

07,14

Многоуровневый характер деформации полимеров

© В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская

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

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

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2010 г.)

Методом лазерной интерферометрии изучалась неравномерность скорости ползучести полимеров на разных масштабных уровнях деформации. Основные результаты получены для аморфно-кристаллического полимера — политетрафторэтилена. В качестве характеристик деформации выбраны периоды колебаний скорости (скачки деформации), амплитуды колебаний скорости и разброс этих величин. Применение компьютерных методов обработки результатов позволило определить различие и сходство в скачкообразной деформации на разных структурных уровнях, включая наноуровень. Для более четкого разделения уровней деформации измерения сделаны в магнитном поле и вне поля. Обнаружены скачки деформации на пяти уровнях: от 4 nm до более чем 10 μm . Введение образца в магнитное поле изменяло характеристики скачков, при этом разброс величины скачков всегда возрастал, а их среднее значение изменялось по-разному на разных масштабных уровнях. Измерение параметров скачков деформации разного масштаба позволяет изучать не только законы формирования самого процесса деформации, но и эволюцию структурных неоднородностей.

1. Введение

Представления о деформации как многоуровневом процессе, в котором иерархия уровней определяется масштабом элементов структуры, принимающих участие в деформации, существуют уже несколько десятилетий [1–4]. Однако они не внесли заметного вклада в понимание связи между деформацией и структурой, а также между закономерностями деформации на разных уровнях. По-видимому, это вызвано отсутствием единых характеристик явления, которые могли бы представлять деформацию на разных ее уровнях. Одной только средней скорости макроскопической деформации явно недостаточно, тем более что хорошо известны случаи отсутствия корреляции между скоростью локализованной деформации на микроуровне и скоростью макродеформации [5].

В [1] теоретически и экспериментально было обосновано положение о том, что протекающая одновременно на нескольких структурных уровнях деформация твердых тел обусловлена появлением в деформируемом материале диссипативных структур и движением трехмерных структурных элементов деформации. Основное внимание в этих исследованиях, которые успешно развиваются до настоящего времени, уделяется мезо- и макроструктурным образованиям [2]. В последние годы в связи с неуклонным ростом интереса к наноструктурным материалам и нанотехнологиям стали появляться новые направления в исследованиях деформации на микро- и наноуровнях. К ним можно отнести исследования деформационных свойств наноразмерных объектов (пленок, нитей и других малоразмерных твердых тел) и наноструктурных материалов (см., например, [6–8]).

Обнаружение разномасштабных скачков деформации у различных по своей природе твердых тел (металлов,

полимеров, керамик и др.) открыло новые возможности изучения деформации на разных структурных уровнях [9–13]. Экспериментальное доказательство скачкообразного характера процесса деформации снимает противоречие между плавным ходом кривых деформации и гетерогенностью структуры реальных тел. Кривая деформации (ползучести) при точном ее измерении представляет собой набор разномасштабных скачков, причем крупные скачки могут содержать мелкие, те в свою очередь еще более мелкие и т.д. Размеры скачков деформации (от десяти nm до сотен μm) определяют ее масштаб, т.е. сформированный исходной структурой и самой деформацией уровень. Скорость деформации, оценка величины которой производится с шагом по линейным перемещениям от 10 nm, является новой технологической характеристикой материала, а ее зависимость от деформации отражает процесс самоорганизации нано- и микроразмерных элементов структуры под действием внешних сил и внутренних напряжений. Использование современных методик измерений и способов обработки результатов позволяет проводить исследования деформации с новых, не известных ранее сторон [9–13]. Высокорастворяющие методы регистрации перемещений (до нескольких nm), высокоскоростные методы записи информации (с частотами порядка десятков kHz), а также возможность обрабатывать большие массивы данных позволяют в одном опыте проследить вклад в деформацию разномасштабных структурных элементов [14], а изучение роли температуры, электрических и магнитных полей на разных уровнях деформации способствует пониманию природы физических процессов, лежащих в основе явления разномасштабной деформации. Деформация твердых тел рассматривается как многоуровневый процесс самоорганизации структуры, обусловленный начальными

структурными характеристиками и особенностями локализации деформации на разных масштабных уровнях. В качестве характеристик кинетики деформации наряду со средней скоростью можно использовать параметры периодического изменения скорости деформации, которое было обнаружено авторами ранее на разных уровнях деформации, от субмикронного до макроскопического [9–17]. Закономерный скачкообразный характер процесса деформации рассматривается как общее фундаментальное свойство, обусловленное неоднородностью потенциальных взаимодействий и гетерогенностью структуры реальных тел. На модельных полимерах и металлах с известными и контролируруемыми размерами структурных единиц показано, что масштаб скачков деформации соответствует размеру структурных элементов, участвующих в сдвиговых актах деформации [10,12].

