

07,14

Микро- и нанометровые неустойчивости деформации полимеров

© В.В. Шпейзман¹, П.Н. Якушев¹, Н.Н. Песчанская¹, Ж.В. Мухина², А.С. Шведов³,
В.Г. Черемисов³, А.С. Смолянский³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

³ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва, Россия

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 ноября 2011 г.)

Измерены скорость и величина деформации полимеров при постоянных сжимающих напряжениях и комнатной температуре. Использование лазерного интерферометра дало возможность проводить измерения скорости через малые интервалы изменения длины образца $\Delta l = 0.325 \mu\text{m}$, а анализ формы биений позволил оценить колебания скорости деформации при нанометровых перемещениях. Показано, что средняя скорость деформации полимеров непрерывно изменяется, участка ползучести с постоянной скоростью не наблюдается. На всех стадиях плавного изменения средней скорости обнаружены скачки ее текущих значений, соответствующие Δl от нескольких до ста и более нанометров. Изменения структуры с ростом деформации проявляются в увеличении размеров нанометровых скачков и усложнении их формы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-07-00608-а и № 12-08-00437-а) и Министерства образования и науки (государственный контракт от 29 марта 2010 г. № 02.740.11.0652).

1. Введение

Неустойчивость деформации, которая проявляется в виде скачков напряжения при деформировании с постоянной скоростью или скачков деформации на кривых ползучести, известна давно [1–3]. Различные по характеру неустойчивости наблюдались как на стадии микропластичности, так и при больших деформациях. В объяснениях причин скачкообразной деформации лежат представления об ее исключительности, т.е. плавный ход кривых деформации, соответствующий суммарному вкладу в скорость процесса большого числа элементарных актов, — это норма, а отклонения от него (скачки) связываются с действием каких-либо посторонних процессов (старение, разогрев, воздействие ионизирующих излучений и др.). По мере усовершенствования техники измерения параметров процесса деформации твердых тел неустойчивость деформации была обнаружена для различных по структуре материалов (металлов, полимеров, керамики) [4–7]. Особую роль в этих экспериментах играло то обстоятельство, что производилось измерение не величины собственно деформации, а ее скорости, причем база измерений была крайне мала и в случае одноосного сжатия составляла 150–300 nm.

На зависимости скорости деформации от времени $\dot{\epsilon}(t)$ или от величины деформации $\dot{\epsilon}(\epsilon)$ при заданных условиях нагружения разномасштабные скачки (изменения скорости) удается регистрировать значительно надежнее, чем на интегральных зависимостях деформации от времени $\epsilon(t)$ или напряжений от деформации $\sigma(\epsilon)$. В [4–8] были развиты представления о деформации как

процессе, скорость которого может периодически изменяться, в результате чего возникают скачки деформации разного масштаба: от крайне малых, соответствующих нанометровым линейным перемещениям, до микронных, а в некоторых случаях — вплоть до скачков субмиллиметрового масштаба. Деформация твердых тел рассматривается как многоуровневый процесс самоорганизации структуры, обусловленный начальными структурными характеристиками и особенностями деформации на разных масштабных уровнях [8].

Применение метода лазерной доплеровской деформометрии для регистрации процесса изменения размеров образца твердого тела, повышение точности измерений за счет внедрения методов информационно-технологий, возможность измерять скорость с малым шагом по деформации позволили обнаружить разнообразные формы скачков деформации [4–11]. Экспериментально были обнаружены скачки деформации следующих типов: а) с разным по крутизне фронтом (от слабых колебаний до резких изменений скорости деформации); б) периодические и аperiodические; в) форма скачков может быть либо простой (в области скачка „кривая биений“ не изменяет амплитуду, фазовый угол, происходит только изменение частоты), либо иметь составную форму (в этом случае в области скачка могут изменяться все характеристики фиксируемой кривой биений, что свидетельствует о суперпозиции отдельных колебаний) и т.д.

Установлено [5–8], что характеристики скачков скорости деформации чувствительны к различным видам воздействий на материал. Они изменялись после термо-

и радиационной обработки материала, предварительной выдержки в постоянном магнитном поле и пр. Слабое магнитное поле, приложенное в момент деформации, также изменяло величину и частоту появления скачков.

