

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Игнатьев Семен Дмитриевич

Вязкость разрушения и внутренние напряжения композиционных материалов на основе карбонизованных полимерных матриц

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: к.т.н. Степашкин Андрей Александрович

Москва – 2024

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Аналитический обзор литературы.....	14
1.1 Полимерные композиционные материалы	14
1.2 Высокотемпературные полимерные материалы	17
1.3 Свойства полимерных материалов, подвергнутых тепловому старению	21
1.4 Внутренние напряжения и подходы к их оценке в композиционных материалах.....	23
1.4.1 Природа возникновения остаточных напряжений	25
1.4.2 Процесс развития остаточных напряжений	27
1.4.2.1 Остаточные напряжения на микроуровне	28
1.4.2.2 Остаточные напряжения межслоевого уровня	31
1.4.2.3 Остаточные напряжения, возникающие при производстве изделий	33
1.4.3 Экспериментальные методы определения остаточных напряжений	35
1.4.4 Аналитические подходы оценки остаточных напряжений.....	40
1.5 Вязкость разрушения полимерных композиционных материалов	46
1.5.1 Основные подходы к оценке вязкости разрушения ПКМ	47
1.5.2 Влияние матрицы и армирующих элементов.....	50
1.5.3 Влияние толщины материала.....	55
1.5.4 Влияние величины и скорости нагружения	56
1.5.5 Влияние температурного поля.....	57
1.6 Выводы по главе 1	58
Глава 2 Материалы и методики исследования.....	60
2.1 Материалы исследования	60
2.2 Методики исследования	62
2.2.1 Определение плотности.....	62
2.2.2 Определение твердости	63
2.2.3 Определение физико-механических характеристик.....	63
2.2.4 Определение вязкости разрушения	64
2.2.5 Статистический анализ.....	67
2.2.6 Определение остаточных напряжений.....	69
2.2.6.1 Рентгеноструктурный метод определения остаточных напряжений	69

2.2.6.2 Метод ионного сверления колец (FIB-DIC)	70
2.2.6.3 Цифровая лазерная спекл-интерферометрия	74
2.2.6.4 Контурный метод определения остаточных напряжений	75
2.2.6.5 Тензометрия	77
2.2.7 Анализ микроструктуры	81
3.1 Результаты исследования плотности и твердости полимер-матричных композиционных материалов	82
3.2 Результаты определения физико-механических характеристик ПКМ	84
3.2.1 Сжатие	84
3.2.2 Изгиб	85
3.2.3 Растяжение	86
3.3 Выводы по главе 3	88
Глава 4 Вязкость разрушения композиционных материалов	89
4.1 Экспериментальная оценка зоны концентрации напряжений	89
4.2 Вязкость разрушения ПКМ	91
4.2.1 Механика разрушения карбонизованных композиционных материалов	91
4.2.2 Зависимость коэффициента интенсивности напряжений от соотношения длины надреза к толщине материала	93
4.2.3 Зависимость коэффициента интенсивности напряжений от плоскости приложения нагрузки	100
4.2.4 Изменение вязкости разрушения ПКМ в зависимости состава	103
4.2.5 Изменение вязкости разрушения ПКМ в зависимости от температуры карбонизации	117
4.4 Выводы по главе 4	125
Глава 5 Остаточные напряжения карбонизованных композиционных материалов	126
5.1 Рентгенографический метод определения остаточных напряжений	126
5.2 Метод ионного сверления колец (FIB-DIC)	130
5.2.1 Оценка остаточных напряжений для композитов, не содержащих углеродное волокно	130
5.2.2 Оценка остаточных напряжений для композитов, содержащих углеродное волокно	133
5.3 Цифровая лазерная спекл-интерферометрия	135

5.4 Контурный метод определения остаточных напряжений.....	136
5.5 Тензометрия	140
5.6 Выводы по главе 5.....	142
Общие выводы.....	143
Список литературы	144
Приложение А	158
Приложение Б	160

