

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. Н. В. Морозова, В. А. Тополковаев

СТАТИСТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЯЗКОГО РАЗРУШЕНИЯ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Рассмотрена статистическая модель локализованного пластического разрушения наполненного полимера. На примере наполненного ПЭВП проанализировано влияние на макроскопические предельные деформации материала содержания и однородности распределения наполнителя в матрице. Флуктуации объемного содержания наполнителя в материале, обусловленные технологией получения композита, существенно влияют на его пластические свойства. Исследованы масштабные эффекты локализованного пластического разрушения.

Разрушение композиционного материала, независимо от того, пластичное оно или вязкое, определяется в значительной степени микроскопическими неоднородностями и несовершенствами структуры материала. Форма, размер и распределение микроструктурных неоднородностей всегда подвержены статистическим вариациям, что находит отражение в статистической дисперсии механических свойств композита в макромасштабе. Для установления корреляции между макроскопическими характеристиками материала и микроскопическими дефектами его структуры широко используется статистический метод [1–3]. Возникающие при таком рассмотрении масштабные эффекты определяются конкретным механизмом деформирования и разрушения материала.

Для деформационного процесса в наполненных термопластах характерной чертой является сильная локализация пластического течения, что проявляется в образовании шейки. Макроскопическая деформация материала определяется степенью вовлечения в шейку рабочей части образца. Можно ожидать, что при таком механизме деформирования одним из структурных факторов, влияющим на возможность развития шейки в образце, будут флуктуации локальной концентрации наполнителя. Такие флуктуации, связанные с неоднородностью распределения наполнителя в элементах объема, могут быть обусловлены технологическими факторами, агрегацией включений, статистическими эффектами.

В работе рассматривается статистическая модель локализованного пластического разрушения наполненного полимера. На примере наполненного ПЭВП анализируется влияние на макроскопические предельные деформации материала однородности распределения наполнителя, исследуются масштабные эффекты локализованного пластического разрушения.

Статистическая модель. Микроскопические исследования показали, что деформационный процесс в наполненном ПЭВП носит сильно локализованный характер. При напряжении $\sigma \approx 0,8\sigma_c$, происходит отслоение матрицы от частиц наполнителя. После достижения σ_c в образце начинается макроскопическое пластическое течение, которое проявляется в образовании шейки. В области шейки наблюдается рост пор и сильная вытяжка полимерных микрошебек. Как было показано в работе [4], для композиций на основе ПЭВП средняя деформация материала в окрестности пор близка к предельной деформации чистого полимера. Распространение шейки в образце происходит путем последовательного вовлечения в пластическую деформацию соседних недеформированных областей (рис. 1).

Такой механизм развития пластической деформации позволяет представить образец, состоящий из $N=L/d$ слоев (L – длина образца, d – размер

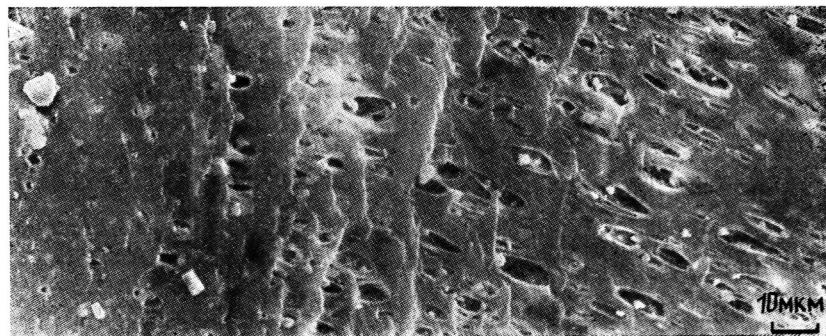


Рис. 1. Поверхность деформированного образца ПЭВП – Al(OH)₃ в области перехода в шейку. Фотография сделана в камере растрового электронного микроскопа