Количественные характеристики скачков деформации были использованы для анализа влияния слабого магнитного поля на параметры структуры диа- и парамагнетиков на разных ее уровнях [16,17]. Оказалось, что, как правило, магнитное поле не только увеличивает среднюю скорость деформации, но и изменяет размеры скачков на микрометровом уровне деформации, что свидетельствует о влиянии поля на характеристики структурных элементов деформации.

В настоящей работе расширен диапазон измерения масштаба скачков благодаря применению компьютерных методов измерения скоростей деформации и статистического анализа результатов. Сравниваются характеристики скачков разных масштабов в магнитном поле и вне поля, что позволяет определить сходство и различие в кинетике деформации на разных ее уровнях. Основные исследования выполнены на аморфно-кристаллическом полимере политетрафторэтилене (PTFE), имеющем более сложную исходную структуру, чем аморфные полимеры. В связи с этим предполагалось, что PTFE может иметь большее число уровней деформации.

2. Материалы и экспериментальная методика

В режиме сжатия под действием постоянного механического напряжения при 290°C исследовалась скорость деформации стеклообразных полимеров: PTFE, полиметилметакрилата (PMMA) и поливинилбутирала (PVB). Скорость ползучести изменялась во времени, и в разные моменты процесса деформации (при разных ее скоростях) образец вводился в постоянное магнитное поле с индукцией $B = 0.2\text{ Т}$. Через некоторое время магнитное поле удалялось. Подобная процедура могла повторяться несколько раз.

Испытывались цилиндрические образцы диаметром 3–5 мм и высотой 6–10 мм. Образцы деформировались при малых напряжениях σ , которые обеспечивали среднюю скорость относительной микропла-

стической деформации при комнатной температуре в интервале $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}\text{ с}^{-1}$. Скорость деформации определяли на участках малых деформаций $\Delta\epsilon = (1.5 - 2.5) \cdot 10^{-5}$, для которых структуру образца можно считать стабильной. При вычислении $\dot{\epsilon}$ и $\Delta\epsilon$ в расчет принималась полная длина образца. В результате была получена зависимость скорости деформации от времени при деформации в магнитном поле и без него на разных участках ползучести. Скорость деформации определяли по интерферограммам [9–17] на базе последовательных одинаковых изменений длины образца, минимальное из которых $\Delta l_{\min} = 157.5\text{ нм}$, что соответствовало полупериоду биений на интерферограмме. Таким образом можно было анализировать скачки деформации размером $\sim 0.5\text{ мкм}$ и более. Скачки меньших размеров определялись по отклонению формы линий на интерферограммах от синусоидальной [13]. Обработка результатов позволяла измерять параметры неоднородности деформации на разных ее уровнях от 4 нм до 100–150 мкм с шагом дискретизации по времени до 10^{-5} с .

3. Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 приведены примеры интерферограмм, иллюстрирующие неоднородность скорости деформации PTFE для двух значений ее средней величины: $2.5 \cdot 10^{-7}$ и $1.13 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$. Каждое полное колебание на интер-