Введение

В настоящее время, полимерные композиционные материалы (ПКМ) активно используются в авиакосмической отрасли, автомобильном производстве и медицинской сфере благодаря оптимальному сочетанию физико-механических, тепловых, трибологических и химических свойств, а также возможности их варьирования под заданные эксплуатационные условия. В качестве матрицы ПКМ применяются как термореактивные, так и термопластичные полимеры. Однако, большинство представителей данных групп обладают низкими эксплуатационными температурами (до 200 °С), трещиностойкостью и ударной вязкостью, что в свою очередь сильно ограничивает спектр их возможного применения, в частности, в качестве высоконагруженных конструктивных элементов, функционирующих при высоких рабочих температурах (до 300 °С). В рамках повышения предельных эксплуатационных температур и механических свойств полимеров и композитов на их основе был разработан новый класс – высокотемпературные полимеры, яркими представителями которого выступают: полиимиды, полиэфиркетон, полиэфирэмиды и т.д. Характерной особенностью данного класса являются высокие механические характеристики, сохраняемые при повышенных рабочих температурах (250 – 300 °С) и химическая стабильность при воздействии агрессивных сред.

Стоит отметить, при всех своих преимуществах данная группа полимеров обладает недостатками, связанными с малотоннажностью производства (менее 1% рынка полимерных материалов) и высокой стоимостью из-за дорогостоящего производственного цикла. Данный факт оказывает существенное влияние на возможность приобретения и дальнейшего производства композиционных материалов на их основе. Поэтому, существует актуальная научно-исследовательская задача поиска достойных аналогов класса высокопроизводительных полимеров, обладающих сопоставимыми характеристиками при более дешевой технологии производства с возможностью дальнейшего масштабирования на территории Российской Федерации.

На данный момент, повышение теплостойкости полимерных материалов является актуальной научно-исследовательской задачей, в ходе решения которой были разработаны различные подходы и методы, в частности, процессы теплового старения, инициирующие протекание комплекса термохимических реакций под воздействием температурно-временного поля. Результатом этого процесса является обогащение полимера углеродом с одновременной перестройкой его структуры. Следуя данному принципу, была предложена технология получения полимер-матричных композитов на основе широкодоступных полимеров и наполнителей, посредством проведения низкотемпературной карбонизации.

Технология производства данных композитов включает в себя три основных стадии: смешение компонентов, вулканизация и карбонизация. В качестве матрицы композита выступает бутадиен-нитрильный каучук, наполненный различными мелкодисперсными углеродными наполнителями, такими как: шунгит, технический углерод, графит и углеродное волокно. Получаемые структуры обладают сопоставимыми физико-механическими характеристиками в сравнении с классом высокотемпературных полимеров, а процессы теплового старения, используемые в технологии получения, позволяют повысить предельные эксплуатационные температуры до 300 °С.

Процесс получения карбонизованных композитов включает в себя как механическое воздействие на структуру (смешение компонентов на вальцах, прессование), так и ее химические преобразования благодаря температурному воздействию (вулканизация и карбонизация). В ходе данных процессов происходит образование собственных (свободных) деформаций, связанных с процессами химической сшивки макромолекул каучука и несоответствия коэффициентов теплового расширения армирующих элементов и матрицы, что в свою очередь приводит к образованию остаточных напряжений, влияющих на процессы усадки, конечных изделий, так и на величину вязкости разрушения.

Поэтому, анализ внутренних напряжений и возможностей их минимизации является ключевой научно-исследовательской задачей, позволяющей оптимизировать технологические особенности производства, увеличить

эксплуатационный период работы изделия в качестве элемента конструкции, а также избежать рисков, связанных с искажением геометрии получаемых деталей на финальных производственных стадиях.

Цель исследования

Оценка вязкости разрушения и остаточных напряжений, образующихся в композиционных материалах при карбонизации полимерной матрицы в зависимости от температуры и состава

Задачи исследования

- Исследование остаточных напряжений с помощью разрушающих и неразрушающих методов: рентгеноструктурный анализ, тензометрический анализ, метод лазерной цифровой спекл-интерферометрии, контурный метод, метод ионного сверления колец с использованием корреляции цифровых изображений;
- Разработка комплексного алгоритма оценки остаточных напряжений от микро- до макромасштабного уровня;
- Выявление взаимосвязи между составом композита и величиной остаточных напряжений;
- Установление зависимости между структурой, физико-механическими свойствами, составом и предельной температурой карбонизации полимерного композиционного материала;
- Оценка влияния предельных температур карбонизации и состава композита на величину вязкости разрушения с использованием статистических подходов.

