

NIEKTÓRE ASPEKTY ODKSZTAŁCENIA I KRUCHEGO ZNISZCZENIA  
MATERIAŁÓW ELASTOOPTYCZNYCH

Streszczenie

W artykule autorka przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczącej odkształceń i kruchego zniszczenia polimerów - stanowiących podstawowy budulec materiałów elastooptycznych. Na tle tego opisu ukazano szereg kruchych materiałów elastooptycznych otrzymanych przez różnych badaczy, a także kruchy materiał elastooptyczny otrzymany przez autorkę uzyskany z krajowej żywicy epoksydowej Epidian 2.

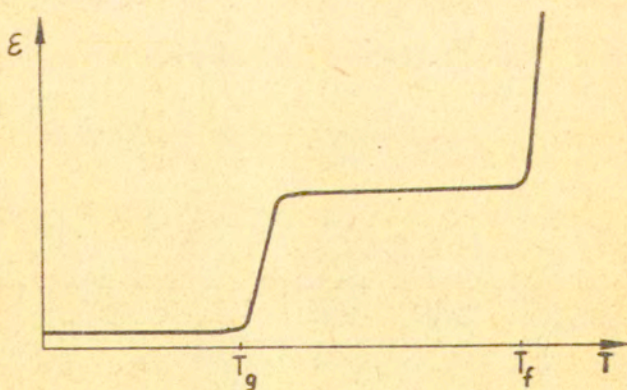
1. Wstęp

Do modelowania stanu naprężenia i odkształcenia w górotworze w stadium zniszczenia zaczęto w ostatnich latach stosować kruche materiały elastooptyczne [3,4,7,10]. Przy prowadzeniu badań elastooptycznych analizę stanu naprężenia w zakresie sprężystym powiązać można z mechanizmem kruchego zniszczenia. Kruchymi materiałami elastooptycznymi są niektóre polimery. Wielkość i szczególnie kształt cząsteczek polimeru, a także ich wzajemne ułożenie wpływa na to, że polimery występują w stanach fizycznych nieznanymi w przypadku innych tworzyw. Specyficzny charakter zachowania się polimerów wymaga specjalnego omówienia i przedstawienia praw, które nimi rządzą. Istotną sprawą jest wykorzystanie tych własności polimerów, które pozwolą na zastosowanie ich do modelowania zachowania się rzeczywistych ośrodków skalnych.

## 2. Kruche i niekruche zniszczenie polimerów

Amorficzne polimery występują w trzech fizycznych stanach: szklistym, wysokoelastycznym i lepkociekłym. Na istnienie tych stanów wskazuje krzywa termomechaniczna, która ujmuje zależność odkształcenia polimeru pod działaniem stałego obciążenia od temperatury /rys.1/. Temperatura, która charakteryzuje region przejściowy między stanem szklistym a stanem wysokoelastycznym zwana jest temperaturą zeszklenia  $T_g$ , a temperatura, która opisuje przejście między stanem wysokoelastycznym a lepkociekłym nosi nazwę temperatury płynięcia  $T_f$ .

Typowy przebieg krzywej termomechanicznej przedstawiony na rysunku i jest charakterystyczny dla tworzyw o budowie liniowej. Polimery o niewielkim stopniu usieciowania mogą występować tylko w stanie szklistym i wysokoelastycznym. Rzadko rozmieszczone wiązania poprzeczne nie przeszkadzają wystąpieniu zjawiska elastyczności, a jednocześnie zapobiegają wystąpieniu odkształceń trwałych czyli stanu lepkociekłego. Gdy tworzywa są silnie usieciowane, nie pojawi się także stan wysokoelastyczny. Długości odcinków między węzłami siatki strukturalnej są mniejsze od długości segmentu mechanicznego. Odkształcenia elastyczne nie dają się zauważyć.

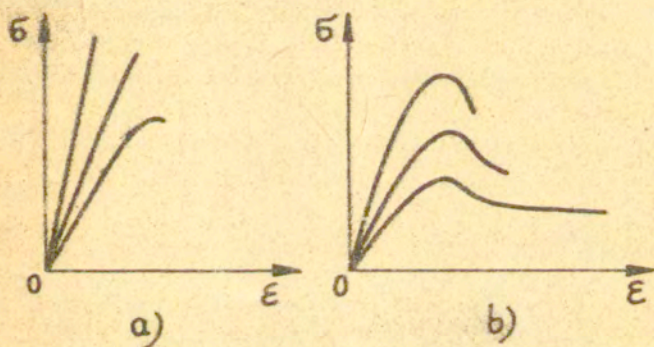


Rys.1. Schemat krzywej termomechanicznej polimeru;  $T_g$  - temperatura zeszklenia,  $T_f$  - temperatura płynięcia.



Rozróżnienie kruche i niekruche zniszczenia polimerów nie jest proste [1]. Materiał niszczy się stopniowo skutkiem kumulacji w czasie elementarnych aktów zniszczenia wiązań chemicznych i międzycząsteczkowych. Mogą występować przypadki, kiedy próbka jako całość odkształca się nieznacznie, ale występują duże miejscowe odkształcenia w najbliższych punktach. Przyjęto, że dla kruche zniszczenia polimerów ogólne odkształcenie próbki przy rozerwaniu jest nieduże i sprężyste, chociaż mogą powstawać lokalne odkształcenia wymuszonej elastyczności  $x'$ , natomiast kiedy rozerwaniu próbki towarzyszą duże odkształcenia prowadzące do zmiany struktury i zmian wytrzymałości od czasu działania obciążenia - pojawia się zniszczenie niekruche.

Krzywe rozciągania próbek wskazują na charakter zniszczenia polimerów /rys.2/.

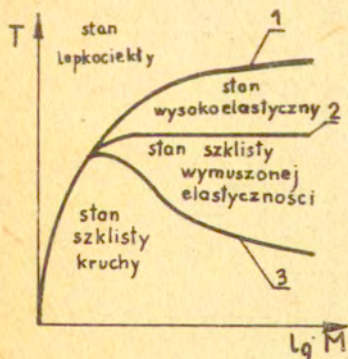


Rys.2. Schematyczne krzywe rozciągania w przypadku zniszczenia a/ kruche i b/ wymuszonej elastyczności

x/ Zjawisko wymuszonej elastyczności jest to własność zeszkolonych polimerów polegająca na powstawaniu dużych odwracalnych odkształceń w temperaturach leżących poniżej przejścia ze stanu wysokoelastycznego w stan szklisty. Po zdjęciu obciążenia i ogrzaniu próbki polimeru powyżej  $T_g$  następuje powrót do pierwotnych wymiarów i kształtu oraz ulega  $\sigma$  skasowaniu wpływ historii obciążenia.

W procesie kruchej zniszczenia na krzywej rozciągania: nie występuje maksimum. Zależność  $\bar{\sigma} - \epsilon$  jest prostoliniowa lub lekko nachylona w kierunku osi odciętych. Odształcenie przy rozerwaniu nie przekracza kilku procent. Przy zniszczeniu niekruchym występują wyraźnie odształcenia wymuszonej elastyczności. Na krzywej rozciągania znajduje się maksimum i zaczyna tworzyć się szyjka.