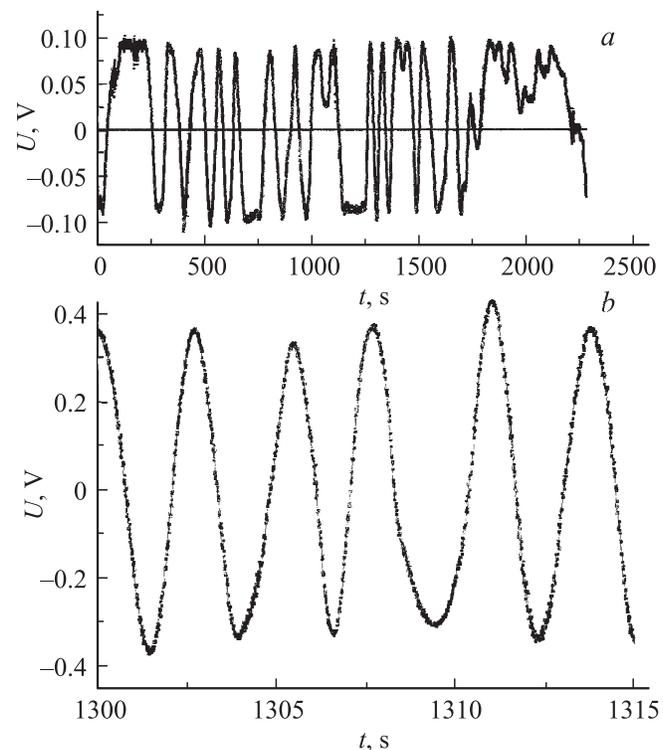


Рис. 1. Интерферограмма ползучести PTFE при сжатии для средней скорости $\dot{\epsilon} = 2.5 \cdot 10^{-7}\text{ с}^{-1}$ (a) и фрагмент интерферограммы при $\dot{\epsilon} = 1.13 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$ (b). Шаг дискретизации 0.01 с.

ферограмме соответствует перемещению 315 нм. Для медленной скорости показана интерферограмма всего опыта, в течение которого образец несколько раз оказывался в магнитном поле. Для большей скорости из полной интерферограммы, содержащей около 2000 колебаний, выбран небольшой ее фрагмент. В первом случае форма колебаний неправильная, частота (скорость деформации) отличается в несколько раз (рис. 1, *a*), во втором — колебания по форме близки к синусоиде с максимальной разницей по частоте 70–80% (рис. 1, *b*).

Можно заметить, что на зависимости скорости от величины деформации имеются резкие скачки скорости с малой деформацией в скачке и плавные волнообразные участки большого масштаба (рис. 2). Особенно отчетливо это видно для скорости деформации $\sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (рис. 2, *b*), для которой число измерений скорости значительно больше, чем для $\dot{\epsilon} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (рис. 2, *a*), из-за большей величины деформации. Скачки разного размера характеризуют деформацию на разных масштабных уровнях. Для сжатия PTFE при средней скорости $\sim 10^{-4} \text{ mm/s}$ ($\dot{\epsilon} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) самый крупный уровень соответствует плавным изменениям длины образца порядка 80–100 μm в отсутствие магнитного поля и более 150 μm в поле с $B = 0.2 \text{ T}$. Скачки скорости разного знака с амплитудой 20–30% от величины средней скорости повторяются через 30–50 μm в обоих случаях, а малые скачки с амплитудой 7–10% — через $\sim 3 \mu\text{m}$ при деформации в поле и $\sim 5 \mu\text{m}$ без поля. Уменьшение величины микронных скачков при деформации металлов и полимеров в магнитном поле наблюдалось в [11,17].

В опыте с малой скоростью деформации изменение длины образца составило всего 4.5 μm . Поэтому наблюдение микронных скачков деформации не представлялось возможным. Влияние магнитного поля на среднюю скорость деформации при обеих скоростях было одинаковым: деформация ускорялась при введении поля и замедлялась при его удалении. На рис. 2, *b* можно выделить два разных типа магнитопластического эффекта: кратковременное резкое увеличение скорости деформации в момент введения поля (уменьшение при его выведении) и постоянное небольшое увеличение скорости деформации в магнитном поле, наблюдаемое в течение всего времени действия поля. Для малой скорости деформации весь эффект сводился к первому, переходному участку, причем иногда при удалении поля скорость деформации уменьшалась до нуля или даже меняла знак (рис. 2, *a*). Изменение знака деформации, очевидно, связано с процессом релаксации, который активизируется либо при разгрузке или уменьшении силы, вызывающей деформацию, либо при возникновении силы любой природы, препятствующей деформации. Известно, что микропластическая деформация восстанавливается после разгрузки [18]. По-видимому, любая причина, вызывающая снижение скорости деформации, в том числе и прекращение