Специфическая форма сигнала, представляющего собой набор периодических или аperiodических импульсов выходного напряжения, вызывает необходимость применения современных методов статистической обработки, например метода фликкер-шумовой спектроскопии [10], что позволяет получить принципиально новую информацию о динамике микродеформации твердых тел.

Таким образом, разнообразие форм и проявления скачков скорости ползучести при разной предыстории и различных условиях проведения испытаний материалов вызывают необходимость поиска общих закономерностей явления скачкообразной деформации и разработки критериев, характеризующих динамику этого процесса.

Цель настоящей работы состоит в анализе эволюции скачков, наблюдающихся как в области предела вынужденной эластичности, так и на других участках деформационной кривой, при изучении деформации ряда полимерных материалов (поликарбонат (ПК), полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), поливинилбутираль (ПВБ), политетрафторэтилен (ПТФЭ)).

2. Методика эксперимента

Исследовалась скорость деформации указанных выше полимеров в условиях одноосного сжатия при постоянных сжимающих напряжениях. Постоянство напряжений обеспечивалось использованием фигурного рычага. При помощи специально разработанного программного обеспечения [10] определяли характеристики скачков скорости (амплитуда, частота следования, форма) и соответствующее изменение деформации на разных масштабных уровнях.

Полимерные образцы в виде цилиндров диаметром 3 mm и высотой 6 mm испытывали при комнатной температуре. Скорость деформации определялась по зарегистрированным кривым биений (интерферограммам) на базе последовательных одинаковых приращений длины образца $\Delta l = 325$ nm, что соответствовало одному периоду биений на кривой [11]. На основе полученных зависимостей скорости относительной деформации $\dot{\epsilon}$ от времени t или от изменения длины образца Δl определялись средние значения скорости и характеристики колебаний скорости деформации. При этом деформация, соответствующая одному колебанию скорости, изменялась от ~ 600 nm, когда сравнивались частоты двух соседних биений на кривой биений, до единиц и десятков микрометров. В последнем случае расчет периода колебаний скорости производился по среднеквадратичным ошибкам ее среднего значения на заданных интервалах времени. Скачки скорости деформации меньших размеров определялись по отклонению формы биений от теоретической [9].

Совокупность предложенных способов обработки экспериментальных результатов позволяет измерять динамику изменения скорости деформации на масштабах от нескольких нанометров до 100–150 μm с частотой дискретизации выходного сигнала вплоть до 10^5 Hz.

Скорость пластической деформации измерялась при комнатной температуре в интервале $\dot{\epsilon} \approx 5 \cdot 10^{-8} - 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ на участках приращений деформации $\Delta \epsilon \sim 2.5 \cdot 10^{-5} \%$, когда структуру образца можно считать стабильной. При вычислении $\dot{\epsilon}$ и $\Delta \epsilon$ в расчет принималась полная длина образца, локализация деформации при этом не учитывалась.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1, 2 приведены зависимости скорости ползучести ПК от времени (деформации), из которых следует,

