов связей Si-O в вершинах развивающихся под нагрузкой микротрещин и может быть представлена в виде [18, 19]

$$V_r = \hat{K} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{Si-O}}, \quad (1.7)$$

где \hat{K} – константа скорости реакции гидролиза стекла, с^{-1} ; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $a_{\text{Si-O}}$ – нормированные (безразмерные) значения активностей молекул воды и атомов стекла соответственно.

В химической термодинамике активности твердых тел и чистых жидкостей принимаются равными единице, а активность молекул воды в состоянии идеального газа равной относительной влажности C среды, измеряемой в долях от единицы. Поэтому уравнению (1.7) можно придать вид

$$V_r = \hat{K} C. \quad (1.8)$$

Поскольку реакция (1.6) протекает при участии ионов гидроксид-иона OH^- в качестве катализатора, константа скорости реакции \hat{K} должна быть пропорциональна активности a_{OH^-} OH^- ионов [19]:

$$\hat{K} = \hat{K}_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{OH}^-}, \quad (1.9)$$

где \hat{K}_{OH^-} – каталитическая константа ионов гидроксид-иона, определяемая по скорости реакции при $a_{\text{OH}^-} = 1$;

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} \cdot \gamma_c; \quad (1.10)$$

γ_c – приводимые в химических справочниках [20] коэффициенты активности ионов гидроксид-иона; $[\text{OH}^-]$

– концентрация OH^- ионов в жидкой среде, $[\text{OH}^-]_0 = 1 \frac{\text{моль}}{\text{литр раствора}}$ – нормировочный коэффициент.

Зависимость (1.9) подтверждается прямыми экспериментами – в щелочных средах скорость V_r реакции (1.6) на порядки превышает значения этой скорости в кислых средах при одинаковых условиях нагружения образцов.

Таким образом, уравнение для скорости V_r реакции гидролиза кварцевого стекла, определяющее частоту актов разрывов перенапряженных связей Si-O в вершинах дефектов, принимает вид

$$V_r = \hat{K}_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot C. \quad (1.11)$$

Умножая это выражение на среднее расстояние λ , на которое продвигается фронт растущей микротрещины при разрыве одной связи, получим уравнение для скорости роста нагруженных дефектов:

$$V = \lambda \cdot \hat{K}_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot C, \quad (1.12)$$

в котором каталитическая константа \hat{K}_{OH^-} скорости реакции (1.6) является функцией растягивающих нагрузок σ_{top} .

Используя уравнения теории абсолютных скоростей химических реакций (теории переходных состояний) [21] и представление о линейной зависимости свободной энергии Гиббса образования активированного комплекса в реакции (1.6) от величины растягивающих нагрузок [6], каталитическую константу \hat{K}_{OH^-} можно представить в виде

$$\hat{K}_{\text{OH}^-} = \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\# - N_A \omega K_I / \sqrt{2\pi\lambda}}{RT}\right) \equiv \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\# - N_A \omega \beta \sigma_0}{RT}\right), \quad (1.13)$$

где $\Delta G_0^\#$ – термодинамический потенциал Гиббса образования активированного комплекса при гидролизе силоксановых связей, определяемый для стандартного состояния $a_{\text{OH}^-} = C = 1$; N_A – число Авогадро; ω – активационный объем; R – газовая постоянная.

Подставляя (1.13) в (1.12) и перенося активности a_{OH^-} и C в показатель экспоненты, получим уравнение для скорости роста микротрещин в зависимости от величины растягивающих нагрузок и условий окружающей среды:

$$V = \lambda \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\# - N_A \omega K_I / \sqrt{2\pi\lambda}}{RT}\right) \equiv \lambda \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\# - N_A \omega \beta \sigma_0}{RT}\right). \quad (1.14)$$

Здесь потенциал Гиббса $\Delta G^\#$ образования активированного комплекса определяется выражением

$$\Delta G^\# = \Delta G_0^\# - RT \left[\ln(a_{\text{OH}^-}) + \ln(C) \right]. \quad (1.15)$$

Используя известное термодинамическое соотношение между потенциалом ΔG , энтальпией ΔH и энтропией ΔS процесса:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S T, \quad (1.16)$$

уравнение (1.14) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} V &= \lambda \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\# + N_A \omega_S K_I / \sqrt{2\pi\lambda}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\# - N_A \omega_H K_I / \sqrt{2\pi\lambda}}{R \cdot T}\right) \equiv \\ &\equiv \lambda \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\# + N_A \beta \sigma_0 \omega_S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\# - N_A \beta \sigma_0 \omega_H}{RT}\right). \end{aligned} \quad (1.17)$$

Для последующих расчетов удобно преобразовать уравнения (1.15) и (1.16):

$$\Delta G^\# = \Delta H_0^\# - \Delta S_0^\# T + RT \cdot \ln(10) \cdot p\text{OH} - RT \cdot \ln(C), \quad (1.18)$$

где $\Delta H_0^\#$ и $\Delta S_0^\#$ – значения энтальпии и энтропии образования активированного комплекса для стандартного состояния $a_{\text{OH}^-} = C = 1$; показатель $p\text{OH}$ определяется как [19]

$$pOH = -\lg(a_{OH^-}) = -\lg(K_w) - pH = \frac{6013,79}{T \cdot K^{-1}} + 23,6521 \cdot \lg(T \cdot K^{-1}) - 64,7013 - pH, \quad (1.19)$$

K_w – ионное произведение для воды; pH – водородный показатель.

Для нейтральной воды

$$pOH = -\frac{1}{2} \cdot \lg(K_w) = \frac{3006,895}{T \cdot K^{-1}} + 11,82605 \cdot \lg(T \cdot K^{-1}) - 32,35065. \quad (1.20)$$

Для дистиллированной воды, находящейся в контакте с воздухом и поэтому содержащей растворенный углекислый газ, показатель pOH может быть найден по следующему эмпирическому уравнению, полученному в [10] из результатов измерений показателя pH в [7]:

$$pOH = 37,108 - 5,163 \cdot \ln(T \cdot K^{-1}). \quad (1.21)$$

1.3. Скорость развития под нагрузкой микротрещин в кварцевом стекле пропорциональна скорости протекания реакции гидролиза перенапряженных силоксановых связей в вершинах растущих дефектов (1.12). Реакция катализируется ионами гидроксила. Скорость роста микротрещин определяется термодинамическим потенциалом Гиббса и активационным объемом процесса образования активированного комплекса при гидролизе связей Si-O (1.14). Потенциал Гиббса процесса гидролиза зависит от температуры, влажности и показателя кислотности окружающей среды (1.18).

2. ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА, ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

2.1. Для практических расчетов скоростей развития микротрещин под нагрузкой с помощью уравнений (1.14) и (1.17) необходимо определить числовые значения потенциалов Гиббса $\Delta G^\#$ образования активированных комплексов в отсутствии растягивающих нагрузок и значения активационных объемов ω при различных условиях окружающей среды. Для их определения были использованы опубликованные в литературе результаты прямых измерений скоростей роста трещин в пластинах кварцевого стекла в зависимости от коэффициентов интенсивности напряжений K_I , так называемые $K_I - \ln(V)$ -диаграммы [22 – 27].

Одна из таких диаграмм, измеренная при $T = 277K$ и влажности среды $C_0 = 0,6$, приведена на рис. 2.1 [22] (экспериментальные точки обозначены светлыми ромбиками).

На диаграмме наблюдаются три характерные области *I*, *II* и *III*, в которых экспериментальные значения $\ln(V)$ в зависимости от коэффициентов интенсивности напряжений K_I могут быть аппроксимированы прямыми линиями *A*, *B* и *C*. Каждой из этих аппроксимаций соответствует зависимость скорости роста микротрещин от коэффициента K_I вида (1.14) с характерными для каждой области значениями потенциала Гиббса ΔG и активационного объема ω . В области *I* развитие микротрещин под нагрузкой происходит при постоянных, не изменяющихся во времени значениях влажности C и показателя pOH среды вблизи вершин дефектов, равных значениям этих параметров в окружающей среде. Время развития микротрещин в этой области определяет практическую долговечность образцов

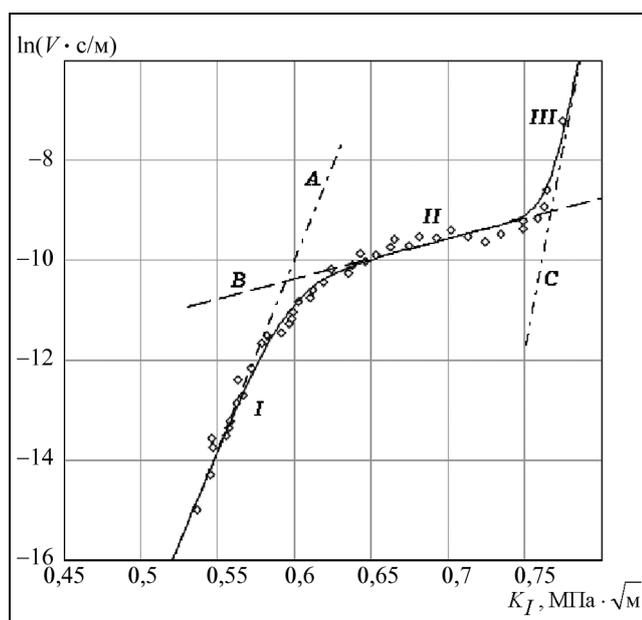


Рис. 2.1. $K_I - \ln(V)$ -диаграмма процесса разрушения пластины из кварцевого стекла [22]

при воздействии постоянных растягивающих нагрузок. В области **II** диаграммы проявляются эффекты запаздывания транспортировки молекул воды и ионов гидроксила к вершинам растущих дефектов [6]. Это приводит к постепенному уменьшению с ростом глубины трещин влажности среды C и активности a_{OH^-} ионов гидроксила в области вершин дефектов и, в соответствии с (1.15), к росту потенциала $\Delta G^\#$ реакции гидролиза кварцевого стекла. Скорость развития микротрещин под нагрузкой уменьшается, а зависимость $\ln(V)$ от K_I становится более пологой. На рис. 2.1 видно, что эта зависимость может быть с достаточной для практических расчетов точностью аппроксимирована прямой линией **B**. Такая аппроксимация позволяет рассчитывать скорость развития микротрещин в области **II**, не прибегая к вычислениям изменений влажности C и показателя $p\text{OH}$ среды в области вершин дефектов, развивающихся под нагрузкой. В области **III** разрушение силоксановых связей происходит по термофлуктуационному механизму, без участия молекул воды.

Прямые **A**, **B** и **C**, аппроксимирующие экспериментальные точки на рис. 2.1, описываются следующими уравнениями:

$$\ln\left(V_I \cdot \frac{c}{m}\right) = -55,475 + 75,906 \cdot \frac{K_I}{\text{МПа} \cdot \sqrt{m}} = a_I + b_I \cdot \frac{K_I}{\text{МПа} \cdot \sqrt{m}}, \quad (2.1)$$

$$\ln\left(V_{II} \cdot \frac{c}{m}\right) = -15,192 + 8,041 \cdot \frac{K_I}{\text{МПа} \cdot \sqrt{m}} = a_{II} + b_{II} \cdot \frac{K_I}{\text{МПа} \cdot \sqrt{m}}, \quad (2.2)$$

$$\ln\left(V_{III} \cdot \frac{c}{m}\right) = -134,163 + 163,307 \cdot \frac{K_I}{\text{МПа} \cdot \sqrt{m}} = a_{III} + b_{III} \cdot \frac{K_I}{\text{МПа} \cdot \sqrt{m}}, \quad (2.3)$$

где подстрочные индексы **I**, **II** и **III** соответствуют номерам областей на рис. 2.1.

Логарифмируя уравнение (1.14) для скорости развития микротрещин под нагрузкой, получаем

$$\ln\left(V \cdot \frac{c}{m}\right) = \ln\left(\lambda \frac{kT}{h} \cdot \frac{c}{m}\right) - \frac{\Delta G^\#}{RT} + \frac{\omega}{kT\sqrt{2\pi\lambda}} K_I. \quad (2.4)$$

Сравнивая уравнения (2.1) – (2.3) с (2.4), можно найти значения ΔG и ω для каждой из областей диаграммы на рис. 2.1. Например, из сравнения уравнений (2.1) и (2.4) имеем:

$$\Delta G_I^\# = RT \left[\ln\left(\lambda \frac{kT}{h} \cdot \frac{c}{m}\right) - a_I \right] = 34,841 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \quad (2.5)$$

$$\omega_I = \frac{b_I kT \sqrt{2\pi\lambda}}{10^6 \cdot \text{Па} \cdot \sqrt{m}} = 1,543 \cdot 10^{-29} \cdot \text{м}^3. \quad (2.6)$$

Аналогично для областей **II** и **III** $\Delta \hat{G}_{II} = 12,682 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, $\hat{\omega}_{II} = 0,163 \cdot 10^{-29} \cdot \text{м}^3$; $\Delta G_{III} = 78,127 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$,

$\omega_{III} = 3,321 \cdot 10^{-29} \cdot \text{м}^3$. Здесь и в дальнейшем значками « $\hat{\ }$ » будут отмечены параметры ΔG и ω , соответствующие процессам, которые происходят в нестационарных условиях. Для таких процессов уравнение (1.14) используется в качестве уравнения, аппроксимирующего экспериментальные значения скорости роста микротрещин под нагрузкой. Параметры $\Delta \hat{G}$ и $\hat{\omega}$ в этом случае являются эффективными и физического смысла не имеют.

Вычитая из $\Delta G_I^\#$ слагаемое $RT[\ln(p\text{OH}) - \ln(C)]$, можно, в соответствии с (1.15), найти стандартное значение потенциала Гиббса $\Delta G_{I0}^\#$ образования активированного комплекса в области **I** при протекании реакции механически стимулированного гидролиза кварцевого стекла. Согласно (1.20) при температуре $T = 277\text{K}$ значение показателя $p\text{OH}$ равно 7,389, так что для среды с $C = 0,6$

$$\Delta G_{I0}^\# = 34,841 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} - RT[\ln(10) \cdot 7,389 - \ln(0,6)] = 25,2 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}. \quad (2.7)$$

Значения $\Delta G_{I0}^\#$, полученные путем аналогичной обработки экспериментальных $K_I - \ln(V)$ -диаграмм, измеренных при различных температурах окружающей среды, позволяют найти значение стандартной энтальпии $\Delta H_{I0}^\#$ и стандартной энтропии $\Delta S_{I0}^\#$ процесса разрушения силоксановых связей при протекании реакции гидролиза стекла в вершинах микротрещин, развивающихся в области **I**.

2.2. Описанный выше простой алгоритм обработки экспериментальных $K_I - \ln(V)$ -диаграмм приводит к большим ошибкам в числовых значениях параметров $\Delta G_0^\#$, $\Delta H_0^\#$, $\Delta S_0^\#$ и ω . Это связано с ошибками построения прямых, аппроксимирующих экспериментальные данные в областях **I**, **II** и **III** диаграмм, возникающими из-за неопределенности выбора точек, безусловно, принадлежащих соответствующим линейным зависимостям $\ln(V)$ от K_I в переходных зонах диаграмм между двумя соседними областями, а также с существенными экспериментальными ошибками измерений скоростей роста микротрещин при фиксированных значениях коэффициентов K_I . Для исключения этих ошибок необходима разработка алгоритма вычислений параметров $\Delta G_0^\#$, $\Delta H_0^\#$, $\Delta S_0^\#$ и ω без предварительного построения прямых линий, аппроксимирующих экспериментальные точки в соответствующих областях $K_I - \ln(V)$ -диаграмм.

Было установлено, что значения скорости роста микротрещины V в любой точке диаграммы удовлетворяет уравнению:

$$V = \frac{V_I \cdot V_{II}}{V_I + V_{II}} + V_{III}, \quad (2.8)$$

в котором для примера, приведенного на рис. 2.1, значения составляющих V_I , V_{II} и V_{III} вычисляются при одинаковых значениях коэффициентов K_I по уравнениям (2.1) – (2.3), справедливым только для этого случая.

Кроме того, при обработке экспериментальных $K_I - \ln(V)$ -диаграмм установлено, что между значениями активационных объемов ω и потенциалов Гиббса реакции гидролиза кварцевого стекла, вычисляемых для различных условий окружающей среды, существует функциональная связь, которую в первом приближении можно представить в виде

$$\omega = \omega_H + \alpha \left(\frac{\Delta G^\#}{\Delta H_0^\#} - 1 \right), \quad (2.9)$$

где α – числовой параметр.

Уравнения (1.14), (1.18), (2.8) и (2.9) позволили разработать компьютерную программу вычисления параметров $\Delta H_0^\#$, $\Delta S_0^\#$, ω_H и α для каждой из трех областей диаграммы без предварительного построения аппроксимирующих прямых. При этом вычисления значений указанных параметров производятся по экспериментальным данным нескольких диаграмм, построенных по результатам измерений скоростей роста микротрещин при различных температурах, влажности и кислотности среды. Такая процедура позволила существенно уменьшить ошибки вычислений, связанные с ошибками измерений скорости развития микротрещин под нагрузкой и с ошибками построения аппроксимирующих прямых. Полученные уравнения для потенциалов Гиббса $\Delta G^\#$ и активационных объемов ω для каждой из трех областей $K_I - \ln(V)$ -диаграмм имеют следующий вид:

при разрушении кварцевого стекла во влажной атмосфере

$$\Delta G_I^\#(T, C, pOH) = (14,978 + 0,0369TK^{-1}) \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} + RT [\ln(10) \cdot pOH - \ln(C)], \quad (2.10)$$

$$\Delta H_{I0}^\# = 14,978 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \quad \Delta S_{I0}^\# = -0,0369 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

$$\omega_I \left(\frac{\Delta G_I^\#}{\Delta H_{I0}^\#} \right) = \left[0,485 + 0,798 \cdot \left(\frac{\Delta G_I^\#}{\Delta H_{I0}^\#} - 1 \right) \right] \cdot 10^{-29} \cdot \text{м}^3, \quad (2.11)$$

$$\Delta\hat{G}_{II}(T, C) = (14,236 - 6,623 \cdot 10^{-3} \cdot TK^{-1}) \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} - RT \ln(C), \quad (2.12)$$

$$\Delta\hat{H}_{II0} = 14,236 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}},$$

$$\hat{\omega}_{II} \left(\frac{\Delta\hat{G}_{II}}{\Delta\hat{H}_{II0}} \right) = \left[0,2 + 0,33 \cdot \left(\frac{\Delta\hat{G}_{II}}{\Delta\hat{H}_{II0}} - 1 \right) \right] \cdot 10^{-29} \cdot \text{м}^3, \quad (2.13)$$

$$\Delta G_{III}(T) = (78,79 - 2,388 \cdot 10^{-3} TK^{-1}) \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \quad (2.14)$$

$$\omega_{III} = 3,321 \cdot 10^{-29} \cdot \text{м}^3. \quad (2.15)$$

При разрушении образцов стекла в жидких средах значения объемов ω для области I несколько отличаются от значений, определяемых по уравнению (2.11), и равны

$$\omega_{liq} \left(\frac{\Delta G_I^\#}{\Delta H_{I0}^\#} \right) = \left[0,417 + 0,947 \cdot \left(\frac{\Delta G_I^\#}{\Delta H_{I0}^\#} - 1 \right) \right] \cdot 10^{-29} \cdot \text{м}^3. \quad (2.16)$$

Изменение числовых значений активационных объемов реакции гидролиза стекла в этих случаях, возможно, вызвано влиянием диэлектрической проницаемости среды на форму кривой потенциальной энергии взаимодействия соседних атомов стекла. Область II $K_I - \ln(V)$ -диаграмм при разрушении образцов в жидких средах не наблюдается. По-видимому, капиллярные силы в жидких средах способствуют очень быстрому заполнению внутренних каналов растущих под нагрузкой микротрещин жидкостями с определенными концентрациями OH^- ионов (водой, растворами кислот и щелочей) и эффекта запаздывания транспортировки этих ионов к неразорванным связям Si-O в вершинах дефектов не происходит.

2.3. На рис. 2.2 сопоставлены результаты измерений скоростей роста трещин в зависимости от коэффициента интенсивности напряжений K_I [22] со значениями скоростей (сплошные линии), рассчитанными по уравнениям (1.14), (1.18), (2.8) и (2.10) – (2.15). Измерения проводились при температурах, указанных на рис. 2.2 возле каждой кривой, при постоянном значении влажности окружающей среды $C = 0,6$. Расчеты выполнены при тех же значениях температуры и влажности. Значения параметра $p\text{OH}$ в зависимости от температуры среды вычислялись по уравнению (1.20) для нейтральной чистой воды. Наблюдаемые на диаграмме при $T = 353$ К отклонения экспериментальных значений скоростей роста микротрещин от рассчитанных, по-видимому, вызваны ошибками измерений. На рис. 2.3 выполнено сравнение экспериментальных [22] и рассчитанных по (1.14), (1.18), (2.8) и (2.10) – (2.14) $K_I - \ln(V)$ -диаграмм при различных значениях влажности C среды (указаны возле каждой кривой) и постоянной температуре $T = 313$ К.

На рис. 2.4 проведено сравнение экспериментальных [23 – 27] $K_I - \ln(V)$ -диаграмм и рассчитанных по (1.14), (1.18) и (2.10), (2.15) при разрушении образцов кварцевого стекла в жидких средах с различными значениями показателя $p\text{OH}$ (на рисунке указаны возле каждой кривой).

