

УДК 541.64:539(2+3)

**РАЗМЕРЫ КРИТИЧЕСКОГО СТРУКТУРНОГО ДЕФЕКТА
В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ В УСЛОВИЯХ
УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ**

Козлов Г. В., Микитаев А. К., Мильман Л. Д.

Предложена методика расчета параметров радиусного критического структурного дефекта, основанная на концепциях линейной упругой механики разрушения. Проведенные расчеты на примере ПММА дали следующие величины: длина дефекта – 44, радиус – 100 мкм. Рассчитанные величины согласуются с размерами элементов надмолекулярной структуры ПММА. Рассмотрена возможная схема затушевания критического дефекта на основании особенностей морфологии блочного ПММА. Изменение формы критического дефекта с радиусного на острый приводит к уменьшению ударной вязкости примерно в 2 раза.

Хорошо известно, что прочность кристаллических и стеклообразных твердых тел значительно ниже, чем ее теоретические значения вследствие наличия в этих материалах небольших дефектов. Основной предпосылкой теории Гриффита является то, что возникновение и развитие процесса разрушения обусловливаются размерами дефекта в рассматриваемом образце. В этом смысле напряжение разрушения определяется размерами наибольшего дефекта в образце (для образцов без надреза – размерами критического структурного дефекта). Попытки определить размеры критического структурного дефекта в стеклообразных полимерах предпринимались неоднократно [1–4]. В известных работах использовался расчет величины по уравнению Гриффита, модифицированному Орованом и Ирвином [5]

$$a_{kp} = \frac{K_{Ic}^2}{\pi \cdot \sigma_p^2}, \quad (1)$$

где K_{Ic} – критический коэффициент интенсивности напряжения; σ_p – напряжение разрушения.

Расчеты в случае ПММА дают величину $a_{kp}=50–90$ мкм [2]. Значение a_{kp} достаточно велико, чтобы такие дефекты были обнаружены визуально в ненагруженном образце, однако этого не наблюдается в действительности. В настоящее время считается, что такие дефекты структуры отсутствуют в ненагруженном образце и раскрываются под напряжением в процессе нагружения. Кроме того, размер критического структурного дефекта сравним с размерами элементов надмолекулярной структуры полимеров [2].

Уравнение (1) предполагает, что дефект имеет вид планарной трещины с радиусом основания $r=0$. Однако реальные дефекты структуры, являющиеся причиной разрушения, в большей или меньшей степени отличаются от математических разрезов нулевой толщины [6]. Ранее экспериментально было показано [7], что критический дефект в полимерах в условиях ударного нагружения может быть как острым, так и радиусным (например, в ПММА он имеет радиусную форму). В основу методики, использованной в работе [7], положено определение параметров критического структурного дефекта по точке перегиба функции $A_p=f(a)$, где A_p – ударная вязкость полимера и a – глубина надреза. Такая методика позволяет непосредственно определить длину острого критического дефекта. Но в случае радиусного дефекта существуют два параметра (a_{kp} и радиус его основания r_{kp}), определяющих уровень концентрации на-

пряжения. Поскольку однозначное определение двух неизвестных с помощью только одной функции невозможно, очевидно, требуется иная методика для определения как a_{kp} , так и ρ_{kp} . Она предложена в настоящей работе и, кроме того, рассмотрены возможные причины появления радиусного критического структурного дефекта в ПММА, связь его размеров и формы с надмолекулярной структурой полимера и влияние изменения формы дефекта на ударную вязкость ПММА.

В эксперименте использовали ПММА промышленного производства марки СОЛ по ГОСТ 15809-70 в виде листов с名义альной толщиной 5 мм. Из листов вырезали образцы для испытаний по методике Шарпи размерами $B \times D \times l = 6,5 \times 5 \times 50$ мм. Испытания проводили на маятниковом копре со скоростью ударника 2,9 м/с и расстоянием между опорами копра $2L = 40$ мм.

Надрезы на образцы наносили тремя методами. Острые надрезы сравнительно большой глубины a ($a=0,2-1,0$ мм) получены строганием резцами из инструментальной стали со скоростью резания 0,084 м/с. Острые надрезы малой глубины (a порядка десятков мкм) наносились вручную острозаточенным скальпелем. Радиусные надрезы такой же глубины (радиус основания $\rho=0,06-0,35$ мм) наносили с помощью нагретой никромовой проволоки различных диаметров. Величину ρ принимали равной половине диаметра проволоки.

Глубины малых надрезов определяли с помощью оптического микроскопа поправленной наводкой резкости на дно надреза и поверхность образца. Абсолютные величины глубины надреза a определяли как разность показаний лимба микроскопа с точностью ± 1 мкм.