Przejście od zniszczenia przy wymuszonej elastyczności do zniszczenia kruchej przebiega w temperaturze zwanej temperaturą kruchości  $T_k$ . Na wartość temperatury kruchości mają wpływ wiązania międzycząsteczkowe i masa cząsteczkowa polimeru. Temperatura kruchości rozdziela obszar stanu szklistego na dwa podobszary; w jednym z nich obserwuje się kruche zniszczenie, w drugim wymuszoną elastyczność. J.S.Lazurkin [11] przedstawił interesującą zależność temperatury kruchości  $T_k$ , temperatury zeszklenia  $T_g$  i temperatury płynięcia  $T_f$  od masy cząsteczkowej /rys.3/. Temperatura kruchości początkowo rośnie ze wzrostem masy cząsteczkowej, potem przechodzi przez maksimum, a następnie obniża się. Temperatura zeszklenia jest wyższa od temperatury kruchości. Po przekroczeniu określonej masy cząsteczkowej dąży ona do stałej wartości. Temperatura płynięcia zwiększa się ze wzrostem masy cząsteczkowej.



Rys.3. Schematyczny wykres zależności temperatur: 1/ płynięcia  $T_f$ , 2/ zeszklenia  $T_g$  i 3/ kruchości  $T_k$  od masy cząsteczkowej

Schemat przedstawiony na rysunku 3 odnosi się do jednego tylko czasu działania obciążenia i jednej postaci stanu naprężenia. Przejście z jednej postaci stanu naprężenia w drugi nie-



znacznie wpływa na temperaturę zeszklenia, natomiast silnie oddziałuje na temperaturę kruchości, która zależy od rodzaju mechanicznego działania na próbkę. Przy ścinaniu i ściskaniu temperatura kruchości jest dużo niższa niż przy rozciąganiu. Różnice są rzędu kilkudziesięciu stopni. Temperatury  $T_k$  i  $T_g$  zależą od szybkości działania obciążenia. Jednak temperatura kruchości rośnie szybciej ze wzrostem szybkości obciążenia niż temperatura zeszklenia, zbliża się do niej, a nawet w pewnych przypadkach może ją przekroczyć. Wpływ szybkości obciążenia zanika prawie zupełnie w temperaturach niższych od temperatury kruchości.

Należy rozróżniać dwa podstawowe pojęcia: kruche zniszczenie i kruchy materiał. Kruche zniszczenie mogą wykazywać dowolne polimery, nawet kauczuki, lecz muszą być spełnione w tym celu określone warunki: obniżona temperatura lub zastosowanie dużej szybkości odkształcenia. Kruchym materiałem jest tworzywo, które w dowolnych warunkach działania siły i w dowolnych temperaturach nie jest zdolne do powstania w nim dużych odkształceń i niszczy się krucho.

Mechaniczne i wytrzymałościowe własności polimerów mogą zmieniać się w szerokich granicach w zależności od fizycznej struktury; chemicznej budowy i od stopnia usieciowania.

Amorficzne polimery kruche charakteryzują się dużą sztywnością strukturalną łańcuchów wynikającą z silnego usieciowania przestrzennego. W polimerze usieciowanym, w którym wiązań poprzecznych jest bardzo dużo, odcinki łańcuchów między węzłami sieci są mniejsze od długości segmentów. W takim materiale przesunięcie jednego kinetycznego elementu wywołuje przesunięcie wszystkich pozostałych i w wyniku tego nie wystąpi stan wysokoelastyczny, który jest uwarunkowany ciepłym ruchem poszczególnych segmentów w polimerze. Drugim czynnikiem mającym duży wpływ na mechaniczne własności polimerów jest polarność, która powoduje zwiększenie oddziaływań międzycząsteczkowych. Jeśli w podstawowym łańcuchu polimeru występują sztywne silnie polarne grupy i przyłączone do łańcucha głównego duże podstawniki odznaczają się także polarnością, to przemieszczenie poszczególnych części makrocząsteczki w sieci jest utrudnione. Łatwiej jest wtedy rozerwać wiązanie

chemiczne między poszczególnymi częściami łańcucha niż rozprostować spletaną makrocząsteczkę. Kruchością charakteryzują się także niektóre polimery krystaliczne zbudowane z dużych sferulitów, które mają słabo powiązane elementy struktury nadmolekularnej. Moduł sprężystości polimerów kruchych osiąga duże wartości, a zniszczenie materiału następuje przy małych odkształceniach.

W celu uzyskania takich materiałów należy zwiększać sztywność struktury polimeru przez zwiększenie gęstości usieciowania, a także wprowadzenie grup polarnych. Materiały znajdują się w stanie szklistym, a podczas odkształcenia zachowują się sprężyste aż do stadium zniszczenia i nie są skłonne do wytwarzania odkształceń wymuszonej elastyczności.

Rozróżnienie kruchego i niekruchego zniszczenia w polimerach i przedstawienie, w jakich warunkach przebiega jedno a w jakich drugie, odgrywa istotną rolę ze względu na właściwe wykorzystanie polimerów jako materiałów modelowych zwłaszcza do zagadnień pękania skał.

### 3. Wytrzymałość polimerów

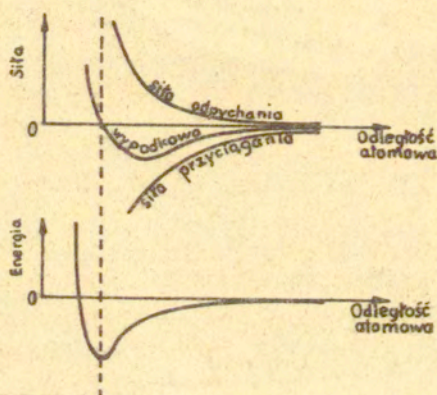
Wytrzymałość jest to własność, która charakteryzuje odporność ciała na zniszczenie pod działaniem sił zewnętrznych. Zniszczenie polimeru przebiega z zerwaniem wiązań pomiędzy elementami struktury [2,14]. Mogą to być wiązania atomowe lub międzycząsteczkowe. Wartość energii potrzebnej do dysocjacji wiązania atomowego różni się od energii oddziaływań międzycząsteczkowych. Przybliżona wartość energii do otwarcia wiązania atomowego wynosi 80-100 kcal/mol, a odległość między atomami jest bardzo mała rzędu 1,5 Å. Siły międzycząsteczkowe nazywane oddziaływaniami van der Waalsa są oddziaływaniami słabymi. Do sił międzycząsteczkowych należą także wiązania wodorowe. Energia dysocjacji sił van der Waalsa charakteryzuje się wartościami rzędu 2 kcal/mol i ma zakres oddziaływania około 4 Å, a energia wiązań wodorowych wynosi 5 kcal/mol, a zakres działania stanowi około 2,8 Å.

Energia oddziaływań międzycząsteczkowych jest wielkością addytywną; wzrasta ze wzrostem cząsteczki. W przypadku polimerów o dużym stopniu polimeryzacji sumaryczna energia oddziaływań



międzycząsteczkowych może przewyższać energię pojedynczego wiązania atomowego i podczas zniszczenia polimeru w pierwszej kolejności pękają wtedy wiązania atomowe. W tworzywach o niezbyt dużej masie cząsteczkowej pękanie jest związane raczej ze zniszczeniem wiązki międzycząsteczkowej.

Do określenia teoretycznej wytrzymałości tworzyw pomaga znajomość kształtu krzywej energii potencjalnej  $V(r)$  /rys.4/, która charakteryzuje wiązanie atomowe. Zaproponowane przez Morse'a równanie



Rys. 4. Zależność a/ sił oddziaływania między atomami i b/ energii potencjalnej od odległości międzyatomowej.

funkcji ma postać :

$$V(r) = D \exp[-2\alpha(r-r_0)] - 2D \exp[-\alpha(r-r_0)] \quad 3.1.$$

gdzie:  $D$  - energia dysocjacji wiązania,

$r_0$  - odległość między wzajemnie oddziaływującymi dwoma atomami w stanie równowagi,

$\alpha$  - stała wiązania.