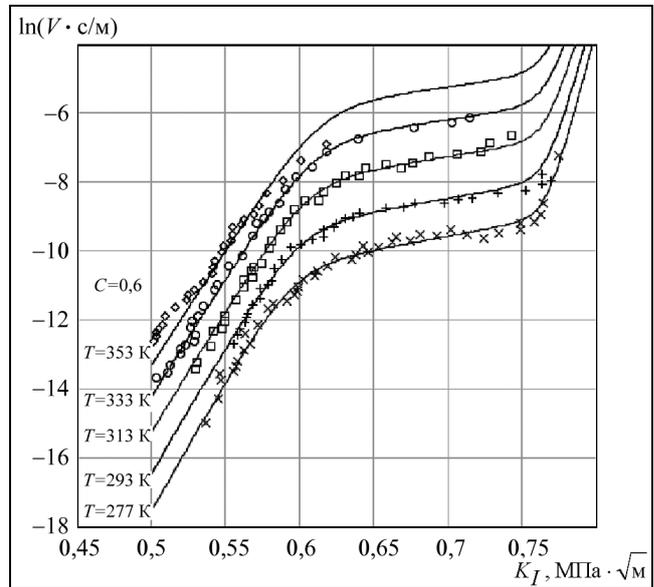


Рис. 2.2. Сравнение экспериментальных [22] и расчетных $K_I - \ln(V)$ -диаграмм процесса разрушения кварцевого стекла в воздухе при различной температуре

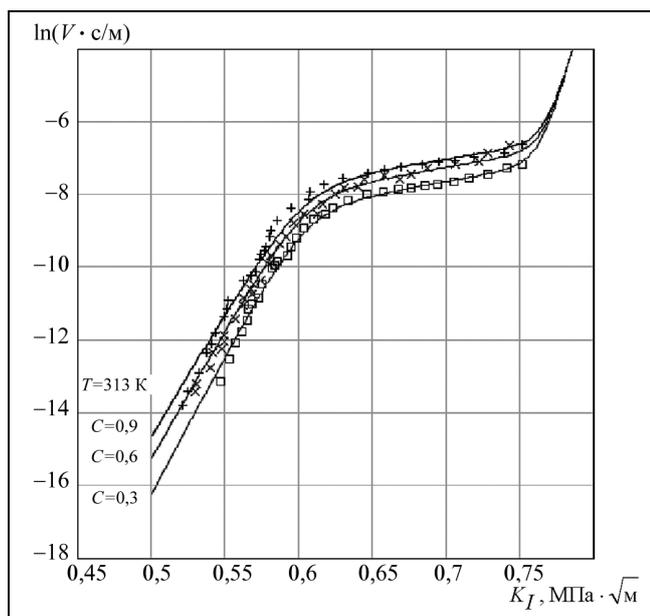


Рис. 2.3. Сравнение экспериментальных [22] и расчетных $K_I - \ln(V)$ -диаграмм процесса разрушения кварцевого стекла в воздухе при различной влажности

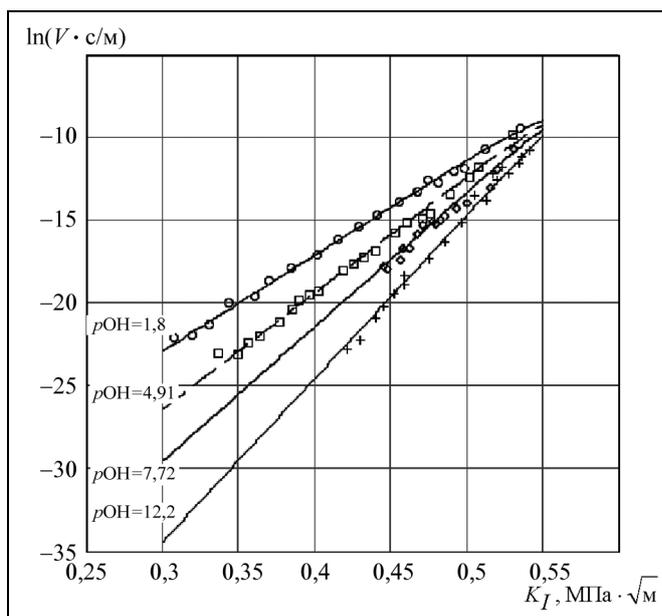


Рис. 2.4. Сравнение расчетных и экспериментальных [23 – 27] $K_I - \ln(V)$ -диаграмм процесса разрушения кварцевого стекла в жидкостях с различными значениями показателя pOH

Как видно, наблюдается очень хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных значений скоростей роста микротрещин под воздействием растягивающих нагрузок при различных условиях окружающей среды. Это дает основания для использования уравнений (1.14), (1.18), (2.8) и (2.10 – 2.15) при анализе зависимости долговечности и разрушающих нагрузок образцов кварцевых световодов от величины статических и динамических нагрузок.

2.4. С целью определения значений потенциалов Гиббса и активационных объемов процессов, происходящих в областях *I*, *II* и *III* $K_I - \ln(V)$ -диаграмм, обработаны результаты прямых измерений скоростей роста трещин в пластинах кварцевого стекла в зависимости от коэффициентов интенсивности напряжений K_I . Алгоритм обработки основан на использовании двух свойств этих процессов, обнаруженных в результате анализа. Найден закон суммирования составляющих скорости роста микротрещин (2.8), определяемых с помощью уравнений вида (1.14) и термодинамических параметров, соответствующих каждому из этих процессов. Обнаружено наличие функциональной связи между активационными объемами процессов, происходящих в областях *I*, *II* и *III* диаграмм, и соответствующими термодинамическими потенциалами (2.9). Использование этих свойств позволило построить эффективный алгоритм обработки экспериментальных $K_I - \ln(V)$ -диаграмм и найти значения энтальпий, энтропий и активационных объемов для процессов в областях *I*, *II* и *III*. Приведены найденные численные значения термодинамических параметров (2.10) – (2.16).

3. «ЗАЛЕЧИВАНИЕ» ПОВЕРХНОСТНЫХ МИКРОТРЕЩИН МАТЕРИАЛАМИ ПЕРВИЧНЫХ ПОКРЫТИЙ СВЕТОВОДОВ

3.1. Явление «залечивания» поверхностных дефектов заключается в значительном уменьшении концентрации растягивающих напряжений на неразорванных связях в вершинах микротрещин за счет жесткого скрепления их противоположных стенок материалами первичных покрытий [28, 29, 30]. Благодаря этому явлению прочность производимых промышленностью световодов оказывается достаточной для изготовления волоконно-оптических кабелей связи. Но в научной литературе явление «залечивания» поверхностных микротрещин материалами первичных покрытий исследовано недостаточно. Установлено, в частности, что с ростом сил адгезии материалов покрытий к кварцевому стеклу прочность оптических

волокон возрастает [31]. Ниже проанализировано влияние явления «залечивания» микротрещин материалами покрытий на прочностные свойства оптических волокон, введен параметр эффективности «залечивания» поверхностных микротрещин.

Вначале рассмотрим механизмы зарождения и образования поверхностных микротрещин при производстве световодов. По-видимому, основной причиной образования зародышей микротрещин являются химические реакции взаимодействия горячего кварцевого стекла с пылевыми частицами, присутствующими в газовой атмосфере печи, например, с микрочастицами графита, вылетающими с поверхности нагревателя. Известно, что прочность световодов уменьшается с ростом силы натяжения волокна в процессе его вытяжки. Значит, поверхностные микротрещины развиваются из зародышей под воздействием этой силы в процессе изготовления световодов. Натяжение оптических волокон при их вытяжке, как правило, мало и составляет $0,1 \dots 0,5 \text{ Н}$ ($\sigma = 8 \dots 40 \text{ МПа}$). При таких растягивающих нагрузках поверхностные микротрещины могут развиваться с заметной скоростью только при высоких $\sim 2000 \text{ К}$ температурах стекла, при которых кварцевое стекло еще находится в вязко-текучем состоянии. Но при таких температурах стекла существуют процессы, которые подавляют развитие микротрещин в горячей зоне луковичи заготовки и существенно ограничивают число дефектов, переходящих с поверхности заготовки на поверхность вытягиваемого световода. Это – заплывание микротрещин в зоне вязких деформаций стекла под воздействием сил поверхностного натяжения, релаксация растягивающих напряжений в вершинах дефектов из-за вязкого течения стекла и процесс быстрого восстановления разорванных механическим напряжением межатомных связей, характерный для вязкого течения стекла. В концевой зоне луковичи заготовки начинается быстрое охлаждение стеклянной струи и скорость заплывания микротрещин под воздействием сил поверхностного натяжения быстро уменьшается, а время релаксации растягивающих напряжений в вершинах дефектов становится больше времени жизни напряженных связей Si-O. Процесс разрывов этих связей растягивающей нагрузкой становится доминирующим, и микротрещины начинают расти. По проведенным оценкам, температура начала роста дефектов при скорости вытяжки волокон $\sim 1 \frac{\text{М}}{\text{с}}$ составляет $\sim 2300 \text{ К}$. Развитие трещин под действием силы натяжения вытягиваемого световода прекращается при температурах порядка 1700 К . Конечная глубина микротрещины при постоянном натяжении определяется временем охлаждения волокна от температуры зарождения дефекта до $\sim 1700 \text{ К}$. С ростом силы натяжения конечная глубина микротрещины увеличивается.

3.2. При нанесении на поверхность вытягиваемого световода жидкого раствора олигомеров первичного защитного покрытия капиллярные силы затягивают раствор во внутренние каналы образовавшихся микротрещин. Поперечные сечения этих каналов являются эллиптическими с линейными размерами полуосей r_1 и r_2 от единиц до нескольких десятков нанометров. Растворы наносимых олигомеров хорошо смачивают кварцевое стекло. Угол смачивания стекла раствором олигомеров $\theta \approx 0$ и $\cos(\theta) \approx 1$. Коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = 0,03 - 0,05 \text{ Н/м}$, так что капиллярное давление

$$P = \gamma \cdot \cos(\theta) \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.1)$$

достигает десятков атмосфер, и заполнение внутренних объемов микротрещин материалом наносимого покрытия происходит в течение нескольких миллисекунд. При последующей полимеризации материала покрытия в УФ печах концевые радикалы молекул олигомера сшиваются с радикалами $\equiv \text{Si-O} \cdot$ или $\cdot \text{Si} \equiv$ на стенках микротрещин, образовавшимися при разрывах связей $\equiv \text{Si-O} -$ в процессе роста микротрещин. Между атомами стекла и молекулами олигомеров образуются прочные ковалентные связи типов $\equiv \text{Si-O-C} \equiv$ или $\equiv \text{Si-C} \equiv$. Сшиваясь друг с другом, молекулы олигомеров образуют цепи, прикрепленные к противоположным стенкам микротрещин. В силу малых (порядка десятков нанометров) поперечных размеров внутренних каналов дефектов, сшивающиеся молекулы олигомеров не образуют длинных цепей, способных сворачиваться в статистические клубки, как это происходит при полимеризации того же материала в свободном, не стесненном пространстве. Молекулярные цепи внутри каналов имеют слабо изогнутые вытянутые конформации. Между атомами кислорода и водорода в соседних цепях возникают относительно прочные водородные связи, плотность которых на единицу длины значительно превышает плотность поперечных физических швов соседних молекул, свернутых в статистические клубки. Это

приводит к формированию плотной упаковки молекулярных цепей в надмолекулярных структурах, приближающейся к плотности упаковки молекул в кристаллической фазе. При растяжении такой наноразмерной структуры деформируются валентные межатомные связи, а не сетки статистических клубков. Вследствие этого сопротивление растяжению надмолекулярных структур внутри микротрещин значительно возрастает по сравнению с сопротивлением растяжению молекулярных цепей, свернутых в статистические клубки, т.е. модуль упругости материала внутри наноразмерных каналов дефектов существенно превышает модуль упругости того же материала, но заподимеризованного в свободном пространстве, и становится сравнимым с модулем упругости кварцевого стекла.

3.3. Таким образом, противоположные стенки поверхностных микротрещин оказываются жестко скрепленными и значительная часть растягивающих напряжений, пропорциональная отношению модуля упругости E_{struct} «залечивающей» структуры к модулю упругости E_{SiO_2} кварцевого стекла:

$$\kappa_{\text{str}} = E_{\text{struct}}/E_{\text{SiO}_2}, \quad (3.2)$$

передается материалом структуры от одного берега микротрещины к другому. Это уменьшает концентрацию напряжений на неразорванных связях Si-O в вершинах дефектов и скорость роста микротрещин под нагрузкой, что приводит к более продолжительному времени жизни нагруженных образцов или к большим значениям их прочности.

При расчете коэффициентов концентрации напряжений β в вершинах микротрещин, частично или полностью заполненных материалом с модулем упругости $E_{\text{struct}} \leq E_{\text{SiO}_2}$ и закрытых на входе слоем материала с модулем $E_{\text{cvr}} \leq E_{\text{struct}}$ [32], получаем

$$\beta = \frac{l \frac{1 - \kappa_{\text{str}} \cdot \varepsilon}{1 + \kappa_{\text{cvr}}} + \lambda}{\sqrt{2\lambda l \frac{1 - \kappa_{\text{str}} \cdot \varepsilon}{1 + \kappa_{\text{cvr}}} + \lambda^2}}, \quad (3.3)$$

где $\kappa_{\text{cvr}} = \frac{E_{\text{cvr}}}{E_{\text{SiO}_2}}$ и ε – коэффициент заполнения канала микротрещины материалом «залечивающей» структуры, определяемый как

$$\varepsilon = \frac{\delta}{l} = \frac{l - \Delta}{l} = 1 - \frac{\Delta}{l}. \quad (3.4)$$

Здесь δ – глубина заполнения канала микротрещины, отсчитываемая от ее устья; Δ – высота части канала, не заполненной материалом покрытия, отсчитываемая от вершины микротрещины до нижнего уровня заполнения, так что выполняется $\delta + \Delta = l$.

Как видно, при $\kappa_{\text{str}} \varepsilon \rightarrow 1$ коэффициент концентрации напряжений $\beta \rightarrow 1$, т.е. при $\kappa_{\text{str}} \varepsilon = 1$ микротрещина оказывается полностью «залеченной» и не создает никаких дополнительных растягивающих напряжений в своей вершине.

Введем параметр эффективности «залечивания» поверхностных микротрещин структурами, которые формируются внутри наноразмерных полостей поверхностных дефектов:

$$q = 1 - \frac{1 - \kappa_{\text{str}} \cdot \varepsilon}{1 + \kappa_{\text{cvr}}} = \frac{\kappa_{\text{str}} + \kappa_{\text{cvr}}}{1 + \kappa_{\text{cvr}}} - \frac{\kappa_{\text{str}}}{1 + \kappa_{\text{cvr}}} \cdot \frac{\Delta}{l}; \quad 0 \leq q \leq 1. \quad (3.5)$$

Тогда выражение (3.3) для коэффициентов концентрации напряжений в вершинах «залеченных» микротрещин принимает вид

$$\beta = \frac{l(1 - q) + \lambda}{\sqrt{2\lambda l(1 - q) + \lambda^2}}, \quad (3.6)$$

так что при $q = 1$ коэффициент концентрации напряжений в вершине микротрещины $\beta = 1$ и трещина оказывается полностью «залеченной», а при $q = 0$ β принимает значение (1.4), которое соответствует поверхностному не «залеченному» дефекту.

3.4. Сопоставим распределения накопленных вероятностей разрушения образцов световодов в зависимости от величины разрушающих нагрузок для световодов с полиуретанакрилатными оболочками (рис. 3.1) и световодов с эпоксиакрилатными покрытиями (рис. 3.2). Распределения, обозначенные индексом 1 на обоих рисунках, относятся к световодам, предварительно в течение 15 ч вымоченным в ацетоне и разорванным на разрывной машине в «мокрое» состоянии в течение 2 ... 3 мин после извлечения образцов из ванны с ацетоном. Распределения, обозначенные индексом 2, относятся к световодам, разрушенным в обычных лабораторных условиях при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ и влажности среды $\sim 50\%$. Крестиками и кружочками на рисунках обозначены экспериментальные значения вероятностей разрушения при соответствующих нагрузках, а сплошные и пунктирные линии являются линиями регрессии экспериментальных данных на основе уравнений «усеченного» распределения Вейбулла [33] вида

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P_i} \right) \right] = \ln \left(\frac{L}{L_0} \right) - m \cdot \ln(\sigma_0) + m \cdot \ln(\sigma_i - \sigma_{\min}). \quad (3.7)$$

Здесь P_i и σ_i – экспериментальные значения накопленных вероятностей разрушения и разрушающих нагрузок соответственно; $\left\{ \ln \left(\frac{L}{L_0} \right) - m \cdot \ln(\sigma_0) \right\}$, m и σ_{\min} – параметры распределений; σ_{\min} – минимальная разрушающая нагрузка для данного световода.

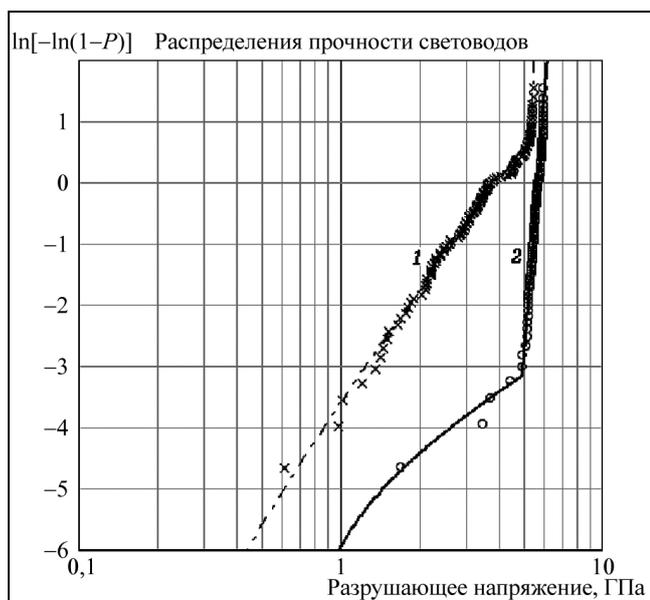


Рис. 3.1. Распределения Вейбулла для прочности световодов с полиуретанакрилатными оболочками: 1 – после вымачивания в ацетоне; 2 – исходные световоды

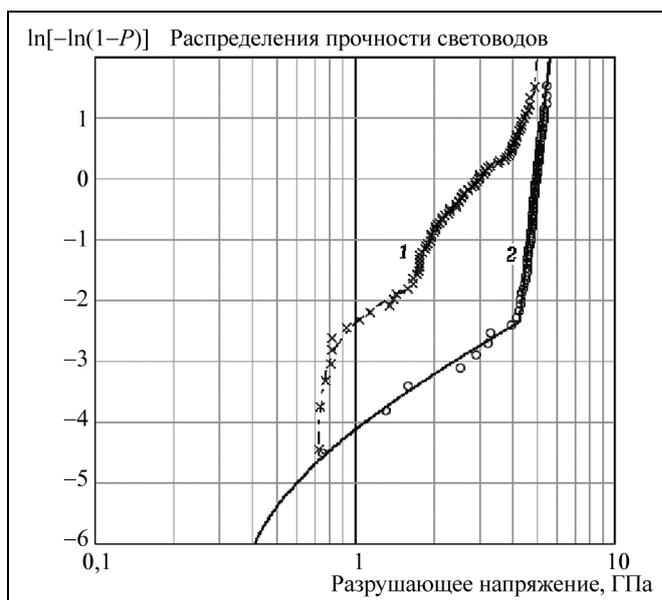


Рис. 3.2. Распределения Вейбулла для прочности световодов с эпоксиакрилатными оболочками: 1 – после вымачивания в ацетоне; 2 – исходные световоды

При вымачивании образцов световодов в ацетоне происходит набухание полимерных оболочек. Молекулы ацетона разрушают поперечные межмолекулярные связи, что вызывает разрыхление наноразмерных молекулярных структур, «залечивающих» микротрещины, и уменьшает модуль упругости этих структур до пренебрежимо малых значений. Концентрация растягивающих напряжений в вершинах микротрещин возрастает и фактически определяется геометрическими размерами дефектов. Таким образом, прочность световодов с набухшими в ацетоне полимерными покрытиями совпадает со значениями прочности непокрытых оболочками образцов [34], и распределения 1 на рис. 3.1 и 3.2 описывают зависимости накопленных вероятностей разрушения непокрытых полимерными оболочками световодов. Заметим, что при разрушении высушенных образцов световодов, которые были предварительно вымочены в ацетоне, распределения вероятностей разрушения совпадают с распределениями 2 на рис. 3.1 и 3.2 для образцов волокон, не подвергавшихся процедуре вымачивания.

Используя уравнения (5.8) и (5.12) (см. п.5) для разрушающих нагрузок при динамическом нагружении образцов волокон, можно рассчитать значения концентрации растягивающих напряжений в вершинах микротрещин в каждой экспериментальной точке распределений 1 и 2 на рис. 3.1 и 3.2. Причем расчет коэффициентов β_0 в вершинах «незалеченных» микротрещин в распределениях 1 производится по уравнению (5.8), а в вершинах «залеченных» дефектов, характеризуемых распределениями 2 – по уравнению (5.12). На рис. 3.3 приведены рассчитанные значения начальных коэффициентов концентрации напряжений β_0 для распределений рис. 3.1. Здесь для сохранения характерного вида распределений Вейбулла отсчет значений коэффициентов β_0 на оси абсцисс производится в обратном порядке – справа налево.

Каждое из обрабатываемых распределений 1 и 2 на рис. 3.1 и 3.2 содержит в среднем по 110 экспериментальных точек, в силу чего вероятность разрушения образцов на микротрещинах с задаваемой глубиной определяется с достаточной точностью. Можно считать, что при одинаковых значениях ординат на рис. 3.3 разрушение образцов в распределениях 1 и 2 происходит на микротрещинах с одинаковыми геометрическими размерами l . Поэтому значения коэффициентов концентрации напряжений β_2 для «залеченных» микротрещин (распределение 2) и β_1 для «незалеченных» дефектов (распределение 1) при фиксированных значениях ординат позволяют по уравнениям (3.6) и (1.4) найти значение параметра эффективности «залечивания» микротрещин q .

На рис. 3.4 представлены рассчитанные значения параметра q в зависимости от глубины l микротрещин, не заполненных материалом покрытия. Глубина l рассчитывалась с помощью (1.4) по значениям начальных коэффициентов концентрации напряжений β_1 для «незалеченных» дефектов. Крестиками на кривой 1 (рис. 3.4) представлены значения параметра q в каждой экспериментальной точке распределения 2 (рис. 3.1) для световодов, покрытых акрилатными оболочками типа СРС-3. Ромбами на кривой 2 – то же самое для световодов с эпоксиакрилатными покрытиями (рис. 3.2). Добавлена еще одна кривая 3 (светлые кружки), представляющая значения параметра q для световодов с эпоксиакрилатным покрытием, рассчитанные по результатам работы [34].

