

PC 及 PC/ABS 共混物的疲劳裂纹扩展研究*

方钦志** 李慧敏 王铁军

(西安交通大学航天航空学院 强度与振动教育部重点实验室/工程力学系, 西安 710049)

摘 要 研究了聚碳酸酯(PC)和 PC/ABS 高分子材料的疲劳裂纹扩展规律,利用改进柔度法测量其裂纹扩展速率,采用扫描电子显微镜(SEM)观察其断口形貌,分析疲劳裂纹扩展机理.在较大裂纹扩展速率($10^{-6} \sim 10^{-3}$ mm/cycle)范围内,PC/ABS 的疲劳裂纹扩展速率可以用 Paris 公式 $da/dN = 9.5587 \times 10^{-5} (\Delta K)^{2.88381}$ 来描述.高分子材料 PC 的疲劳裂纹扩展速率约为高分子材料 PC/ABS 的 3 倍.高分子材料 PC/ABS 疲劳裂纹面上的特征以韧窝为主,较低裂纹扩展速率对应较小的韧窝,较高裂纹扩展速率对应较大的韧窝.高分子材料 PC 疲劳裂纹面有明显的不连续裂纹扩展带,其裂纹面相对较平.

关键词 高分子, 疲劳裂纹扩展, 疲劳断口, 疲劳机理

高分子材料正在越来越多地被应用到诸如航天航空、汽车以及压力容器和输油管道等大型工程结构中去.因此疲劳破坏逐渐成为高分子材料的主要破坏形式之一,相应的高分子疲劳特性的研究也受到了越来越多的重视.

Bellinger^[1]研究了硫化聚苯乙烯(PS)的疲劳特性. Bureau^[2]研究了注塑成型的聚苯乙烯以及其与高密度聚乙烯(HDPE)不同混合比(PS/HDPE 95/5, 85/15 和 70/30)的疲劳裂纹扩展特性,并研究了不同加载频率的影响. Szab' O^[3]研究了交联乙烯基环氧树脂的疲劳裂纹扩展特性. Shah^[4]利用紧凑拉伸试件疲劳裂纹扩展试验模拟了天然气管道中出现的步进式静态缓慢裂纹扩展现象. Imai^[5]研究了有机玻璃疲劳裂纹扩展过程中的过载效应.循环加载将在缺陷附近产生大量的微裂纹或银纹结构,使得高分子材料的断裂应力和断裂应变降低,材料变脆^[1,6-8].在脆性热塑基体中加入橡胶颗粒可以使得光滑试件的裂纹萌生抗力减小,裂纹扩展抗力增加^[1,2].不同裂纹扩展速度对应的裂纹面具有不同的特征形态^[9-11].近年来国内也开始研究高分子材料的疲劳与断裂特性^[12-18].

高分子材料聚碳酸酯(PC)和 PC/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)被广泛地应用于工程结构,但其疲劳断裂特性的研究却不够充分^[9-11].本文的主要目的就是通过试验研究高分子材料 PC 和 PC/ABS 的裂纹扩展规律.利用柔度法测量裂

纹扩展速率^[19],同时利用光学显微镜对柔度法的测量结果进行标定.利用扫描电子显微镜对高分子材料 PC 和 PC/ABS 的裂纹扩展机理进行研究.

1 实验部分

1.1 材料和试件

试样取自于南京聚隆工程塑料有限公司提供的 167 mm × 102 mm × 3 mm 的高分子材料板材,材料为 PC 和 PC/ABS 合金.主要原料 PC, 201-10, 美国陶氏化学公司生产,平均分子量为 2.6×10^4 ; ABS, 757, 台湾奇美化学公司生产.在 PC/ABS 合金中 ABS 为分散相,成球状颗粒均匀分布在连续相 PC 中,颗粒直径约为 0.2 ~ 0.5 μm . PC 与 ABS 的混合比为 PC/ABS/SWA = 66/30/4.为了增加 PC 与 ABS 间的相容性,注塑前加入聚苯乙烯/马来酸酐共混物(代号 SWA)作为相容剂,混合均匀后通过注塑机注塑成型.注塑温度为 240 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$,注塑压力为 60 ~ 80 MPa.