W stanie równowagi siły przyciągania i odpychania równoważą się wzajemnie i siła wypadkowa = 0, a energia potencjalna ma wartość maksymalną. Pod wpływem działania sił zewnętrznych siła

wypadkowa oddziaływania elementów strukturalnych wzrasta do maksimum przy  $r = r_{\max}$ . Gdy obciążenie zewnętrzne zostanie zwiększone w stopniu prowadzącym do  $r > r_{\max}$ , występuje zakłócenie równowagi. Ciało pęka /zachodzi rozerwanie wiązań/. Siła wypadkowa osiąga wtedy wartość maksymalną.

$$\sigma_{\text{teor.}} = \frac{\alpha D}{2} \quad 3.2.$$

Teoretyczna wartość wytrzymałości obliczona z 3.1. zostaje określona ze znajomości energii dysocjacji  $D$  /obliczonej z wielkości ciepła spalania/, i  $\alpha$  /z odczytu linii spektralnych/.

Dla polimerów można wyznaczyć teoretyczny moduł sprężystości podłużnej  $E_{\text{teor.}}$ , który jest związany bezpośrednio z wytrzymałością teoretyczną materiału i określony jako :

$$E_{\text{teor.}} = \left( \frac{d\sigma_{\text{teor.}}}{dr} \right)_{r=r_0} r_0 \quad 3.3.$$

$$E_{\text{teor.}} = 2\alpha^2 D r_0$$

Wytrzymałość doświadczalną określa się przez wyznaczenie naprężenia, przy którym zachodzi zniszczenie próbki w warunkach rozciągania, ściskania lub ścinania. Wytrzymałość wyznaczona doświadczalnie wykazuje zawsze niższe wartości w porównaniu z wytrzymałością teoretyczną. Wytrzymałość teoretyczna wyliczona dla rozerwania wiązań wewnątrzcząsteczkowych stanowi około  $10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ , dla rozerwania wiązań międzycząsteczkowych jest rzędu  $10^9 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ , a wyznaczona doświadczalnie wytrzymałość przy jednoosiowym rozciąganiu wynosi przeciętnie około  $10^8 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ . Różnicę między teoretyczną a doświadczalnie wyznaczoną wytrzymałością można wytłumaczyć istnieniem niejednorodności, mikropęknięć i innych defektów w materiale oraz na powierzchni.

Wytrzymałość materiału zależy od wielu czynników. Jednym z nich to objętość próbki. Wytrzymałość próbki małej jest większa od wytrzymałości próbki dużej, ponieważ prawdopodobieństwo występowania mikropęknięć w próbce małej jest mniejsze. Wartość wytrzymałości wyznaczona dla tego samego tworzywa w tych samych warunkach różni się, przy czym dla próbek małych występuje mniejszy rozrzut wyników niż dla próbek dużych. Rozrzut wyników prób wytrzymałości dla tworzyw wielkocząsteczkowych w stanie wysokoelastycznym jest większy niż dla tworzyw w stanie szklistym.

Wytrzymałość polimerów zależy od temperatury, czasu działania



obciążenia a także od prędkości odkształcenia. Ze wzrostem temperatury wzrasta energia ruchów cieplnych makrocząsteczek i w wyniku tego zmniejszająca się więź wewnątrz i międzycząsteczkowa powoduje spadek wytrzymałości. Wartość wytrzymałości tworzyw w stanie szklistym przewyższa przynajmniej dwukrotnie wartość wytrzymałości w stanie wysokoelastycznym.

Wpływ prędkości odkształcenia jest różny w zależności od temperatury. W temperaturach niższych od temperatury kruchości zarzeka prawie zupełnie, natomiast najsilniej występuje w pobliżu temperatury zeszklenia. Dla wielu tworzyw badanych w zakresie temperatur od temperatury kruchości do temperatury zeszklenia a nawet do temperatury topnienia występuje wzrost wytrzymałości przy rozciąganiu zachodzący wraz ze wzrostem prędkości rozciągania. Występuje tu ogólna zależność

$$\sigma = D \cdot v_r^d \quad 3.4.$$

gdzie: D i d są stałymi zależnymi od temperatury

$\sigma$  - wytrzymałość polimeru

$v_r$  - prędkość odkształcenia

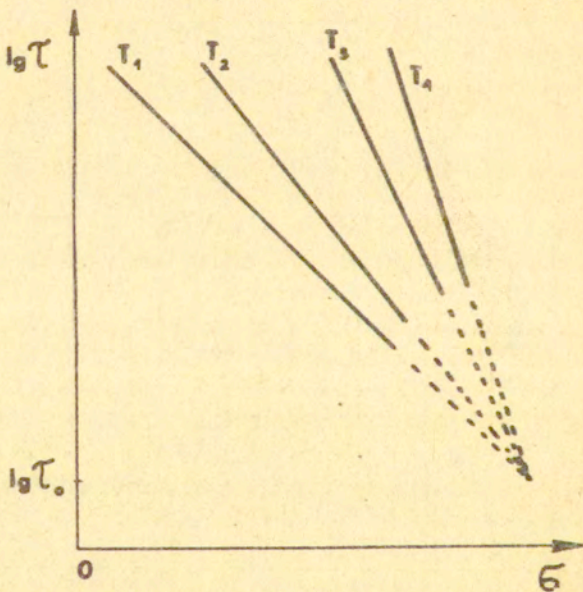
W stanie wysokoelastycznym tworzywa, które nie krystalizują podczas odkształcenia, wykazują zmniejszenie wytrzymałości zachodzące ze wzrostem prędkości odkształcenia. Charakter zależności wytrzymałości od prędkości odkształcenia dla tworzyw krystalizujących przy odkształceniu różni się. Krzywa przechodzi przez minimum. Przy małych prędkościach obserwuje się spadek, a powyżej pewnej prędkości odkształcenia wzrost wytrzymałości.

Wygląd przelomu pękniętej próbki zależy od prędkości odkształcenia. Materiały występujące w temperaturze niższej od temperatury kruchości bez względu na prędkość odkształcenia posiadają zwykle przelom gładki i błyszczący, a powyżej temperatury kruchości przy dużych prędkościach odkształcenia /czas do zniszczenia około 1 s/ uzyskują przelom gładki matowy. Przy małych prędkościach /czas około 1800 s/ powstaje w nich przelom szorstki.

Zniszczenie polimerów nie jest procesem natychmiastowym, lecz przebiega w czasie. Wytrzymałość danego tworzywa zależy

od czasu obciążenia zwanego czasem złamania statycznego  $\tau$ , który jest ważną charakterystyką zniszczenia polimerów [12]. Wytrzymałość doraźna polimerów określona na podstawie krótkotrwałych badań różni się znacznie od wytrzymałości wyznaczonej po długim czasie obciążenia. Przebieg zależności  $\lg \tau$  od naprężenia, przy którym materiał ulega zniszczeniu może mieć różny charakter. Zależności te dla tworzyw nie podlegających zmianom struktury przy odkształceniu są prostoliniowe, a dla tworzyw, w których zachodzi zmiana struktury taka jak krystalizacja lub orientacja zależności te mają przebieg krzywoliniowy.

