

文章编号: 1001-0645(2000)01-0125-04

# 刚性粒子填充聚合物细观损伤的显微观察

潘颖<sup>1</sup>, 丁雁生<sup>2</sup>, 蔡瑞娇<sup>1</sup>, 杨玉明<sup>3</sup>, 郁向东<sup>3</sup>, 王林青<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学 机电工程系, 北京 100081; 2. 中国科学院力学研究所, 北京 100080;  
3. 中国工程物理研究院四所, 绵阳 621900)

**摘要:** 从细观力学角度研究刚性粒子高度填充聚合物的内应力形成机理, 用扫描电镜对这类材料的损伤作细观观察. 由电镜看到, 材料的初始损伤对拉伸破坏影响很大, 在拉伸断口处, 沿晶断裂与穿晶断裂同时发生, 粘结剂发生大拉伸变形. 结果表明, 所试材料的粘结相和颗粒相匹配比较好, 具有一定的韧性断裂特性; 刚性粒子高度填充聚合物是与初始损伤相关的粘弹性体.

**关键词:** 刚性粒子填充聚合物; 细观损伤; 粘弹性; 断裂韧性

**中图分类号:** TB 332 **文献标识码:** A

刚性粒子高度填充聚合物是指颗粒相的质量比达 90% 左右的复合材料. 颗粒填充复合材料的损伤已为许多研究者注目<sup>[1-3]</sup>. 颗粒相与基体结合面的缺陷或脱粘、基体开裂、颗粒断裂等损伤对复合材料性能的劣化影响不容忽视. 为了从细观上认识这类材料损伤断裂的机制, 建立合理描述材料的本构方程, 作者采用扫描电子显微镜对热压成型材料的断口及剖面形貌进行了静态显微观察, 并对该材料的拉伸断裂过程进行了实时原位显微观察.

## 1 材料及实验方法

实验所用材料为两种无机刚性微粒填充聚合物材料: 硝酸钡、硝酸钾填充聚合物.

**拉伸实验:** 采用造型粉热压成圆柱型结构, 再制成哑铃状的试样, 将试样的一面抛光镀金, 以便在扫描电镜位伸台上作实时原位观察.

**显微观察:** 观察拉伸断裂过程、拉伸断口及其未受拉伸的剖面形貌.

## 2 实验现象

共观察分析了 4 个试样的拉伸情况和 6 个试样的断口和剖面形貌, 拍摄了 80 余张照片.

**材料的剖面形貌** 由图 1 可见, 材料存在原始微细裂纹和孔洞. 由于这些缺陷与材料的规格、配比、工艺等因素有关, 微裂纹、微孔隙的分布、取向也是随机的.

**材料的静态拉伸断口** 有两种断裂现象. 一种是断口不规则, 颗粒拔出现象突出, 属沿晶断裂, 如图 2 所示. 另一种是穿晶断裂, 晶体颗粒被直接拉伸或剪切, 断口较为平坦, 如图 3

收稿日期: 1999-01-08

基金项目: 部级基金资助项目

作者简介: 潘颖, 女, 1959年生, 讲师, 博士.

所示.该穿晶断口邻近处有一完整颗粒,其表面有许多微米级气孔.右上角还有颗粒拔出产生的凹坑.两种断裂同时出现,说明这种材料的粘结相和颗粒相匹配比较好,具有韧性断裂特征.



图 1 颗粒复合材料的初始缺陷



图 2 沿晶断裂形貌

图 4 是局部放大的韧窝断口,观察粘结剂拉伸时延展变形情况,有很大的塑性变形.图 4 右上角有一穿晶断口.穿晶断口与韧窝断口对比鲜明.粘结剂和脆性颗粒两相同时被拉伸破坏,脆性材料有一光滑整齐的断口,粘结剂延展率很大,塑性变形很大.整体来看,粘结相的粘弹性掩盖了颗粒相的脆性,材料可以看成为粘弹性体.



图 3 穿晶断裂形貌



图 4 韧窝断裂形貌(断口)

材料拉伸的实时原位观察 纵向显微组织照片显示,存在因粘结剂拉伸而发生的韧窝现象,粘结剂发生了强烈的粘弹性变形(图 5).实时拉伸和原位观察得到的应力、应变数据示于图 6.该图上边的点线是应力-时间曲线,下边的是应变-时间曲线.



图 5 韧窝断裂形貌(拉伸后纵向组织)

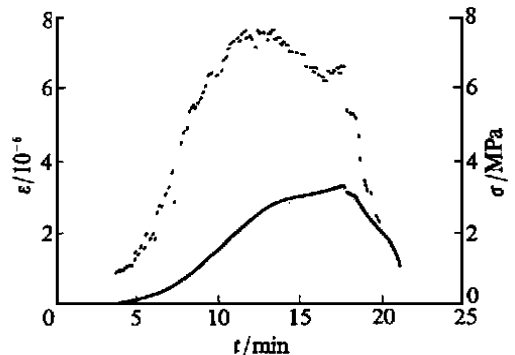


图 6 应力-时间和应变-时间曲线

通过实时原位观察得知, 当拉力达到一定值时, 材料中的薄弱环节(孔隙、结合不良的界面)开始萌生裂纹, 形成裂纹源. 这说明, 初始缺陷对材料的损伤断裂起很大作用.