试验所用的试件为紧凑拉伸试件(CT),如图 1 所示.试件厚度 B 为 2.8 mm,宽度 W 为 50 mm,缺口深度和宽度分别为 15 mm 和 2 mm.试样设计符合 ASTM E-647 标准.疲劳试验之前,首先用新剃须刀片在试样缺口顶端切出一个约 1.5 ~ 2 mm 长的人工切口,作为预制裂纹.试件编号为 C1-xx 和 C2-xx,其中 C1 代表 PC/ABS 紧凑拉伸试样, C2 代表 PC 紧凑拉伸试样, xx 代表试样编号.

* 2006-09-01 收稿, 2006-11-29 修稿. 国家自然科学基金(基金号 10472087, 10125212)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: fangqz@mail.xjtu.edu.cn

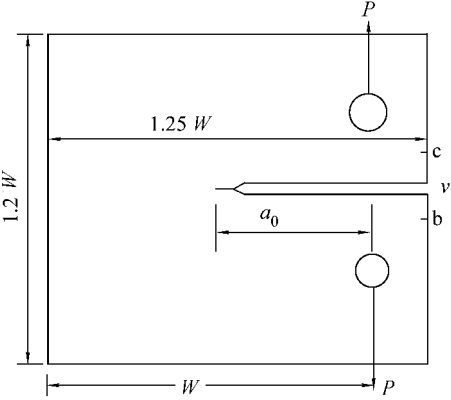


Fig. 1 Compact tension (CT) specimen dimensions and loading conditions

W denotes the specimen width; v is the displacement measured by the displacement gage mounted on the specimen between b and c ; P is the fatigue load applied on the specimen.

1.2 试验设备与测试方法

疲劳裂纹扩展试验用的试验设备为 Instron-5848. 疲劳裂纹扩展试验时,通过视频显微镜采集裂纹扩展图像. 疲劳裂纹扩展试验在室温环境下(约 23℃)进行,采用正弦波加载,加载频率为 3 Hz,应力比 $R = P_{\min}/P_{\max} = 0.1$,这里 $P_{\min}$ 和 $P_{\max}$ 分别为加载波形的最小载荷和最大载荷. 如图 1 所示,在试件缺口边缘的 b 和 c 点加上标距为 10 mm 的夹式传感器,测量试验过程中裂纹张开位移的变化. 每 300 循环记录一组载荷和裂纹张开位移的波形数据,用于柔度法计算裂纹长度.

1.3 裂纹长度测量

根据试验机 Instron-5848 采集到的载荷和裂纹张开位移波形数据,利用改进后的柔度测量方法测量裂纹长度^[19]. 根据 ASTM E-399 标准,可以得到对应于不同裂纹长度的紧凑拉伸试件对应的无量纲柔度 $BE'\Delta V/\Delta P$.

$$\frac{BE'\Delta V}{\Delta P} = \frac{19.75}{(1 - a/W)^2} \left[0.5 + 0.129 \left(\frac{a}{W} \right) + 1.385 \left(\frac{a}{W} \right)^2 - 2.919 \left(\frac{a}{W} \right)^3 + 1.842 \left(\frac{a}{W} \right)^4 \right] \quad (1)$$

式中 B 为试件厚度, E' 为材料的弹性常数,对于平面应力状态 $E' = E$,对于平面应变状态 $E' = E/(1 - \nu^2)$, ν 为泊松比, E 为材料的弹性模量, a 为裂纹长度, W 为试件宽度, ΔV 和 ΔP 根据载荷位移曲线得到的卸载裂纹张开位移增量和对应的载荷增量. 为了消除试验机刚度、试件尺寸误差和传感器安装误差等因素的影响,将 $\Delta V/\Delta P$ 用 $(C -$

$C_0)$ 代替,其中 C 为根据卸载曲线中的线性段得到的计算柔度, C_0 为根据已知裂纹长度的柔度值得到的修正常数. E' 为根据裂纹长度标定确定的高分子材料在特定试验条件下的弹性常数的表观值.

