

06.1;05.1

Исследование упругих свойств твердых полимерных материалов методом индентирования

© С.Ш. Рехвиашвили¹, Д.С. Гаев², С.Ю. Хаширова², М.М. Ошхунов²¹ Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик, Россия² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

E-mail: rsergo@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2022 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2022 г.

Принято к публикации 16 декабря 2022 г.

Механические свойства твердых (кристаллических) полимерных материалов предлагается исследовать одновременно с помощью двух взаимодополняющих методов, основанных на контролируемом вдавливании сферического штампа. Первый метод заключается в непосредственном анализе нагрузочной кривой без использования понятия контактной жесткости; второй метод основан на измерениях размеров отпечатков в зависимости от величины статической нагрузки. В ходе исследования показано, что армирование твердого полимера углеродными волокнами может приводить к существенному усилению его упругопрочностных свойств.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, индентирование, контактная теория Герца, сферический штамп, приведенный модуль упругости, твердость по Бринеллю, предельная прочность.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.05.54660.19381

Разработка новых конструкционных материалов и исследование их эксплуатационных характеристик, как правило, включают в себя комплексную диагностику упругомеханических свойств. Для этих целей в настоящее время широко используются методы, основанные на технике непрерывного или сканирующего вдавливания и склерометрии, которые реализуются в современных атомно-силовых микроскопах и индентометрах нового поколения [1–3]. Данные методы могут эффективно применяться не только к металлам и сплавам, но и к полимерным материалам [4–7].

В качестве теоретической базы инструментального индентирования уже традиционно выступает так называемый метод Оливера–Фарра (Oliver–Pharr), разработанный в [8]. Суть этого метода заключается в измерении контактной жесткости $k = dF/dz$ (где F и z — упругая сила и вертикальная координата индентора) по кривым разгрузки с последующей оценкой приведенного модуля упругости. По нашему мнению, данный метод имеет существенный недостаток: определение производной от экспериментально измеряемой нелинейной функции может приводить к значительной погрешности. Помимо этого при наличии пластической деформации может происходить упрочнение зоны контакта (так называемый наклеп) и, как следствие, локальное увеличение модуля Юнга. Другие недостатки метода описаны в [1, с. 73, 83]. Вместо контактной жесткости, однако, можно 1) сразу вычислить приведенный модуль упругости по нагрузочной кривой оптимизационным методом или 2) оценить значение твердости по радиусу отпечатка при заданной нагрузке. Первый способ, очевидно, будет обладать наибольшей информативностью. Второй способ также

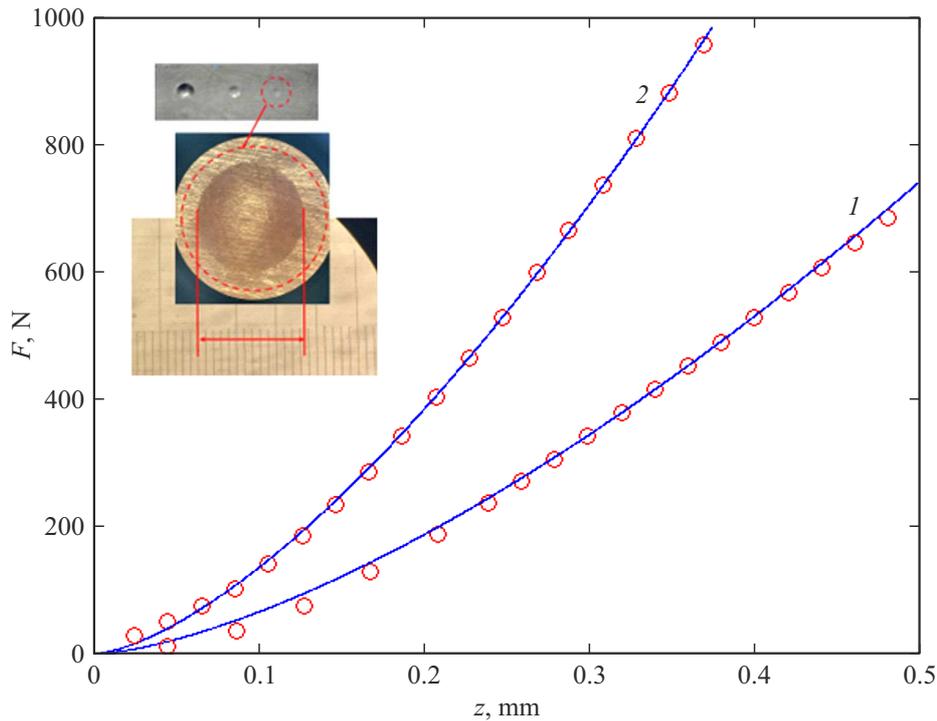
представляется по-своему ценным, поскольку его осуществление не требует уникального и дорогостоящего оборудования. Целью настоящей работы является реализация вкуче двух указанных методов применительно к твердым (кристаллическим) полимерным материалам, в которых вязкоупругостью можно пренебречь. Механические свойства таких материалов характеризуются модулем Юнга и пределом текучести, который взаимосвязан с пределом прочности [9].