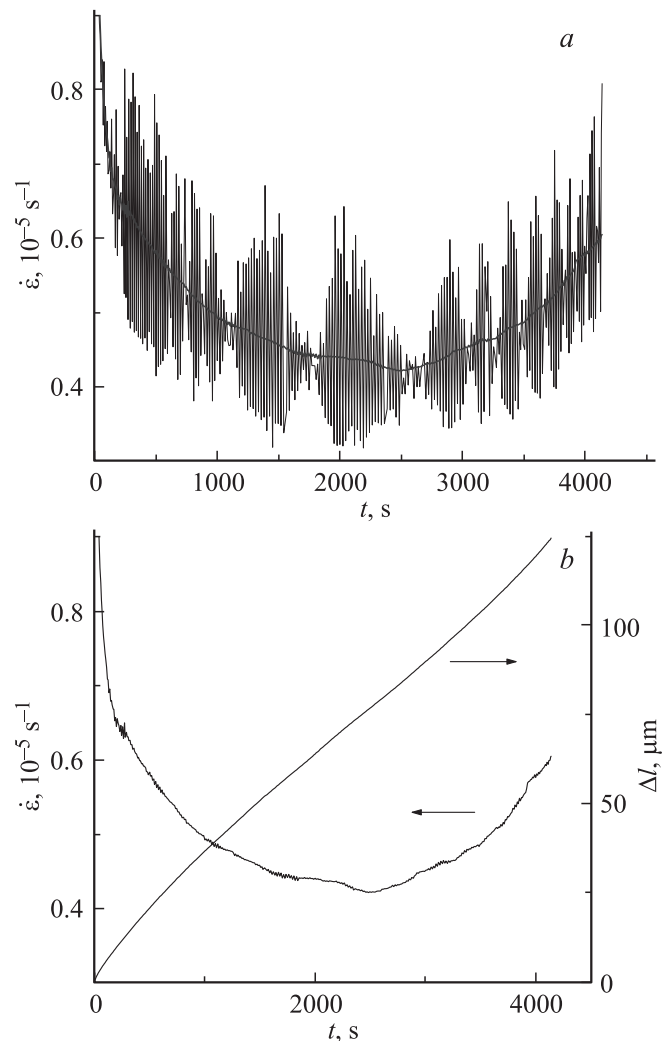


Рис. 1. Экспериментальная временная зависимость скорости ползучести поликарбоната (a) и рассчитанные по ней зависимости величины и средней скорости деформации от времени (b). Напряжение $\sigma = 65$ МПа, температура $T = 290$ К.

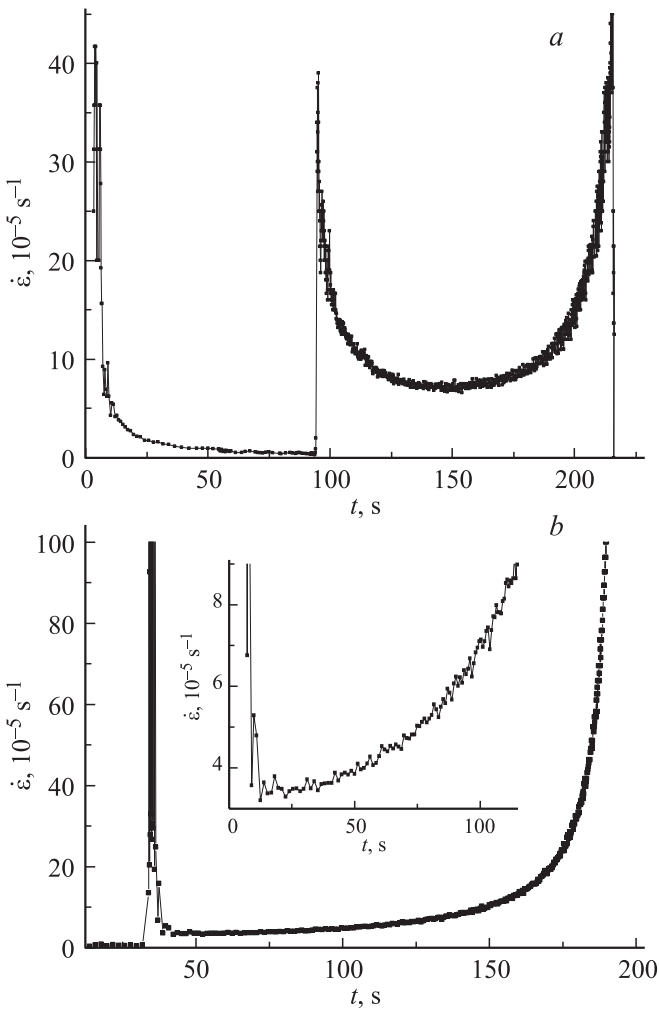


Рис. 2. Изменение вида зависимости скорости ползучести поликарбоната от времени при скачке напряжений в разные моменты времени: до (а) и после минимума (b). Напряжение $\sigma = 65$ МПа, величина скачка напряжения $\Delta\sigma = 5$ МПа, температура $T = 290$ К. На вставке — участок зависимости $\dot{\epsilon}(t)$ в области подгрузки.