利用视频显微镜采集的图片可以得到一组裂纹长度,由此可以标定根据改进柔度法计算测得的裂纹长度,验证裂纹扩展数据的正确性. 图 2 给出了由此测得的裂纹长度对应于循环数 $(a-N)$ 的曲线. 同时给出了根据改进柔度法计算得到的 $(a-N)$ 曲线. 由图中可以看出,两种方法得到的裂纹长度吻合很好. 所以,改进柔度法得到的裂纹长度具有足够的测量精度.

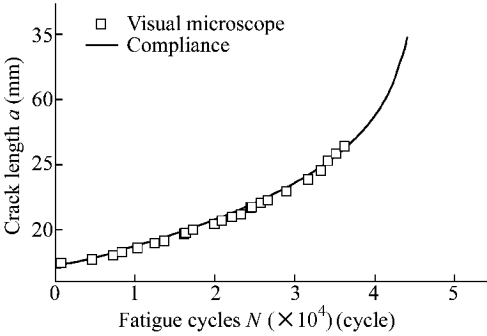


Fig. 2 Crack length versus fatigue cycles for a PC/ABS specimen under fatigue load of 12 ~ 120 N

1.4 裂纹扩展速率

根据测得的 (a, N) 数据对,依据标准 ASTM E-647 应力强度因子范围 ΔK :

$$\Delta K = \frac{\Delta P}{B\sqrt{W}} \frac{2 + a/W}{1 - (a/W)^{3/2}} \left[0.866 + 4.64 \left(\frac{a}{W} \right) - 13.32 \left(\frac{a}{W} \right)^2 + 14.72 \left(\frac{a}{W} \right)^3 - 5.6 \left(\frac{a}{W} \right)^4 \right] \quad (2)$$

其中 ΔP 为疲劳载荷范围. 利用七点多项式计算裂纹扩展速率 da/dN . 利用 Paris 公式进行回归处理得到相应的材料常数 C 和 m ,以此来描述裂纹扩展速率.

2 结果与讨论

为了给出一个较完整地疲劳裂纹扩展速率曲线,首先针对 PC/ABS 高分子材料进行了系统地疲劳裂纹扩展速率试验. 选用不同的疲劳载荷范围分别得到对应不同应力强度因子范围的疲劳裂纹扩展速率,从而可以得到较宽范围的疲劳裂纹扩展速率曲线. 图 3 给出了根据试验得出的一个

试件的疲劳裂纹扩展速率曲线,其对应的疲劳载荷范围较小,为 5 ~ 50 N.图 4 给出另一个试件的裂纹扩展速率曲线,其对应的疲劳载荷范围较大,为 12 ~ 120 N.