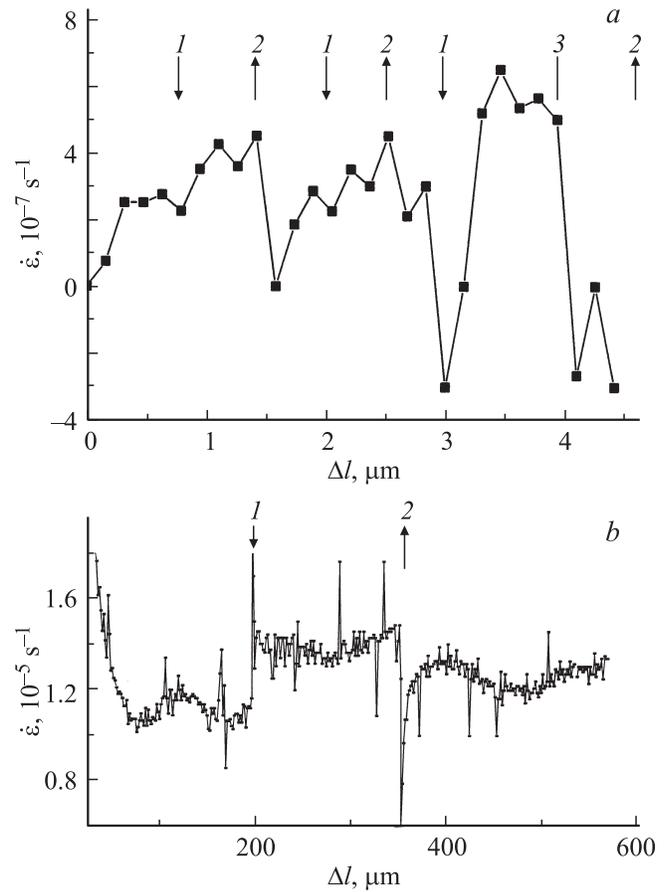


Рис. 2. Зависимость скорости деформации $\dot{\epsilon}$ от изменения длины образца Δl при $\dot{\epsilon} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (*a*) и $\sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (*b*). Стрелками обозначено введение образца в магнитное поле с $B = 0.2 \text{ T}$ (1) и выведение из него (2); 3 — снятие нагрузки.

действия магнитного поля, может приводить к релаксации и появлению непродолжительной отрицательной ползучести.

Результаты измерений размеров микронных скачков, средней скорости деформации в присутствии магнитного поля и без него показаны в таблице. Там же приведены среднеквадратичные отклонения этих величин, характеризующие неоднородность деформации на разных структурных уровнях. Так, деформацию на самом крупном уровне, обозначенном в таблице цифрой 1, можно описать средней скоростью, ее ошибкой и самыми большими скачками: $(1.13 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 80–100 μm до введения поля и $(1.39 \pm 0.08) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 150 μm в поле. Можно заметить, что средняя скорость деформации и перемещение, на котором происходит ее плавное изменение, увеличиваются под влиянием магнитного поля, а амплитуда колебания скорости деформации, которую можно оценить по среднеквадратичной ошибке, уменьшается. Если по аналогии с моделями, описывающими движение дислокаций в кристаллах в магнитном поле [19,20], полагать, что влияние поля связано с разрушением некоторых барьеров для движения струк-

Скачки величины (L) и скорости ($\Delta\dot{\epsilon}$ и δU) деформации PTFE на разных масштабных уровнях

Параметр		$B = 0$		$B = 0.2 \text{ Т}$	
$\dot{\epsilon}, 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		1.13 ± 0.06	$(2.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	1.39 ± 0.08	$(4.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-2}$
$L, \mu\text{m}$	1	80–100 (3)	–	> 150 (1)	–
	2	30–50 (7)		30–50 (3)	
	3	5 (81)		3 (25)	
$\Delta\dot{\epsilon}, 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	1	0.07	–	0.08	–
	2	0.230 ± 0.042		0.352 ± 0.046	
	3	0.044 ± 0.021		0.057 ± 0.034	
L, nm	4	150	100	200	150
	5	4	5	7	7
$\delta U, \text{arb. units}$	4	0.0151	0.0120	0.0182	0.0162
	5	0.0053	0.0008	0.0120	0.0009

Примечание. В скобках указано число скачков скорости деформации, по которым производились измерения. 1–5 — уровни деформации (от единиц nm до $100 \mu\text{m}$), на которых анализировались скачки скорости деформации.