что стационарная стадия ползучести практически отсутствует: отчетливо виден минимум скорости деформации (рис. 1, а). Можно отметить, что минимум скорости не проявляется на кривых ползучести в координатах Δl (или ϵ)– t . Рис. 1, b демонстрирует обширную область стационарной ползучести. Скачки скорости деформации не проявляются на рис. 1, b, но в первом случае они наблюдаются отчетливо (рис. 1, а). Следовательно, зависимость деформации от времени, даже в условиях измерения сверхмалых изменений деформации образца (с шагом ~ 300 nm) не позволяет уверенно диагностировать не только нано- и микромасштабные скачки деформации, но и достаточно продолжительные плавные изменения ее скорости.

Зависимости $\dot{\epsilon}(t)$ и $\dot{\epsilon}(\epsilon)$ вблизи минимума имеют симметричный вид при возрастании (убывании) аргумента. Если увеличить нагрузку на стадии, предше-

ствующей минимуму скорости ползучести, то симметричный характер зависимостей $\dot{\epsilon}(t)$ и $\dot{\epsilon}(\epsilon)$ сохраняется неизменным (рис. 2, а). Однако в области после минимума увеличение напряжения оказывает существенное влияние на ход зависимости: участок с убывающей скоростью резко сокращается как по времени, так и по деформации; вслед за непродолжительным спадом скорости деформации вновь начинает происходить ее увеличение (рис. 2, b).

Аналогичный эффект был обнаружен при приложении постоянного магнитного поля с величиной индукции $B = 0.2$ Т, направленной перпендикулярно оси сжатия, в момент деформации ПВБ. Это иллюстрирует рис. 3, где приведена зависимость $\dot{\epsilon}(t)$, на которой также наблюдается минимум. При этом были замечены скачок скорости $\sim 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (что составило $\sim 9\%$ от величины скорости деформации) и возрастание наклона зависимости $\epsilon(t)$ в 4.4 раза (вставка на рис. 3). Таким образом, как воздействие постоянного магнитного поля, так и небольшое увеличение нагрузки приводят к скачку скорости деформации, выраженному в виде короткого переходного участка с быстро спадающей скоростью, за которым следует продолжение процесса деформации с более высокой скоростью, чем до внешнего воздействия.

Из рис. 1, а видно, что вблизи минимума скорости ползучести средний разброс ее значений велик, причем наблюдается модуляция разброса, когда сравнительно длинные участки с большим разбросом плавно переходят в короткие по времени области с меньшим разбросом. На рис. 4 представлена зависимость среднеквадратичной ошибки скорости ползучести ПК ($\delta\dot{\epsilon}$), измеренной при изменении длины образца $\Delta l \sim 3 \mu\text{m}$ (по десяти биениям), от величины деформации. Колебания скорости до минимума и в самом минимуме большие и продолжительные, далее они уменьшаются с ростом деформации как по амплитуде, так и по величине

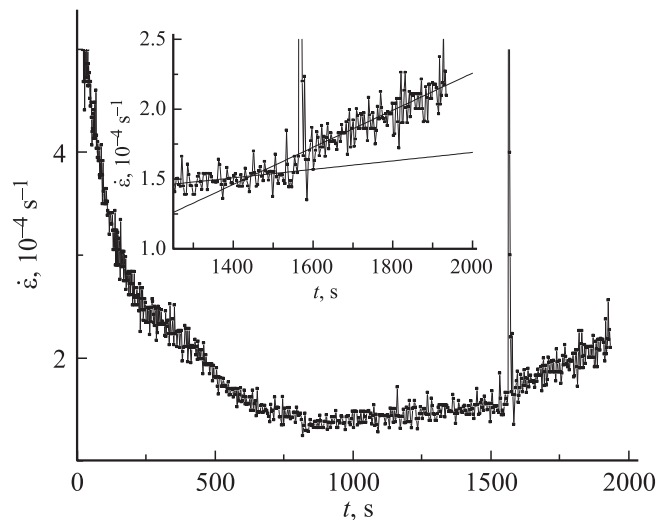


Рис. 3. Зависимость скорости ползучести поливинилбутирала от времени и влияние на нее слабого магнитного поля с индукцией $B = 0.2$ Т. На вставке показан момент включения поля.