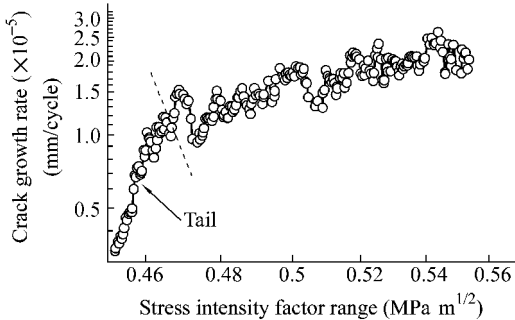


Fig. 3 Fatigue crack growth rate under fatigue load of 5 ~ 50 N

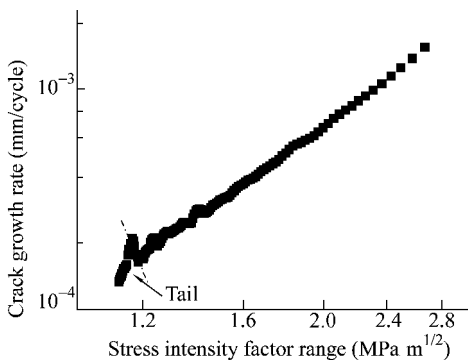


Fig. 4 Fatigue crack growth rate under fatigue load of 12 ~ 120 N

由图 3 和图 4 可以看出,一个试件可以得到一条疲劳裂纹扩展速率曲线.然而根据每一个试件得到的疲劳裂纹扩展 $da/dN-\Delta K$ 曲线的起始阶段,均有一个像尾巴一样的低裂纹扩展速率区,这可能与利用剃须刀片预制缺口的影响有关.但是,这不是唯一的原因,因为对于疲劳预制裂纹试件,也观察到了同样的尾巴现象.这种现象需要进行更深入的研究.一些文献^[2,3]也观测到了类似的现象,但由于其试验时选用的应力强度因子范围区间较小,没有引起足够的重视,甚至认为测得了裂纹扩展门槛值^[3],得到了错误的信息.因此,在针对高分子材料疲劳裂纹扩展试验时,一定要慎重分析观察到的尾巴现象.由图 3 还可以看出,当应力强度因子范围较小时,对应的裂纹扩展速率具有较大的波动幅度,这和文献中的步进式裂纹扩展现象相对应^[8~11].随着应力强度因子的增加,裂纹扩展速率的波动范围随之减小,并趋于稳定,如图 4 所示.

鉴于每一个试件的起始裂纹扩展阶段的尾巴

区不能代表高分子材料的正常裂纹扩展速率,因而处理数据时,一律除去起始裂纹扩展阶段的尾巴区,仅将各试件正常裂纹扩展速率进行回归处理.图 5 汇总了所有试件的稳定疲劳裂纹扩展速率数据.可以看到,尽管在小裂纹扩展速率区裂纹扩展速率具有较大的分散性,总体上在试验范围内高分子材料的疲劳裂纹扩展速率符合 Pairs 公式.即在应力强度因子 0.3 到 3 MPa m^{1/2} 的范围内,对应的裂纹扩展速率可以用 Pairs 公式描述.将所有数据放在一起进行回归处理可得高分子材料 PC/ABS 在频率为 3 Hz 的疲劳载荷作用下的裂纹扩展速率关系:

$$\frac{da}{dN} = 9.5587 \times 10^{-5} (\Delta K)^{2.88381} \quad (4)$$

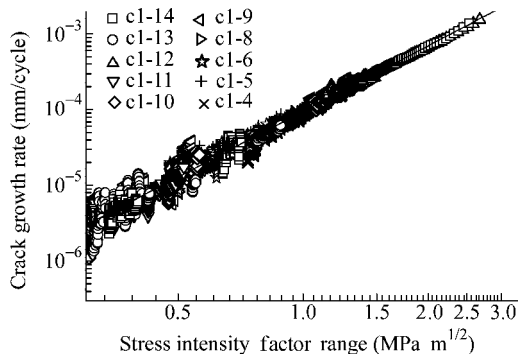


Fig. 5 Fatigue crack growth rate versus amplitude of stress intensity factor for PC/ABS alloy
c1-xx denotes PC/ABS specimen symbols

为了比较高分子材料 PC 和 PC/ABS 的疲劳裂纹扩展特性,同时进行了高分子材料 PC 的疲劳裂纹扩展试验.结果表明,高分子材料 PC 具有与 PC/ABS 类似的疲劳裂纹扩展特性.然而对应相同应力强度因子范围高分子材料 PC 的裂纹扩展速率较 PC/ABS 为高.换句话说,高分子材料 PC/ABS 较 PC 具有相对较高的疲劳裂纹扩展抗力.图 6 给出了高分子材料 PC/ABS 和 PC 两个试件疲劳裂纹扩展速率的对比.对相应的试验数据进行分析发现,对应相同的应力强度因子范围高分子材料 PC 的疲劳裂纹扩展速率大约为试验中所用 PC/ABS 材料的疲劳裂纹扩展速率的 3 倍.