Badania Żurkowa i współpracowników doprowadziły do sformułowania kinetycznej koncepcji o naturze procesu zniszczenia polimerów. Przebadano zależności czasu złamania statycznego  $\tau$  w dużym zakresie temperatur i naprężeń mechanicznych. Na rysunku 5 przedstawiono schemat zależności  $\lg \tau$  od  $\sigma$  w różnych temperaturach.



Rys. 5. Schemat zależności  $\lg \tau$  od  $\sigma$  w różnych temperaturach dla tworzyw nie zmieniających struktury podczas odkształcenia /według Żurkowa/  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$



Cechą charakterystyczną wykresu jest zejście się wszystkich linii prostych w jednym punkcie. Współrzędną tego punktu stanowi zawsze  $\lg \tau_0 = -12 + 13$ . Charakter zależności eksperymentalnych pozwala zapisać równanie na czas zmęczenia statycznego  $\tau$  w postaci :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U}{RT} \quad 3.5.$$

gdzie:  $U = U_0 - \delta \epsilon$

$\tau_0$  - współczynnik,

$R$  - uniwersalna stała gazowa

$T$  - temperatura w skali bezwzględnej

$U$  - wynikowa energia potencjalna elementów strukturalnych badanego tworzywa.

$U_0, \delta$  - parametry materiału

Jeśli w procesie badania przebiega orientacja, krystalizacja i inne zmiany struktury, parametr  $\delta$  zmienia się i warunek konieczny do spełnienia równania 3.5 zostaje zakłócony. Współczynnik  $\tau_0$  jest dla wszystkich polimerów jednakowy i równy  $10^{-12} + 10^{-13}$  sek i odpowiada okresowi drgań atomów w ciele stałym. Parametr  $U_0$  stanowi odpowiednik energii aktywacji procesu termodestrukcji polimerów. Jeśli taki proces przebiega z rozerwaniem wiązań chemicznych w łańcuchu głównym, wielkość  $U_0$  równa jest energii tych wiązań.

Proces rozpadu ciała stałego na części przebiega z przewyciężeniem bariery energetycznej. Naprężenie mechaniczne obniża barierę energetyczną i ułatwia przebieg procesu. W następstwie obniżenia bariery energetycznej ( $U_0 - \delta \epsilon$ ) dla osiągnięcia jednakowego czasu zmęczenia statycznego potrzeba mniej energii cieplnej czyli można uzyskać jednakowy czas do zniszczenia próbki dla dużych obciążeń w temperaturze niższej i dla obciążeń małych w temperaturze wyższej. Jeśli mechaniczne działanie zmniejsza się, szybkość rozerwania wiązań spada i dla  $\epsilon = 0$  zbliża się do szybkości rozpadu termicznego polimeru. Dlatego wielkość  $U_0$  jest w przybliżeniu równa energii aktywacji procesu termodestrukcji.

W niskich temperaturach proste  $\lg \tau = f(\epsilon)$  zbliżają się

do pionu /rys.5/ i wtedy w bardzo niedużym przedziale naprężeń  $\tau$  zmienia się o kilka rzędów. W takiej sytuacji przedział naprężenia można zastąpić umownie wartością granicy wytrzymałości. Dla naprężenia większego od granicy wytrzymałości próbka ulega natychmiastowemu zniszczeniu, a poniżej tej granicy materiał nie rozpada się. W wyższych temperaturach czasowo-temperaturowa zależność wytrzymałości wymaga dużego przedziału naprężeń. Wskazuje to na umowność pojęcia - granica wytrzymałości.

Podczas rozrywania wiązań chemicznych powstają wolne makrorodniki. Zależność logarytmu szybkości tworzenia rodników od naprężenia  $\sigma$  ma taki sam liniowy charakter jak zależność  $\lg \tau$  od  $\sigma$ . Zjawisko to zbadane zostało dla polimerów liniowych. W polimerach usieciowanych wolne rodniki powstają przede wszystkim podczas rozerwania wiązań poprzecznych.

Za wytrzymałość polimerów odpowiedzialne są najsłabsze miejsca struktury. W strukturze nadmolekularnej polimeru krystalicznego przyłożenie obciążenia mechanicznego powoduje powstanie odkształcenia przede wszystkim w obszarach amorficznych. Amorficzne obszary w polimerze krystalicznym są to jak gdyby pewnego rodzaju defekty w ciele stałym. Zlikwidowanie obszarów amorficznych oraz innych defektów struktury powoduje wzrost wytrzymałości polimeru krystalicznego.

Zachowanie się elastomerów czyli polimerów znajdujących się w stanie wysokoelastycznym opisuje równanie podane przez G.M. Barteniewa.

$$\tau = A \sigma^{-m} \exp \frac{U}{RT} \quad 3.6.$$

gdzie:  $\tau$  - czas zmęczenia statycznego

$A$  i  $m$  - parametry materiału

$U$  - energia aktywacji procesu zniszczenia

W stanie szklistym energia aktywacji procesu zniszczenia zmniejsza się ze wzrostem naprężenia, natomiast w stanie wysokoelastycznym obserwuje się zjawisko odwrotne: energia aktywacji rośnie ze wzrostem naprężenia. W stanie wysokoelastycznym dużą rolę odgrywają wiązania międzycząsteczkowe i przyjmują one część obciążenia na siebie wyłączając z pracy wiązania chemiczne. Przy małych naprężeniach szybkość procesu zniszczenia jest nieduża i



wiązania międzycząsteczkowe sprzyjają bardziej równomiernemu rozłożeniu naprężenia.

#### 4. Inicjacja i propagacja pęknięcia w ciele stałym

Pierwszą fizyczną teorię wytrzymałości stworzył Griffith [5]. Według Griffitha zniszczenie ciał stałych ma charakter krytyczny to znaczy przebiega natychmiast po osiągnięciu pewnego krytycznego naprężenia. Rzeczywiste ciało stałe w odróżnieniu od idealnego nie posiada doskonałej struktury, lecz zawiera dużo defektów osłabiających materiał. Defektami mogą być dowolne naruszenia struktury w siatce krystalicznej, mikropęknięcia itp. Po obciążeniu ciała stałego w wierzchołkach mikroszczelin powstają duże miejscowe naprężenia przewyższające średnie naprężenie w próbce dziesiątki lub setki razy. Gdy te lokalne naprężenia zdolne są do przewyższenia sił wzajemnego oddziaływania między sąsiednimi elementami struktury, szczelina zaczyna rosnać z dużą szybkością i ciało stałe ulega zniszczeniu. Griffith przedstawił swoje rozważania dotyczące przemian energetycznych, które są konsekwencją rozwarcia szczeliny o długości  $2a$  w materiale izotropowym. Przyrównał spadek  $dU$  zmagazynowanej energii sprężystej wewnątrz naprężonej próbki z energią powierzchni  $\gamma dA$  potrzebnej do powiększenia szczeliny o nieskończenie małą powierzchnię  $dA$ .