турных элементов деформации на данном уровне, то рост скорости и характерного размера прямо следует из этого предположения, а размах колебаний уменьшается вследствие большей инерционности частиц, участвующих в деформации.

Структура микронных скачков более низкого уровня (2 и 3 в таблице) отличается от структуры самых крупных обнаруженных скачков. Если скачки (колебания) скорости самого большого размера состоят из меньших скачков (рис. 2, *b*), то скачки следующих уровней (единицы и десятки μm) следуют друг за другом: один большой скачок, за ним несколько малых, затем опять такая же комбинация и т.д. Можно отметить увеличение размера скачков скорости для уровней 2 и 3 в магнитном поле и уменьшение величины деформации в скачке для более мелких скачков (уровень 3). Последний результат совпадает с данными, приведенными в [11,17].

В [21] показана возможность использования статистических методов, в частности метода фликкер-шумовой спектроскопии, для анализа последовательности появления скачков скорости деформации разной амплитуды.

Для исследования скачков в нанометровом диапазоне были выбраны отдельные колебания на участках интерферограмм с разной скоростью деформации в магнитном поле и без поля. Для опыта со средней скоростью деформации PTFE $\dot{\epsilon} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ были обработаны все полученные за время $t = 2.3 \cdot 10^3 \text{ s}$ колебания, для $\dot{\epsilon} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ — по пять колебаний для деформации образца в магнитном поле и без поля. На рис. 3 приведены величины отклонений сигнала на интерферограмме δU от синусоидального, характеризующего среднюю скорость на участке деформации $\Delta\epsilon = 5 \cdot 10^{-5}$, что соответствует изменению длины образца $\Delta l = 500 \text{ nm}$, для деформации PTFE вне поля (рис. 3, *a*) и в магнитном поле (рис. 4, *a*). Размеры скачков деформации (расстояний между максимумами) составляют $\sim 150 \text{ nm}$

для деформации вне поля и $\sim 200 \text{ nm}$ для деформации в магнитном поле (см. таблицу, уровень 4).

На рис. 3, *b* и 4, *b* в более крупном масштабе показана разница между экспериментальными точками и усред-

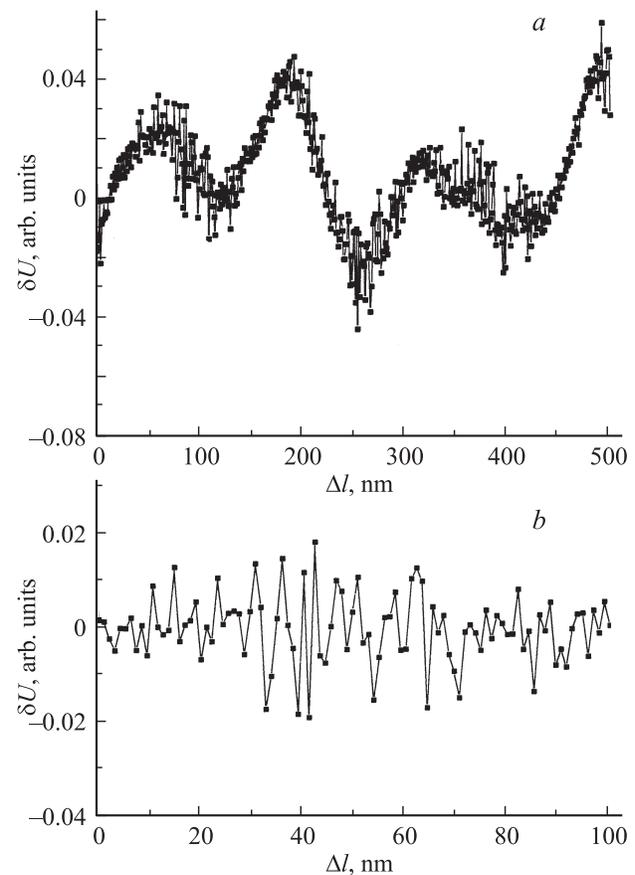


Рис. 3. *a*) Зависимость скорости деформации δU от изменения длины образца Δl при средней скорости $\dot{\epsilon} = 1.13 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ в отсутствие магнитного поля. *b*) Фрагмент зависимости, показанной на части *a*, в увеличенном виде.