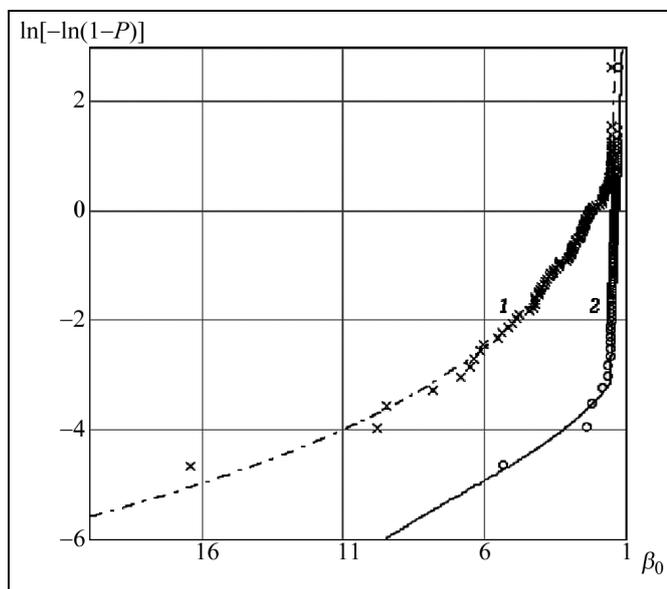


Рис. 3.3. Распределение коэффициентов β_0 для световодов, представленных на рис. 3.1

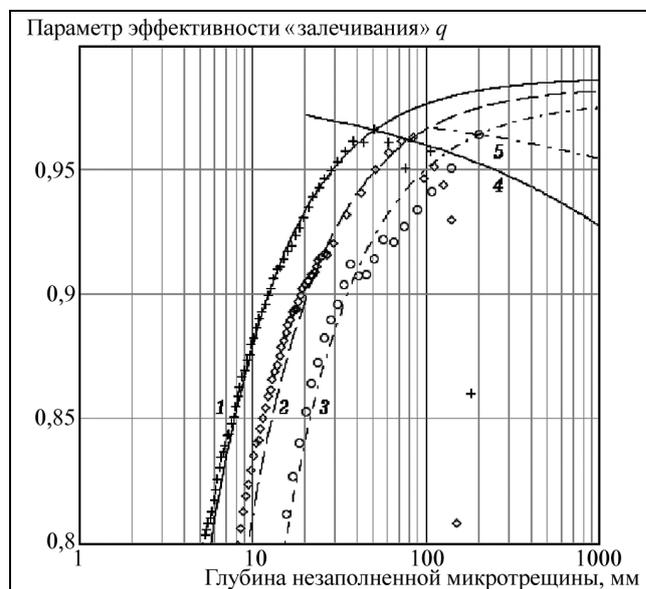


Рис. 3.4. Зависимости значений параметров эффективности «залечивания» q от глубины l микротрещин (кривая 1 рассчитана на основании данных рис. 3.1; кривая 2 – на основании данных рис. 3.2; кривая 3 рассчитана по результатам работы [34]; кривая 4 – предельное значение q на основании данных рис. 3.1; кривая 5 – на основании данных из работы [34])

Оказалось, что все экспериментальные точки на приведенных кривых с хорошей точностью могут быть аппроксимированы зависимостями вида (3.5):

$$q_1 = 0,987 - 1,067/l, \quad (3.8)$$

$$q_2 = 0,983 - 1,706/l, \quad (3.9)$$

$$q_3 = 0,978 - 2,711/l. \quad (3.10)$$

Здесь индексы 1, 2 и 3 соответствуют номерам кривых на рис. 3.4.

Из сопоставления этих уравнений с (3.5) следует, что первые слагаемые в правых частях (3.8) – (3.10) определяют жесткость наноразмерных «залечивающих» структур, формируемых материалом покрытия во внутренних каналах микротрещин, а числовые коэффициенты в числителях вторых слагаемых пропорциональны линейным размерам Δ области капиллярных каналов, не заполняемой материалом покрытия. Полагая, что модуль упругости наноразмерных структур внутри микротрещин равен модулю упругости слоя материала, покрывающего входное устье дефектов (т.е. $\kappa_{str} = \kappa_{cvr} = \kappa$), можно оценить значения κ и Δ по числовым значениям коэффициентов в уравнениях (3.8) – (3.10):

$$\kappa_1 = 0,975 \text{ и } \Delta_1 = 2,161 \cdot \text{нм}, \quad (3.11)$$

$$\kappa_2 = 0,967 \text{ и } \Delta_2 = 3,469 \cdot \text{нм}, \quad (3.12)$$

$$\kappa_3 = 0,957 \text{ и } \Delta_3 = 5,545 \cdot \text{нм}. \quad (3.13)$$

Как указывалось выше, можно считать, что форма поверхностных микротрещин в первом приближении имеет вид параболических эллипсоидов. Поэтому для сечений с параболической формой профиля и минимальными размерами полуоси радиус капиллярных каналов r_1 на глубине d от устья микротрещины равен

$$r_1(e) = r_0 \sqrt{1-e} = \alpha \sqrt{l(1-e)}. \quad (3.14)$$

Здесь r_0 – полуширина эллиптического поперечного сечения канала на поверхности световода; $e = d/l$ (когда глубина $d = \delta$, параметр e принимает значение ε); α – параметр, характеризующий раскрыв микротрещины на поверхности световода:

$$\alpha^2 = r_0^2 / l. \quad (3.15)$$

Для сечений в плоскости с максимальными размерами полуоси и формой профиля в виде полуокружности радиус $r_2(e)$ капиллярных каналов на глубине d от устья микротрещины равен

$$r_2(e) = l \sqrt{1-e^2}. \quad (3.16)$$

Затекание раствора олигомеров первичного покрытия во внутренние каналы микротрещин с глубиной от единиц до нескольких десятков нанометров прекращается, когда поперечные размеры каналов r_1 становятся сравнимыми с размерами молекул олигомера a , т.е. при $r_1 \approx a$. Тогда для каждого конкретного световода геометрические размеры Δ областей микротрещин, не заполняемых материалом покрытия, можно представить в виде

$$\Delta = \left(\frac{r_1}{\alpha} \right)^2 = \left(\frac{a}{\alpha} \right)^2 = \text{const}. \quad (3.17)$$

Тот факт, что экспериментальные значения параметра эффективности «залечивания» q могут быть с хорошей точностью аппроксимированы уравнениями вида (3.5) и при этом геометрические размеры Δ областей, не заполняемых материалом покрытия, сохраняются постоянными в широком интервале значений глубин l , позволяет заключить, что параметр раскрыва α для микротрещин остается приблизительно постоянным для большинства дефектов на поверхности конкретного световода.

Механизм остановки затекания раствора олигомеров в каналы микродефектов, обусловленный размерами молекул олигомера, объясняет наблюдаемый на рис. 3.4 характер изменения параметра q от глубины l микротрещин. С ростом l отношение Δ/l уменьшается, и коэффициент затекания $\varepsilon = 1 - \Delta/l \rightarrow 1$, а параметр q стремится к максимальному значению $2 \cdot \kappa / (1 + \kappa)$. Однако, как видно на рис. 3.4, при геометрических размерах «nezалеченных» микротрещин, превышающих несколько десятков нанометров, экспериментальные значения параметра q начинают быстро уменьшаться с ростом глубины микротрещин l , т.е. эффективность «залечивания» глубоких дефектов падает. Основной причиной уменьшения эффективности «залечивания» глубоких дефектов является сопротивление пузырька газа внутри каналов микротрещин, сжимаемого затекающим раствором олигомера. Скорость затекания V_{leak} раствора олигомеров в горизонтальный запаянный капилляр с эллиптическим сечением составляет [35]:

$$V_{\text{leak}} = \frac{1}{4\delta\mu} \cdot \frac{r_1^2 r_2^2}{r_1^2 + r_2^2} \cdot \left[\sigma_{12} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \cdot \cos(\theta) + P_1 - P_0 \frac{\omega_0}{\omega(\varepsilon)} \right], \quad (3.18)$$

где μ – вязкость раствора; r_1 и r_2 – радиусы канала по главным осям поперечного сечения; P_1 – атмосферное давление; P_0 – давление газа внутри микротрещины в момент погружения ее в раствор олигомеров; $\frac{\omega_0}{\omega(\varepsilon)}$ – отношение внутреннего объема незаполненной микротрещины к объему сжимаемого пузырька газа.

Отношение объема микротрещины ω_0 , не заполняемой материалом покрытия, к объему $\omega(\varepsilon)$ пузырька газа, сжимаемого затекающим потоком олигомера, равно

$$\frac{\omega_0}{\omega(\varepsilon)} = \frac{\int_0^1 r_1(e) \cdot \sqrt{1-e^2} \cdot de}{\int_\varepsilon^1 r_1(e) \cdot \sqrt{1-e^2} \cdot de} = \frac{1}{2,62273 - 2,31819 \cdot (1+\varepsilon)^{3/2} + 0,69546 \cdot (1+\varepsilon)^{5/2}}. \quad (3.19)$$

Подставляя (3.14) – (3.16) и (3.19) в (3.18), имеем

$$V_{\text{leak}} = \frac{\alpha^2 (1-\varepsilon)}{4\mu\varepsilon} \cdot \left[\left(\frac{1}{\alpha\sqrt{l(1-\varepsilon)}} + \frac{1}{l\sqrt{1-\varepsilon^2}} \right) \cdot \sigma_{12} \cdot \cos(\theta) + P_1 - P_0 \frac{\omega_0}{\omega(\varepsilon)} \right]. \quad (3.20)$$

Затекание раствора олигомера во внутренние каналы глубоких микротрещин прекращается, когда разность давлений в квадратных скобках в уравнении (3.20) становится равной нулю, т.е. когда давление в сжимаемом пузырьке газа уравнивается капиллярное давление затекающего раствора.

В распределении l на рис. 3.4 состояние равновесия давлений имеет место в самой верхней экспериментальной точке на трещине с глубиной ~ 50 нм. Используя (3.11), можно рассчитать значение коэффициента заполнения (3.4) канала микротрещины материалом «залечивающей» структуры в этой точке:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\Delta_1}{l} = 1 - \frac{2,161}{50} = 0,95678. \quad (3.21)$$

По уравнению (3.20) при известной глубине микротрещины (~ 50 нм) и найденному значению коэффициента $\varepsilon = 0,95678$ находим значение параметра α , соответствующего условию равновесия давлений. При $\sigma_{12} = 0,035 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, $P_1 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $P_0 = 0,85 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $\alpha_1 \approx 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{1/2}$. Используя найденное значение параметра α_1 , можно рассчитать предельное значение коэффициента ε затекания раствора олигомеров в каналы микротрещин в зависимости от их глубины и по уравнению (3.5) найти зависимость предельного значения коэффициента эффективности «залечивания» q от глубины l . Кривая 4 на рис. 3.4 представляет такую зависимость для световодов с покрытием l . Как видно, эта кривая качест-

венно совпадает с экспериментальными значениями параметра q , отмеченными крестиками. Но для трещин с глубиной ~ 180 нм наблюдается большое расхождение расчетных и экспериментальных значений q , что, по-видимому, связано с большими ошибками при определении вероятности разрушения световодов на таких микротрещинах из-за малого числа экспериментальных точек в низкопрочной моде распределения 2 на рис. 3.3. Подобные процедуры расчетов позволили найти значения параметров $\alpha_2 \approx 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{1/2}$ и $\alpha_3 \approx 5,31 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{1/2}$ для распределений 2 и 3 на рис. 3.4. Значения параметров α для световодов на рис. 3.4 и найденные ранее значения размеров незаполненной зоны Δ позволили оценить радиусы a молекул олигомеров для описываемых покрытий $a_1 = 1,013$ нм, $a_2 = 0,875$ нм и $a_3 = 0,397$ нм.

Параметры α пропорциональны минимальной полуширине капиллярных каналов микротрещин с одинаковой глубиной, и их численные значения определяются величиной продольных деформаций стеклянной струи в луковиче заготовки в процессе вытяжки световодов. Глубина Δ незаполняемой раствором области каналов дефектов в соответствии с (3.17) определяется не только поперечными размерами молекул олигомеров, но и параметром α , который принимает различные значения для разных световодов. Эффективность «залечивания» глубоких микротрещин увеличивается при уменьшении параметра α . Кривая 5 на рис. 3.4 представляет предельное значение коэффициента эффективности «залечивания» q для световодов (кривая 3), у которых параметр α имеет минимальное значение. Параметр α определяется характеристиками процесса вытяжки, однако в настоящее время эта зависимость не установлена. Как видно из выражения (3.20) для скорости заполнения микротрещин, кривую предельных значений коэффициента «залечивания» можно смещать в область больших q , увеличивая коэффициент поверхностного натяжения σ_{12} , либо уменьшая начальное давление P_0 газа внутри микротрещин. В последнем случае перед фильтром с раствором жидкого олигомера устанавливается система откачиваемых шлюзов [36], позволяющих в несколько раз уменьшить давление P_0 .

Таким образом, сопоставление распределений Вейбулла для покрытых и непокрытых защитными оболочками световодов позволяет получить более полную информацию о «залечивающих» свойствах первичных покрытий, которая может быть использована при разработке новых упрочняющих полимерных материалов и увеличении эффективности «залечивания» глубоких поверхностных дефектов.

3.5. Рассмотрим «залечивающие» свойства герметичных покрытий световодов, блокирующих поступление молекул воды к поверхности кварцевых волокон. Наиболее известными из таких покрытий являются металлические и углеродные покрытия. На рис. 3.5 сопоставлены распределения накопленных вероятностей разрушения световодов, покрытых первичными алюминиевыми оболочками (кривая 3) [37], и световодов с удаленными в серной кислоте полимерными покрытиями (кривая 1). Распределение 1 получено при исследовании коммерческого световода, используемого в оптоволоконных кабелях связи. Распределения 1 и 3 имеют приблизительно одинаковые наклоны к оси абсцисс и охватывают широкий интервал значений разрушающих нагрузок, от $\sim 0,8$ до $\sim 5,5$ ГПа в случае распределения 1 и от ~ 1 до ~ 9 ГПа для распределения 3. Распределение 3 подобно опорному распределению 1, но сдвинуто относительно этого распределения в сторону больших значений разрывных нагрузок.

Основная причина наблюдаемого широкого

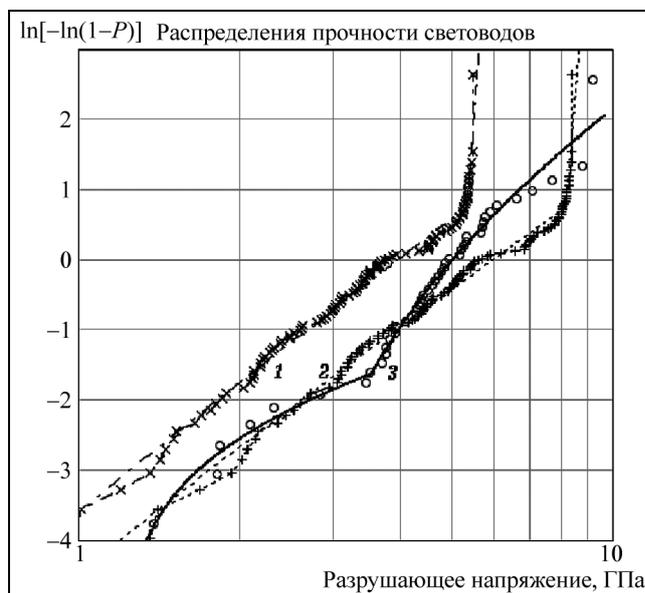


Рис. 3.5. Сравнение распределений Вейбулла для световодов: 1 – с удаленным полимерным покрытием; распределение 2 – пересчет распределения 1 на условия разрушения в абсолютно сухой атмосфере; 3 – с алюминиевым покрытием [37]

разброса разрушающих напряжений в распределении 3 для световодов, покрытых алюминиевой оболочкой, заключается в следующем.

Металлические покрытия наносятся на поверхность вытягиваемых волокон из расплава металлов методом «намораживания» [37, 38]. Расплавленный металл не смачивает поверхность кварцевого стекла ($\cos(\theta) = 0$) и поэтому не заполняет внутренние полости поверхностных микротрещин. Последние оказываются «незалеченными» материалом покрытия и концентрация растягивающих напряжений в вершинах этих дефектов определяется геометрической глубиной «незалеченных» микротрещин, образовавшихся на поверхности световодов в процессе их вытяжки. Из-за низких значений предела текучести металлов (для алюминия он составляет ~ 35 МПа [39]) металлическая оболочка неспособна существенно снизить растягивающие нагрузки в вершинах микротрещин. Поскольку при вытягивании световодов на их поверхности образуются дефекты с глубиной от единиц до сотен нанометров, интервал значений разрушающих нагрузок оказывается очень широким. Сдвиг распределения 3 вправо относительно опорного распределения 1 вызван блокировкой поступления молекул воды к неразорванным связям в вершинах дефектов, так что разрушение этих связей происходит по термофлуктуационному механизму. Экспериментальное распределение 1 на рис. 3.5 получено при разрушении образцов в условиях влажной газовой атмосферы при температуре 23°C и влажности $C \approx 0,5$. Используя уравнение (5.8) и значения (2.10), (2.11) для потенциала Гиббса ΔG и активационного объема ω процесса гидролиза связей Si-O, можно рассчитать начальные значения коэффициентов концентрации напряжений β_0 в каждой экспериментальной точке распределения 1. Затем, используя найденные значения коэффициентов β_0 , уравнение (5.8) и значения (2.14), (2.15) для потенциала Гиббса ΔG и активационного объема ω термофлуктуационного процесса, можно оценить значения разрушающих напряжений при разрушении образцов в абсолютно сухой атмосфере.

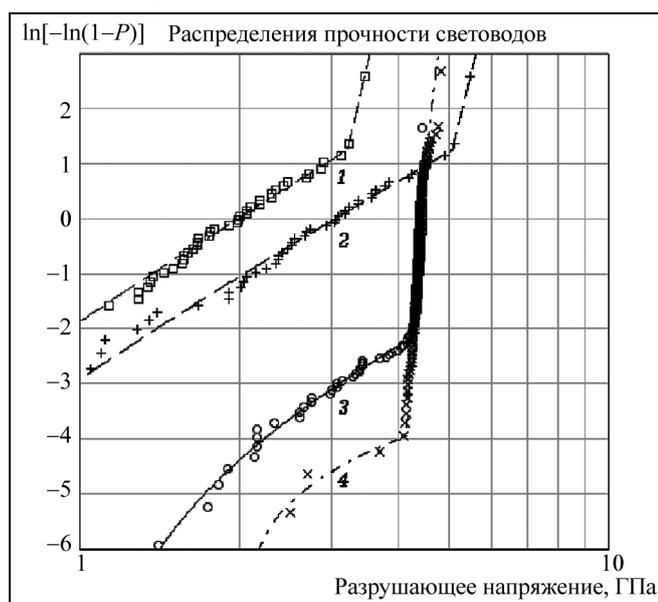


Рис. 3.6. Сравнение распределений Вейбулла для световодов: 1 – с удаленным полимерным покрытием; распределение 2 – пересчет распределения 1 на условия разрушения в абсолютно сухой атмосфере; 3 – с акрилатным покрытием, 4 – с углеродным покрытием

покрытие, так же как и металлическое, блокирует поступление влаги из окружающей среды к поверхности кварцевых волокон. Поэтому развитие под нагрузкой поверхностных микротрещин и в этом случае происходит по термофлуктуационному механизму. Линия 2 на рис. 3.6 представляет результаты пересчета разрушающих нагрузок в распределении 1 на абсолютно сухие условия среды. Как видно, экспериментальное распределение 4 для световодов с углеродными оболочками сдвинуто относительно распределения 2 в сторону больших значений разрушающих нагрузок, что вызвано способностью этих покрытий «залечивать» поверхностные микротрещины. Углеродное покрытие наносится на поверхность вытяги-

флуктуационного процесса, можно оценить значения разрушающих напряжений при разрушении образцов в абсолютно сухой атмосфере.

Распределение 2 на рис. 3.5 представляет результаты пересчета значений разрушающих нагрузок в распределении 1 на условия разрушения тех же микротрещин по термофлуктуационному механизму в абсолютно сухой атмосфере. Как видно, рассчитанное распределение 2 качественно совпадает с экспериментальным распределением 3 для световодов, покрытых алюминиевой оболочкой. Можно считать, что под нагрузкой поверхностные микротрещины в световодах с металлическими оболочками развиваются по термофлуктуационному механизму, и не «залечиваются» материалом покрытия.

На рис. 3.6 сопоставлены распределения Вейбулла для световодов с первичным углеродным покрытием (кривая 4: световод изготовлен во Фрязинском филиале ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.), световодов, покрытых акрилатной полимерной оболочкой (линия 3), и световодов с удаленным полимерным покрытием (линия 1). Углеродное по-

ваемых световодов из газовой фазы. Атомы углерода проникают во внутренние наноразмерные каналы микротрещин и, осаждаваясь на стенках, образуют жесткие структуры, скрепляющие противоположные берега дефектов. При этом на поверхности самого углеродного покрытия формируются дефекты, являющиеся концентраторами растягивающих напряжений. Когда деформации растяжения составляют $\sim 5\%$, коэффициент концентрации напряжений в вершинах микротрещин на углеродном покрытии β_C достигает критических значений, что вызывает разрушение покрытия. В результате, на поверхности кварцевого световода образуются микротрещины с глубиной, равной толщине углеродного покрытия, которые быстро заполняются молекулами воды из окружающей среды. Далее происходит быстрое разрушение перенапряженных силосановых связей, приводящее к разрушению световода [40]. Этот механизм объясняет большой наклон высокопрочной моды распределения k к оси абсцисс и положение этого распределения в области нагрузок от 4,1 до 4,5 ГПа. Наблюдаемое на рис. 3.6 совпадение высокопрочных мод распределений Вейбулла для световодов с углеродным и акрилатным покрытиями, по-видимому, является случайным.

Разрушение углеродного покрытия происходит на микротрещинах на поверхности этого покрытия. Поскольку атомы углерода не взаимодействуют с молекулами воды, развитие микротрещин в углеродном покрытии под нагрузкой происходит по термофлуктуационному механизму. Оценка значения потенциала Гиббса ΔG_C процесса разрушения углеродных покрытий, полученная на основании обработки экспериментальных данных, опубликованных в работе [41], составляет

$$\Delta G_C(T) = (129,1635 - 0,0885 \cdot T \text{ K}^{-1}) \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}. \quad (3.22)$$

Полагая, что модуль упругости материала углеродного покрытия такой же, как и у углеродных волокон $E_C = 200$ ГПа [39], можно получить оценку значения активационного объема процесса разрушения углеродного покрытия:

$$\omega_C = 2,3526 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3. \quad (3.23)$$

Значения ΔG_C и ω_C можно использовать для оценки значений коэффициентов концентрации напряжений β_C в вершинах микротрещин на углеродном покрытии при обработках экспериментальных данных. При этом расстояние λ_C , на которое смещается фронт растущей микротрещины при разрыве одной связи, составляет $\lambda_C \approx 0,25$ нм, а растягивающие напряжения в углеродном покрытии в $\frac{E_C}{E_{\text{SiO}_2}}$ раз больше, чем в кварце.

3.6. «Залечивающими» свойствами обладают материалы защитных покрытий оптических волокон, способные в момент их нанесения на поверхность волокон в процессе их изготовления заполнять внутренние наноразмерные каналы микротрещин и формировать структуры, которые в последующем жестко связывают противоположные стенки дефектов световодов. При растяжении образцов часть механических напряжений, пропорциональная модулю упругости материала, сформированного внутри полостей микротрещин, передается через этот материал от одной стенки к другой, и концентрация растягивающих напряжений на неразорванных связях в вершинах дефектов уменьшается. Это значительно увеличивает прочность и долговечность световодов. «Залечивание» микротрещин выполняют полимерные материалы и углеродные покрытия. Металлы поверхностные дефекты не «залечивают».