## 3 讨 论

### 3.1 初始缺陷的形成

压制过程中, 高聚物粘结剂受热软化, 呈流体状, 可以在颗粒的缝隙中流动. 在冷却前粘结剂本身没有剪切应力. 在压制时, 外加的压力使得晶体颗粒紧紧咬合. 个别颗粒因剪切变形过大而破裂, 形成初始裂纹, 大部分颗粒发生弹塑性形变. 当卸压降温后, 粘结剂已经固化, 发生弹性变形的颗粒要恢复其原有体积与形状, 而固化的粘结剂与咬合着的相邻颗粒阻止其恢复形变. 这在材料内部产生相当大的内应力, 并使局部界面脱粘或局部基体剪裂. 由于个别颗粒断裂, 颗粒与基体局部界面脱粘或局部基体断裂, 这种应力常表现为细观尺度上的应力集中.

粘结剂中有微气孔, 是因为压药时未排出的气体在粘结剂中形成的, 孔洞是未压实或包覆不全等原因造成的.

这些在压制过程中形成的颗粒剪切断裂、界面脱粘、孔洞和微气孔等缺陷称为材料的初始损伤.

### 3.2 由拉伸的实时原位观察讨论刚性粒子填充高聚物的粘弹性

由图 6 看到, 应力达到峰值时, 应变还在继续上升, 应变存在明显的滞后.

图 6 中 5~ 10 m in 期间的应力随时间线性增大. 假设材料为一维 4 参数粘弹性体<sup>[4]</sup>且应力线性上升时, 应变为

$$\epsilon(t) = \frac{F_2}{E_2} \left\{ \gamma \left[ a \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) + \frac{b}{F_1} \right] \left[ 1 - \exp \left( - \frac{E_2}{F_2} t \right) \right] + \left[ a \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) + \frac{b}{F_1} \right] t + \frac{at^2}{2F_1} \right\}$$

即应变由时间的指数项、线性项和二次项 3 部分组成(推导略), 其中后两项的系数均为正数, 指数项的系数则有正、零、负 3 种可能的取值. 因此, 应变-时间曲线由 4 个材料参数  $E_1, E_2, F_1, F_2$ ; 2 个载荷参数  $a, b$  和初始参数  $\gamma$  决定, 可以呈现多种形状. 图 6 的应变-时间曲线以线性项为主, 对应于二次项系数较小、指数项为正且特征时间  $t_c = F_2/E_2$  较大的情形. 4~ 11 m in 期间的应力又可视作交变载荷. 若假设材料为一维 4 参数粘弹性体且应力为正弦函数时, 应变由常数项、交变项和指数项组成, 其交变项是正弦和余弦函数的组合.

当应力为  $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t - \varphi)$ , 并且应变的交变项能表示为  $\cos(\omega t - \varphi)$  时, 滞后的相位为  $\pi/2 + 2\psi - \varphi$ . 相位角  $\psi$  满足下式:

$$\tan \psi = \frac{E_2 \omega + \frac{\beta_0}{\alpha_0}}{1 - \frac{E_2 \omega \beta_0}{E_2 \alpha_0}}$$

从另一角度, 可把应变视为自变量, 应力则为因变量.

大约 11~ 16 m in 时应力升不上去, 试样局部损伤. 16 m in 起材料有硬化现象, 随后转入卸载阶段, 应力和应变突降后逐渐减小.

上述讨论表明, 用粘弹性体描写刚性粒子高度填充高聚物是合适的.

## 4 结 论

材料中存在着初始微孔隙和微裂纹, 它们的分布是随机的. 材料的初始损伤对拉伸破

坏影响很大。

在拉伸断口处可以看到颗粒与粘结剂分离, 粘结剂发生大拉伸变形; 沿晶断裂与穿晶断裂同时发生。所试材料的粘结相和颗粒相匹配比较好, 具有一定的韧性断裂特征。

所试材料是与初始损伤相关的粘弹性体。

中国科学院力学研究所凌中副研究员、李端义高级实验师给予了热情指导和帮助; 杨业敏研究员帮助建立录像观察手段; 中国科学院力学研究所非线性力学开放实验室提供了使用扫描电镜的实验条件。作者表示衷心感谢。

#### 参考文献

- [1] 马宗义. SiCp/2024 复合材料断裂的动态原位观察[J]. 材料工程, 1995, 5: 32~ 34.
- [2] Li Shouxin. An estimation of fracture of SiC particulate affected by aluminum alloy matrix [J]. SciMat, 1993, 28: 869~ 871.
- [3] 唐军. 原位生成 TiB<sub>2</sub> 颗粒增韧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的研究[J]. 粉末冶金技术, 1996, 14(13): 168~ 178.
- [4] 周光泉, 刘孝敏. 粘弹性理论[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996.

## Microscopic Observations on the Mesoscopic Damage in the Polymer Bonded Solid Particulate

PAN Ying<sup>1</sup>, DING Yan-sheng<sup>2</sup>, CAIRui-jiao<sup>1</sup>, YU Xiang-dong<sup>3</sup>,  
YANG Yuming<sup>3</sup>, WANG Lin-qing<sup>2</sup>

(1. Department of Engineering Safety, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;

3. Fourth Institute, Chinese Engineering Physics Institute, Mianyang 621900)

**Abstract:** To investigate the formation mechanism of internal stress of the polymer bonded solid particulate from the viewpoint of the mesoscopic mechanics, a SEM equipped with a tensile apparatus was used to study the damage in microstructure of the materials. By SEM, it was seen that the original damage of material affects the tensile destruction greatly; at the tensile break, materials produce the fracture around the crystal and the fracture through the crystal at the same time, the bond produces large tensile change. The results indicate that bond and particulate match well; the material has fracture toughness. Polymer bonded solid particulate is a viscoelastic material related to original damage.

**Key words:** polymer bonded solid particulate; mesoscopic damage; viscoelasticity; fracture toughness