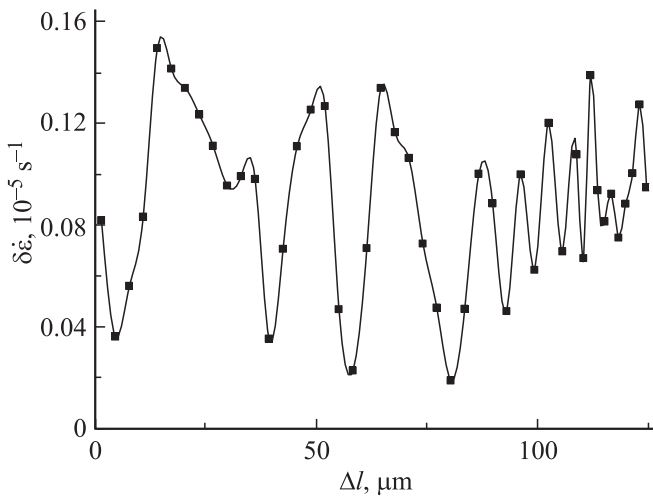


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичной ошибки скорости ползучести поликарбоната, измеренной при изменении длины образца $\Delta l \sim 3 \mu\text{m}$, от величины деформации.

деформации в периоде (от 60 до 20 μm). После достижения минимума масштаб колебаний скорости ползучести составляет 7–10 μm . Из рис. 1, *a* также следует, что колебания скорости деформации могут быть очень резкими: последовательные ее измерения, сделанные через $\Delta l = 325 \text{ nm}$, могут различаться в 2 раза и более.

Необходимо отметить, что аналогичные по характеру и еще бóльшие по величине скачки скорости ползучести наблюдались нами при изучении деформации ПММА [7]. Таким образом, на фоне закономерного изменения средней скорости деформации (рис. 1, *b*) наблюдаются заметные флуктуации скорости ползучести, которые могут быть рассмотрены как случайный процесс, имеющий фликкер-шумовую природу [7].

Приведенные выше результаты основаны на расчете скорости деформации по величине периода биений на интерферограмме, который был определен нами как величина промежутка времени между двумя точками восходящих (или нисходящих) ветвей соседних биений при заданном уровне сигнала. Этот метод удобен в случае компьютерной обработки полученных данных, но установленная таким образом скорость деформации может содержать ошибки, связанные как с закономерным искажением формы биений, так и с шумами измерительной аппаратуры.

Более точным, но и значительно более трудоемким способом является определение скорости и ее изменений в широком диапазоне скоростей деформаций по частоте расчетной кривой биений, которой можно аппроксимировать рассматриваемое биение на экспериментально полученной зависимости. Подобный подход был использован при анализе наномасштабных скачков деформации [8].

Для того чтобы определить частоту биения и характеристики колебаний скорости деформации в нанометровом диапазоне перемещений, рассмотрим от-

клонение формы биений на интерферограмме от расчетной. В [8] приведена формула для интенсивности сигнала на выходе интерферометра I , которая имеет вид $I = a + b \cos \omega t$, где частота сигнала ω связана со скоростью деформации соотношением $\dot{\epsilon} = \lambda \omega / 4\pi l_0$ ($\lambda = 650 \text{ nm}$ — длина волны лазера в измерительной схеме, $l_0 = 6 \text{ mm}$ — начальная длина образца; отсюда следует $\dot{\epsilon} = 8.6 \cdot 10^{-5} \omega$), коэффициенты a и b определяются настройкой интерферометра. Следовательно, анализируя форму биений на интерферограмме (частоту и ее изменение в пределах одного периода), можно определить скорость деформации и оценить ее субмикронные и нанометровые колебания. За характеристику отклонений от средней скорости в периоде принималась среднеквадратичная ошибка $\delta(\Delta U)$, где величина ΔU определялась как разность между расчетной и экспериментальными величинами сигнала для всех точек в пределах одного биения, измеренного с заданной частотой дискретизации.