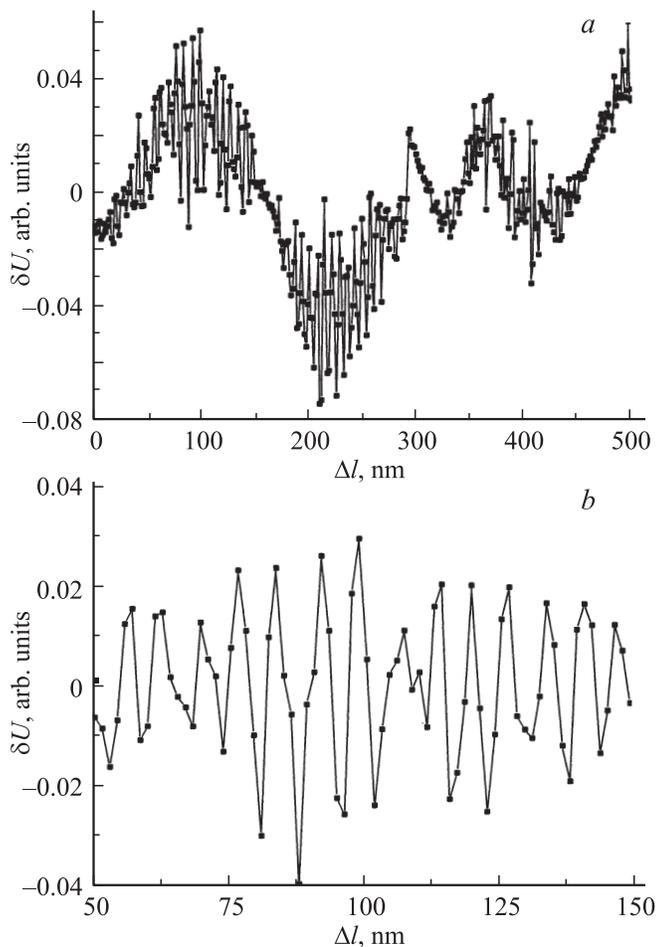


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для деформации со скоростью $\dot{\epsilon} = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ в магнитном поле с $B = 0.2 \text{ Т}$.

ненной на базе 25 измерений зависимостью $\delta U(\Delta l)$ для выбранных участков кривых, изображенных на рис. 3, *a* и 4, *a*, которая позволяет выявить более мелкие скачки деформации. Размеры скачков деформации 4 и 7 nm без поля и в поле соответственно представлены в таблице (уровень 5). В таблице приведены также средние амплитуды скачков скорости деформации уровней 4 и 5 (в условных единицах), которые демонстрируют существенное влияние поля на разброс скорости.

Для скорости деформации $\dot{\epsilon} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ из-за малой величины деформации ($\epsilon \sim 3 \cdot 10^{-4}$) возможно было наблюдение скачков деформации только на наноуровнях. Из приведенной на рис. 1, *a* интерферограммы видно, что разброс скорости деформации (частот колебаний) очень велик. Форма колебаний часто сильно искажена, особенно для протяженных по времени низкочастотных колебаний. Это приводило к большому разбросу значений скачков величины и скорости деформации. Результаты, аналогичные приведенным выше для скорости $\dot{\epsilon} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, показаны в таблице. Размеры скачков составляют 100 и 5 nm при деформации без поля и 150

и 7 nm в поле, что близко к полученным при более высокой скорости.

Следовательно, нанометровые скачки деформации увеличиваются в магнитном поле, микрометровые скачки ведут себя по-разному: самые большие увеличиваются, средние не изменяются, а малые уменьшаются. Разброс значений скорости деформации на всех ее уровнях возрастает при помещении образца в магнитное поле. Данные, подобные приведенным для PTFE, были получены также для PVB и PMMA.