С точки зрения повышения прочности, явление «залечивания» для глубоких дефектов имеет большую значимость, чем герметизация поверхности световодов. Хорошее «залечивание» значительно повышает разрывные нагрузки, а герметизация приводит к увеличению разрушающих нагрузок на глубоких дефектах лишь на 10% ... 30%.

Сопоставление распределений Вейбулла для световодов, покрытых полимерными оболочками, и для тех же световодов, но с удаленным полимерным покрытием, позволяет получить количественные оценки «залечивающих» свойств полимерных покрытий (3.5), (1.4), (3.6). Такие оценки полезны при разработках материалов полимерных защитных покрытий световодов.

4. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СВЕТОВОДОВ ПРИ СТАТИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

4.1. Получим уравнение для срока службы световодов, нагружаемых постоянными во времени растягивающими нагрузками. Дифференцируя по времени уравнение (1.4) для коэффициентов концентрации напряжений в вершинах микротрещин, получим:

$$4\lambda\beta \frac{d\beta}{dt} = \frac{dl}{dt} = V, \quad (4.1)$$

где V – скорость роста микротрещин, определяемая в общем случае уравнением (2.8).

Разделяя переменные в (4.1) и проводя интегрирование, имеем

$$t_{\text{stat}} = 4\lambda \cdot \int_{\beta_0}^{\beta_{\text{cr}}} \frac{\beta \cdot d\beta}{V} = 4\lambda \cdot \int_{\beta_0}^{\beta_{\text{cr}}} \frac{\beta \cdot d\beta}{\frac{V_I V_{II}}{V_I + V_{II}} + V_{III}}, \quad (4.2)$$

где t_{stat} – долговечность световодов при воздействии постоянных растягивающих нагрузок; β_0 – начальное значение коэффициента концентрации напряжений в вершине микротрещины в момент приложения нагрузки; β_{cr} – критическое значение коэффициента концентрации напряжений в момент разрушения волокна; V_I , V_{II} и V_{III} – скорости роста микротрещин в областях **I**, **II** и **III** $K_I - \ln(V)$ -диаграмм, определяемые уравнениями вида (1.14) при значениях параметров ΔG и ω , задаваемых выражениями (2.10) – (2.16). В общем случае интеграл в правой части (4.2) не берется в квадратурах и должен определяться численно. Однако при сроках службы нагружаемых световодов от единиц минут и до десятков лет рост микротрещин в областях **II** и **III** $K_I - \ln(V)$ -диаграмм вносит несущественную добавку в значения долговечности образцов. Время жизни образцов в этих случаях определяется скоростью V_I развития микротрещин в области **I** $K_I - \ln(V)$ -диаграмм, а составляющие V_{II} и V_{III} должны учитываться при быстропротекающих процессах разрушения в течение времени ~ 1 с и менее. Поэтому, подставляя в (4.2) уравнение (1.14) для скорости развития дефектов в области **I** и проводя интегрирование, получаем

$$t_{\text{stat}} = \frac{ah}{\sigma_0 \omega_I} \left(\beta_0 + \frac{kT}{\sigma_0 \omega_I} \right) \exp \left(\frac{\Delta G_I^\# - N_A \beta_0 \sigma_0 \omega_I}{RT} \right), \quad (4.3)$$

где $a = 4$ для поверхностных микротрещин; $a = 8$ для внутренних дефектов; σ_0 – прикладываемое к образцу растягивающее напряжение.

Если для описания нагрузок, действующих в вершинах микротрещин, используются коэффициенты интенсивности напряжений K_I , то с помощью соотношения (1.5) уравнению (4.3) можно придать вид

$$t_{\text{stat}} = \frac{ah}{\sigma_0^2 \omega_I \sqrt{2\pi\lambda}} \left(K_{I0} + \frac{kT \sqrt{2\pi\lambda}}{\omega_I} \right) \exp \left(\frac{\Delta G_I^\# - N_A \omega_I K_{I0} / \sqrt{2\pi\lambda}}{RT} \right), \quad (4.4)$$

где K_{I0} – начальное значение коэффициента интенсивности напряжений в момент приложения нагрузки σ_0 .

Время Δt_{stat} роста микротрещины под нагрузкой от начальной глубины l_0 с концентрацией напряжений в вершине β_0 до глубины l_1 с концентрацией β_1 можно определить так:

$$\Delta t_{\text{stat}} = \frac{ah}{\sigma_0 \omega_I} \cdot \left\{ \left(\beta_0 + \frac{kT}{\sigma_0 \omega_I} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta G_I^\# - N_A \beta_0 \sigma_0 \omega_I}{RT} \right) - \left(\beta_1 + \frac{kT}{\sigma_0 \omega_I} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta G_I^\# - N_A \beta_1 \sigma_0 \omega_I}{RT} \right) \right\}. \quad (4.5)$$

4.2. С помощью уравнения (4.3) можно вычислить значения долговечности световодов, нагруженных постоянными во времени растягивающими нагрузками при известных значениях коэффициентов концентрации напряжений β_0 в вершинах микротрещин. И, наоборот, это уравнение можно использовать для вычисления коэффициентов β_0 по экспериментальным значениям долговечности образцов.

Уравнение (4.3) с достаточно хорошей точностью описывает экспериментальные данные измерений долговечности световодов в зависимости от величины растягивающих нагрузок, если измерения проведены во влажной атмосфере при невысоких температурах. На рис. 4.1 сопоставлены экспериментальные (кружки) [42] и рассчитанные по (4.3) (сплошная линия) значения времени жизни световодов в зависимости от величины нагрузки. Измерения долговечности образцов проводились на воздухе при относительной влажности 50% ($C = 0,5$) и температуре 23°C. Каждая экспериментальная точка представляет медианное значение по 10 испытаниям. На поверхности испытываемого световода были искусственно созданы глубокие микротрещины при периодических касаниях поверхности волокна кварцевым стерженьком в процессе вытяжки. При расчетах долговечности образцов вначале по экспериментальным значениям времени до разрушения в первых трех точках в правой части рис. 4.1 вычислялись значения коэффициентов концентрации напряжений β_0 в вершинах микротрещин, которые оказались равными $\beta_0 = 35,83$. Затем найденное значение β_0 использовалось для расчетов долговечности во всем остальном диапазоне нагрузок. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (4.3) данных, по крайней мере, в интервале экспериментальных значений долговечности от 1 ч до ~ 69 сут.

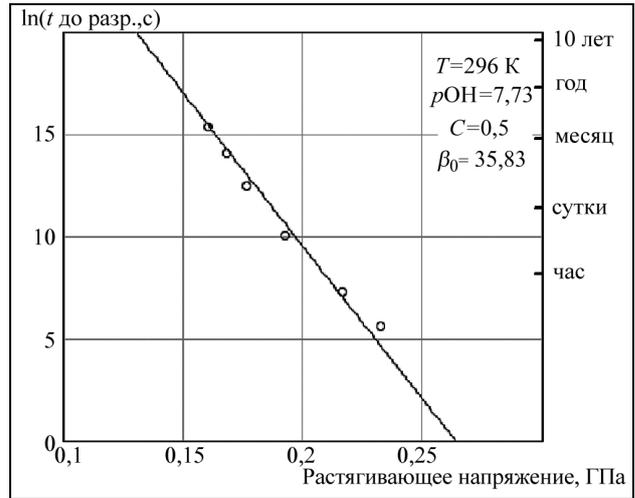


Рис. 4.1. Сравнение экспериментальной [42] и расчетной зависимостей долговечности световодов от растягивающей нагрузки во влажном воздухе при $C = 0,5$ и $T = 23^\circ\text{C}$

Однако совпадение экспериментальных и рассчитанных по (4.3) сроков жизни нагруженных световодов происходит не всегда. При увеличении температуры среды или при уменьшении показателя pOH (увеличении концентрации OH^- ионов в среде) наблюдаются значительные расхождения экспериментальных и рассчитанных данных. На рис. 4.2 сопоставлены измеренное (светлые кружки) и рассчитанное по (4.3) (кривая 1) распределения долговечности образцов световодов с акрилатными покрытиями, испытанных во влажном воздухе с относительной влажностью $C = 0,85$ при температуре 85°C [43], а на рис. 4.3 – распределения для световодов с силиконовым покрытием, испытанных в горячей воде при 80°C [43].

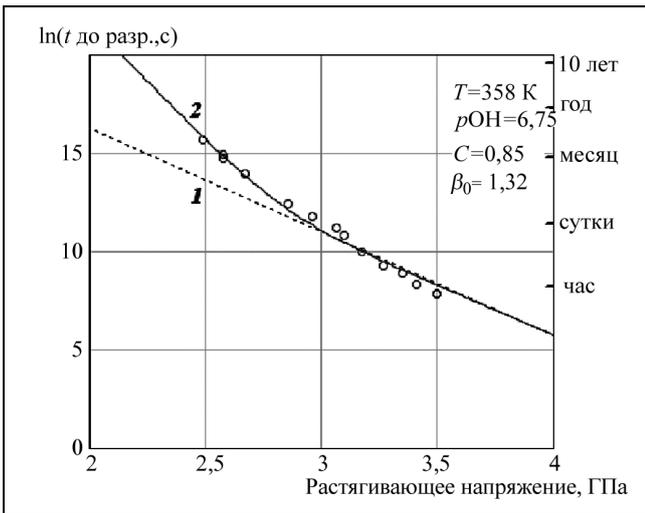


Рис. 4.2. Сравнение экспериментальной [43] и расчетных зависимостей долговечности световодов с акрилатными покрытиями от растягивающей нагрузки во влажном воздухе при $C = 0,85$ и $T = 85^\circ\text{C}$.

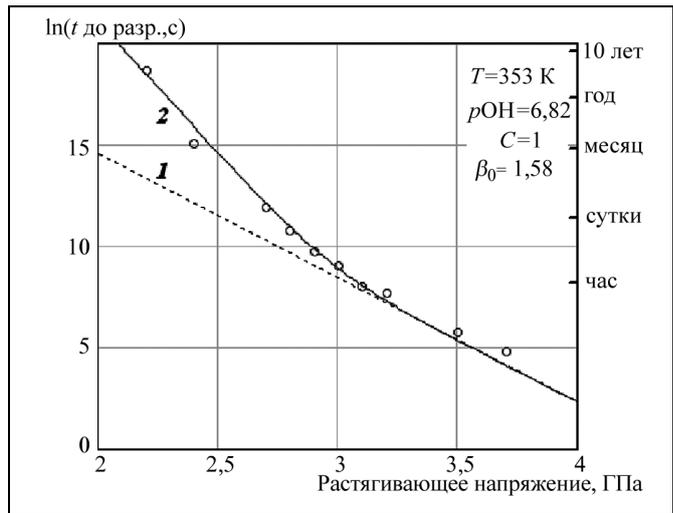


Рис. 4.3. Сравнение экспериментальной [43] и расчетных зависимостей долговечности световодов с силиконовыми покрытиями от растягивающей нагрузки в воде при $T = 80^\circ\text{C}$

Видно, что при продолжительности испытаний образцов световодов больше 1 сут в первом примере, и больше 1 ч во втором экспериментальные значения долговечности превышают рассчитанные по (4.3) и разность между ними монотонно возрастает с увеличением времени проведения эксперимента. Подобную картину можно наблюдать и при измерениях долговечности нагруженных световодов, помещенных в щелочные жидкие среды с показателями $pOH < 7$. Можно предположить, что причиной возрастания экспериментальных значений времени жизни световодов при продолжительных временах проведения экспериментов является растворение кварцевого стекла в воде в привершинных областях внутренних каналов микротрещин. Причем растворение стекла внутри дефектов происходит не только при помещении образцов в жидкие среды, но и при проведении измерений во влажной атмосфере при повышенных температурах. В последнем случае из-за пониженного давления насыщенного пара воды внутри узких капиллярных каналов на стенках микротрещин всегда находится достаточное количество конденсированной воды, способной растворять стекло.

Реакция растворения стекла катализируется ионом гидроксила и протекает по следующей схеме [44]:



Образующиеся продукты растворения стекла – молекулы монокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ – термодинамически нестабильны и при небольшой концентрации подвергаются конденсационной полимеризации:



Вначале образуются димеры, а затем – другие разновидности кремневой кислоты с более высокими молекулярными массами. Молекулы продуктов растворения стекла ограничивают приток молекул воды к неразорванным силоксановым связям в вершинах микротрещин, что снижает значение влажности C в области вершин и, в соответствии с (2.10), увеличивает потенциал Гиббса $\Delta G_I^\#$ реакции гидролиза кварцевого стекла. Скорость протекания реакции гидролиза уменьшается и, следовательно, уменьшается скорость развития микротрещин под нагрузкой. Из-за диссоциации молекул кремневых кислот в привершинных областях дефектов увеличивается концентрация ионов водорода и уменьшается концентрация ионов гидроксила. Это также приводит к увеличению потенциала $\Delta G_I^\#$ и дополнительному уменьшению скорости протекания реакции механически стимулированного гидролиза стекла. Наконец, при растворении стекла возможно постепенное увеличение радиуса кривизны острия растущей микротрещины, что уменьшает коэффициент концентрации растягивающих напряжений β_0 на неразорванных связях и скорость развития дефектов под нагрузкой. Оценка значения коэффициента β_0 по экспериментальному значению долговечности в крайней левой точке на рис. 4.3 при нагрузке 2,2 ГПа, проведенная с помощью уравнения (4.3) при постоянном значении $\Delta G_I^\# = 39,013 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, дает значение $\beta_0 = 0,846$. Но

по определению (1.4) минимально возможное значение этого коэффициента равно единице. Значит, если процесс затупления острия микротрещин при растворении стекла и оказывает влияние на торможение скорости роста дефектов, то он обязательно сопровождается процессами, увеличивающими потенциал Гиббса реакции гидролиза стекла. В дальнейшем, для краткости, будем говорить об образовании слабопроницаемых для молекул воды защитных пробок из продуктов растворения стекла.

4.3. Прямые расчеты текущих значений влажности среды или концентрации ионов гидроксила в области вершин развивающихся микротрещин на основе кинетических уравнений процессов растворения стекла, полимеризации продуктов растворения и диффузии молекул воды через слой раствора, насыщенный продуктами растворения, не представляются возможными. Ниже приведена модель разрушения кварцевых световодов при протекании процесса растворения стекла, позволяющая рассчитывать долговечность световодов без привлечения уравнений кинетики процессов растворения стекла и диффузии молекул воды.

Для формирования защитных пробок из продуктов растворения стекла в области вершин поверхностных микротрещин требуется определенное время t_{block} , зависящее от скорости растворения стекла при заданных условиях среды. С ростом температуры среды или при увеличении концентрации ионов гидроксила скорость растворения кварцевого стекла увеличивается и время формирования защитных пробок сокращается. Время формирования пробок t_{block} на рис. 4.2 и 4.3 определяется временем, соответствующим значениям долговечности образцов в точках отрыва экспериментальных данных от рассчитанных по уравнению (4.3). Для световодов на рис. 4.2 $t_{\text{block}} \approx 1$ сут, а на рис. 4.3 $t_{\text{block}} \approx 1$ ч.

При уменьшении растягивающих нагрузок время жизни первых неразорванных связей в вершинах дефектов значительно возрастает и превышает время t_{block} , необходимое для формирования защитных пробок. Вследствие этого перед неразорванными связями образуются пробки, понижающие влажность среды в окрестности вершины растущей микротрещины, что увеличивает время жизни этих связей. При разрушении первой связи острие микротрещины обостряется и, по-видимому, разрушается защитная пробка, существовавшая перед этой связью. Глубина микротрещины увеличивается, и начинается процесс формирования новой защитной пробки перед следующей связью. Процесс повторяется до тех пор, пока время жизни очередной нагруженной связи не станет равным (или меньшим) времени формирования защитных пробок. С этого момента влажность среды в области вершины дефекта перестает изменяться во времени, и микротрещина развивается со скоростью, характерной для области I $K_I - \ln(V)$ -диаграммы при данной температуре среды и концентрации ионов гидроксила. Таким образом, в области существования защитных пробок, формируемых продуктами растворения кварцевого стекла, микротрещины развиваются под нагрузкой со значительно меньшими скоростями, чем в области I $K_I - \ln(V)$ -диаграммы при постоянном значении влажности среды у вершин дефектов. Назовем эту область областью IV и в дальнейшем скорости развития микротрещин, значения долговечности и т.д. в области существования пробок будем отмечать индексом IV .

4.4. Процесс развития микротрещин под нагрузкой в области IV аналогичен процессу роста дефектов в области II . В области II торможение скорости развития микротрещин происходило из-за уменьшения влажности среды в области вершин, вызываемого запаздыванием транспортировки молекул воды к неразорванным межатомным связям. Для расчетов значений скоростей роста микротрещин в области II экспериментальные данные были аппроксимированы уравнением вида (1.14) с параметрами аппроксимации $\hat{\Delta G}_{II}$ и $\hat{\omega}_{II}$, которые были получены при обработке экспериментальных данных. Как показывает сравнение экспериментальных и расчетных значений скоростей роста микротрещин, проведенное на рис. 2.2 и 2.3, полученные уравнения с хорошей точностью описывают экспериментальные данные в области II и сопряженной с ней области I $K_I - \ln(V)$ -диаграммы. Можно предположить, что аппроксимация скорости роста микротрещин V_{IV} в области IV уравнением вида (1.14) с параметрами $\hat{\Delta G}_{IV}$ и $\hat{\omega}_{IV}$ также позволит с достаточной точностью определять скорости V_{IV} в этой области.

По аналогии с уравнением (2.8) скорость роста дефекта V , определяемая совместным действием процессов, происходящих в областях I и IV , должна удовлетворять одному из уравнений

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_I} + \frac{1}{V_{IV}}, \quad (4.8)$$

$$V = \frac{V_I V_{IV}}{V_I + V_{IV}}, \quad (4.9)$$

где V_I и V_{IV} – скорости роста в областях I и IV соответственно.

Подставляя (1.14) и (4.8) в (4.2) и выполняя интегрирование, получим уравнение для вычисления долговечности нагруженных световодов при протекании процесса растворения кварцевого стекла:

$$t_{\text{stat}} = \frac{4h}{\sigma_0} \left\{ \frac{1}{\omega_I} \left(\beta_0 + \frac{kT}{\sigma_0 \omega_I} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta G_I^\# - N_A \beta_0 \sigma_0 \omega_I}{RT} \right) + \frac{1}{\hat{\omega}_{IV}} \left(\beta_0 + \frac{kT}{\sigma_0 \hat{\omega}_{IV}} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta \hat{G}_{IV} - N_A \beta_0 \sigma_0 \hat{\omega}_{IV}}{RT} \right) \right\}. \quad (4.10)$$

Можно предположить, что зависимость неизвестных параметров аппроксимации $\Delta\hat{G}_{IV}$ и $\hat{\omega}_{IV}$ от условий окружающей среды имеют такой же вид, как для потенциала Гиббса $\Delta\hat{G}_{II}$ и активационного объема $\hat{\omega}_{II}$:

$$\Delta\hat{G}_{IV} = \hat{H}_{IV} - \hat{S}_{IV}T + RT \cdot \ln 10 \cdot p_{\text{ОН}}, \quad (4.11)$$

$$\hat{\omega}_{IV} = \left[A + B \left(\frac{\Delta\hat{G}_{IV}}{\hat{H}_{IV}} - 1 \right) \right] \cdot 10^{-29} \cdot \text{м}^3. \quad (4.12)$$

Для вычисления неизвестных коэффициентов \hat{H}_{IV} , \hat{S}_{IV} , A и B в этих уравнениях используется уравнение (4.10) и экспериментальные зависимости долговечности световодов от величины постоянных растягивающих нагрузок. Была разработана специальная компьютерная программа, которая с помощью метода наименьших квадратов позволила по уравнению (4.10) и экспериментальным значениям долговечности образцов найти численные значения коэффициентов \hat{H}_{IV} , \hat{S}_{IV} , A и B при конкретных условиях окружающей среды. Для параметров $\Delta\hat{G}_{IV}$ и $\hat{\omega}_{IV}$ получены следующие уравнения:

при проведении испытаний в жидких средах

$$\Delta\hat{G}_{IV}(T, p_{\text{ОН}}) = 1,165 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} + T \cdot 0,118 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{К} \cdot \text{моль}} + RT \cdot \ln 10 \cdot p_{\text{ОН}}, \quad (4.13)$$

$$\hat{\omega}_{IV}(\Delta\hat{G}_{IV}) = \left[0,998 + 0,836 \left(\frac{\Delta\hat{G}_{IV}}{1,165} \cdot \frac{\text{моль}}{\text{ккал}} - 1 \right) \right] \cdot 10^{-30} \cdot \text{м}^3, \quad (4.14)$$

для испытываемых во влажной газовой атмосфере образцов:

$$\Delta\hat{G}_{IV}(T, p_{\text{ОН}}) = 1,049 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} + T \cdot 0,117 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{К} \cdot \text{моль}} + RT \cdot \ln 10 \cdot p_{\text{ОН}}, \quad (4.15)$$

$$\hat{\omega}_{IV}(\Delta\hat{G}_{IV}) = \left[1,0033 + 0,849 \left(\frac{\Delta\hat{G}_{IV}}{1,049} \cdot \frac{\text{моль}}{\text{ккал}} - 1 \right) \right] \cdot 10^{-30} \cdot \text{м}^3. \quad (4.16)$$

На рис. 4.2 – 4.3 сплошные линии 2 представляют значения долговечности нагруженных образцов световодов, рассчитанные по уравнению (4.10) с параметрами $\Delta G_I^\#$, ω_I , $\Delta\hat{G}_{IV}$ и $\hat{\omega}_{IV}$, определяемыми уравнениями (2.10), (2.11) и (4.13) – (4.16) при заданных условиях окружающей среды.

На рис. 4.4 сопоставлены экспериментальные значения долговечности (светлые кружки) [7], значения, рассчитанные по уравнению (4.3) без учета растворения стекла (пунктирные линии) и рассчитанные по уравнению (4.11) с учетом процесса растворения стекла (штрих-пунктирные линии). Измерения проводились в воде при различных температурах, указанных на каждом рисунке. Как видно, рассчитанные по (4.11) значения долговечности нагруженных световодов с хорошей точностью совпадают с экспериментальными данными. Черные точки на рисунках – точки, отмечающие время формирования защитных пробок из продуктов растворения стекла в области вершин микротрещин. Вычисление координат этих точек проведено ниже.