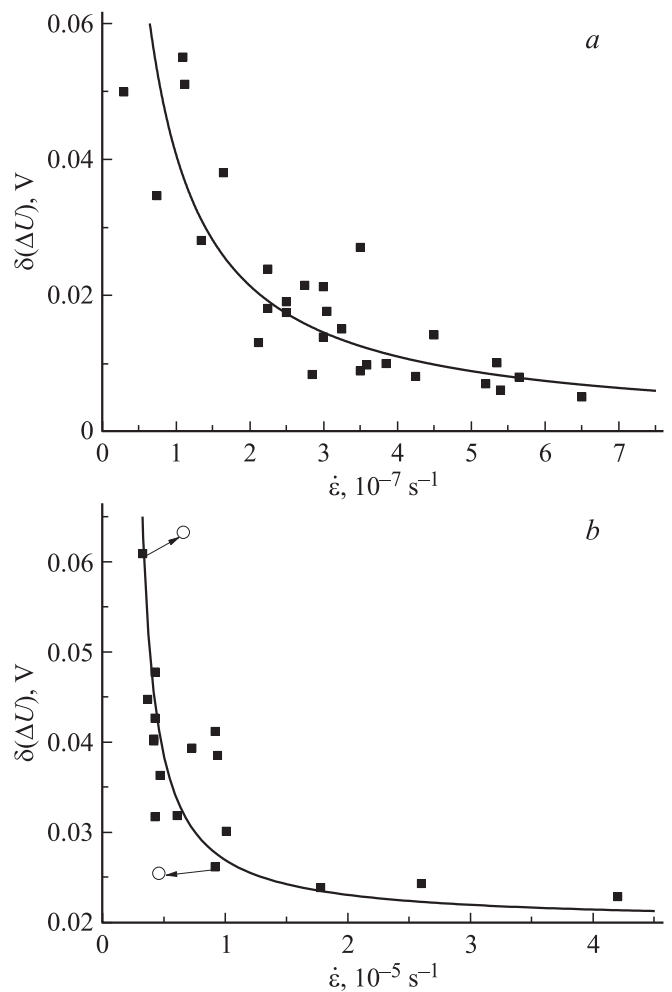


Рис. 5. Зависимость от средней скорости деформации среднеквадратичной ошибки скорости ползучести политетрафторэтилена (*a*), рассчитанная по результатам, приведенным в [8], и аналогичная зависимость для поликарбоната (*b*), измеренная по данным рис. 1, *a*.

На рис. 5 приведены зависимости $\delta(\Delta U)$ от скорости деформации, определенной по частоте одного биения, для ПК и ПТФЭ. Для анализа были выбраны сильно различающиеся средние скорости деформации: $\sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ для ПТФЭ и $\sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ в случае ПК. В первом случае деформация была очень мала, кривая биений состояла из 18 биений (все они отражены на рис. 5, *a*). Для ПК (рис. 5, *b*) из более чем 500 биений были выбраны 16 (см. рис. 1, *a*, 2, *a*).

Анализируя полученные данные, можно отметить большой разброс величины $\Delta(\Delta U)$, особенно в области малых скоростей деформации в каждом из опытов. По-видимому, зависимость $\delta(\Delta U)$ от скорости ползучести не является универсальной: в различных диапазонах изменения скорости она будет убывающей, но при объединении результатов, полученных при разных скоростях деформации, зависимость $\delta(\Delta U)$ от скорости ползучести может оказаться немоноотонной.

На величину $\delta(\Delta U)$ влияет и то обстоятельство, что процедура усреднения по величине перемещения $\Delta l = 325 \text{ nm}$, соответствующего одному биению, является слишком грубой при анализе нанометровых скачков деформации.

Чтобы нивелировать этот неблагоприятный фактор, были предприняты попытки рассчитать скорость деформации по половине одного биения, для чего было выбрано несколько несимметричных биений. На рис. 6 в качестве примера показано биение, одну половину которого можно описать синусоидой с частотой $\omega = 1.1 \text{ s}^{-1}$, а другую — с частотой $\omega = 0.35 \text{ s}^{-1}$.

Несмотря на столь большую разницу в скорости деформации, среднеквадратичные отклонения от синусоиды для обеих половин биения близки и составляют 0.0255 и 0.0261 V для первой и второй частот соответственно. Одно из этих значений показано светлым кружком на рис. 5, *b*, а обе величины $\delta(\Delta U)$ для выбранного биения объединены стрелкой. То же сделано для другого биения с большим отклонением его формы от расчетной (рис. 5, *b*).