включения) и рассматривать процесс распространения шейки в материале как последовательное вовлечение в пластическую деформацию этих слоев. Согласно работе [5], прочность каждого слоя определяется содержанием в нем наполнителя

$$\sigma_p^k = \sigma_p^m (1 - \alpha_p \varphi^{y_2}),$$

где σ_p^m — истинная прочность полимера, α_p — поправочный коэффициент, учитывающий объемное содержание пор в слое. Степень наполнения может флюктуировать в материале, отклоняясь от своего среднего значения. Вследствие этого слои в образце будут иметь различную прочность. Будем считать, что для распределения слоев по наполнению может быть принят нормальный закон с центром $\xi = \bar{\varphi}$ и дисперсией D

$$W(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \exp\left(-\frac{(\varphi - \bar{\varphi})^2}{2D}\right)$$

Как было показано в работе [5], для распространения шейки в образце необходимо, чтобы прочность композиционного материала σ_p^k была выше или равна напряжению распространения шейки σ_{sh}^k . Вероятность найти слой с $\sigma_p^k \geq \sigma_{sh}^k$

$$\nu = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \int_0^{\Phi_{kp}} \exp\left(-\frac{(\varphi - \bar{\varphi})^2}{2D}\right) d\varphi = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Phi_{kp} - \bar{\varphi}}{\sqrt{2D}}\right) \right\}, \quad (1)$$

где Φ_{kp} — критическое наполнение, при котором $\sigma_p^k = \sigma_{sh}^k$. Разумно предположить, что слои, имеющие различную прочность, совершенно хаотично распределены в образце, и пластическое течение начинается в случайном слое. Если его прочность $\sigma_p^k \geq \sigma_{sh}^k$, то в этом слое происходит предельная вытяжка полимерных микрошееек, и слой деформируется до величины ε_L , соответствующей предельной деформации полимера. Затем происходит втягивание в шейку соседних слоев. Если их прочность $\sigma_p^k \geq \sigma_{sh}^k$, то они тоже деформируются до величины ε_L . Так происходит развитие шейки до тех пор, пока не встретится «опасный слой». В этом месте из-за того, что $\sigma_p^k < \sigma_{sh}^k$, произойдет разрыв образца. Вероятность того, что деформируют k слоев, а $k+1$ слой окажется «опасным», равна

$$\rho(k) = \gamma^k (1 - \gamma)$$

Среднее количество продеформированных слоев

$$\bar{k} = \sum_{k=1}^{N-1} k \gamma^k (1 - \gamma) + N \gamma^N = \frac{\gamma (1 - \gamma^N)}{1 - \gamma} \quad (2)$$

При деформировании k слоев имеем среднюю пластическую деформацию образца

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{k}}{N} \varepsilon_a \quad (3)$$

Среднеквадратичное отклонение деформации от среднего значения определяется выражением

$$\sigma_{\varepsilon} = \left\{ \sum_{k=0}^N (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2 \rho(k) \right\}^{1/2} = \frac{\varepsilon_a}{N} \left\{ \sum_{k=1}^{N-1} k^2 \gamma^k (1-\gamma) + N^2 \gamma^N - \bar{k}^2 \right\}^{1/2} \quad (4)$$

Как следует из уравнений (1) – (3), средняя деформация материала является функцией $\bar{\Phi}$, Φ_{kp} и D . На рис. 2 приведены зависимости $\bar{\varepsilon}(\phi)$ для фиксированного значения Φ_{kp} и различных значений D . Следует отметить, что резкое падение удлинений происходит в узком интервале изменения объемного содержания ($\Delta\phi=3-5\%$). Рис. 2 также показывает, что реализация высоких пластических свойств в композиционном материале существенно зависит от однородности распределения наполнителя в полимере. Увеличение дисперсии в образце приводит к охрупчиванию материала при меньших содержаниях наполнителя.