Для определения упругих свойств воспользуемся теорией контактного взаимодействия Герца для системы шар–упругое полупространство. Основное соотношение этой теории записывается в виде [10, с. 71]:

$$F = \frac{4}{3}ER^{1/2}z^{3/2},$$

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}, \quad (1)$$

где F и z — сила нагрузки и глубина индентирования, R — радиус шара, $E_{1,2}$ и $\nu_{1,2}$ — модули Юнга и коэффициенты Пуассона контактирующих тел. Практически у всех полимерных материалов обнаруживается ощутимый разброс экспериментальных значений упругих характеристик, что в основном обусловлено вариациями состава и особенностями технологии производства. На все это, кроме того, накладывается собственная погрешность методов измерения. Если используемый в эксперименте индентор принять за идеально твердый, то, пренебрегая коэффициентом Пуассона образца (квадрат его значения в (1) может укладываться в пределы ошибки эксперимента), измеряемое значение E можно приближенно отнести к модулю Юнга образца.



Нагрузочные кривые для полимерных материалов. 1 — ПЭЭК 450; 2 — ПЭЭК 450 + углеродное волокно (10 mass%). На вставке показаны изображения отпечатков в методе Бринелля.

После достижения предела текучести в реальных упругопластических твердых телах деформация носит уже смешанный упругопластический характер [1, с. 63]. В этом случае после снятия нагрузки с индентора и частичного восстановления формы зоны контакта остается стабильный во времени отпечаток. Зная размеры этого отпечатка, полученного при заданной силе, можно рассчитать твердость по Бринеллю

$$HB = \frac{F}{2\pi R(R - \sqrt{R^2 - a^2})}, \quad (2)$$

где a — радиус отпечатка, образованного при вдавлении. Формулы (1), (2) мы предлагаем взять в качестве основы для экспериментального определения механических свойств твердых полимерных материалов.

Если для экспериментальной нагрузочной кривой в логарифмических координатах получается линейная функция, то в соответствии с (1) правомерно считать, что измерения осуществляются в линейной упругой области и вклад пластической деформации незначителен. Ползучесть материала на данном участке также отсутствует. Таким образом, методом линейной регрессии по экспериментальным данным, представленным в двойном логарифмическом масштабе, на основе (1) непосредственно извлекается E . Это исключает необходимость измерять разгрузочную кривую и численно определять ее наклон в верхней точке. Измерение твердости по Бринеллю дает возможность оценить предел прочности по формуле [11]: $\sigma_B = kHB$, где k — материальная константа, которая определяется экспериментально.

В работе исследовались упругие свойства полиэфирэфиркетона (ПЭЭК 450) — как чистых образцов, так и равномерно наполненных углеродными волокнами (10 mass%) [12]. Использовалось углеродное волокно (95–99% углерода), ашретированное олигоэфирэфиркетона на основе 4,4'-диоксифенилпропана и 4,4'-дифтордифенилкетона. Выбор данных полимерных материалов связан с тем, что они обладают достаточной твердостью и стойкостью к пластическому деформированию вследствие частичной кристаллической структуры [13]. Высокие прочностные характеристики ПЭЭК коррелируют с высокой температурой плавления (330–360°C) и обусловлены наличием прочных валентных связей.

Эксперименты с вдавливанием проводились на испытательной машине GT-TCS-2000. Визуальный контроль зоны отпечатка индентора осуществлялся на оптическом микроскопе LATIMET-20. В качестве инденторов использовались шары из конструкционной подшипниковой стали ШХ15 радиусами 1.35 и 2.175 mm. Модуль Юнга данной стали составляет 211 GPa, поэтому деформацией шаров по сравнению с деформацией полимерных образцов в экспериментах можно было уверенно пренебречь.