4. Заключение

Основным результатом работы является обнаружение и исследование характеристик скачков скорости и деформации (на примере PTFE) на разных масштабных уровнях: от нескольких nm до более чем 100 μm . В процессе деформации до $\epsilon = 6\%$ было найдено пять типов скачков деформации величиной от 4 nm до 150 μm . В другом опыте при деформации $\epsilon = 4.5 \cdot 10^{-4}$, что соответствует изменению длины образца всего 4.5 μm , также были обнаружены наноразмерные скачки деформации. Последнее свидетельствует о возможности определения с помощью лазерного интерферометра характеристик деформации наноразмерных образцов. Характер влияния магнитного поля на скачки величины и скорости деформации разных масштабов увеличивает число данных о неоднозначности магнитоэластического эффекта. Все измеренные характеристики необходимо относить к данной индукции магнитного поля ($B = 0.2 \text{ Т}$), указанным скоростям ползучести PTFE, определенным стадиям деформации.

Проведенные исследования показали перспективность использования скачков деформации для описания ее характеристик на разных уровнях. Развитие исследований может привести к созданию метода нахождения по величине скачков деформации размеров структурных неоднородностей разных уровней и их изменений в процессе деформации. Кроме того, можно понять, как связаны между собой разные уровни деформации. Например, определенные в настоящей работе уровни 2 и 3 деформации PTFE, очевидно, независимы, поскольку чередование скачков на этих уровнях является случайным. Наоборот, скачки уровня 1 состоят из скачков уровней 2 и 3, а также скачки уровня 4 состоят из скачков уровня 5, что указывает на определенную связь деформации на разных уровнях между собой. Можно надеяться, что анализ поведения скачков в критических для деформации ситуациях: вблизи разрушения, предела текучести, перехода от макроскопически равномерной деформации к локализованной („шейке“), при фазовых и релаксационных переходах и др. — позволит определить, какой уровень деформации ответствен за эти процессы, и сделает более ясным их физическую природу.

Список литературы

- [1] В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев. Структурные уровни деформации твердых тел. Наука, Новосибирск (1985). 230 с.
- [2] Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, С.А. Баранникова. Физика макролокализации пластического течения. Наука, Новосибирск (2008). 327 с.
- [3] В.И. Владимиров. Физическая природа разрушения. Металлургия, М. (1984). 280 с.
- [4] Н.А. Конева, Э.В. Козлов. Изв. вузов. Физика 2, 89 (1990).
- [5] Е.Ф. Дударев. Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов. Изд-во Том. ун-та, Томск (1988). 253 с.
- [6] *In situ* mechanical testing. MRS Bull. **35**, 5 (2010).
- [7] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М. (2000). 271 с.
- [8] Ю.И. Головин. ФТТ **50**, 2113 (2008).
- [9] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения **A 31**, 1181 (1989).
- [10] Н.Н. Песчанская, J. Hristova. ФТТ **48**, 1786 (2006).
- [11] Н.Н. Песчанская, А.Б. Синани. ФТТ **50**, 177 (2008).
- [12] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов. ФТТ **50**, 815 (2008).
- [13] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская. ФТТ **51**, 1087 (2009).
- [14] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.В. Шпейзман, А.С. Смоленский, А.С. Шведов, В.Г. Черемисов. ФТТ **52**, 1837 (2010).
- [15] Н.Н. Песчанская, В.Ю. Суровова, П.Н. Якушев. ФТТ **34**, 2111 (1992).
- [16] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **45**, 1130 (2003).
- [17] Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **50**, 997 (2008).
- [18] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов. ФТТ **51**, 2315 (2009).
- [19] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 467 (1987).
- [20] Ю.И. Головин. ФТТ **46**, 5, 769 (2004).
- [21] S.G. Lakeev, N.N. Peschanskaya, V.V. Shpeiizman, P.N. Yakushev, A.S. Shvedov, A.S. Smolyanskii. Noise and fluctuations: 20th Int. Conf. on Noise and Fluctuations (ICNF-2009). AIP Conf. Proc. **1129**, 149 (2009).