$$- \frac{dU}{da} = \gamma \frac{dA}{da} \quad 4.1.$$

Dla płyty zawierającej eliptyczny otwór naprężony pod kątami prostymi do osi głównej a kryterium pęknięcia wynosi

$$\sigma_{\text{kryt.}} = \left( \frac{2\gamma E}{\pi a} \right)^{1/2} \quad \begin{array}{l} \text{dla płaskiego stanu} \\ \text{naprężenia} \end{array} \quad 4.2.$$

klasyczny wzór Griffitha

$$\sigma_{\text{kryt.}} = \left[ \frac{2\gamma E}{\pi(1-\nu^2)a} \right]^{1/2} \quad \begin{array}{l} \text{dla płaskiego stanu} \\ \text{odkształcenia} \end{array} \quad 4.3$$

gdzie:  $\sigma_{kryt}$  - naprężenie rozciągające jednoosiowe odnoszące się do punktu krytycznego, to znaczy do momentu zapoczątkowania spontanicznej propagacji szczeliny,

$E$  - moduł sprężystości,

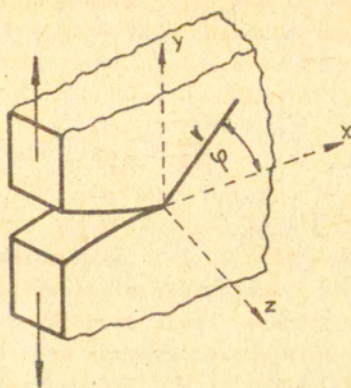
$\delta$  - parametr pracy powierzchni związany ze zniszczeniem atomowych wiązań w czasie powstawania szczeliny.

Teoria Griffitha wyjaśnia dwa eksperymentalne fakty charakterystyczne dla wszystkich typów ciał stałych, a mianowicie duże różnice między teoretyczną a doświadczalną wytrzymałością oraz stałość naprężeń, przy których przebiega zniszczenie materiału w warunkach zwykłych badań materiałów na wytrzymałość /krzywa rozciągania lub ściskania/. Jeśli nie zmienia się warunków badania, to każde ciało wykazuje stałą wartość wytrzymałości z uwzględnieniem oczywiście rozrzutów wników. Niektóre tezy teorii Griffitha mają w dalszym ciągu znaczenie. Odnoszą się do nich założenia o znacznej roli mikrodefektów osłabiających strukturę, a także występowanie bardzo dużych naprężeń w wierzchołkach mikro-pęknięć. Jednakże krytyczny mechanizm zniszczenia ciał stałych według Griffitha nie wytrzymuje weryfikacji doświadczalnej. Doświadczenia wykazały, że ciała stałe mogą ulegać zniszczeniu nie tylko przy naprężeniach odpowiadających krytycznym, ale przy znacznie niższych naprężeniach. Dzieje się to wtedy, gdy czas działania obciążenia jest dostatecznie długi, ażeby doprowadzić do zniszczenia materiału.

W ciągu ostatnich 50 lat koncepcja mechaniki zniszczenia [9] była systematycznie rozwijana do określenia częściowo niesprężystego i plastycznego zachowania się ciał stałych dla szczelin i próbek o różnej geometrii, a także dla niejednorodności materiałowych. Cel analizy mechaniki pękania stanowi uzyskanie słusznego ilościowego kryterium stabilności pękania i propagacji pękania, które zależy głównie od funkcji materiałowych takich jak: odporność materiału na tworzenie rys  $R$  /Rissausbreitungs-widerstand/, krytyczny współczynnik intensywności naprężenia  $K_{Ic}$  i moduł sprężystości  $E$ .

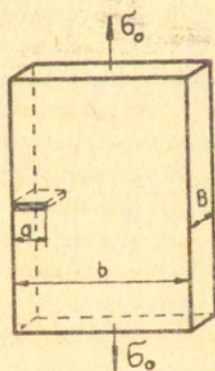
Do określenia funkcji materiałowych  $R$  i  $K_{Ic}$  stosuje się metody eksperymentalne kontrolowanej propagacji pękania. Jedną z nich jest metoda rozciągania próbek z otwartą szczeliną /rys.6/





Rys. 6. Rozwarcie szczeliny w próbce rozciągania

W jednoosiowo naprężonej cienkiej płycie zawierającej nieskończenie małą brzegową szczelinę prostopadłą do kierunku rozciągania powstaje płaski stan naprężenia /rys.7/, który posiada osobliwość wokół wierzchołka szczeliny.



Rys. 7. Próbka rozciągana z pojedynczą brzegową szczeliną

Dla  $r \ll a$  składowe naprężenia są wyrażone jako:

$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\varphi}{2} \left( 1 - \sin \frac{\varphi}{2} \sin \frac{3}{2} \varphi \right) \quad 4.4.$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\varphi}{2} \left( 1 + \sin \frac{\varphi}{2} \sin \frac{3}{2} \varphi \right) \quad 4.5.$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\varphi}{2} \cos \frac{3}{2} \varphi \quad 4.6.$$

Oznaczenie wielkości  $r$  i  $\varphi$  przedstawiono na rysunku 6. Wielkość  $K_I$  określa intensywność pola naprężeń w bezpośrednim sąsiedztwie punktów podlegających największemu wyteżeniu i zwana jest współczynnikiem intensywności naprężenia. Zależy on od jednoosiowego naprężenia zewnętrznego  $\sigma_0$  i długości szczeliny  $a$ .

$$K_I = \sigma_0 \sqrt{\pi a} \cdot \phi \left( \frac{a}{b} \right) \quad 4.7.$$

gdzie:  $\phi \left( \frac{a}{b} \right)$  jest czynnikiem korekcji.

Wskaźnik  $K_I$  jest lepszą miarą krytycznego stanu naprężonej pękniętej płyty niż  $\sigma_0$  i  $a$  niezależnie.

W przypadku rozciągania płyty grubej przeważa płaski stan odkształcenia i oprócz  $\sigma_x$  i  $\sigma_y$  pojawia się naprężenie  $\sigma_z$

$$\sigma_z = \nu (\sigma_x + \sigma_y) \quad 4.8.$$

gdzie:  $\nu$  jest współczynnikiem Poissona.

W płaskim stanie odkształcenia dla  $r \ll a$  składowe przemieszczenia w kierunku  $x$  oznaczone jako  $u$  i w kierunku  $y$  oznaczone jako  $v$  mają postać :

$$u = \frac{2 K_I (1+\nu)}{E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \cos \frac{\varphi}{2} \left( 1 - 2\nu + \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) \quad 4.9.$$

$$v = \frac{2 K_I (1+\nu)}{E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \sin \frac{\varphi}{2} (2 - 2\nu) \cos^2 \frac{\varphi}{2} \quad 4.10.$$



gdzie: E - moduł sprężystości.

Przy powiększeniu szczeliny powstaje pewien przyrost energii w wyniku uwolnienia energii towarzyszącej zniszczeniu. Szybkość uwalniania energii sprężystej  $G_I$  zdefiniowana jest jako pochodna potencjalnej energii odkształcenia systemu względem powierzchni pęknięcia.

$$G_I = - \frac{\partial U_e}{\partial a} = \frac{\pi a \sigma_e^2}{E(T,t)} (1-\nu^2) f\left(\frac{a}{b}\right) \quad \begin{array}{l} 4.11. \\ \text{dla płaskiego} \\ \text{stanu odkształcenia} \end{array}$$

Związki łączące wielkość uwolnionej energii odkształcenia  $G_I$  oraz współczynnik intensywności naprężenia  $K_I$  są następujące:

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} \quad \begin{array}{l} 4.12. \\ \text{dla płaskiego stanu naprężenia} \end{array}$$

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} (1-\nu^2) \quad \begin{array}{l} 4.13. \\ \text{dla płaskiego stanu odkształcenia} \end{array}$$

Stałą materiałową, która leży u podstaw mechaniki zniszczenia stanowi krytyczny współczynnik intensywności naprężenia  $K_{IC}$  zwany też odpornością na zniszczenie. Wielkość ta w przeciwieństwie  $K_I$  nie zależy od konfiguracji szczelin, od kształtu próbki ani od rodzaju obciążen.