Шары размещались в различных точках на поверхности исследуемых образцов (см. вставку на рисунке), и к ним в вертикальном направлении прикладывалась контролируемая сила. Скорость нагружения составляла 1 mm/min, что намного ниже скорости механической релаксации полимерных образцов. Нагрузочная масса

увеличивалась до 100 kg. Превышение этого значения для всех образцов приводило к таким нелинейным эффектам, как развитая пластическая деформация, вязкое течение и выдавливание полимера, которое проявлялось в возникновении характерных наплывов на краях отпечатков. В целом радиус отпечатков a на различных участках поверхности образца варьировался от 0.5 до 1 mm в зависимости от нагрузки. Здесь необходимо отметить также следующее. Чтобы обеспечить максимально адекватное применение формулы (2) для оценки твердости полимерных материалов, требуется измерять размеры отпечатков сразу по завершении экспериментов с индентированием. Причина заключается в том, что со временем происходит уменьшение размеров отпечатков за счет явления самозалечивания полимера. Это явление в итоге приводит к несколько завышенным значениям твердости. Эксперименты при различных F и R показывают, что для чистых образцов твердость может достигать 420 МПа; измеряемые значения предельной прочности на разрыв этих образцов 70–100 МПа. Армирование углеродом приводит к одинаковому увеличению твердости и предельной прочности на разрыв в 1.3–1.5 раза.

На рисунке для двух образцов ПЭЭК 450 (чистого и с добавкой углеродного волокна) приведены типичные нагрузочные кривые, которые получены с помощью шаров разного радиуса. Точки — экспериментальные данные, кривые — расчет по формуле (1). Для кривых 1 и 2 значения приведенного модуля упругости составляют 1.3 и 2.2 GPa. Эксперименты показали, что при малых деформациях размеры шаров не оказывают влияния на конечные результаты в пределах ошибки эксперимента: для шаров двух различных размеров были получены практически одинаковые результаты.

Таким образом, в работе совместно реализованы два метода анализа упругих свойств твердых полимерных материалов. Достоверно установлено, что армирование полимера ПЭЭК 450 углеродными волокнами (10 mass%) в зависимости от технологических режимов влечет за собой увеличение упругопрочностных характеристик до 2 раз. По нашему мнению, дальнейшее совершенствование технологии производства композиционного материала вместе с применением предложенной в настоящей работе эффективной диагностической методики позволит улучшить данный показатель.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.И. Головин, *Наноиндентирование и его возможности* (Машиностроение, М., 2009).
- [2] Ю.И. Головин, ФТТ, **50** (12), 2113 (2008). [Y.I. Golovin, Phys. Solid State, **50**, 2205 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408120019].
- [3] Ю.И. Головин, ФТТ, **63** (1), 3 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50395.171 [Y.I. Golovin, Phys. Solid State, **63**, 1 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421010108].
- [4] B.J. Briscoey, L. Fiori, E. Pelillo, J. Phys. D: Appl. Phys., **31**, 2395 (1998). DOI: 10.1088/0022-3727/31/19/006
- [5] M.R. VanLandingham, J.S. Villarrubia, W.F. Guthrie, G.F. Meyers, Macromol. Symp., **167**, 15 (2001). DOI: 10.1002/1521-3900(200103)167:1<15::AID-MASY15>3.0.CO;2-T
- [6] F. Alisafaci, Ch.-S. Han, Adv. Condens. Matter Phys., **2015**, 391579 (2015). DOI: 10.1155/2015/391579
- [7] Т.Р. Асламазова, В.И. Золотаревский, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе, Измерительная техника, № 8, 20 (2019). DOI: 10.32446/0368-1025it.2019-8-20-23 [T.R. Aslamazova, V.I. Zolotarevskii, V.A. Kotenev, A.Yu. Tsvadze, Meas. Tech., **62**, 681 (2019). DOI: 10.1007/s11018-019-01678-y].
- [8] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res., **7**, 1564 (1992). DOI: 10.1557/JMR.1992.1564
- [9] T. Koch, S. Seidler, Strain, **45**, 26 (2009). DOI: 10.1111/j.1475-1305.2008.00468.x
- [10] В.Л. Попов, *Механика контактного взаимодействия и физика трения: от нанотрибологии до динамики землетрясений* (Физматлит, М., 2013).
- [11] E. Pavlina, C. Van Tyne, J. Mater. Eng. Perform., **17**, 888 (2008). DOI: 10.1007/s11665-008-9225-15
- [12] А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Дж.А. Беева, М.У. Шокумова, *Полимерный композиционный материал на основе полиэфирэфиркетона и углеродного волокна и способ его получения*, патент на изобретение RU2752625C1 (заявка № 2020111128 от 18. 03.2020, опубл. 29.07.2021).
- [13] P. Patel, T.R. Hull, R.W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeyer, M. Percy, Polym. Degr. Stab., **95**, 709 (2010). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.024