4.5. Представляет интерес вид зависимости скорости развития микротрещины от значения действующего в ее вершине растягивающего напряжения при протекании процесса растворения стекла. Используя уравнение (1.14) и значения параметров ΔG и ω , определяемых уравнениями (2.10) – (2.16) и (4.13) – (4.16) для областей I – IV, можно построить $K_I - \ln(V)$ -диаграммы для различных условий окружающей среды.

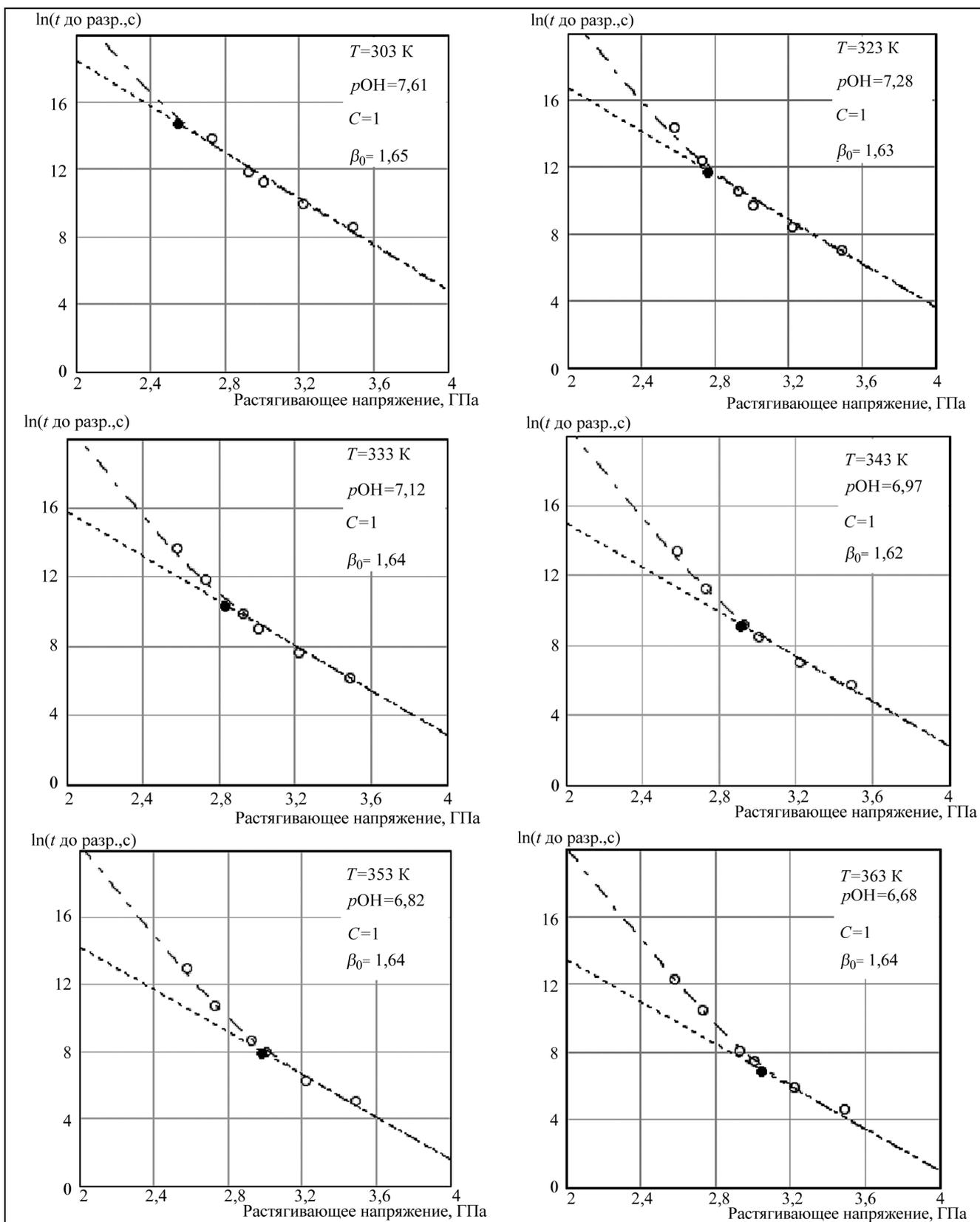


Рис. 4.4. Сравнение экспериментальных [7] и расчетных зависимостей долговечности световодов с акрилатными покрытиями от растягивающей нагрузки в воде

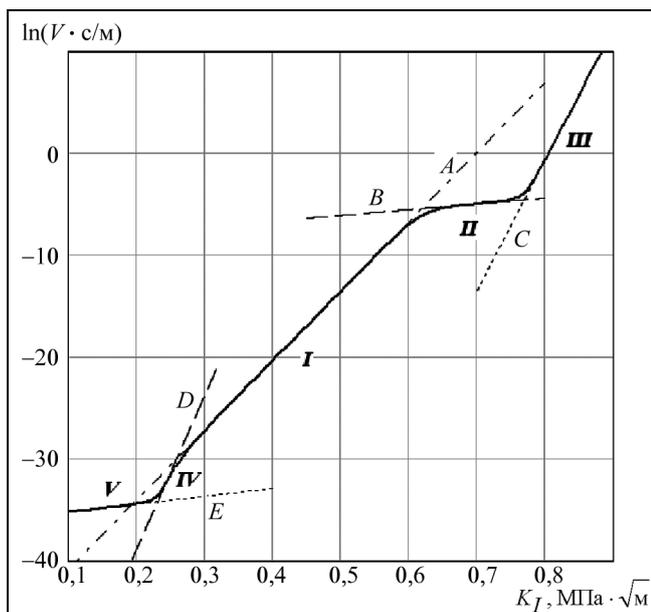


Рис. 4.5. Расчетная $K_I - \ln(V)$ -диаграмма процесса разрушения кварцевого стекла в воде при $T = 80^\circ\text{C}$ (здесь учтены области I – V процесса разрушения)

в вершине микротрещины составляет $0,185 \cdot \text{МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$. Расчеты показывают, что время подрастания микротрещины от глубины, определяющей начальное значение коэффициента $K_{I0} = 0,185 \cdot \text{МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$, до глубины со значением $K_I = 0,21 \cdot \text{МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$, соответствующим коэффициенту интенсивности напряжений в точке пересечения прямых A и D, т.е. в точке начала образования области IV, составляет 96,8% от общего времени жизни образца при нагрузке $\sigma_0 = 2,2 \text{ ГПа}$. В этом интервале изменения коэффициента K_I происходит разрушение всего лишь нескольких межатомных связей. Поэтому время жизни образцов определяется временем разрушения этих связей в условиях протекания процесса растворения стекла.

Скорость растворения стекла увеличивается с повышением температуры и ростом концентрации ионов гидроксидов в среде. Поэтому положение точки начала области IV изменяется при изменении температуры и показателя рОН среды. Начало образования области IV определяет точка пересечения прямых A и D на рис. 4.5. В этой точке скорость роста микротрещин V_I равна скорости V_{IV} для области IV. Из равенства этих скоростей следует, что

$$K_{I_block} = \beta_{block} \sigma_0 \sqrt{2\pi\lambda} = \beta_0 \sigma_{block} \sqrt{2\pi\lambda} = \frac{\Delta\hat{G}_{IV} - \Delta G_I^\#}{\hat{\omega}_{IV} - \omega_I} \cdot \frac{\sqrt{2\pi\lambda}}{N_A}, \quad (4.17)$$

где K_{I_block} , β_{block} и σ_{block} – значения коэффициентов интенсивности напряжений, коэффициентов концентрации напряжений при постоянной растягивающей нагрузке σ_0 и растягивающие напряжения при постоянном значении коэффициента β_0 в точке пересечения прямых A и D на рис. 4.5.

Подставляя (4.17) в (4.4), получим уравнение для времени t_{block} , необходимого для формирования защитных пробок из продуктов растворения стекла перед перенапряженными связями в вершинах микротрещин:

$$t_{block} = \frac{4h\beta_0^2 \sqrt{2\pi\lambda}}{\omega_I K_{I_block}} \left(1 + \frac{kT \sqrt{2\pi\lambda}}{\omega_I K_{I_block}} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta G_I^\# - N_A \omega_I K_{I_block} / \sqrt{2\pi\lambda}}{RT} \right). \quad (4.18)$$

Расчитанные значения t_{block} и σ_{block} нанесены черными кружками на кривые на рис. 4.4.

На рис. 4.5 представлена рассчитанная $K_I - \ln(V)$ -диаграмма при $T = 353 \text{ К}$ и $p\text{OH} = 6,819$, как для условий среды в экспериментах на рис. 4.3. Сплошная линия представляет значения логарифмов скорости роста микротрещины в зависимости от текущих значений коэффициентов K_I . Пунктирные прямые A, B и C имеют такое же толкование, как и на рис. 2.1, прямая D представляет рассчитанные по (1.14), (4.13) и (4.14) значения логарифмов скорости роста микротрещин в области IV в зависимости от K_I , а прямая E и область V будут объяснены ниже. Как видно из сравнения прямых A и D, скорость развития микротрещин под нагрузкой в области IV меньше значений скорости, рассчитываемых по уравнениям для области I, и разница скоростей увеличивается с уменьшением растягивающих нагрузок. Для крайней левой экспериментальной точки на рис. 4.3 при нагрузке $\sigma_0 = 2,2 \text{ ГПа}$ начальное значение коэффициента интенсивности напряжений $K_{I0} = \beta_0 \sigma_0 \sqrt{2\pi\lambda}$ в вер-

Представленная модель развития под нагрузкой поверхностных микротрещин в условиях протекания процесса растворения кварцевого стекла хорошо согласуется с экспериментальными результатами и позволяет с достаточной точностью рассчитывать сроки службы нагруженных световодов в жидких средах и во влажной атмосфере. Модель позволяет оценивать скорости развития микротрещин под нагрузкой порядка 10^{-16} м/с и менее, соответствующие области IV. Прямые измерения таких скоростей роста микротрещин пока невозможны.

4.6. Рассмотрим далее влияние на долговечность световодов процессов деградации модуля упругости материала полимерной наноразмерной структуры, «залечивающей» поверхностные микротрещины, под воздействием окружающей среды. Типичными экспериментами, в которых проявляются эффекты, связанные с деградацией «залечивающих» свойств полимерной наноструктуры, являются продолжительные испытания световодов с акрилатными первичными покрытиями, проводимые в воде при повышенной температуре и относительно небольших растягивающих нагрузках. В таких экспериментах кривые зависимостей долговечности световодов от величины растягивающих напряжений образуют характерный излом, так называемое «колени» [45], в области которого долговечность образцов слабо зависит от прикладываемых нагрузок.

На рис. 4.6 приведен типичный пример образования «колени» при измерениях времени жизни нагруженного световода. Световод с акрилатным покрытием СРС-2 испытывался в горячей воде при $T = 353$ К [46]. Экспериментальные значения долговечности обозначены светлыми кружками, кривая 2 – рассчитанные по (4.3) значения долговечности при постоянной влажности среды $C = 1$ в вершинах микротрещин, а кривая 3 – время жизни образцов, рассчитанное по (4.10), (4.13) и (4.14) с учетом процесса растворения стекла. Как видно, в области «колени» при нагрузках меньше 2,5 ГПа экспериментальные значения долговечности образцов значительно меньше рассчитанных по уравнениям (4.3) и (4.10). Следовательно, существует не учтенный ранее механизм, ускоряющий развитие микротрещин под нагрузкой при продолжительном выдерживании образцов в горячей воде. Вероятно, основной причиной образования «колени» является деградация модуля упругости скрепляющей стенки микротрещины полимерной наноразмерной структуры, вызываемая набуханием акрилатных материалов в горячей воде. Этот процесс аналогичен (см. п. 3) процессу набухания «залечивающих» полимерных наноструктур в ацетоне. При набухании происходит постепенное разрушение физической сетки поперечных межмолекулярных связей в наноразмерных структурах внутри микротрещин. Модуль упругости структур уменьшается, что приводит к дополнительному увеличению концентрации растягивающих напряжений в вершине микротрещин. Последнее, в свою очередь, увеличивает скорость роста микротрещин под нагрузкой и уменьшает долговечность испытываемых образцов. Используя уравнения (3.3), можно представить коэффициент концентрации напряжений в вершине глубокой микротрещины, «залеченной» полимерной наноразмерной структурой, в виде

$$\beta = \sqrt{\frac{l}{2\lambda} \cdot \frac{1-\kappa\varepsilon}{1+\kappa}} = \sqrt{\frac{(1-\kappa)l + \kappa\Delta}{2\lambda(1+\kappa)}} = \sqrt{\frac{l_{\text{eff}}}{2\lambda}}, \tag{4.19}$$

где $l_{\text{eff}} = l \frac{1-\kappa\varepsilon}{1+\kappa} = \frac{(1-\kappa)l + \kappa\Delta}{1+\kappa}$ – эффективная глубина «залеченной» микротрещины.

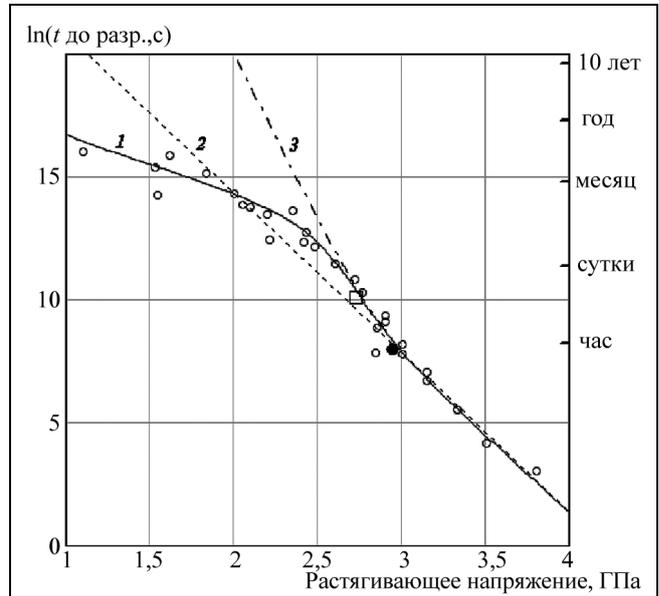


Рис. 4.6. Сравнение экспериментальной [46] и расчетных зависимостей долговечности световода с покрытием СРС-2 от растягивающей нагрузки в воде при $T = 353$ К (кривая 1 – учитывает области I, IV и V $K_I - \ln(V)$ -диаграммы процесса разрушения; кривая 2 – только область I; кривая 3 – области I и IV; черной точкой отмечено время формирования области IV и светлым квадратом – время формирования области V на $K_I - \ln(V)$ -диаграмме процесса разрушения световода)

Дифференцируя уравнение (4.19) по времени, получим

$$4\lambda\beta \frac{d\beta}{dt} = \frac{\partial l_{\text{eff}}}{\partial l} \cdot \frac{dl}{dt} + \frac{\partial l_{\text{eff}}}{\partial \kappa} \cdot \frac{d\kappa}{dt}. \quad (4.20)$$

Здесь первое слагаемое в правой части уравнения представляет скорость развития микротрещины при протекании реакции механически стимулированного гидролиза кварцевого стекла и описывается ранее приведенными уравнениями для скорости роста дефектов в областях $I - IV$ $K_I - \ln(V)$ -диаграммы. Второе слагаемое соответствует дополнительной скорости роста микротрещины, вызванной изменением модуля упругости материала «залечивающей» полимерной наноразмерной структуры при набухании. Обозначим эту скорость V_V и аппроксимируем ее уравнением вида (1.14) с параметрами аппроксимации $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$, которые подлежат определению на основании экспериментальных данных. При этом предполагается, что зависимость параметра $\Delta\hat{G}_V$ от условий окружающей среды и зависимость параметра $\hat{\omega}_V$ от $\Delta\hat{G}_V$ имеют такой же вид, как соответствующие зависимости для области I $K_I - \ln(V)$ -диаграммы. Суммарная скорость роста нагруженной микротрещины V определяется уравнением

$$V = \frac{V_I V_{IV}}{V_I + V_{IV}} + V_V. \quad (4.21)$$

Подставляя (4.21) в выражение (4.2), получим уравнение для вычисления долговечности световодов при протекании процессов гидролиза, растворения стекла и изменения модуля упругости материала «залечивающей» наноразмерной структуры из-за набухания в воде:

$$t_{\text{stat}} = 4\lambda \int_{\beta_0}^{\beta_{\text{cr}}} \frac{\beta \cdot d\beta}{\frac{V_I V_{IV}}{V_I + V_{IV}} + V_V}. \quad (4.22)$$

Это уравнение не имеет аналитического решения, и вычисление долговечности t_{stat} производится численными методами.

Уравнение (4.22) было использовано для определения численных значений параметров $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$ на основании опубликованных в литературе экспериментальных результатов измерения в воде долговечности световодов с первичными акрилатными покрытиями. Для параметров $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$ получены следующие выражения:

$$\Delta\hat{G}_V(T, p\text{OH}) = (3,05 \cdot 10^{-3} + 0,05635 \cdot TK^{-1}) \text{ ккал/моль} + RT \cdot \ln 10 \cdot p\text{OH}, \quad (4.23)$$

$$\hat{\omega}_V(\Delta\hat{G}_V) = \left[0,6 + 0,1966 \cdot \left(\frac{\Delta\hat{G}_V}{3,05 \cdot 10^{-3}} - 1 \right) \right] \cdot 10^{-33} \cdot \text{м}^3. \quad (4.24)$$

На рис. 4.6 сплошная линия I представляет результат расчетов долговечности по уравнению (4.22) при параметрах $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$, определяемых выражениями (4.23) и (4.24). На рис. 4.7 сопоставлены расчетные и экспериментальные распределения долговечности нагруженных световодов с акрилатными покрытиями, разрушенных в воде при температурах, указанных возле кривых [7].

Сплошные линии представляют результаты расчетов долговечности световодов по уравнению (4.22) при указанных на рисунке температурах среды. Значение коэффициента концентрации напряжений для этих экспериментов $\beta_0 = 1,56$. Видно, что в диапазоне растягивающих нагрузок от $\sim 3,2$ до $\sim 2,6$ ГПа проявляется действие процесса растворения стекла внутри капиллярных каналов микротрещин, увеличивающего время жизни образцов под нагрузкой. Но при нагрузках меньших 2,6 ГПа процесс деградации модуля упругости «залечивающего» материала из-за набухания в воде подавляет блокирующее действие защитных пробок внутри микротрещин и очень сильно снижает долговечность нагруженных образцов. Черные жирные точки на рис. 4.6 и 4.7 указывают начало образования области IV .

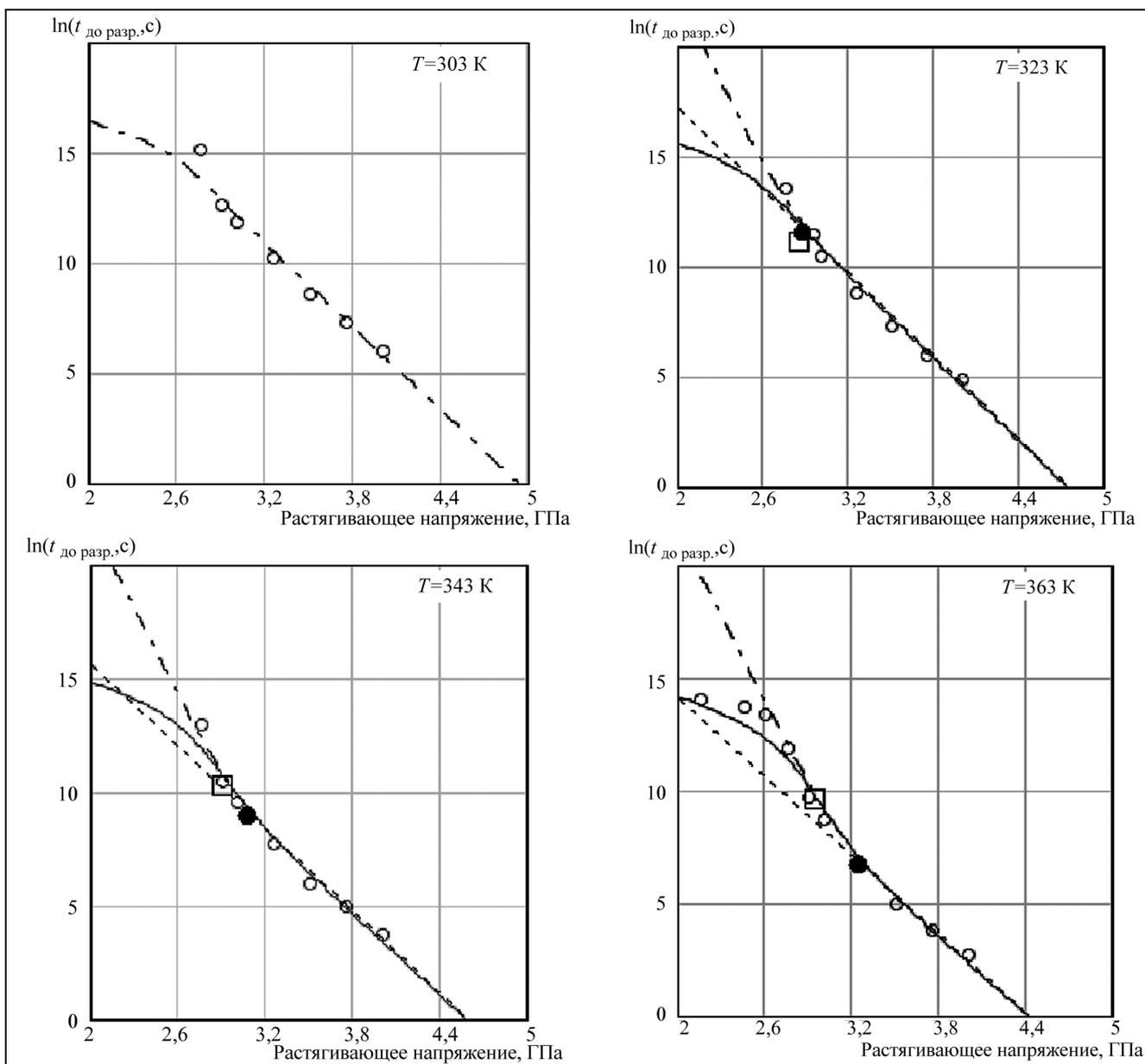


Рис. 4.7. Сравнение экспериментальных [7] и расчетных зависимостей долговечности световодов с акрилатными покрытиями от растягивающей нагрузки в воде (при расчете пунктирных линий учтен процесс гидролиза, при расчете штрих-пунктирных линий – учтены процесс гидролиза и влияние продуктов растворения стекла в вершинах микротрещин, замедляющих разрушение, при расчете сплошных кривых учтен вызванный набуханием процесс дегградации модуля упругости «залечивающей» наноразмерной структуры; черными точками отмечено время формирования в области вершин микротрещин слабопроницаемых для воды пробок из продуктов растворения стекла; светлыми квадратами отмечено время формирования области V на $K_I - \ln(V)$ - диаграмме процесса разрушения световода)