Была оценена возможная дисперсия в степени наполнения от слоя к слою в образце. Предположение, что флуктуация ϕ обусловлена только статистическими эффектами, приводит к следующему уравнению для дисперсии:

$$D = \frac{\bar{\Phi}(1-\bar{\Phi})}{V} V_0$$

где V – объем слоя, V_0 – объем частицы наполнителя. Для исследованных в эксперименте композиций характерное отношение $V/V_0 \sim 10^6$. Тогда при $\bar{\Phi}=15\%$ среднеквадратичное отклонение ϕ от среднего значения составляет всего 0,04 %. Очевидно, что такая степень неоднородности в материале существенно не влияет на деформационные свойства наполненной системы. Как было показано ранее [6], наряду со статистическими эффектами технологии получения композиционного материала влияет на распределение наполнителя в полимере. Была оценена технологическая дисперсия непосредственно из структурных данных. Содержание наполнителя в различных сечениях одного образца исследовали путем количественного структурного анализа поверхностей разрушения низкотемпературных сколов по методике [7]. Для облегчения расчета в качестве наполнителя использовали стеклосфера со средним диаметром $d=35$ мкм. Проведенный анализ композиций со средним объемным содержанием частиц $\bar{\Phi}=12\%$ показал, что флуктуации концентрации включений в различных сечениях одного и того же образца значительно превышают статистические. Оцененная из структурного анализа дисперсия в степени наполнения составляла $D_{техн}=1,96$. Считая, что флуктуация ϕ в материале связана только с технологической дисперсией, из уравнений (1) – (3) была рассчитана зависимость $\bar{\varepsilon}(\phi)$. На рис. 3 результаты статистической модели сравнены с экспериментальными зависимостями $\varepsilon(\phi)$, полученными для наполненного ПЭВП [5]. Как видно, наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных величин.

Рассмотренная статистическая модель учитывает только один механизм пластического деформирования: локализованное распространение шейки в образце и позволяет предсказать область значительного падения пластических свойств композиционного материала. Однако в реальном материале могут существовать и конкурировать несколько деформационных механизмов. Так, в наполненном ПЭВП параллельно с распространением шейки в образце развиваются локализованные зоны течения. Вклад второго механизма деформирования возрастает при малых абсолютных удлинениях и при увеличении размера включений. Вследствие этого, реальное падение предельной деформации материала происходит медленнее, чем это предсказывает статистическая модель.