Одним из основных положений методики [7] является обязательное равенство величин A_p образцов без надреза и A_p образцов с надрезами, для которых $a \leq a_{kp}$. Это условие подразумевает идентичность влияния дефектов на величину A_p , т. е. идентичность искусственного дефекта (надреза) и критического структурного дефекта, что позволяет моделировать последний надрезом определенной формы и размеров.

На рис. 1 (кривая 2) показано моделирование дефекта острым надрезом для ПС. Из рисунка видно выполнение указанного условия и экспериментально определенная величина $a_{kp}=33$ мкм. Кривая 1 иллюстрирует применение этой методики к ПММА. На ней наблюдается участок в виде плато до $a \approx 75$ мкм и точка перегиба при этом значении a . Однако принять значение $a \approx 75$ мкм в качестве размера критического структурного дефекта a_{kp} было некорректно, поскольку значения A_p с острым надрезом при $a \leq a_{kp}$ значительно ниже, чем A_p образцов без надреза, равных 4,9 и 8,4 кДж/м², соответственно. Предположим, что моделирование дефекта острым надрезом не соответствует действительности, так что требуется изменение формы моделирующего надреза.

Результаты моделирования критического структурного дефекта радиусным надрезом малой глубины для трех различных значений радиуса даны на рис. 2. Видно, что величины A_p образцов без надреза и A_p образцов с радиусным надрезом при $a \leq a_{kp}$ совпадают в пределах погрешности эксперимента. Это дает основание утверждать, что критический дефект к моменту начала роста магистральной трещины не является острым, а имеет некоторое скругление у своего основания. Но однозначное определение размеров a_{kp} и ρ_{kp} только по данным такого моделирования (рис. 2) невозможно. Ниже предложена методика расчетного определения этих величин.

Фрэзер и Уорд показали [8], что механизм разрушения ПММА изменяется при переходе от острого к радиусному надрезу. Они объяснили это тем, что у основания острого надреза крейз появляется при напряжении ниже критического, и энергия разрушения определяется условием распространения трещины, т. е. критерием Гриффита. Радиусный надрез является концентратором напряжения гораздо менее сильным, чем острый, поэтому для зарождения разрушения необходимо образование крейза у основания радиусного надреза. Напряжение образования крейза не зависит от параметров радиусного надреза и определяется как произведение名义ального напряжения в образце на коэффициент концентрации напряжения k у основания радиусного надреза. Поэтому в случае такого надреза разрушение контролируется стадией зарождения трещины. Аналогичные результаты получены авторами для поликарбоната [9].

В настоящее время доказано, что в случае радиусных надрезов трещина зарождается в крейзе у основания надреза [10, 11]. Таким образом, дефектом, инициирующим разрушение, является крейз, а радиусный надрез контролирует условия его появления.

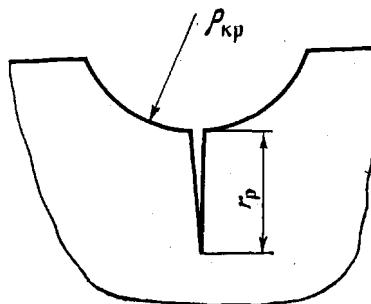
Длину крейза r_p можно определить из модели Дагдейла по уравнению [12]

$$r_p = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{K_{Ic}^2}{\sigma_c^2}, \quad (2)$$

где σ_c — напряжение, отвечающее образованию крейза.

Величину K_{Ic} определяем по уравнениям, приведенным в работе [13] для аналогичных условий испытаний, а величину σ_c — по предложенной ранее методике [14]. Исходя из расчетных величин $K_{Ic}=1,16 \text{ МН}\cdot\text{см}^{-3/2}$ и $\sigma_c=100 \text{ МПа}$, получим величину r_p , равную 54 мкм.

Для расчета параметров радиусного дефекта использовали модель круглого отверстия со щелевым разрезом [6]. Она корректна, поскольку расчет ведется для момента начала распространения трещины, т. е. момента разрыва фибрillard в крейзе и крейз становится по существу острой щелью с высоким коэффициентом концентрации напряжения [15]. Расчетная схема приведена ниже.



Уравнение для расчета имеет вид [6]

$$K_{Ic} = \sigma_p \sqrt{\pi r_p} \cdot F(r_p/\rho_{kp}), \quad (3)$$

где σ_p — номинальное напряжение разрушения образца без надреза.

Уравнение (3) позволяет определить значение функции $F(r_p/\rho_{kp})$, а по нему — величину отношения r_p/ρ_{kp} , приведенную в работе [6]. Затем из этого отношения и известной величины r_p определяется величина ρ_{kp} , которая для ПММА оказалась ≈ 100 мкм.