Координаты точки начала образования «колена» на экспериментальной кривой $\ln(t) - \sigma$ можно определить из условия равенства в этой точке скоростей V_{IV} и V_V , в результате чего получим

$$K_{I \text{ кнее}} = \beta_{\text{кнее}} \sigma_0 \sqrt{2\pi\lambda} = \beta_0 \sigma_{\text{кнее}} \sqrt{2\pi\lambda} = \frac{\Delta\hat{G}_{IV} - \Delta\hat{G}_V}{\hat{\omega}_{IV} - \hat{\omega}_V} \cdot \frac{\sqrt{2\pi\lambda}}{N_A}, \tag{4.25}$$

где $K_{I \text{ кнее}}$, $\beta_{\text{кнее}}$ и $\sigma_{\text{кнее}}$ – значения коэффициента интенсивности напряжений; концентрации напряжений при постоянном значении σ_0 растягивающей нагрузки и значение растягивающей нагрузки при

постоянном β_0 в точке перелома зависимости $\ln(t) - \sigma$, т.е. в точке начала образования «колена». Используя (4.25), (4.3) и (4.23), (4.24), можно вычислить время $t_{\text{кnee}}$, по истечении которого образуется «колено» на кривой зависимости $\ln(t) - \sigma$. На кривых рис. 4.6 и 4.7 рассчитанные таким способом точки начала образования «колена» обозначены светлыми квадратами и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

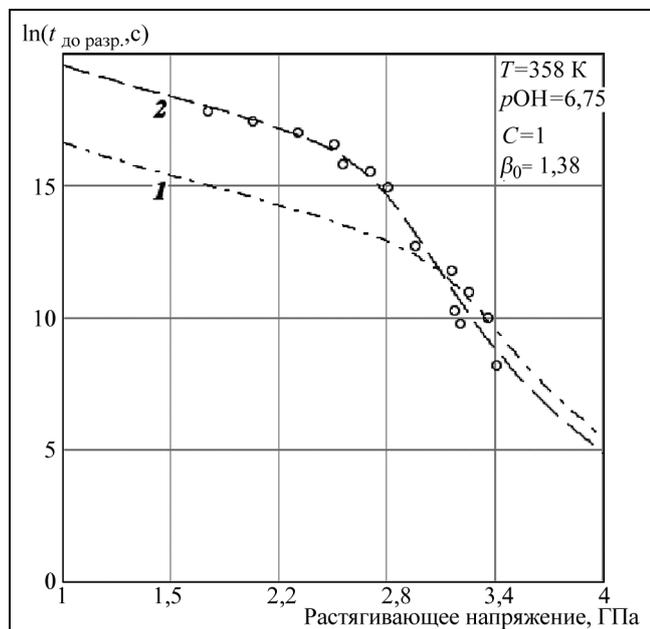


Рис. 4.8. Сравнение экспериментальной [43] и расчетных значений долговечности световода с акрилатным покрытием в воде при $T = 358$ К (при расчете кривая 1 использованы усредненные значения $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$ (4.23) и (4.24); кривая 2 рассчитана на основании значений $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$, полученных для использованного в [43] акрилатного покрытия)

основании выражений (4.23) и (4.24). Кривая 2 хорошо согласуется с экспериментальными данными и представляет результаты расчетов при $\Delta\hat{G}_V = 32,7$ ккал/моль и $\hat{\omega}_V = 2,5 \cdot 10^{-33}$ м³. Этот пример показывает, что уравнения для определения параметров $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$ должны определяться для каждого типа акрилатных покрытий, для чего необходимо измерить при различных температурах среды зависимости $\ln(t) - \sigma$. Однако параметры $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$, вычисленные по уравнениям (4.23) и (4.24), позволяют с приемлемой точностью рассчитывать значения долговечностей для широкого набора акрилатных покрытий.

Напомним, что набухание полимерных оболочек в воде и вызываемые им изменения модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур наблюдаются в основном в световодах с акрилатными первичными покрытиями. В меньшей степени эффект набухания проявляется в световодах с полиимидными оболочками и совсем не наблюдаются в световодах с силиконовыми покрытиями.

Уравнения (1.14), (4.22) – (4.24) и (4.13 – 4.16) позволяют рассчитать значения скорости роста поверхностных микротрещин при протекании процессов растворения стекла внутри микротрещин и набухания в воде «залечивающих» наноразмерных полимерных структур. На рис. 4.5 была представлена рассчитанная $K_I - \ln(V)$ -диаграмма для световода с акрилатным покрытием, разрушенного в горячей воде при $T = 353$ К. На рис. 4.5 прямая **E** описывает составляющую скорости роста трещины при набухании материала «залечивающей» наноразмерной полимерной структуры. Для получения уравнения этой

Числовые значения (4.23) и (4.24) параметров $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$ представляют собой величины, усредненные для нескольких типов акрилатных покрытий и могут изменяться для акрилатных полимеров с разными структурами молекул. Набухание в воде характерно для полимеров, в состав молекул которых входят полярные группы атомов типов $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$. Скорость набухания зависит от числа указанных полярных групп в молекулярных цепях полимеров. Поэтому различные акрилатные покрытия с различным числом полярных групп атомов в структуре молекул набухают с различной скоростью, и числовые значения параметров $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$ могут отличаться от значений (4.23) и (4.24).

В качестве примера на рис. 4.8 проведено сопоставление экспериментальных и расчетных значений долговечности световода с акрилатным покрытием, разрушенного в горячей воде при температуре $T = 358$ К [43]. Кривая 1 представляет значения долговечности, рассчитанные по уравнению (4.22) при использовании значений параметров $\Delta\hat{G}_V = 31,967$ ккал/моль и $\hat{\omega}_V = 1,994 \cdot 10^{-30}$ м³, которые получаются для заданных условий среды на

прямой нужно прологарифмировать выражение (1.14) при значениях параметров $\Delta\hat{G}_V$ и $\hat{\omega}_V$, определяемых уравнениями (4.23) и (4.24). Как видно, составляющая скорости роста микротрещины V_V , вызываемая набуханием и деградацией модуля упругости материала «залечивающей» наноразмерной структуры, очень мала – порядка $5 \cdot 10^{-16}$ м/с. Но именно эта составляющая скорости роста микротрещины является причиной значительного снижения долговечности образцов световодов с акрилатными покрытиями при продолжительном их пребывании в горячей воде. Составляющая V_V в области V $K_I - \ln(V)$ -диаграммы полностью подавляет положительный эффект увеличения времени жизни нагруженных световодов из-за образования в вершинах микротрещин слабопроницаемых для молекул воды защитных пробок из продуктов растворения стекла. Устранение набухания материала «залечивающих» наноструктур значительно увеличивает долговечность образцов, о чем можно судить по расчетным результатам, представленным линией 3 на рис. 4.6.

Однако набухание является не единственной причиной деградации модуля упругости материала «залечивающей» полимерной наноразмерной структуры. При приложении растягивающих напряжений модуль упругости «залечивающей» наноструктуры уменьшается, релаксирует со временем до определенной минимальной величины. Процесс проходит относительно быстро и не может быть выделен при статическом нагружении образцов. Он проявляется при динамическом нагружении образцов.

4.7. Замедленный рост поверхностных микротрещин в условиях влажной среды при воздействии растягивающих нагрузок происходит вследствие разрушения перенапряженных силоксановых связей в вершинах дефектов при протекании химической реакции взаимодействия этих связей с молекулами воды из окружающей среды. При продолжительном времени жизни нагруженных световодов во влажной атмосфере или в жидкой среде происходит растворение кварцевого стекла в воде. Продукты растворения стекла ограничивают приток молекул воды к неразрушенным связям в вершинах дефектов, что приводит к замедлению реакции гидролиза силоксановых связей и уменьшению скорости роста микротрещин под нагрузкой. Скорость V_{IV} развития дефектов в условиях образования продуктов растворения стекла можно аппроксимировать уравнением вида (1.14). Значения параметров Гиббса и активационных объемов для скорости роста микротрещин в этой области задаются уравнениями (4.13) – (4.16).

При повышенных температурах и влажности среды может происходить деградация и разрушение «залечивающих» микротрещины наноразмерных молекулярных структур. В результате появляется добавочная скорость развития микротрещин V_V , которая приводит к образованию характерного излома – «колена» на кривой зависимости долговечности световодов от величины постоянных растягивающих нагрузок. Этот эффект проявляется у волокон с акрилатными покрытиями. У световодов с силиконовыми оболочками деградация «залечивающих» структур не наблюдалась в течение ~ 3,9 лет при испытаниях образцов в воде при температуре 80°C. Составляющую скорости V_V можно аппроксимировать уравнением вида (1.14). Значения параметров Гиббса и активационных объемов для скорости роста микротрещин в области «колена» задаются уравнениями (4.23) и (4.24).

Долговечность световодов с акрилатными защитными покрытиями рассчитывается с помощью выражения (4.22), а в случае световодов с покрытиями, отличными от акрилатных, определяется выражением (4.10). Начальное значение коэффициента концентрации напряжений β_0 рассчитывается методом наименьших квадратов путем минимизации невязки между экспериментально измеренными и рассчитанными значениями долговечности. Для акрилатных покрытий процедура наименьших квадратов строится на основе выражения (4.22), для неакрилатных – на основе выражения (4.10).

5. ПРОЧНОСТЬ СВЕТОВОДОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ СПОСОБАХ НАГРУЖЕНИЯ

5.1. Используя термодинамическую модель зависимости скорости развития поверхностных микротрещин от растягивающих нагрузок, исследуем процессы, сопровождающие разрушение световодов при

динамических способах нагружения, когда механические напряжения $\sigma(t)$, приложенные к образцу, линейно изменяются со временем:

$$\sigma(t) = \frac{d\sigma}{dt} \cdot t = \dot{\sigma}t, \quad (5.1)$$

где $\dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt} = \text{const}$ – скорость нагружения испытываемых образцов.

Получим вначале уравнение, определяющее значения разрушающих нагрузок σ_f в зависимости от условий окружающей среды и скорости нагружения $\dot{\sigma}$. При нагрузках, задаваемых выражением (5.1), уравнение для скорости роста микротрещин (1.14) аналитически не интегрируется. Поэтому для получения явной зависимости разрушающих напряжений σ_f от скорости нагружения $\dot{\sigma}$ используем принцип накопления вероятностей элементарных актов разрушения (принцип Бейли) [47]:

$$\int_0^{\sigma_f/\dot{\sigma}} \frac{dt}{t_{\text{stat}}[\beta_0, \sigma(t)]} \equiv 1. \quad (5.2)$$

Здесь $t_{\text{stat}}[\beta_0, \sigma(t)]$ – долговечность световода с начальным значением коэффициента концентрации напряжений в вершинах микротрещин β_0 , а подынтегральное выражение представляет вероятность разрушения образца в течение элементарного интервала времени $[t, t+dt]$ нагрузкой $\sigma(t)$.

Разрушение световода при воздействии нарастающего во времени растягивающего напряжения происходит, когда сумма элементарных вероятностей разрушения при изменении нагрузки $\sigma(t)$ от 0 до σ_f становится равной единице. Подставляя в (5.2) уравнение для долговечности световодов (4.2), получим уравнение для вычисления разрушающих нагрузок σ_f в зависимости от скорости нагружения $\dot{\sigma}$ испытываемых образцов и условий окружающей среды:

$$\frac{1}{4\lambda} \cdot \int_0^{\sigma_f/\dot{\sigma}} \frac{dt}{\int_{\beta_0}^{\beta_{\text{cr}}} \frac{\beta \cdot d\beta}{V}} \equiv 1. \quad (5.3)$$

Скорость V роста микротрещины в (5.3) учитывает все описанные выше составляющие скорости развития дефектов под нагрузкой и в общем случае определяется как

$$V = V_h + V_{III} + V_V, \quad (5.4)$$

где V_h – составляющая скорости развития микротрещины, обусловленная протеканием реакции механически стимулированного гидролиза перенапряженных силоксановых связей в вершинах дефектов, удовлетворяющая уравнению:

$$\frac{1}{V_h} = \frac{1}{V_I} + \frac{1}{V_{II}} + \frac{1}{V_{IV}}; \quad (5.5)$$

V_I, V_{II}, V_{IV} – значения составляющих V_h в областях **I**, **II** и **IV** $K_I - \ln(V)$ -диаграммы; V_{III} – составляющая скорости развития микротрещины, определяемая скоростью протекания термофлуктуационных разрывов межатомных связей стекла; V_V – составляющая скорости роста микротрещины, вызванная уменьшением модуля упругости молекулярных структур «залечивающего» микротрещины материала при набухании последнего в воде.

Все перечисленные составляющие скорости V описываются уравнениями вида (1.14) с параметрами ΔG и ω , определяемыми соответствующими уравнениями (2.10) – (2.16), (4.13) – (4.16) и (4.23), (4.24). В общем случае интеграл (5.3) не имеет аналитических решений и вычисляется численными методами.

Как правило, измерения прочности световодов проводятся на разрывных машинах в лабораторных условиях при температурах порядка 23°C и 50% влажности среды. Максимальное время до разрушения испытываемых образцов может достигать 1 – 2 ч при минимальных скоростях нагружения образцов $\dot{\sigma}$ порядка десятых долей мегапаскаля в секунду. При таких условиях проведения измерений защитные пробки из продуктов растворения стекла в вершинах микротрещин не успевают образовываться. Не происходит и набухания первичных полимерных оболочек. Поэтому составляющие V_{II} и V_V скорости развития микротрещин под нагрузкой можно исключить из рассмотрения, так что выражение (5.4) принимает вид

$$V = \frac{V_I V_{II}}{V_I + V_{II}} + V_{III}. \quad (5.6)$$

Подставляя выражение (5.6) в (5.3), получим общее представление для разрывной прочности σ_f световода в зависимости от начального значения коэффициента концентрации напряжений β_0 , скорости нагружения $\dot{\sigma}$ образцов при испытаниях, а также термодинамических параметров процессов, происходящих в областях **I**, **II** и **III** $K_I - \ln(V)$ -диаграммы:

$$\frac{1}{4\lambda} \cdot \int_0^{\sigma_f/\dot{\sigma}} \frac{dt}{\int_{\beta_0}^{\beta_{cr}} \frac{\beta \cdot d\beta}{\frac{V_I V_{II}}{V_I + V_{II}} + V_{III}}} \equiv 1. \quad (5.7)$$

Используя выражение (5.7) и экспериментально измеренные при различных скоростях нагружения $\dot{\sigma}$ значения σ_f , можно рассчитать значения невязок между экспериментальными и расчетными значениями σ_f . Применение метода наименьших квадратов для минимизации этих невязок позволяет найти значение коэффициента β_0 . Если экспериментальные результаты получены при достаточно высоких скоростях нагружения, то такой алгоритм обработки экспериментальных результатов с помощью уравнения (5.7) позволяет также получить оценки параметров ΔG_{III} и ω_{III} , что является чрезвычайно ценным, поскольку экспериментальных $K_I - \ln(V)$ -диаграмм для области **III** в литературе почти нет.

При скоростях нагружения образцов $\dot{\sigma}$, меньших 1 ГПа/с вкладом скоростей V_{II} и V_{III} в общую скорость развития микротрещин (5.6) можно пренебречь. Скорость V при таких значениях $\dot{\sigma}$ определяется лишь составляющей V_I , характерной для области **I** $K_I - \ln(V)$ -диаграммы. Подставляя (1.14) в (5.3) и выполняя интегрирование, получим

$$\frac{(kT)^2}{4h\beta_0^3\dot{\sigma}\omega_I} \cdot \left(\frac{\beta_0\sigma_f\omega_I}{kT} - 2 \right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_I^\# - \beta_0\sigma_f\omega_I N_A}{RT} \right) \equiv 1, \quad (5.8)$$

где значения потенциала Гиббса $\Delta G_I^\#$ реакции гидролиза напряженных силоксановых связей в вершинах дефектов и активационного объема ω_I определяются уравнениями (2.10) и (2.11) при задаваемых условиях окружающей среды. Уравнение (5.8) позволяет по известным начальным значениям коэффициентов концентрации растягивающих напряжений β_0 в вершинах микротрещин и заданным условиям среды рассчитывать значения разрушающих нагрузок σ_f в зависимости от скорости нагружения $\dot{\sigma}$ и, наоборот, по экспериментальным зависимостям σ_f от $\dot{\sigma}$ находить начальные значения коэффициентов β_0 и с помощью (1.4) определять начальные значения глубины l_0 поверхностных микротрещин. Построенная на основании уравнения (5.8) процедура наименьших квадратов позволяет оценить значения коэффициентов β_0 и с помощью выражения (5.8) получить расчетные значения разрушающих нагрузок σ_f при различных скоростях нагружения $\dot{\sigma}$ образцов.

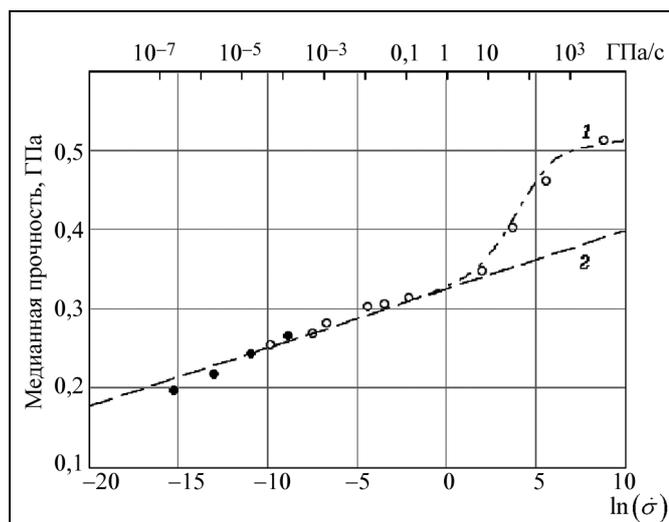


Рис. 5.1. Сравнение экспериментальной [48] и расчетных зависимостей прочности световодов от $\ln(\dot{\sigma})$ во влажном воздухе при $C = 0,5$ и $T = 23^\circ\text{C}$ (при расчете кривой 1 учтены области I, II и III $K_I - \ln(V)$ -диаграммы процесса разрушения, при расчете кривой 2 — только область I)

серной кислоте. Таким образом, разрушение образцов вызывали микротрещины не заполненные материалом покрытия. Измерения прочности образцов проводились в лабораторных условиях при температуре 23°C и влажности среды $C = 0,5$. При этом каждая светлая экспериментальная точка на рис. 5.1 представляет медианное значение прочности для двадцати измерений при фиксированных значениях скорости нагружения образцов.

Теоретическая кривая 1 на рис. 5.1 рассчитывалась численными методами с использованием выражения (5.7) и описанного выше алгоритма. Значение коэффициента β_0 для использованных в экспериментах образцов световода оказалось равным 32,677 (средняя глубина поверхностных микротрещин $l_0 \approx 961$ нм). Кривая 2 представляет результаты расчета прочности световодов по уравнению (5.8) при приведенном значении коэффициента β_0 и значениях параметров $\Delta G_I^\# = 36,77$ ккал/моль и $\omega_I = 1,646 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$, определяемых уравнениями (1.21), (2.10) и (2.11) для указанных условий среды.

Как видно из сравнения кривых 1 и 2, в интервале скоростей нагрузок от $\sim 2,7 \cdot 10^{-7}$ до ~ 1 ГПа/с значения разрушающих нагрузок, рассчитанные численными методами по уравнению (5.7), совпадают со значениями σ_f , рассчитанными по уравнению (5.8) при тех же значениях коэффициентов β_0 . В этом диапазоне скоростей нагрузок скорость развития микротрещин полностью определяется составляющей V_I скорости роста дефектов в области I $K_I - \ln(V)$ -диаграммы. При скоростях нагрузки, больших 1 ГПа/с, начинает проявляться эффект запаздывания транспортировки молекул воды к неразорванным связям в вершинах микротрещин, а при $\dot{\sigma} > 400$ ГПа/с заметный вклад в скорость роста микротрещин под нагрузкой начинает вносить термофлуктуационный процесс разрывов напряженных межатомных связей.

Как видно, эффект запаздывания транспортировки молекул воды к вершинам развивающихся под нагрузкой микротрещин приводит к существенному увеличению разрушающих нагрузок по сравнению с нагрузками, рассчитываемыми по уравнению (5.8) при постоянной влажности среды в области вершин дефектов и обозначенными на рис. 5.1 пунктирной линией 2. Это значит, что при быстром нагружении световодов разрушение образцов заданной нагрузкой происходит на более глубоких поверхностных микротрещинах, чем при разрушении их со скоростями нагружения, характерными для обычных разрывных машин.

5.2. Уравнение (5.8) с хорошей точностью выполняется для непокрытых полимерными оболочками образцов световодов. На рис. 5.1 сопоставлены расчетная (штрих-пунктирная линия) и экспериментальная (светлые и темные кружки) [48] зависимости медианной прочности световодов от натурального логарифма скорости нагружения образцов $\ln(\dot{\sigma} \text{ с/ГПа})$. Светлыми кружками обозначены экспериментальные точки, полученные при испытании образцов на разрывной машине, темными кружками — точки, полученные путем пересчета результатов статических испытаний образцов световодов [48] методами феноменологической теории разрушения. В эксперименте разрушались световоды с искусственно нанесенными на их поверхность глубокими микротрещинами. Формирование дефектов осуществлялось вдавливанием в стекло специального индентора с определенной контролируемой силой. Полимерная оболочка в области формирования микротрещины предварительно удалялась травлением в горячей

5.3. Выполненное на рис. 5.1 сопоставление экспериментальной и расчетной зависимостей σ_f от $\ln(\dot{\sigma})$ позволяет заключить, что термодинамическая модель разрушения непокрытых оболочками световодов правильно описывает реальные процессы и может быть использована для расчетов разрушающих нагрузок или оценок начальной глубины поверхностных дефектов. Однако применение уравнения (5.8) к обработке экспериментальных данных разрушения световодов, покрытых первичными полимерными оболочками, выявило наличие расхождения между расчетными и экспериментальными значениями разрушающих нагрузок при фиксированных значениях скорости нагружения $\dot{\sigma}$ образцов. На рис. 5.2 сопоставлены экспериментальная (светлые кружочки) [49] и расчетные зависимости прочности световодов σ_f от логарифма скорости нагружения $\ln(\dot{\sigma})$.