Oznaczenie  $G_{IC}$  wprowadzono w celu określenia krytycznej szybkości uwalniania energii sprężystej. Propagacja szczeliny przebiega, jeśli uwolniona energia  $G_I$  jest dostateczna, ażeby zrównać się z odpornością materiału na tworzenie rys R czyli z energią zużywaną przy tworzeniu jednostki powierzchni. Warunek wzrostu szczeliny można zapisać:

$$G_I(a,t) \geq R(a,t)$$

Przy małych szybkościach propagacji szczeliny energia kinetyczna może być pominięta. Wtedy odporność materiału R będzie zawierać specyficzną energię powierzchni  $2\gamma$  /do przewyciężenia

kohezji atomów lub cząsteczek w nowo utworzonym polu powierzchni/, energię  $V_{re}$  sprężystego odkształcenia naprężonych molekuł, energię  $V_{pl}$  odkształcenia plastycznego i energię  $V_{ch}$  chemicznych reakcji włączając w to rozzerwanie wiązań między atomami w wierzchołkach szczeliny. Uwolnienie wewnętrznych naprężeń  $U_i$  lub chemicznych reakcji w otoczeniu  $U_{ch}$  należy odjąć od R.

$$R = 2\sigma + \frac{\partial V_{re}}{B \partial a} + \frac{\partial V_{pl}}{B \partial a} + \frac{\partial V_{ch}}{B \partial a} + \dots - \left[ \frac{\partial U_i}{B \partial a} + \frac{\partial U_{ch}}{B \partial a} \right]_{14}.$$

Ogólne rozważania mechaniki pęknięcia odnoszą się do wszystkich materiałów ulegających zniszczeniu w kruchy sposób, a więc także i do polimerów. Oznaczono już dla szeregu polimerów wielkości  $G_{IC}$  i  $K_{IC}$  charakteryzujące zachowanie się tych materiałów podczas kruchego pęknięcia.

#### 5. Zastosowanie kruchych materiałów elastoptycznych do badań modelowych w stadium zniszczenia.

Przydatność kruchego materiału do metody elastoptycznej jest zależna od spełnienia szeregu wymagań, które są stawiane typowym materiałom elastoptycznym. Jako najważniejsze należy wymienić: odpowiednią czułość optyczną oraz liniową zależność między naprężeniami, odkształceniami i efektem elastoptycznym. Oprócz tego w przypadku kruchych materiałów elastoptycznych służących do modelowania tworzenia pęknięć w górotworze na modelach lub do badania pęknięć w próbkach skalnych za pomocą pokryć elastoptycznych podstawowym wymaganiem jest podobieństwo wytrzymałościowych i odkształceniowych charakterystyk materiału skalnego i modelu /pokrycia/, a mianowicie jednakowy stosunek wytrzymałości na ściskanie do wytrzymałości na rozciąganie  $\frac{R_c}{R_r}$  oraz wartość granicznego odkształcenia, przy którym materiał pęka. Dla większości skał stosunek  $\frac{R_c}{R_r}$  zawiera się w granicach 9 + 16 [6].

Do chwili obecnej otrzymano już szereg materiałów kruchych, które zestawiono w tabeli 1. W. Bignell, V. Smalley i N. Roberts



[ 2 ] wykonali materiał kruchy Araldit BRS na podstawie żywicy epoksydowej Araldit B /100 cz.wag/ utwardzanej utwardzaczem 901 /7 cz.wag./ i wykorzystali go do analizy problemów dotyczących żelazobetonu. A.E.Smolski [13] zastosował materiał na podstawie żywicy epoksydowej  $\text{D}\Delta$ -5 utwardzanej żywicą gliptalową o liczbie kwasowej 120. Materiał ten miał jednak krótki czas zelowania do 20 minut, co utrudniało dobre wymieszanie silnie lepkiego związku i otrzymanie modeli nie zawierających pęcherzyków powietrza. Innym materiałem modelowym kruchym był poliestroakrylan T T M-3 [15] użyty do modelowania zniszczenia wyrobisk w górotworze pod działaniem fal naprężeń, lecz wadą jego była mała czułość optyczna rzędu  $35 \cdot 10^{-3} \frac{\text{MN}}{\text{m} \cdot \text{rz} \cdot \text{iz}}$ . Podjęto także próby wykorzystania związków epoksydowo - nowolakowych charakteryzujących się dużą kruchością i dobrą czułością optyczną, lecz niedostateczną wytrzymałością, która uniemożliwiała ich mechaniczną obróbkę. Jarałow i inni [8] otrzymali materiały przez kopolimeryzację ftalanu dwualilowego z monomerami allilowymi: maleinianem dwualilowym, fosfonianem trójallilowym i cyjanuranem trójallilowym. Przez zastosowanie różnych stosunków poszczególnych składników w kopolimerze otrzymane materiały wykazywały własności mechaniczne i elastoptyczne zmienne w szerokich granicach. Stosunek  $\frac{R_c}{R_r}$  wahał się w granicach od 9 do 52. Wiele z tych materiałów charakteryzowało się wprost proporcjonalną zależnością odkształceń i efektu optycznego od naprężeń aż do stadium zniszczenia oraz całkowitym brakiem peizania mechanicznego i optycznego. Technologia otrzymywania takich materiałów była dosyć skomplikowana. Proces kopolimeryzacji prowadzono pod ciśnieniem 40-50 atmosfer w celu zapobiegania pękaniu modeli. Materiały te wykazywały czułość optyczną rzędu  $6 + 32 \cdot 10^{-3} \frac{\text{MN}}{\text{m} \cdot \text{rz} \cdot \text{iz}}$ .

W celu otrzymania kruchego materiału elastoptycznego autorka przeprowadziła szereg prób wykorzystując krajową żywicę epoksydową Epidian 2 o równoważniku epoksydowym 395. Przez zastosowanie zmniejszonej ilości utwardzacza można otrzymać materiał o znacznie mniejszej wytrzymałości w porównaniu z żywicą w pełni utwardzoną. W wyniku żądnych prac technologicznych wykonano kilka materiałów elastoptycznych o niedużej zawartości bezwodnika kwasu ftalowego od 4 cz.wag. do 10 cz.wag. na 100 cz.