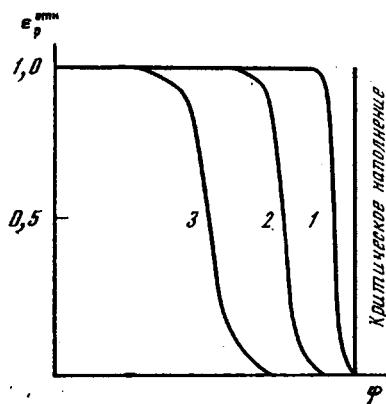


Рис. 2

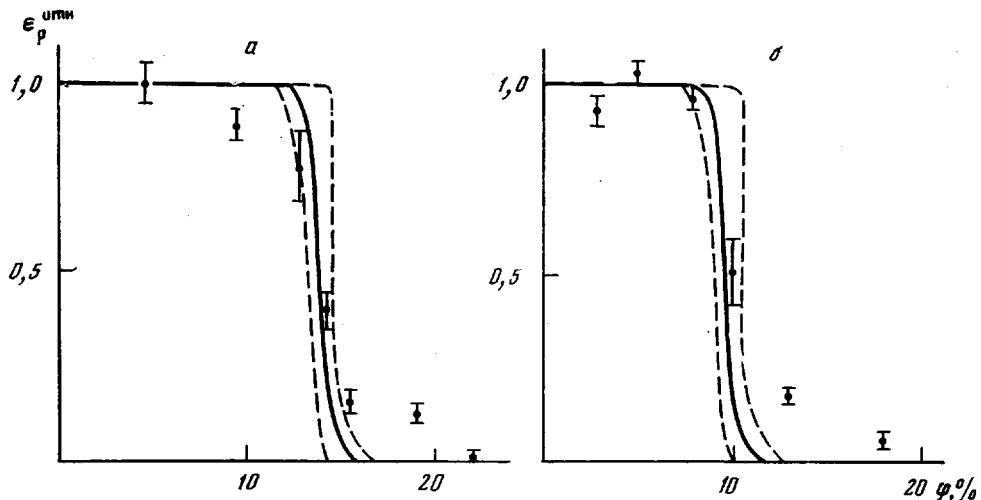


Рис. 3

Проведенный анализ показывает, что реализация высоких пластических свойств композиционного материала в значительной степени зависит от однородности распределения наполнителя в полимерной матрице. Поскольку дисперсия в плотности наполнения связана с технологией получения материала, на основе полученных результатов можно прогнозировать улучшение пластических свойств за счет дальнейшего совершенствования технологии изготовления композитов.

Масштабные эффекты пластического разрушения. Как следует из статистического рассмотрения, с увеличением объема слоя V , в котором оценивается флуктуация в плотности наполнения, дисперсия в нем должна уменьшаться по закону $D \sim 1/V$. На рис. 4 приведена зависимость $\varepsilon(D)$, рассчитанная из статистической модели. Для проверки масштабного эффекта испытывали образцы с одинаковой длиной рабочей части, но различной толщиной. Выше было показано, что флуктуация в степени наполнения определяется в основном технологическими условиями получения композиционного материала. Однако следует ожидать, что усреднение распределения плотности наполнения по большему объему должно приводить к меньшим величинам технологической дисперсии. Поэтому при оценке дисперсии в образцах предполагали, что в реальном материале также справедлива зависимость $D \sim 1/V$. На рис. 4 экспериментальные результаты сопоставлены с расчетной кривой. Можно отметить хорошее соответствие между предсказаниями статистической модели и экспериментом. При дальнейшем увеличении сечения образца следует ожидать падения пластичности материала, вызванное переходом от плосконапряженного к плоскодеформированному состоянию.

Рис. 2. Зависимость относительных предельных деформаций материала от объемного содержания наполнителя для фиксированного значения $D=0,25$ (1); 2,25 (2) и 9,0 (3)

Рис. 3. Зависимость относительных предельных деформаций от объемного содержания наполнителя для композиций ПЭВП - Al(OH)_3 , при $d=2 \text{ мкм}$, $\Phi_{kp}=19\%$ (а) и $d=16 \text{ мкм}$, $\Phi_{kp}=14,5\%$ (б). Штриховыми линиями показана величина среднеквадратичного отклонения деформаций от среднего значения, рассчитанная по формуле (4)

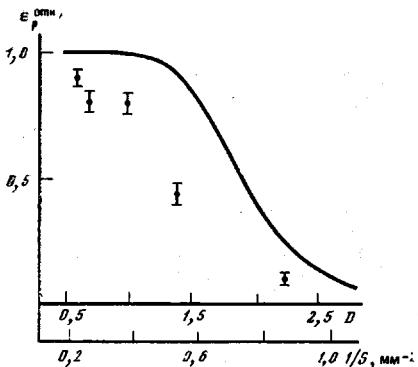


Рис. 4

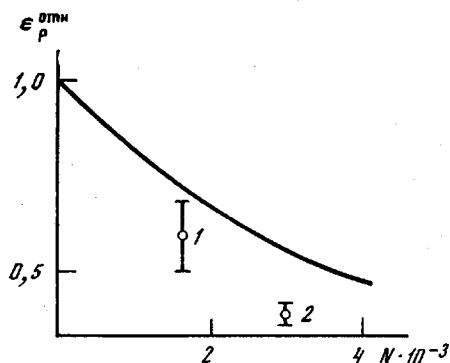


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость относительных предельных деформаций композита от дисперсии в степени наполнения. Здесь и на рис. 5 $\Phi_{kp} = \Phi = 5\%$. Экспериментальные точки соответствуют композиции ПЭВП – $Al(OH)_3$, $d = 2$ мкм, $\bar{\Phi} = 14\%$