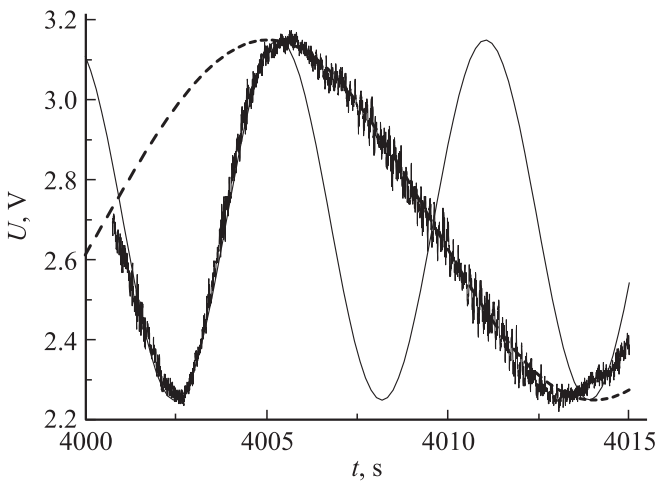


Рис. 6. Пример несимметричного биения на зарегистрированной кривой биений при деформации поликарбоната.

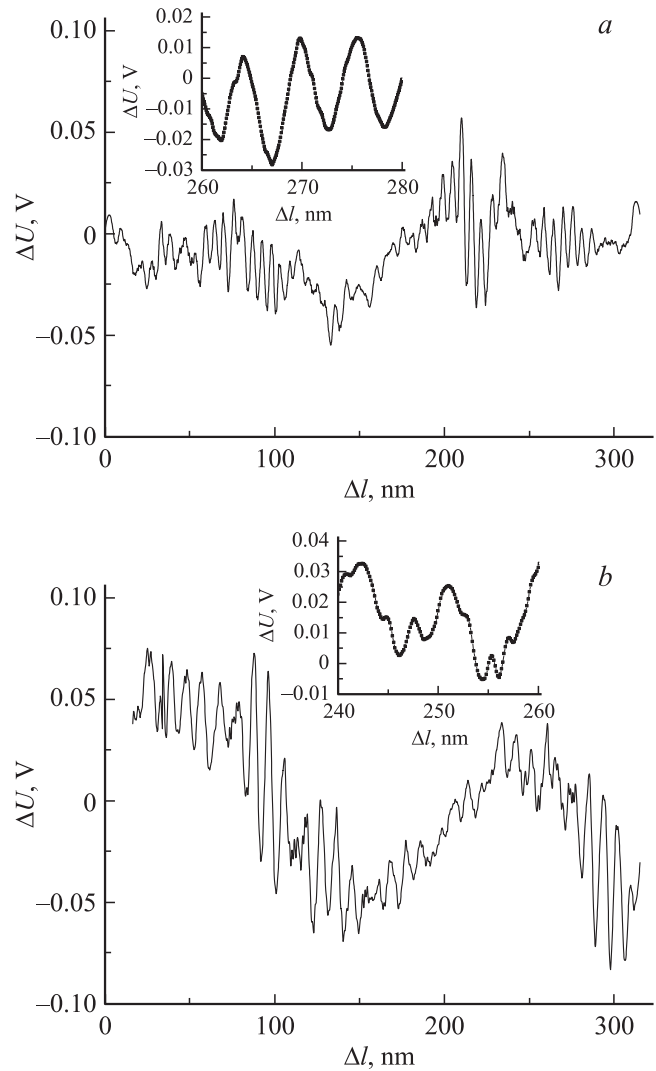


Рис. 7. Зависимость от времени разницы между расчетной и экспериментальной величинами сигнала для двух биений, различающихся временем от начала нагружения: $t_1 \approx 500 \text{ s}$ (*a*) и $t_2 \approx 4000 \text{ s}$ (*b*). Поликарбонат, условия нагружения те же, что на рис. 1, *a*.