为了进一步了解高分子材料的疲劳裂纹扩展机理,利用扫描电子显微镜 (SEM) 对疲劳断口进行了分析.可以看到较高裂纹扩展速率对应的裂纹面相对较为粗糙.图 7 给出了 PC/ABS 高分子材料不同裂纹扩展速率对应的不同疲劳裂纹面的断口形貌.图 8 给出了实时观察到的疲劳裂纹扩展

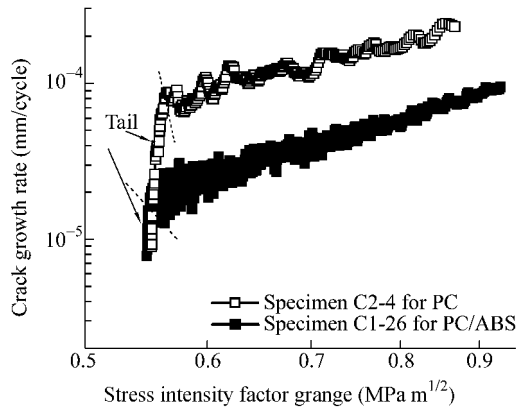


Fig. 6 Compare of fatigue crack growth rates for polymer PC and PC/ABS
c1-xx denotes PC/ABS specimen symbol ; c21-xx denotes PC specimen symbol

裂纹尖端附近的疏松结构. 微观上不同裂纹扩展速率对应的微观断裂机制均为韧窝断裂, 这说明疲劳裂纹断裂前均承受了较大的塑性变形, 产生了疏松的银纹状结构. 较大应力强度因子将使得裂纹尖端产生较大的塑性变形, 产生了较大的银纹结构, 在交变载荷作用下, 加速了分子链的断裂, 继而引起裂纹的扩展, 使得裂纹面上产生较为粗大的韧窝形貌. 在较小应力强度因子作用下, 裂纹尖端只有较小的塑性变形区, 只能产生较小的银纹结构. 这种较小的银纹结构在交变载荷作用下发生断裂, 引起裂纹扩展. 因而宏观上裂纹面显得较为平坦, 微观上韧窝较小.

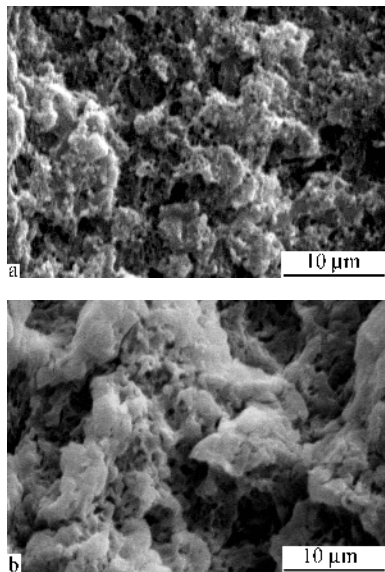


Fig. 7 Fatigue crack microsurface structures of polymer PC/ABS at different growth rates
a) $\Delta K: 0.34 \sim 0.4 \text{ MPa m}^{1/2}$; $da/dN: 5 \times 10^{-6} \text{ mm/cycle}$;
b) $\Delta K: 2.4 \text{ MPa m}^{1/2}$; $da/dN: 1.1 \times 10^{-3} \text{ mm/cycle}$

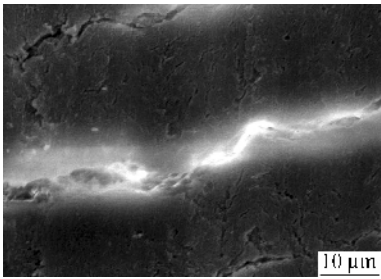


Fig. 8 *in situ* SEM observation of porous structures around fatigue crack tip of polymer PC/ABS

针对高分子材料的拉伸性能研究发现, 高分子材料 PC 和 PC/ABS 一旦发生屈服, 在应力几乎不变的情况下快速产生一个较大的塑性应变^[20], 一般称为冷拉应变, 之后才开始缓慢地应变硬化. 疲劳裂纹尖端的应力不可避免地会超过相应的屈服应力, 产生一个塑性区, 高分子材料的疲劳裂纹扩展主要表现为裂纹尖端拉伸塑性区经过交变载荷作用引起高分子链的疲劳损伤, 继而发生断裂, 从而引起裂纹扩展. 图 9 给出了利用光学视频显微镜观察到的 PC/ABS 高分子材料中等裂纹速率裂纹尖端塑性区形貌. 由图中可以看到, 疲劳裂纹扩展过程中裂纹尖端产生了一个扁长形椭圆塑性区(图中裂纹尖端箭头所示发白的区域), 图中看到的由裂纹面开始的黑色线条为塑性变形引起的表面反光特性的变化引起的. 对于高分子材料 PC/ABS, 在本试验的裂纹扩展速率范围内, 没有看到明显的辉纹状疲劳断口形貌.