TABELA 1. Własności kruchych materiałów elastooptycznych

Polimer	$R_r$ $\frac{MN}{m^2}$	$R_c$ $\frac{MN}{m^2}$	$\frac{R_c}{R_r}$	E $\frac{MN}{m^2}$	$K_g \cdot 10^3$ $\frac{MN}{m \cdot \sqrt{z \cdot l_z}}$
Araldit BRS	6,8 ÷ 13,7	75,5 ÷ 108	-	4130	-
ЭД-5 z żywicą gliptalową	2,9 ÷ 4,4	49 ÷ 78,5	11 ÷ 18	3400 ÷ 4400	16,8
Poliestroakrylan TFM-3	19,5	216	11	-	35
Związki epoksydowo-nowolakowe	0,98 ÷ 1,47	10,8 ÷ 14,7	1,0-11	4900 ÷ 5400	14-12
Polifalan dwuallilowy DAF	15,7	134	8,6	3400	13,4
Polizoftalan dwuallilowy	13,7	172	12,6	2700	7,8
Politereftalan dwuallilowy	14,7	176	12	2280	6
Polimaleinian dwuallilowy DAM	4,9	258	52,5	5100	31,3
Policyjanuron trójallilowy TAC	7,8	198	25,4	5800	15,6
Polifosfonian trójallilowy TAF	3,9	182	46,5	4400	25
Kopolimery DAF:DAM; % mol. 75:25 50:50 25:75	12,7 6,35 6,85	145 181 183	11,4 28,5 26,8	3800 4200 4600	13,5 19,1 27,2
Kopolimery DAF:TAF; % mol. 75:25 50:50 25:75	15,6 10,8 7,85	150 160 175	9,6 14,8 22,3	3680 3800 3880	13,8 16,5 21,7
Kopolimery DAF:TAC; % mol. 75:25 50:50 25:75	16,6 14,7 6,85	145 176 178	8,7 12 26	4650 4850 5050	13,9 14,1 15,3



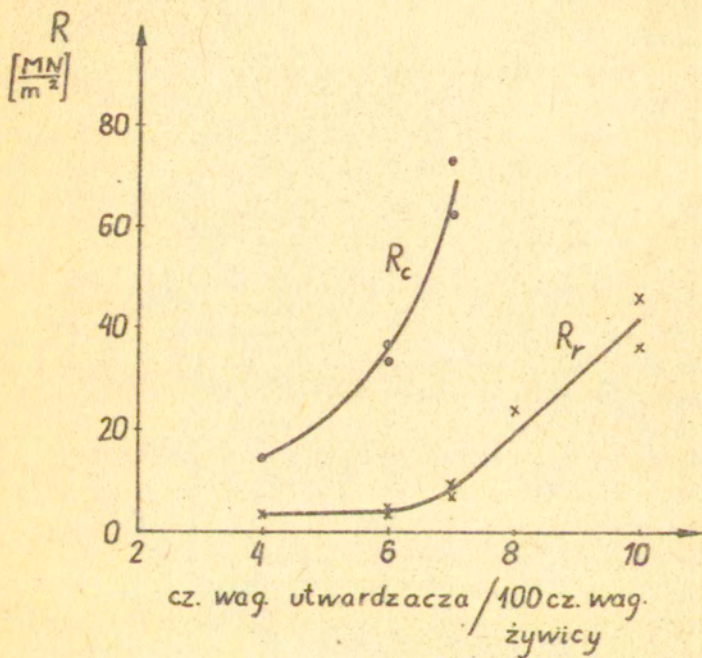
wag. żywicy Epidian 2. [16].

Przeprowadzono badania własności mechanicznych i elasto-  
optycznych otrzymanych materiałów. Próbki badano w warunkach  
prostego stanu naprężenia metodą jednoosiowego rozciągania i  
metodą jednoosiowego ściskania. Próby badania wytrzymałości  
materiałów zawierających 6 i 7 cz.wag. utwardzacza na 100 cz.wag.  
żywicy dały najlepsze wyniki. Materiał o mniejszej zawartości  
bezwodnika /4 cz.wag/ charakteryzował się zbyt małą wytrzymało-  
ścią utrudniającą wykonanie próbek i ich badanie, natomiast  
materiał o wyższej zawartości bezwodnika /8cz.wag./ przy próbach  
ściskania wykazywał już zjawisko wymuszonej elastyczności.

Na rysunku 8 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na  
ściskanie  $R_c$  i wytrzymałości na rozciąganie  $R_r$  w zależności od  
zawartości utwardzacza w żywicy. Z wykresów wynika, że zarówno  
dla materiału o zawartości 6 cz. wag. /oznaczony jako materiał I  
/oraz materiału o zawartości 7 cz.wag. /materiał II/ na 100 cz.wag.  
żywicy Epidian 2 stosunek  $\frac{R_c}{R_r}$  wynosi 9 + 11 tak jak dla niektórych  
rodzajów skał.

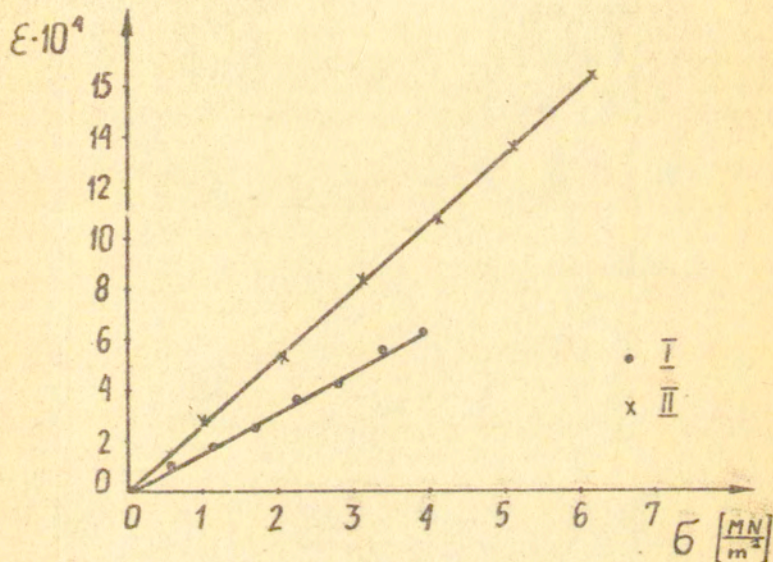
Na rysunku 9 i 10 przedstawiono zależności odkształcenia  
 $\epsilon$  i efektu optycznego  $\frac{m}{g}$  od naprężeń  $\sigma$  dla próbek rozcią-  
ganych, a na rysunku 11 dla próbek ściskanych. Materiały wykazują  
konieczną liniowość własności. Wartości materiałowych stałych  
elasto-optycznych  $K_e$  są tego samego rzędu co dla typowych epoksy-  
dowych materiałów elasto-optycznych. Zaobserwowano niewielkie  
pełzanie i relaksację próbek. Cechy charakterystyczne zbadanych  
materiałów kruchych zestawiono w tabeli 2.

Autorka prowadzi obecnie dalsze prace dotyczące otrzymywania  
kruchych materiałów elasto-optycznych. Zastosowanie nowych kompo-  
nentów do krajowych żywic epoksydowych daje obiecujące wyniki.



rys. 8. Zależność wytrzymałości materiałów elastooptycznych od ilości utwardzacza w żywicy.