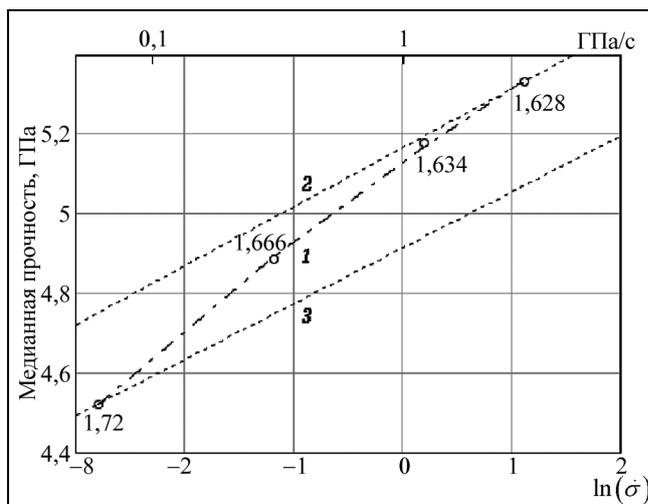


Рис. 5.2. Сравнение экспериментальной [49] и расчетных зависимостей прочности световодов от $\ln(\dot{\sigma})$ во влажном воздухе при $C = 0,9$ и $T = 20^\circ\text{C}$ (около каждой экспериментальной точки указано значение коэффициента β_0 , рассчитанное при учете только процесса гидролиза; кривые 2 и 3 рассчитаны для процесса гидролиза при $\beta_0 = 1,628$ и $\beta_0 = 1,72$ соответственно)

В этом эксперименте измерялась прочность световодов, покрытых силиконовой оболочкой. Измерения проводились на разрывной машине при температуре 20°C и влажности среды $C = 0,9$. Каждая экспериментальная точка является медианным значением прочности для двадцати образцов. С помощью уравнения (5.8) были вычислены начальные значения коэффициентов концентрации напряжений β_0 в каждой экспериментальной точке при значениях параметров $\Delta G_T^\# = 36,277$ ккал/моль и $\omega_l = 1,620 \cdot 10^{-29}$ м³, рассчитанных по (2.11), (2.10) и (2.11) для указанных условий среды. Найденные значения коэффициентов β_0 указаны на рис. 5.2 возле каждой экспериментальной точки. Видно, что рассчитанные значения коэффициентов β_0 монотонно уменьшаются с ростом скорости нагружения $\dot{\sigma}$ образцов. Рассчитанные по (5.8) зависимости разрушающих напряжений от логарифма скорости нагружения при значениях коэффициентов β_0 в крайних правой и левой экспериментальных точках показаны на рисунке пунктирными линиями 2 и 3. Кривая 1, соединяющая экспериментальные точки, пересекает кривые 2 и 3 рассчитанных зависимостей.

Наблюдаемое изменение начальных значений коэффициентов концентрации напряжений β_0 с ростом скорости нагружения образцов и связанное с этим расхождение экспериментальных и расчетных зависимостей разрушающих нагрузок σ_f от логарифма скорости нагружения $\ln(\dot{\sigma})$ вызваны, по-видимому, текучестью «залечивающих» микротрещины наноразмерных полимерных структур при воздействии растягивающих нагрузок. При приложении растягивающих напряжений конформации молекулярных цепей, скрепляющих противоположные стенки микротрещин, приобретают вытянутые формы и напряжение на концах растянутых цепей постепенно уменьшается со временем. В этом случае можно говорить о релаксации модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур из-за постепенного распрямления (вытягивания) молекулярных цепей при воздействии растягивающих напряжений [50]:

$$E = E_{\min} + (E_{\max} - E_{\min}) \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau(\sigma, T)}\right], \quad (5.9)$$

где E_{\max} – значение модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур в момент приложения нагрузки, при $t = 0$; E_{\min} – модуль упругости после окончания процесса релаксации, при $t \gg \tau$; t – время проведения эксперимента; $\tau(\sigma, T)$ – характерное для данного материала время релаксации, зависящее от температуры среды и величины растягивающих напряжений.

С ростом температуры среды и растягивающих нагрузок характерное время τ уменьшается и процесс релаксации модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур проходит более быстро.

В соответствии с (3.3) уменьшение модуля упругости наноразмерных структур ведет к росту концентрации растягивающих напряжений β_0 в вершинах развивающихся под нагрузкой поверхностных микротрещин. Характерное время релаксации τ для полимерных материалов, используемых для первичных покрытий световодов, составляет несколько десятков минут. Поэтому при больших скоростях нагружения испытываемых образцов световодов, когда время проведения эксперимента t (время до разрушения образцов) значительно меньше времени релаксации $\tau(\sigma, T)$, модуль упругости наноразмерных структур в соответствии с (5.9) изменяется незначительно и коэффициент концентрации напряжений β_0 в вершинах «залеченных» дефектов определяется лишь линейными размерами микротрещин и максимальным значением E_{\max} модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур. При уменьшении скорости нагружения образцов отношение t/τ увеличивается и модуль упругости «залечивающего» материала существенно уменьшается. Концентрация напряжений в вершинах дефектов возрастает. При $t/\tau \gg 1$, т.е. при малых значениях $\dot{\sigma}$, процесс релаксации модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур прекращается и концентрация напряжений β_0 достигает максимальных значений, определяемых, в соответствии с (3.3), глубиной растущих дефектов и величиной E_{\min} модуля упругости «залечивающего» материала.

Таким образом, при приложении к образцу динамических растягивающих нагрузок скорость нарастания растягивающих напряжений $\frac{d\beta}{dt}$ в вершинах развивающихся дефектов определяется скоростью $\frac{dl}{dt}$ увеличения линейных размеров микротрещин и скоростью $\frac{d\kappa}{dt}$ релаксации модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур под действием растягивающих напряжений. Уравнение для скорости роста микротрещин имеет вид (4.20) и может быть представлено суммой двух слагаемых:

$$4\lambda\beta \frac{d\beta}{dt} = \frac{\partial l_{\text{eff}}}{\partial l} \cdot \frac{dl}{dt} + \frac{\partial l_{\text{eff}}}{\partial \kappa} \cdot \frac{d\kappa}{dt} = V_h + V_{VI}, \quad (5.10)$$

где $l_{\text{eff}} = l \frac{1 - \kappa\varepsilon}{1 + \kappa}$ – эффективная глубина «залеченной» микротрещины.

Первое слагаемое в правой части (5.10) представляет собой скорость роста микротрещины под нагрузкой в результате протекания реакции механически стимулированного гидролиза перенапряженных силоксановых связей, а второе – дополнительную скорость роста микротрещины из-за релаксации модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур. Обозначим последнюю скорость V_{VI} , и в дальнейшем будем использовать индекс VI для обозначения всех процессов, вызываемых релаксацией под нагрузкой модуля упругости «залечивающих» структур.

Поскольку процесс релаксации модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур является механически стимулированным, будем считать, что зависимость составляющей скорости V_{VI} от растягивающей нагрузки и условий окружающей среды описывается уравнением вида (1.14) с параметрами аппроксимации $\Delta \hat{G}_{VI}$ и $\hat{\omega}_{VI}$, численные значения которых должны быть найдены из экспериментальных данных.

Для установления вида зависимости разрушающих напряжений от скорости нагружения образцов в условиях протекания реакции гидролиза силоксановых связей и релаксации модуля упругости «залечивающих» структур используем уравнение (5.10), согласно которому скорость нарастания растягивающих напряжений в вершинах дефектов определяется суммой двух составляющих скоростей V_h и V_{VI} . Таким образом, при учете релаксации модуля упругости «залечивающих» структур скорость V роста микротрещин под нагрузкой составляет:

$$V = \frac{V_I V_{II}}{V_I + V_{II}} + V_{III} + V_{VI} . \tag{5.11}$$

Подставляя выражение (5.11) в (5.3), получаем представление для разрывной прочности σ_f световода в зависимости от начального значения коэффициента концентрации напряжений β_0 , скорости нагружения $\dot{\sigma}$ образцов при испытаниях, а также термодинамических параметров процессов, происходящих в областях **I**, **II**, **III** и **VI** $K_I - \ln(V)$ -диаграммы:

$$\frac{1}{4\lambda} \cdot \int_0^{\sigma_f/\dot{\sigma}} \frac{dt}{\int_{\beta_0}^{\beta_{cr}} \frac{\beta \cdot d\beta}{\frac{V_I V_{II}}{V_I + V_{II}} + V_{III} + V_{VI}}} \equiv 1 . \tag{5.12}$$

Это уравнение используется для нахождения начального значения коэффициента концентрации напряжений β_0 и значений параметров аппроксимации $\Delta\hat{G}_{VI}$ и $\hat{\omega}_{VI}$. С помощью уравнения (5.12) и экспериментально измеренных при различных скоростях нагружения $\dot{\sigma}$ значений σ_f рассчитываются невязки между экспериментальными и расчетными величинами σ_f . Применение метода наименьших квадратов для минимизации этих невязок позволяет найти значения параметров β_0 , $\Delta\hat{G}_{VI}$ и $\hat{\omega}_{VI}$. Такой алгоритм определения коэффициента β_0 и значений термодинамических параметров $\Delta\hat{G}_{VI}$ и $\hat{\omega}_{VI}$ по экспериментальным зависимостям σ_f от $\ln(\dot{\sigma})$ реализован в специальной компьютерной программе.

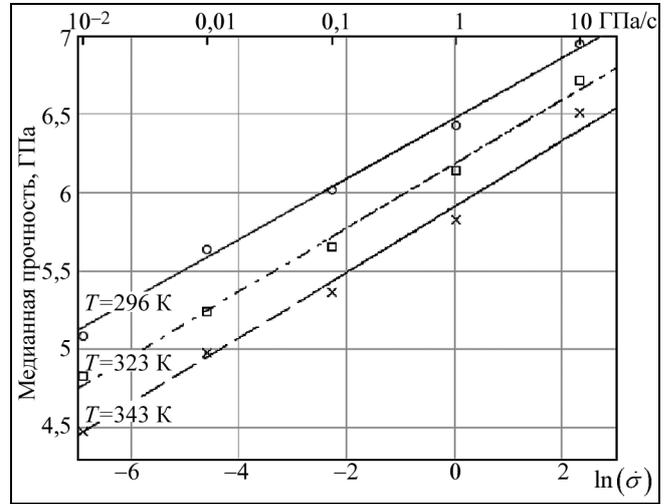


Рис. 5.3. Сравнение экспериментальных [8] и расчетных зависимостей прочности световодов SMF-28 с акрилатными покрытиями от $\ln(\dot{\sigma})$ в воде

Обработка с помощью этой программы экспериментальных данных из работы [8] позволила получить следующие значения параметров $\Delta\hat{G}_{VI}$ и $\hat{\omega}_{VI}$ для испытанных в воде световодов SMF-28 с первичными акрилатными покрытиями:

$$\Delta\hat{G}_{VI}(T, C, pOH) = -4,0169 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} + T \cdot 0,0765 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{К} \cdot \text{моль}} + RT \cdot \ln 10 \cdot pOH , \tag{5.13}$$

$$\hat{\omega}_{VI}(T) = \left[-0,531 + 3,8 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot K^{-1} \right] \cdot 10^{-29} \text{ м}^3 . \tag{5.14}$$

Сопоставление экспериментальных значений прочности световодов [8] и значений, рассчитанных по уравнениям (5.12) – (5.14), проведено на рис. 5.3. Испытания выполнялись при температурах, указанных около соответствующих кривых.

Обработка экспериментальных данных из работы [49] позволила получить значения параметров $\Delta\hat{G}_{VI}$ и $\hat{\omega}_{VI}$ для световодов с силиконовыми первичными покрытиями, испытанных во влажной атмосфере:

$$\Delta\hat{G}_{VI}(T, C, pOH) = -4,137 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} + T \cdot 0,0658 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{К} \cdot \text{моль}} + RT \cdot \ln 10 \cdot pOH , \tag{5.15}$$

$$\hat{\omega}_{VI}(T) = \left[-0,515 + 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot K^{-1} \right] \cdot 10^{-29} \text{ м}^3 . \tag{5.16}$$

Уравнения для параметров аппроксимации $\Delta\hat{G}_{VI}$ и $\hat{\omega}_{VI}$ различны для разных полимерных материалов покрытий. Однако числовые коэффициенты в этих уравнениях для многих материалов мало отличаются друг от друга, что дает возможность ввести усредненные значения этих коэффициентов и рассчитывать приближенные значения разрушающих нагрузок с приемлемой для практики точностью. Усредненные для нескольких полимерных материалов уравнения для параметров $\Delta\hat{G}_{VI}$ и $\hat{\omega}_{VI}$ имеют вид

$$\Delta\hat{G}_{VI}(T, C, pOH) = -4,104 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} + T \cdot 0,0672 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{К} \cdot \text{моль}} + RT \cdot \ln 10 \cdot pOH, \quad (5.17)$$

$$\hat{\omega}_{VI}(T) = \left[-0,5014 + 4,21 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ K}^{-1} \right] \cdot 10^{-29} \cdot \text{м}^3. \quad (5.18)$$

На рис. 5.4 сопоставлены экспериментальные (кружки, квадраты, крестики) [49] и рассчитанные по (5.12), (5.17), (5.18) (пунктирные и штрих-пунктирные линии) значения разрушающих нагрузок для световодов с силиконовыми первичными покрытиями в зависимости от скорости их нагружения. Испытания были выполнены в среде с влажностью $C = 0,9$ при температурах, указанных около соответствующих кривых.

На рис. 5.5 проведено сопоставление расчетных и экспериментальных значений прочности световодов [42, 48] с впаянной при вытяжке циркониевой пудрой (кривая 1) и поцарапанных при вытяжке (кривая 4), и световодов с искусственно нанесенными на их поверхность глубокими микротрещинами [51], испытанных в условиях 50% влажности (кривая 2) и 100% (кривая 3). В этих экспериментах скорости нагружения световодов изменялись в очень широком диапазоне – от $2,7 \cdot 10^{-7}$ до ~ 1100 ГПа/с, захватывающем и области II и III $K_I - \ln(V)$ -диаграммы. Расчет разрушающих нагрузок проводился по уравнениям (5.12), (5.17), (5.18) численными методами с помощью упомянутой выше специальной компьютерной программы.

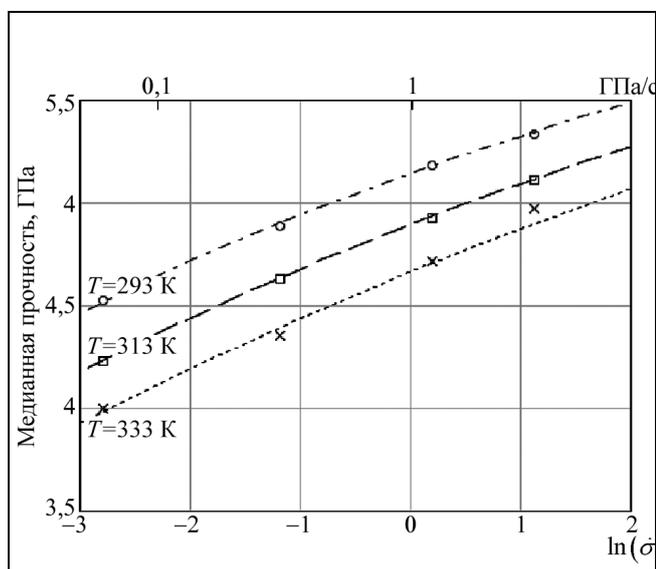


Рис. 5.4. Сравнение экспериментальных [49] и расчетных зависимостей прочности световодов с покрытиями из силиконовой резины от $\ln(\dot{\sigma})$ во влажном воздухе при $C = 0,9$

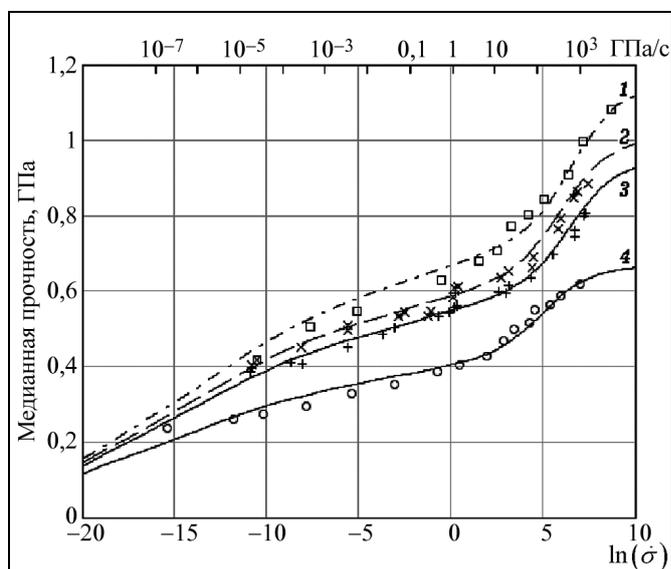


Рис. 5.5. Сравнение экспериментальных [42, 48, 51] и расчетных зависимостей прочности световодов от $\ln(\dot{\sigma})$

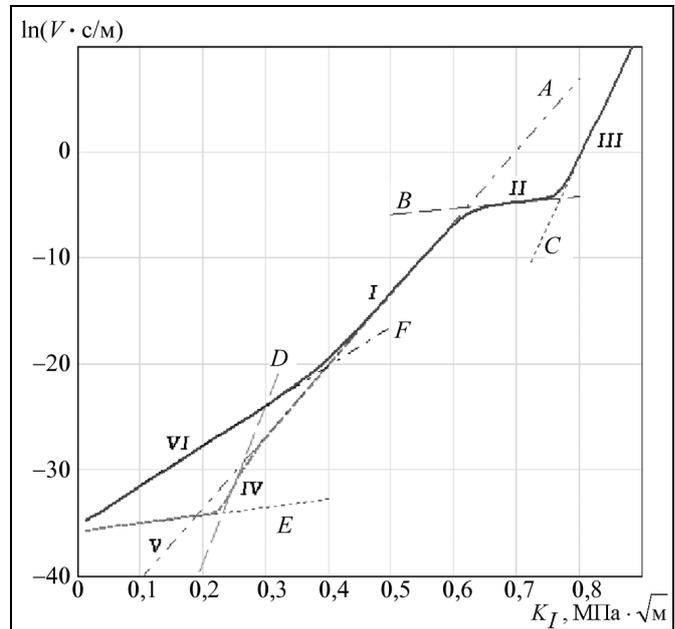
Значения прочности световодов, измеренные при высоких скоростях нагружения, позволили оценить величины потенциала Гиббса ΔG_{III} при температуре 298 К. Обработка результатов, полученных в [42], дает $\Delta G_{III} \approx 88,45$ ккал/моль, на основании результатов из [51] имеем

$\Delta G_{III} \approx 83,2$ ккал/моль. В то же время уравнение (2.14) дает $\Delta G_{III}(298 \text{ K}) = 78,1$ ккал/моль. Различия значений ΔG_{III} , полученных при обработке разных экспериментальных данных, могут быть вызваны, тем, что из ансамбля результатов испытаний световодов при высоких скоростях растяжения исключались реализации, для которых прочность была ниже пороговых значений, обусловленных техническими характеристиками измерительного устройства [48]. Такая фильтрация могла привести к некоторому завышению медианных значений динамической прочности по ансамблям результатов и вследствие этого – к завышению рассчитанных на основании этих данных оценочных значений потенциала Гиббса.

Для всех приведенных на рис. 5.3, 5.4 и 5.5 результатов расчетные значения разрушающих напряжений хорошо согласуются с экспериментальными данными (с учетом замечания о значениях потенциала Гиббса ΔG_{III}), а уравнение (5.12) выполняется в интервале скоростей нагружения: $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ ГПа/с} \leq \dot{\sigma} \leq 10^3 \text{ ГПа/с}$.

Таким образом, используя формализм термодинамической теории скорости развития дефектов под нагрузкой, можно описать вклад в величину разрушающих нагрузок составляющей скорости, обусловленной релаксацией модуля упругости «залечивающих» наноразмерных структур, не прибегая к непосредственным вычислениям текущих значений модуля и дополнительной концентрации напряжений.

Уравнения (5.17) и (5.18) позволяют по (1.14) рассчитать составляющую V_{VI} . На рис. 5.6 приведена $K_I - \ln(V)$ -диаграмма при динамическом нагружении световодов (сплошная линия) в сравнении с диаграммой при статическом нагружении (штрих-пунктирная линия). Обе диаграммы рассчитаны для воды с температурой 358 К. Прямая F описывает зависимость составляющей V_{VI} от коэффициентов интенсивности напряжений в вершинах дефектов. Видно, что составляющая V_{VI} , обусловленная релаксацией модуля



упругости «залечивающих» наноструктур, значительно превышает составляющую скорости развития дефектов V_{IV} , связанную с образованием влагонепроницаемых пробок из продуктов растворения стекла в вершинах микротрещин. Однако время действия составляющей V_{VI} ограничено временем релаксации $\tau(\sigma, T)$ наноразмерных «залечивающих» структур. При очень малых скоростях нагружения, т.е. при $t \gg \tau$, релаксация модуля упругости успевает закончиться при значениях K_I порядка $0,15 \dots 0,2 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$ и проявляется влияние процесса растворения стекла на скорость развития микротрещин под нагрузкой, но при несколько большей концентрации напряжений β_0 в вершинах дефектов. Именно такой процесс и происходит при измерении долговечности световодов путем их статического нагружения.