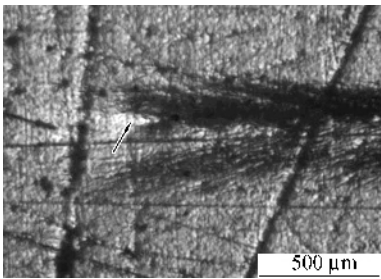


Fig. 9 *in situ* Observation of fatigue crack tip plastic zone for polymer PC/ABS with an optical microscope

图 10 给出了高分子材料 PC 对应于 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mm/cycle}$ 裂纹扩展速率的疲劳裂纹面形貌. 由图中可以看出, 高分子材料 PC 和 PC/ABS 相比具有明显不同的裂纹面形貌. 根据测得的疲劳裂纹扩展速率和图中裂纹扩展带的宽度可以得出, 高分子材料 PC 疲劳裂纹面具有明显的不连续扩展带, 图中所示的裂纹扩展带为约 100 个循环产生的, 裂纹扩展面相对较平, 裂纹尖端塑性区相对

较小.这是因为高分子材料 PC 的冷拉应变较 PC/ABS 的低,而 PC 的拉伸硬化又较 PC/ABS 的大,因而对应于相同的应力强度因子范围,高分子材料 PC 疲劳裂纹尖端的塑性区要小,裂纹面较平.这一点已经在试验中得到了证实.相对来说,PC/ABS 疲劳裂纹尖端塑性区较大,裂纹面为典型的韧窝状裂纹面,因而裂纹扩展速率相对较低.

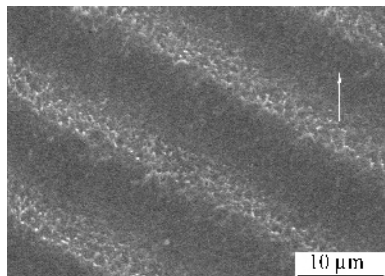


Fig. 10 Fatigue crack surface structures of polymer PC
The arrow denotes the fatigue crack growth direction

综上所述,文中给出的改进柔度法裂纹扩展测量方法可以用来测量类似于高分子材料的疲劳裂纹扩展特性研究.高分子材料 PC/ABS 在(10^{-6} mm/cycle)到(10^{-3} mm/cycle)范围内的疲劳裂纹扩展速率可以以 Paris 公式形式描述,相应的裂纹扩展速率公式为 $da/dN = 9.5587 \times 10^{-5} (\Delta K)^{2.88381}$. 较低裂纹扩展速率区的裂纹扩展速率的波动较大.高分子材料 PC 的疲劳裂纹扩展速率较同条件下 PC/ABS 的疲劳裂纹扩展速率高.高分子材料 PC/ABS 疲劳裂纹面上的断口特征以韧窝为主,较低裂纹扩展速率对应的韧窝特征较小、裂纹面较平坦,较高裂纹扩展速率对应的韧窝特征较大、裂纹面较粗糙.高分子材料 PC 的疲劳裂纹面较平坦,有明显的的不连续裂纹扩展带.每个试件疲劳裂纹扩展起始区存在一个相对较低的裂纹扩展速率区(尾巴区),需要慎重对待.