Рис. 3 показывает корреляцию между величинами a_{kp} и ρ_{kp} . Видно, что в интервале малых значений a наблюдается линейное соотношение между a_{kp} и ρ_{kp} . Отсюда следует, что отношение a_{kp}/ρ_{kp} постоянно и равно для ПММА $\approx 0,25$. Тогда легко получаем абсолютную величину a_{kp} , равную 25 мкм. Таким образом, критический дефект в ПММА имеет эллипсоидальную форму с длинной осью, коллинеарной длине образца, и малой осью длиной 25 мкм и радиусом основания 100 мкм.

Значение a_{kp} по уравнению (1) ≈ 44 мкм. Величина a_{kp} близка к длине крейза у основания дефекта ($r_p=54$ мкм) и вдвое превышает величину a_{kp} , полученную по предлагаемой нами методике. Это подтверждает точку зрения, согласно которой дефектом, инициирующим разрушение (гриффитовым дефектом), является не радиусный критический структурный дефект, а крейз, образующийся у его основания. Роль самого дефекта заключается в том, что его параметры a_{kp} и ρ_{kp} (точнее, их отношение) контролируют условия образования крейза и, следовательно, начало распространения трещины. Аналитически это условие выражается следующим образом:

$$\sigma_p = \sigma_c/k, \quad (4)$$

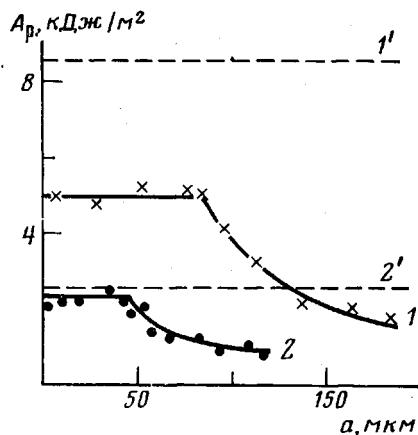


Рис. 1

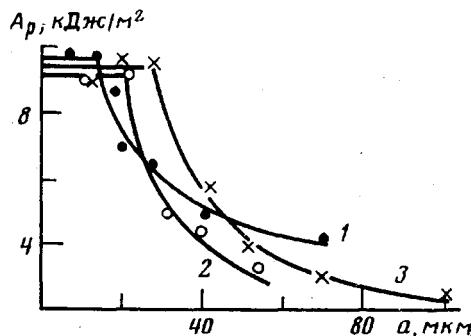


Рис. 2

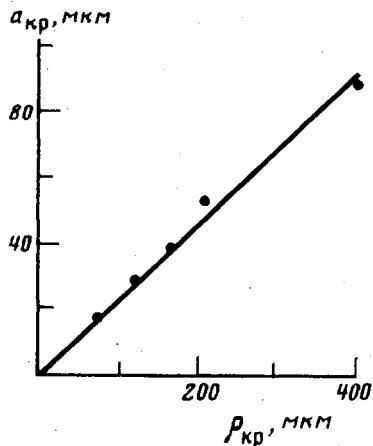


Рис. 3

где k — коэффициент концентрации напряжения. Его можно вычислить по формуле Нойбера [5] или другим аналогичным соотношением [15]. Формула Нойбера имеет вид

$$k = 1 + 2\sqrt{a_{kp}/\rho_{kp}} \quad (5)$$

Таким образом, уравнение [5] позволяет объяснить физический смысл точки перегиба функции $A_p=f(a)$ для радиусных надрезов. Оно определяет критический коэффициент концентрации напряжения k_{kp} , который для данного материала является постоянной величиной. При изменении радиуса надреза абсцисса точки перегиба a_{kp} изменяется так, чтобы выполнялось уравнение (5) при условии $k_{kp}=\text{const}$ (рис. 2). Далее, из уравнений (4) и (5) следует, что параметры критического структурного дефекта a_{kp} и ρ_{kp} контролируют σ_p образца, поскольку $\sigma_c=\text{const}$. Из рис. 2 видно существенное влияние формы дефекта на ударную вязкость ПММА. По результатам моделирования критического дефекта острым надрезом малой глубины можно сделать вывод о том, что при наличии в ПММА острого дефекта A_p образцов без надреза была бы равна $4,9 \text{ кДж}/\text{м}^2$, тогда как на самом деле ПММА имеет радиусный дефект и $A_p=8,4 \text{ кДж}/\text{м}^2$. Таким образом, изменение формы критического дефекта с острой на радиусную увеличивает A_p образцов без надреза в 1,7 раза.