Данные, приведенные на рис. 5, свидетельствуют о том, что, по-видимому, не только скорость деформации определяет величину ее скачков в диапазоне нано- и субмикрометровых перемещений. При одном и том же значении скорости, измеренной при $\Delta l = 325 \text{ nm}$ или даже при $\Delta l/2$, можно обнаружить δU , различающиеся в 2 раза и более.

Зависимость величины разницы ΔU между сигналом на интерферограмме и рассчитанным по формуле $U \sim \sin \omega t$ от перемещения для двух биений, выбранных из представленных на рис. 1, *a*, от деформации показана на рис. 7. Оба биения имеют примерно одинаковую частоту и относятся к участкам с близкими средними значениями скорости деформации, но различаются временем от начала нагружения: $t_1 \approx 500 \text{ s}$ (рис. 7, *a*) и $t_2 \approx 4000 \text{ s}$ (рис. 7, *b*).

Как следует из рис. 7, для большей величины деформации возрастает амплитуда флуктуаций скорости деформации: при этом среднеквадратичная ошибка величины ΔU составляет 0.0459 против 0.0318 для колебания, взятого из участка в области до минимума скорости ползучести. Величина деформации в субмикрометровом скачке скорости также возрастает (от ~ 100 до 150 nm и более). На вставках (рис. 7) приведены в увеличенном виде участки зависимости колебаний скорости от величины деформации, демонстрирующие изменение размера и формы наномасштабных скачков скорости деформации. С ростом деформации увеличивается средний размер (от 6 до 10 nm) и искажается форма скачков деформации. Если на начальном, ниспадающем участке скорости они имеют почти правильную форму, то после минимума наряду с более крупными скачками неправильной формы появляются мелкие скачки разной амплитуды, что свидетельствует о суммировании вкладов в деформацию пространственно разделенных скачков или об объединении соседних скачков. Такое значительное искажение наряду с появлением мелкомасштабных скачков скорости деформации может быть результатом взаимодействия волн деформации, соответствующих развитию мелкомасштабной молекулярной подвижности и началу движения более крупных элементов структуры рассмотренных полимеров в процессе деформации [4].

4. Заключение

В настоящей работе исследована неустойчивость деформации полимеров при одноосном сжатии, которая проявляется в виде скачков деформации нано- и микрометрового масштаба. Измерения абсолютной величины скорости деформации проводились при изменении длины образца $\Delta l = 325$ nm, а относительные вариации скорости удалось определить в области нанометровых перемещений. Малая база измерений скорости деформации позволила обнаружить закономерности поведения скачков деформации разной величины с ростом времени (величины деформации) ползучести. Было показано, что для всех испытанных полимеров стационарная стадия ползучести отсутствует: средняя скорость деформации сначала уменьшается, а затем возрастает. На фоне этого изменения скорости происходят непрерывные ее колебания разной амплитуды, т.е. кривая ползучести содержит разномасштабные скачки скорости и связанные с ними скачки величины деформации. С ростом деформации размеры нано- и субмикрометровых скачков деформации увеличиваются. Мелкие скачки в некоторых случаях могут объединяться и охватывать большие изменения длины образца Δl , равные десяткам микрометров и более [8]. При этом в структуре материала происходят необратимые изменения, которые в итоге приводят к разрушению образца при растяжении или потере устойчивости его формы при сжатии.

Список литературы

- [1] О.В. Клявин. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. Наука, М. (1987). 255 с.
- [2] L.P. Kubin, Y. Estrin. Acta Met. Mater. **38**, 697 (1990).
- [3] Г.А. Малыгин. ФММ **7**, 11 (1992).
- [4] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения А **31**, 1181 (1989).
- [5] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **40**, 1635 (1998).
- [6] Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **50**, 815 (2008).
- [7] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов. ФТТ **51**, 2315 (2009).
- [8] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская. ФТТ **53**, 1169 (2011).
- [9] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская. ФТТ **51**, 1087 (2009).
- [10] А.С. Шведов, В.Г. Черемисов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев, А.С. Смолянский, С.Г. Лакеев. Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. Науч.-техн. сб. ФГУП „НИИП“, М. (2010). В. 3. С. 77.
- [11] Н.Н. Песчанская, Г.С. Пугачев, П.Н. Якушев. Механика полимеров **2**, 357 (1977).