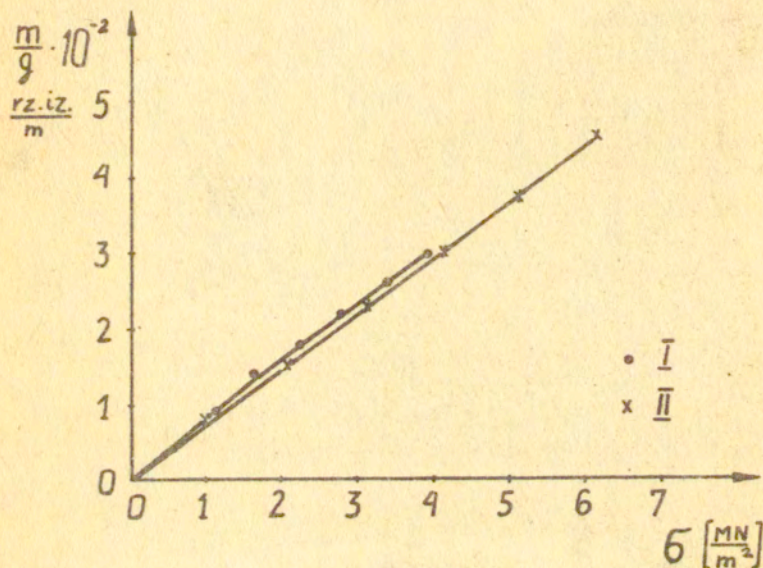




Rys. 9. Zależność odkształcenia  $\epsilon$  od naprężenia  $\sigma$  dla próbek rozciąganych

dla I:  $R_r = 3,9 \frac{MN}{m^2}$  ;  $E = 6400 \frac{MN}{m^2}$  ;

dla II:  $R_r = 7,2 \frac{MN}{m^2}$  ;  $E = 3700 \frac{MN}{m^2}$  /

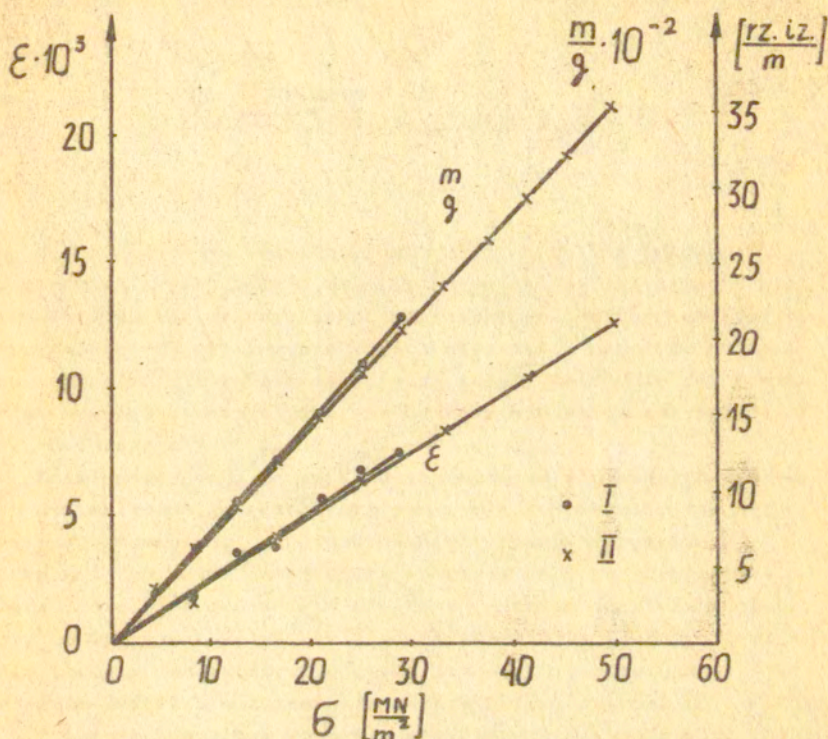


Rys. 10. Zależność efektu optycznego  $\frac{m}{g}$  od naprężenia  $\sigma$  dla próbek rozciąganych

$$\text{dla I: } K = 13,1 \cdot 10^{-3} \frac{MN}{m \cdot rz \cdot iz} ;$$

$$\text{dla II: } K = 13,7 \cdot 10^{-3} \frac{MN}{m \cdot rz \cdot iz} /$$





Rys. 11. Zależność odkształcenia  $\epsilon$  i efektu optycznego  $\frac{m}{g}$  od naprężenia  $\sigma$  dla próbek ściskanych

$$\text{I : } R_c = 33 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2} ; \quad K_{\epsilon} = 13,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{MN}}{\text{m} \cdot \text{rz. iz.}}$$

$$\text{II : } R_c = 62 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2} ; \quad K_{\beta} = 12,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{MN}}{\text{m} \cdot \text{rz. iz.}}$$

$$E = 3900 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$$

TABELA 2. Własności materiałów kruchych  
na podstawie żywicy Epidian 2

Materiał	Ilość utwardzacza cz. wag. 100 cz. wag. Epidian 2	$R_r$ $\frac{MN}{m^2}$	$R_c$ $\frac{MN}{m^2}$	$\frac{R_c}{R_r}$	$E$ $\frac{MN}{m}$	$K_c \cdot 10^3$ $\frac{MN}{m \cdot rz.iz.}$
I	6	3-4	33-37	9-11	$3700$ $\pm$ $6500$	10-14
II	7	6,5-8,5	62-73	9-10	$3900$ $\pm$ $4700$	10-14



Bibliografia

1. ASKADSKI A.A.: Deformacija polimerov. Izd. "Chimia", Moskva 1973.
2. BIGNELL V.F., SMALLEY V., ROBERTS N.P.: Mag. Concrete Res., 15, 45, 171 /1963/.
3. CHESIN G.L.: Metod fotouprugosti, Moskva Strojizdat, 1975, t.I.
4. CHESIN G.L., Kostin I.H., Spiakin V.N.: Optiko-mechaničeskie svojstva optičeski-čuvstvitelnych materialov pri impulsnom zagrženii, Poljarizacionno-optičeskij metod issledovanija napriazhenij. M. "Nauka", 1965.
5. GRIFFITH A.: Phil. Trans. Roy. Soc. A 221, 163, 1921.
6. JAEGER J.C., COOK G.W.: Fundamentals of Rock Mechanics. Wiley, New York, 1976.
7. JARAŃOV L.K., KUŹMIN V.S., MARSAJKOVIĆ A.S.: Primieninije novych optičeski-čuvstvitelnych materialov pri modelirovani rozrušenija gornych porod vzryvom. Izv. V.V.Z. "Gornyj Žurnal", 1972, 5.
8. JARAŃOV L.K. i inni: Sintez sopolimerov o-dialliloftalata s diallilomaleinatem i issledovanije ich optiko-mechaničeskich svojstv. Uzv. V.V.Z. "Chimia i chimičeskaja tehnologija", 1973, nr 8.
9. KAUSCH H.H.: Polymer Fracture. Springer-Verlag Berlin 1978.
10. KUŹMIN V.S.: Ob issledovanii procesov razrušenija na modelach iz optičeski-čuvstvitelnych polimerov, Trudy MiSi, 104, 1972.
11. LAZURKIN U.S.: Praca doktorska, Moskva 1954.
12. ŁĄCZYŃSKI B.: Tworzywa sztuczne. Wyd. Polit. Warsz., Warszawa 1975.
13. SPOLSKI A.V.: Poljarizacionno - opt. metod issledovanija napriazhenija. Trudy 5. Konf. Izd. Leningrad. Universiteta, Leningrad 1966, s. 710.
14. TOBOJSKY A.V., MARK H.F.: Polymer Science and Materials, Wiley, New York 1971.
15. PANKRATOV S.A. i inni: Trudy VII vsesojuznoj konf. po poljarizacionno-opt. metodu issl. napriazhenij, Tallin 1971, t. III, s.157.
16. WOLNA M.: Specjalne kruche materialy elasto-optyczne na podstawie żywicy Epidian 2. VIII Sympozjum Badań Dośw. w Mechanice, Warszawa 1978.

## Spis treści

	str.
1. Wstęp	3
2. Kruche i niekruche zniszczenie polimerów	4
3. Wytrzymałość polimerów	8
4. Inicjacja i propagacja pęknięcia w ciele stałym	15
5. Zastosowanie kruchych materiałów elastooptycznych do badań modelowych w stadium zniszczenia	20
6. Literatura cytowana	29