Одно из возможных объяснений образования радиусного дефекта в ПММА состоит в следующем. Известно [16], что блочный ПММА обладает определенной надмолекулярной структурой, образованной отдельными доменами, с ярко выраженным центром и фибрillоподобными элементами. Связь доменов ПММА определяется в основном силами ван-дер-

ваальсовского взаимодействия, и эффективная поверхностная энергия при разрушении междоменных промежутков в ПММА равна 0,8 Дж/м². Для доменов эта величина почти на два порядка выше, поскольку определяется энергией разрыва связей С—С и равна 70 Дж/м². Вероятно, что при упругом изгибе образца начальный дефект образуется в междоменных промежутках. Такая концепция аналогична представлениям Менгеса [17], который предположил, что после достижения определенной деформации на границе раздела фаз образуется трещина, и дал критерий ее образования

$$\varepsilon_c = \frac{C}{\sqrt{L}} \sqrt{\frac{\gamma}{E}}, \quad (6)$$

где ε_c — критическая деформация образования трещины, C — константа, L — наибольшая граница раздела фаз, γ — эффективная поверхностная энергия, E — модуль упругости.

Если в качестве величин γ для ПММА принять 0,8 и 70 Дж/м² для междоменных промежутков и доменов соответственно [16], то из уравнения (6) следует, что при прочих равных условиях величина ε_c для междоменного промежутка на порядок меньше, чем для домена. Следовательно, вероятность образования дефекта (трещины) в междоменном промежутке на порядок выше по сравнению с доменом.

По мере продолжения упругого изгиба образца начальный дефект ограничивается доменами, которые он не может разрушить вследствие их гораздо большей эффективной поверхностной энергии. Одновременно по мере увеличения деформации растяжения в наружных слоях образца начальный дефект затупляется. Если предположить, что напряжение в образце увеличивается быстрее, чем затупляется дефект, то наступит такой момент, когда будут выполнены условия уравнения (4), у основания структурного дефекта (теперь уже критического) образуется крейз и начнется распространение магистральной трещины.

По порядку величин a_{kp} соответствует размерам элементов надмолекулярной структуры ПММА. По данным работы [16] средний размер таких элементов равен 10 мкм. Учитывая, что имеется некоторое распределение размеров элементов надмолекулярной структуры и что роль критического структурного дефекта играет наибольший дефект, соответствие a_{kp} размерам элементов надмолекулярной структуры очевидно.

Следовательно, критический дефект в полимерах не обязательно является планарным (гриффитовым). Изменение его формы может изменить механизм разрушения полимеров и поэтому влияет на величину ударной вязкости. Этим и определяется та значительная роль, которую может играть кинетика развития дефекта в процессе упругой деформации в испытаниях полимеров на ударную прочность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берри Д. В кн.: Разрушение твердых полимеров/Под ред. Роузен Б. М.: Химия, 1971, с. 155.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981. 440 с.
3. Kim S. L., Skibo M. D., Manson J. A., Hertzberg R. W., Janiszewski J. Polymer Engng. and Sci., 1978, v. 18, № 14, p. 1093.
4. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры/Под ред. Коршака В. В., Нальчик, 1983, с. 80.
5. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981. 328 с.
6. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. М.: Наука, 1974. 640 с.
7. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 5, с. 1120.
8. Fraser R. A. W., Ward J. M. J. Mater. Sci., 1974, v. 9, № 11, p. 1624.
9. Fraser R. A. W., Ward J. M. J. Mater. Sci., 1977, v. 12, № 5, p. 459.
10. Hull D., Owen T. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 9, p. 2039.
11. Mills N. J. J. Mater. Sci., 1976, v. 11, № 3, p. 363.
12. Hine P. J., Duckett R. A., Ward M. Polymer, 1981, v. 22, № 12, p. 1745.
13. Mal Y. W., Williams J. G. J. Mater. Sci., 1977, v. 12, № 11, p. 1376.
14. Козлов Г. В., Микитаев А. В. В кн.: Тез. докл. респ. конф. «Применение полимерных материалов в народном хозяйстве». Нальчик, 1983, с. 4.

15. *Kaieda Y., Pql K. D. J. Mater. Sci.*, 1982, v. 17, № 13, p. 369.
16. *Новиков Н. И., Холодилов А. А., Черняевский Н. Ф., Каргин В. А.* Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 6, с. 1375.
17. *Menges G. Kunststoffe*, 1973, B. 63, № 3, p. 173.

Научно-исследовательский институт
высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
20.VI.1984

NATURE OF CRITICAL STRUCTURAL DEFECT IN POLYMETHYL METHACRYLATE IN CONDITIONS OF IMPACT LOADING

Kozlov G. V., Mikitaev A. K., Mil'man L. D.

Summary

The method of calculation of parameters of radial critical structural defect is proposed based on concepts of linear elastic mechanics of fracture. The calculated parameters of the defect for PMMA are following: the length is equal to 44 mcm, the radius is equal to 100 mcm. These values coincide with dimensions of elements of supermolecular structure of PMMA. The possible scheme of blunting of the critical defect is discussed based on features of morphology of bulk PMMA. The change of the shape of the defect from the radial to the sharp one results in the twice decrease of the impact strength.