REFERENCES

- Bellinger M A, Sauer J A, Hara M. *Polymer*, 1997, 38(2) 309 ~ 315
- Bureau M N, Dickson J I, Denault J. *J Mater Sci*, 1998, 33 1591 ~ 1606
- Szab' O J S, Gryshchuk O, Karger-Kocsis J. *J Mater Sci Lett*, 2003, 22 1141 ~ 1145
- Shah A, Stepanov E V, Hiltner A, Baer E, Klein M. *International Journal of Fracture*, 1997, 84 159 ~ 173
- Imai Y, Takase T, Nakano K. *J Mater Sci*, 1989, 24(9) 3289 ~ 3294
- Li X W, Hristov H A, Yee A F. *Polymer*, 1995, 36 759 ~ 765
- Ramaswamy S, Lesser A J. *Polymer*, 2002, 43 3743 ~ 3752
- Marissen R, Schudy D, Kemp A V J M, Coolen S M H, Duijzings W G, Pol A V D, Gulick A J V. *J Mater Mater Sci*, 2001, 36 4167 ~ 4180
- Wang T J, Kishimoto K, Notomi M. *Key Engineering Materials*, 2000, 183/187 121 ~ 126
- Wildes G, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1999, 40 7089 ~ 7107
- Wang T J, Kishimoto K, Notomi M. *Acta Mechanica Sinica*, 2002, 18(5) 480 ~ 493
- Xiao Jianbin(肖建斌), Fu Zheng(傅政). *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology(青岛化工学院学报)*, 1997, 18(4) 309 ~ 313
- Zhu Xiaotao(祖小涛), Wu Jihong(吴继红), Liu Minzhi(刘民治). *Journal of Sichuan University(四川大学学报)*, 1995, 86(5) 97 ~ 102
- Sun Zhenhua(孙振华), Luo Huiyang(罗辉阳), Zhao Shiqi(赵世琦). *Journal of Tsinghua University(清华大学学报)*, 1999, 39(4) 17 ~ 20
- Wang Hong(王泓), Yan Junhui(鄢君辉), Zheng Xiulin(郑修麟). *Mechanical Science and Technology(机械科学与技术)*, 2001, 21(1) 37 ~ 39
- Song Zhimin(宋之敏), Huang Wanxia(黄婉霞), Liu Minzhi(刘民治). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (1) 36 ~ 39
- Zheng Aiwu(郑爱舞), Xie Banghu(谢邦互), Li Zhongming(李忠明), Yang Wei(杨伟), Feng Jianmin(冯建民), Yang Mingbo(杨鸣波). *Polymerica Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2004, 20(1) 181 ~ 184
- Xie Banghu(谢邦互), Shen Yuxin(沈岳新), Li Zhongming(李忠明), Yang Wei(杨伟), Feng Jianmin(冯建民), Yang Mingbo(杨鸣波). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (2) 335 ~ 339
- Fang Q Z. *Key Engineering Materials*, 2004, 261-263 1179 ~ 1184
- Fang Q Z, Wang T J, Li H M. *Polymer*, 2006, 47 5174 ~ 5181

FATIGUE CRACK GROWTH BEHAVIOR OF PC AND PC/ABS

FANG Qinzhi, LI Huimin, WANG Tiejun

(Department of Engineering Mechanics, MOE Key Laboratory for the Strength and Vibration of Mechanical Structures,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The fatigue crack growth behavior of polycarbonate (PC) and the alloy of PC and acrylonitrile-butadiene-styrene (PC/ABS) is experimentally investigated in this paper. An improved compliance method is employed to measure the fatigue crack length of these polymers. The fatigue crack growth law from low (10^{-6} mm/cycle) to high (10^{-3} mm/cycle) growth rate is obtained for polymer PC/ABS, which could be fairly represented in terms of stress intensity factor through the well-known Paris law, *i. e.* $da/dN = 9.5587 \times 10^{-5} (\Delta K)^{2.88381}$. The fatigue crack growth rate of PC is about two times higher than that of PC/ABS. Variation of the crack growth rate in the lower crack growth rate region is larger than that in the higher crack growth rate region. For PC/ABS, dimple features are observed on the fatigue fracture surfaces of PC/ABS alloy for the crack growth rate region tested in the experiment, which are coarser for larger crack growth rate, smoother for smaller crack growth rate. The fatigue crack surfaces for PC are smoother than that for PC/ABS, and discontinuous crack growth bands are observed.

Key words Polymer, Fatigue crack growth, Fatigue crack surface, Fatigue fracture mechanism