Рис. 5. Зависимость относительных предельных деформаций композита от длины рабочей части образца. Длина рабочей части образца $L = 16$ (1) и 30 мм (2)

Интересно сопоставить полученные результаты со статистикой хрупкого разрушения. Так как хрупкий материал не обладает способностью понижать высокую локальную концентрацию напряжения в результате пластического течения, наиболее опасные трещины вызывают наивысшую концентрацию напряжения, которая определяет разрушающее напряжение для образца. Поведение образца в целом определяется локальной прочностью его наиболее слабого элемента объема. Если считать, что попадание в объем V единственной неоднородности критической величины вызывает разрушение этого объема, то вероятность разрушения будет функцией, экспоненциально зависящей от объема

$$P(V) = 1 - \exp\{-Vc(\sigma)\},$$

где $c(\sigma)$ – функция распределения неоднородностей в материале. Пластическое течение понижает концентрацию напряжения в окрестности частиц наполнителя. Поэтому разрушающее напряжение композита определяется уже не наличием в структуре материала наиболее опасного отдельного дефекта, а однородностью распределения наполнителя в полимере. Как следует из статистического рассмотрения, дисперсия в наполнении уменьшается с увеличением объема. Различный механизм разрушения приводит к разным масштабным эффектам при разрушении.

Рассмотренная статистическая модель предсказывает существование слабой зависимости деформации образца от количества составляющих его рабочую часть слоев. Как показывают расчеты, наличие даже небольшого числа «опасных» слоев способствует резкому охрупчиванию материала. При количестве опасных слоев $N_1 \geq 0,004N$ среднее число продеформированных слоев $\bar{k} = N/N_1$.

Таким образом, средняя абсолютная деформация образца определяется только средним расстоянием между двумя соседними опасными слоями. Однако, как характеристику пластических свойств композита, рассматривают относительную деформацию образца

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{k}}{N} \varepsilon_n = \frac{\varepsilon_n}{N_1}$$

Увеличение рабочей части образца должно приводить к уменьшению относительных предельных деформаций. Особенно заметно этот эффект должен проявляться в области наполнений, соответствующих переходу от пластического к квазихрупкому разрушению. В работе испытывали образцы с различной длиной рабочей части. Полученные экспериментальные данные соответствуют результатам статистического анализа (рис. 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрейденталь А. М. // Разрушение. Т. 2/Под ред. Либовица Г. М., 1975. С. 616.
2. Макклекток Ф. // Разрушение. Т. 3/Под ред. Либовица Г. М., 1976. С. 67.
3. Аргон А. // Композиционные материалы. Т. 5/Под ред. Браутмана Л. М., 1978. С. 166.
4. Михлер Г., Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А., Дубникова И. Л., Шмидт В. // Механика композит. материалов. 1988. № 2. С. 221.
5. Тополкараев В. А., Горбунова Н. В., Дубникова И. Л., Парамзина Т. В., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10.
6. Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А., Журавлев И. Л., Фридман М. Л., Берлин А. А., Ениколов Н. С. // Пласт. массы. 1984. № 7. С. 33.
7. Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А., Берлин А. А., Журавлев И. Л., Ениколов Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 321.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.01.90

N. V. Morozova, V. A. Topolkaraev

STATISTICAL ASPECTS OF VISCOUS FRACTURE OF FILLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Summary

The statistical model of the localized plastic fracture of the filled polymer is described. Influence of the content and homogeneity of the filler distribution in a matrix on the macroscopic limiting strains in the material is analysed for HDPE. Fluctuations of the volume content of a filler related with the technology of the composition preparation affect essentially its plastic properties. The scale effects of the localized plastic fracture have been studied.