Рис. 5.6. Сравнение расчетных $K_I - \ln(V)$ -диаграмм процесса разрушения при динамическом (сплошная линия) и статическом (штрих-пунктирная линия) нагружении световодов в воде при температуре 358 К (при расчете диаграмм учтены процессы, происходящие в областях I – VI)

5.4. При практических расчетах представляют интерес координаты точек «стыка», задающих границы областей, в пределах которых преобладают те или иные процессы разрушения. Как видно из рис. 5.1 и 5.5, при проведении динамических испытаний образцов световодов в широком диапазоне изменения скорости нагружения на результаты испытаний могут оказывать влияние процессы, происходящие в об-

ластях *I, II, III* и *VI* $K_I - \ln(V)$ -диаграммы. Используя выражение (5.8) для расчета разрушающих нагрузок, введем функцию

$$f(\beta, \sigma, T, U, \omega) = \frac{(kT)^2}{4h\beta^3\omega} \cdot \left(\frac{\beta\sigma\omega}{kT} - 2 \right) \cdot \exp\left(-\frac{U - \beta\sigma\omega N_A}{RT} \right). \tag{5.19}$$

В точке «стыка» процессов «*s*» и «*z*» значения разрушающих нагрузок σ_s , определяемые процессом «*s*», и σ_z для процесса «*z*» должны быть одинаковыми: $\sigma_s = \sigma_z = \sigma_{sz}$. Иными словами, разрушающая нагрузка σ_{sz} , соответствующая точке «стыка» процессов «*s*» и «*z*», должна удовлетворять уравнению:

$$f(\beta, \sigma_{sz}, T, \Delta G_s, \omega_s) - f(\beta, \sigma_{sz}, T, \Delta G_z, \omega_z) = 0. \tag{5.20}$$

Здесь $\Delta G_s, \omega_s$ ($\Delta G_z, \omega_z$) – значения потенциала Гиббса и активационного объема для процесса, происходящего в области *s* (или *z*) $K_I - \ln(V)$ -диаграммы. В качестве начального приближения для разрушающей нагрузки σ_{sz} при численном решении этого уравнения можно использовать значение нагрузки $\hat{\sigma}_{sz}$, при которой скорость роста микротрещин V_s , определяемая по уравнениям для процесса «*s*», равна скорости V_z для процесса «*z*» (сравните с (4.17)):

$$\hat{\sigma}_{sz} = \frac{\Delta G_s - \Delta G_z}{\omega_s - \omega_z} \cdot \frac{1}{\beta_0 N_A}. \tag{5.21}$$

Подставляя найденное из уравнения (5.20) значение σ_{sz} в выражение (5.8), получим уравнение для скорости нагружения $\dot{\sigma}_{sz}$, соответствующей точке «стыка» процессов «*s*» и «*z*»:

$$\dot{\sigma}_{sz} = \frac{(kT)^2}{4h\beta_0^3\omega_s} \cdot \left(\frac{\beta_0\sigma_{sz}\omega_s}{kT} - 2 \right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_s - \beta_0\sigma_{sz}\omega_s N_A}{RT} \right). \tag{5.22}$$

На рис 5.7 сопоставлены экспериментальные (светлые точки) [51] и рассчитанные по (5.12) (сплошная линия) значения разрушающих нагрузок в зависимости от скорости нагружения образцов с крупными искусственными дефектами.

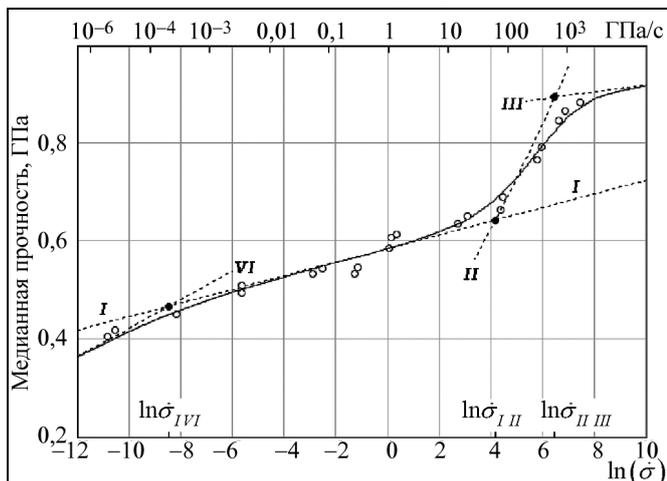


Рис. 5.7. Сравнение экспериментальной и расчетных зависимостей прочности от $\ln(\dot{\sigma})$ для световодов с крупными искусственными дефектами в воздухе при $T = 25^\circ\text{C}$ и $C = 0,5$ (отрезки пунктирных линий – фрагменты кривых, обусловленные проявлением процесса, индекс которого указан у соответствующей пунктирной линии; черными кружками указаны точки «стыков» процессов *I* и *VI*, *I* и *II*, *II* и *III*)

Пунктирными линиями нанесены фрагменты кривых, обусловленные проявлением единственного процесса, индекс которого указан у соответствующей пунктирной линии. Черными кружками на рис 5.7 указаны точки «стыков» процессов *I* и *VI*, *I* и *II*, *II* и *III*. Координаты точек «стыков» рассчитаны с помощью уравнений (5.20) – (5.22). Из рис 5.7 видно, что при скоростях нагружения образцов $\dot{\sigma}$, удовлетворяющих условию $\dot{\sigma} < \dot{\sigma}_{I/VI}$, скорость разрушения в основном определяется процессом *VI*. Аналогично, при изменении скорости нагружения в интервале $\dot{\sigma}_{I/VI} < \dot{\sigma} < \dot{\sigma}_{I/II}$ преобладает процесс механически стимулированного гидролиза *I*. Если скорость нагружения удовлетворяет условию $\dot{\sigma}_{I/II} < \dot{\sigma} < \dot{\sigma}_{II/III}$, то разрушение образцов происходит в условиях запаздывания транспортировки молекул воды к вершине растущей микро-

трещины, т.е. процессом *II*. Наконец, если скорость нагружения образцов настолько велика, что выполняется условие $\dot{\sigma}_{IIIII} < \dot{\sigma}$, то разрушение образцов происходит по термофлуктуационному механизму *III* без участия влаги.

5.5. При динамическом нагружении модуль упругости «залечивающих» наноразмерных структур уменьшается, релаксирует. Релаксация модуля упругости вызывает повышение концентрации напряжений в вершинах дефектов и появление дополнительной составляющей V_{VI} скорости роста микротрещин. Это приводит к небольшому уменьшению прочности световодов при динамическом нагружении. Релаксация под нагрузкой модуля упругости «залечивающих» структур происходит в течение 10 ... 15 мин, поэтому вклад этой составляющей в прочность образцов обнаруживается только при динамических нагрузках. Составляющая V_{VI} скорости развития микротрещин может быть аппроксимирована уравнением вида (1.14) с параметрами аппроксимации, определяемыми уравнениями (5.13) – (5.18).

Динамическая прочность световодов рассчитывается с помощью выражения (5.12). Начальное значение коэффициента концентрации напряжений β_0 определяется методом наименьших квадратов путем минимизации невязки между экспериментально измеренными и рассчитанными значениями динамической прочности. Процедура наименьших квадратов строится на основе выражения (5.12).

При быстром разрушении световодов проявляется известный эффект запаздывания транспортировки молекул воды к неразорванным связям в вершинах дефектов. Это уменьшает действующую влажность среды в области вершин микротрещин и снижает скорость развития трещин под нагрузкой. Скорость V_{II} развития дефектов в условиях дефицита молекул воды может быть аппроксимирована уравнением вида (1.14). Значения потенциала Гиббса и активационного объема задаются уравнениями (2.12) и (2.13). Полная скорость развития микротрещин под нагрузкой имеет составляющую V_{III} , обусловленную термофлуктуационным механизмом разрушения напряженных связей в вершинах дефектов без участия молекул воды. Эту составляющую необходимо учитывать при быстром разрушении световодов, протекающем за время менее одной секунды. Составляющая V_{III} также описывается уравнением вида (1.14), и значения потенциала Гиббса и активационного объема определяются в этом случае уравнениями (2.14), (2.15).

Разработана новая термодинамическая модель разрушения кварцевого стекла и волоконных световодов, основанная на следующих представлениях:

1. Замедленный рост поверхностных микротрещин в условиях влажной среды при воздействии растягивающих нагрузок происходит вследствие разрушения напряженных Si-O связей в вершинах дефектов при протекании химической реакции взаимодействия этих связей с молекулами воды из окружающей среды. Реакция катализируется ионами гидроксила.

2. Микротрещины, образующиеся на поверхности световодов в процессе их производства, «залечиваются» материалами первичных защитных покрытий. При нанесении покрытий на поверхность световодов материалы покрытий заполняют внутренние каналы дефектов, формируя внутри них наноразмерные молекулярные структуры, которые жестко скрепляют противоположные стенки микротрещин. При растяжении световодов часть механических напряжений, пропорциональная величине модуля упругости «залечивающих» наноразмерных молекулярных структур передается через эти структуры от одной стенки дефектов к другой, и концентрация растягивающих напряжений на неразорванных связях Si-O в вершинах дефектов уменьшается в десятки раз. Прочность и долговечность световодов с «залеченными» микротрещинами значительно возрастает.

3. «Залечивающими» свойствами обладают все известные в настоящее время полимерные покрытия и покрытия из углерода. Металлические покрытия микротрещины не «залечивают». Расплавленные металлы не смачивают кварцевое стекло и поэтому не заполняют каналы микротре-

щин в процессе их нанесения на поверхность световодов. Но металлические покрытия, как и покрытия из углерода, блокируют поступление влаги к поверхности волокон, и поэтому разрушение напряженных Si-O связей протекает по термофлуктуационному механизму.

4. Прочность и долговечность световодов определяется скоростью V развития микротрещин под воздействием растягивающих нагрузок. Скорость V роста дефектов имеет четыре составляющие, связанные с различными механизмами разрушения межатомных связей в кварцевом стекле:

составляющую V_h , обусловленную разрушением напряженных связей Si-O в вершинах дефектов при протекании химической реакции взаимодействия этих связей с молекулами воды из окружающей среды;

составляющую V_{III} , связанную с процессом разрушения связей Si-O по термофлуктуационному механизму без участия молекул воды;

составляющую V_V , возникающую при деградации и разрушении «залечивающих» наноразмерных структур в жестких условиях окружающей среды, например, при набухании в горячей воде или в других растворителях.

составляющую V_{VI} , вызываемую увеличением концентрации растягивающих напряжений в вершинах дефектов из-за релаксации (уменьшения) под нагрузкой модуля упругости «залечивающих» микротрещины молекулярных наноструктур;

Вклад каждой составляющей в суммарную скорость развития микротрещин под нагрузкой зависит от условий нагружения световодов и условий окружающей среды.

5. Составляющая V_h скорости развития микротрещин под нагрузкой, связанная со скоростью протекания реакции гидролиза напряженных связей Si-O, экспоненциально зависит от изменений свободной энергии (потенциала Гиббса $\Delta G^\#$) в ходе химической реакции, величины растягивающих нагрузок и температуры среды и определяется уравнением (1.14).

При стационарных условиях протекания реакции, то есть при постоянном значении влажности среды S и показателя pOH в области вершин дефектов, необходимые для расчетов значения потенциалов Гиббса и активационных объемов определяются уравнениями (2.10), (2.11). Составляющая V_h при этих условиях равна скорости V_I развития микротрещин в области I $K_I - \ln(V)$ -диаграммы.

При продолжительной эксплуатации нагруженных световодов во влажной атмосфере или в жидкой среде происходит растворение кварцевого стекла в воде. Продукты растворения стекла ограничивают приток молекул воды и ионов гидроксила к неразорванным связям в вершинах дефектов и влажность среды в области вершин уменьшается со временем. Реакция гидролиза напряженных связей протекает в этом случае в нестационарных условиях. Составляющую V_h скорости развития микротрещин под нагрузкой в нестационарных условиях можно аппроксимировать уравнением вида (1.14) с параметрами аппроксимации $\Delta \hat{G}_{IV}$ и $\hat{\omega}_{IV}$, определяемыми уравнениями (4.13) – (4.16). Значение составляющей V_h в области действия продуктов растворения стекла обозначается как V_{IV} .

Нестационарные условия протекания реакции гидролиза напряженных связей Si-O возникают и при быстром разрушении световодов. При быстром нарастании разрушающей нагрузки наблюдается эффект запаздывания транспортировки молекул воды и ионов гидроксила к вершинам микротрещин. В результате влажность среды в области вершин уменьшается со временем и развитие микротрещин под нагрузкой замедляется. Область замедления транспортировки молекул воды известна как область II на $K_I - \ln(V)$ -диаграмме. Значения составляющей V_h совпадают со значениями V_{II} скорости роста микротрещин в области II $K_I - \ln(V)$ -диаграммы. Эти значения также могут быть аппроксимированы уравнением вида (1.14) с параметрами аппроксимации $\Delta \hat{G}_{II}$ и $\hat{\omega}_{II}$, определяемыми уравнениями (2.12) и (2.13).

В общем случае составляющая V_h скорости развития микротрещин, определяемая скоростью реакции гидролиза напряженных Si-O связей, удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{V_h} = \frac{1}{V_I} + \frac{1}{V_{II}} + \frac{1}{V_{IV}}.$$

6. Составляющие скорости роста микротрещин V_V и V_{VI} , связанные с разрушением и релаксацией «залечивающих» молекулярных наноструктур, также могут быть аппроксимированы уравнениями вида (1.14) с параметрами аппроксимации, задаваемыми уравнениями (4.23), (4.24) и (5.13) – (5.18).

Процесс релаксации под нагрузкой модуля упругости «залечивающих» наноструктур проходит относительно быстро, в течение 10 ... 15 мин. При этом модуль упругости меняется на приблизительно постоянную величину и сохраняет минимальное значение в течение длительных интервалов нагружения. Это приводит к некоторому росту начальных значений коэффициентов концентрации напряжений в вершинах дефектов и к небольшому снижению прочности световодов.

7. В общем случае суммарная скорость развития микротрещин под нагрузкой представляется уравнением

$$V = \frac{V_I V_{II} V_{IV}}{V_I V_{II} + V_I V_{IV} + V_{II} V_{IV}} + V_{III} + V_V + V_{VI}.$$

Расчетные значения прочности и долговечности световодов, найденные с учетом приведенного уравнения, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными в широком диапазоне растягивающих нагрузок и условий среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Charles R.J. Static fatigue of glass. I // J. Applied Physics. 1958. V. 29. No. 11. P. 1549 – 1560.
2. Charles R.J. Dynamic fatigue of glass // J. Appl. Phys., 1958. V. 29. No. 12. P. 1657 – 1662.
3. Evans A.G. Slow Crack Growth in Brittle Materials Under Dynamic Loading Conditions // Inter. J. of Fracture. 1974. V. 10. No. 2. P. 251 – 259.
4. Charles R.J., Hillig W.B. The kinetics of glass failure by stress corrosion, Proc. Symposium sur la resistance mecanique du verre et le moyens d'ameliorer, Union Science Continentale du Verre, Charleroi, Belgium. 1962. P. 1 – 17.
5. Wiederhorn S.M., Bolz L.H. Stress corrosion and static fatigue of glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. No. 10. P. 543 – 548.
6. Wiederhorn S.M., Freiman S.W., Fuller E.R., Simmons C.J. Effects of water and other dielectrics on crack grows // J. Mater. Science. 1982. V. 17. P. 3460 – 3478.
7. Shiue Y.S., Matthewson M.J. Apparent activation energy of fused silica optical fibers in static fatigue in aqueous environments // J. of the European Ceramic Society. 2002. V. 22. P. 2325 – 2332.
8. Shiue Y.S., Matthewson M.J. Activation energy and entropy of dynamic fatigue of pristine silica optical fiber. Proc. SPIE. V. 3848. P. 95 – 101.
9. El-Shazly Y.M.S. and Kukureka S.N. Effect of loading mode on the measurement of fatigue parameters in optical fibres. – Reliability of optical fiber components, devices, systems and networks III. Proc, SPIE. V. 6193.
10. Дяченко А.А., Шушпанов О.Е., Соколов А.В. Гидролитическая модель разрушения кварцевого стекла и световодов // Радиотехника. 2006. №5. С. 37 – 49.
11. El-Shazly Y.M.S. and Kukureka S.N. The mechanical reliability of optical fibre for long-term applications. – Reliability of optical fiber components, devices, systems and networks III, Proc. SPIE. V. 6193.
12. Matthewson M.J. Models for fiber reliability // Proc. SPIE. V. 1973. P. 128 – 137.
13. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 2. – М.: Наука. 1973. 584 с.
14. Справочник по коэффициентам интенсивности напряжений. В 2-х томах / под ред. Ю. Мураками; пер. с англ. под ред. Р.В. Гольдштейна и Н.А. Махутова. М.: Мир. 1990.
15. Берштейн В.А. Механо-гидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.: Наука. 1987. С. 50 – 57.
16. Журков С.Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел // Физика прочности и пластичности. Л.: Наука. 1986.
17. Регель В.Р., Слущер А.И. и Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука. 1974.
18. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / пер. с англ. под ред. Е.П. Агеева. М.: Мир. 2002.
19. Бродский А.И. Физическая химия. Ч. II. М.: Госхимиздат. 1948.

20. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия. 1974. 200 с.
21. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Гос. изд-во иностр. лит. 1948.
22. Hibino J., Sakaguchi S., Tajima Y. Crack growth in silica glass under dynamic loading // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. No. 1. P. 64 – 68.
23. Wiederhorn S.M. Subcritical crack growth in ceramics, Fracture mechanics of ceramics. New York. V. 4. 1978. P. 549 – 580.
24. Wiederhorn S.M. Mechanisms of subcritical crack growth in glass // Fracture mechanism of ceramics. New York. 1974. P. 613 – 643.
25. Freiman S.W. Environmentally enhanced crack growth in glasses, Strength of inorganic glass, ed. by C. Kurkjian // Plenum Press. New York and London. P. 197 – 216.
26. Michalske T.A., Freiman S.W. Molecular mechanism for stress corrosion in vitreous silica // J. Am. Ceram. Soc. 1983. V. 66. No. 4. P.284 – 288.
27. Wiederhorn S.M., Johnson H. Effect of electrolyte pH on crack propagation in glass. // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. V. 56. № 4. P.192 – 197.
28. Дяченко А.А., Шушпанов О.Е., Соколов А.В., Прокофьева Л.П., Щербаков В.В. «Залечивание» поверхностных микротрещин вытягиваемых световодов материалом первичного покрытия // Труды LIX научной сессии, посвященной Дню радио (май 2004 г.). Т. 2. С. 22-24. Москва, 2004.
29. Дяченко А.А., Шушпанов О.Е., Прокофьева Л.П., Щербаков В.В. Влияние релаксационных свойств материалов первичных покрытий на прочность и долговечность световодов //Радиотехника. 2004. №12. С. 68 – 72.
30. Hiroyuki Ishi, Satoshi Kamo, Hirofumi Uchida, Tetsuo Katsuta, Takahiko Kurosawa. The effect of glass adhesiveness of primary coatings against the fiber fatigue. Proceedings of the 56th International Wire and Cable Symposium. 2006. P. 102 – 105.
31. Skutnik B.J., Munsey B.D., Brucker C.T. Coating adhesion effects of fiber strength and fatigue properties // Mat. Res. Symp. Proc. Materials Research Society. 1987. V. 33, P. 27 – 34.
32. Устинов Л.М., Виноградов Л.В., Жамнова В.И. Влияние хрупких прослоек на прочность композиционных материалов с пластичной матрицей // Композиционные материалы / под ред. А.И. Манохиной. М.: Наука. 1981. С. 258 – 262.
33. Weibull W. – A statistical distribution function of wide applicability // J. Appl. Mech. 1951. V. 18. No. 9. P. 293 – 297.
34. Байкова Л.Г., Песина Е.И., Пух В.П., Давидович Н.М., Радеева Е.Н. Снижение прочности оптических кварцевых волокон при удалении полимерного покрытия // Физика и химия стекла. 1992. Т. 18. № 2. С. 89 – 95.
35. Милн-Томсон Л.М. Теоретическая гидродинамика. М.: Мир. 1964.
36. Дяченко А.А., Шушпанов О.Е., Прокофьева Л.П., Щербаков В.В. Устройство для изготовления оптического волокна / Патент РФ на полезную модель № 36901, приоритет от 31 июля 2003 г.
37. Simpkins P., Kurkjian C.R. and Schroeder C.M. Aluminium-coated silica fibers: strength and solderability // Electron. Letters. 1995. V. 31. No. 9. P. 747 – 749.
38. Bogatyrev V.A. and Semjonov S. Metal-Coated Fibers. Chapter 15 in Specialty Optical Fibres Handbook / edited by A. Mendez and T.F.Morse. Academic Press: Elsvier. 2007. P. 491 – 512.
39. Физические величины / Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991.
40. Бухтиярова Т.В., Дяченко А.А., Иноземцев В.П., Соколов А.В.. Прочность и долговечность волоконно-оптических световодов / Итоги науки и техники. Связь. Т. 8. Оптическая связь. М.: ВИНТИ. 1991. С. 110 – 169.
41. Kranz K.S., Lemaire P.J., Huff R.G., DiMarcello F.V., Walker K.L. Hermetically coated optical fibers: hydrogen permeation and fatigue properties. SPIE. 1988. V. 992. Fiber Optics reliability: benign and adverse environments. P. 218 – 222.
42. Semjonov S.L. and Glaeseman S. High-speed tensile testing of optical fibers – new understanding for reliability prediction. Chapter 18 In Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures: Physics, Mechanics, Design, Reliability, Packaging. V. 1. Materials Physics edited by E. Suhir. Y.C. Lee and C.P. Wong. Berlin Springer. 2007.
43. Cuellar E., Kennedy M.T., Roberts D.R. Accelerated static fatigue behaviour of optical glass fibers. SPIE. 1993. V. 1973. P. 138 – 148.
44. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. I и II. М.: Мир. 1982.
45. Matthewson M.J., Kurkjian C.R. Environmental effects on the static fatigue of silica optical fiber // J. of the American Ceramic Society. 1988.V. 71. No. 3. P. 177 – 183.
46. Cuellar E, Kennedy M, Roberts D.R., Ritter J.E. Jr. Zero stress aging and the static fatigue transition in optical glass fibers. SPIE. 1992. V. 1791. P. 32 – 40.
47. Бартнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия. 1984.
48. Семенов С.Л. Прочность и долговечность волоконных световодов на основе кварцевого стекла. – Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Научный центр волоконной оптики РАН. Москва, 2007).
49. Sakaguchi Shigeki and Kimura Takao. Influence of temperature and humidity on dynamic fatigue of optical fibers // J. of the American Ceramic Society. V. 64. No. 5. P. 259 – 262.
50. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989.
51. Glaeseman G.S., Clark D.A., Hanson T.A., Wissuchek D.J. High speed strength testing of optical fiber.

The Thermodynamic Model of Silica Glass and Optical Fibres Failure

© A.A. Dyachenko, O.E. Shushpanov

The new thermodynamic model of silica fibres failure is developed. The model is based on the exponential dependence of microcracks speed growth on tension loads. The equations for lifetime and dynamic strength of optical fibres giving the possibility for re-search of failure process under different temperatures, humidity and acidity of external medium are given. Phenomena of the surface microcracks healing by coating materials, the influence of process of glass dissolving in water as well as the degradation process of elasticity modulus of the healing materials on the optical fibres lifetime and their dynamic strength are taken into consideration. The calculated data of lifetime and dynamic strength of optical fibres are well agreed with the experimental data, received in a wide interval of tension load value and external space conditions.

Keywords: thermodynamic model, microcracks, optical fibres, dynamic, lifetime.

Дяченко Алексей Архипович (1936 г.р.) – канд. техн. наук, ведущий научн. сотр. ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Шушпанов Олег Ефимович (1939 г.р.) – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. лабораторией ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.
E-mail: oesh@cplire.ru

У в а ж а е м ы е а в т о р ы !

Убедительно просим вас оформлять работы, присылаемые в редакцию, строго по нашим правилам. При несоблюдении автором правил оформления статья не принимается редакцией к рассмотрению.