Научная новизна

- Исследованы микро- и макромасштабные остаточные напряжения композиционных материалов на основе карбонизованных полимерных матриц, наполненных дискретными углеродными наполнителями;
- Установлена взаимосвязь между составом композита с карбонизованной полимерной матрицей и величиной остаточных напряжений;
- Установлены зависимости между структурой, физико-механическими свойствами, составом и предельной температурой карбонизации полимерного композиционного материала;
- Экспериментально определен характер напряженного состояния в момент старта и распространения трещины для композитов различных составов и предельных температур карбонизации;
- Выявлена закономерность влияния предельных температур карбонизации и состава композита на величину вязкости разрушения;
- Показана возможность гибридного подхода оценки остаточных напряжений;
- Показана применимость параметрических статистических моделей, учитывающих фактор множественных сравнений, при анализе экспериментальных данных.

Теоретическая значимость

Изучены механизмы зарождения и развития остаточных напряжений в процессе получения многокомпонентных композиционных материалов, подвергнутых тепловому старению полимерной матрицы.

Приведено обоснование использования коэффициента интенсивности напряжений, как основной величины оценки вязкости разрушения композиционных материалов на основе карбонизованных полимерных матриц.

Показана применимость параметрических статистических моделей при анализе влияния предельной температуры карбонизации, состава и геометрического фактора на величину вязкости разрушения карбонизованных композитов.

Практическая значимость

Предложен комплексный алгоритм оценки остаточных напряжений полимерматричных композиционных материалов от микро до макромасштабного уровня, включающий в себя как разрушающие, так и неразрушающие подходы.

Предложен сегментированный принцип оценки остаточных напряжений на макромасштабном уровне.

Проведен анализ влияния предельной температуры карбонизации, состава и геометрического фактора на величину вязкости разрушения карбонизованных композитов.

Полученные результаты могут послужить хорошим основанием для дальнейших работ, связанных с контролем и минимизацией уровня остаточных напряжений в карбонизованных полимерных композиционных материалах, наполненных углеродными дискретными наполнителями, а также исследований в области оптимизации параметра вязкости разрушения.

Положения выносимые на защиту

Установленные взаимосвязи между составом, предельной температурой карбонизации, геометрическими параметрами наведенной трещины и вязкостью разрушения композиционных материалов;

Результаты оценки остаточных напряжений на микро и макромасштабных уровнях, образующихся в результате теплового старения полимерной матрицы;

Зависимости между структурой, составом композита и величиной остаточных напряжений.

Достоверность результатов исследований

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного прецизионного исследовательского оборудования, стандартизированных интернациональных методов определения свойств материалов и выполнения необходимого количества измерений для последующего статистического анализа результатов.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы представлены на 8-ми тематических конференциях и опубликованы в следующих сборниках тезисов:

ПОЛИМЕР-МАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ КАРБИДОМ КРЕМНИЯ; Игнатьев С.Д., Степашкин А.А., Калошкин С.Д. В сборнике: Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2020/2021. сборник трудов X Евразийской научно-практической конференции. Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". Москва, 2021. С. 51.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБЕНИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ: IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИКИ РАЗРУШЕНИЯ НА МИКРОУРОВНЕ С ПОМОЩЬЮ СЭМ; Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А. В книге: Современные тенденции развития функциональных материалов. Сборник тезисов докладов Международной молодежной научной конференции. СОЧИ, 2021. С. 51-52.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБЕНИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ; Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А. В книге: II-я Международная конференция «Композитные материалы и конструкции». Тезисы. Москва, 2021. С. 77-78.

ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ; Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А. В книге: Четырнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. Москва, 2022. С. 89-90.

АНАЛИЗ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ; Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А. В сборнике: Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения. Сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции. Под редакцией С.П. Буяковой. Томск, 2022. С. 48-50.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ; Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А. В книге: Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2023. Сборник трудов XI Евразийской научно-практической конференции. Москва, 2023. С. 134.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА; Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А. В книге: Пятнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. Москва, 2023. С. 100-101.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА; Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А. В книге: Новые полимерные композиционные материалы.

Микитаевские чтения: Материалы XIX Международной научно-практической конференции. – Нальчик, 2023. С. 177.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 научные статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень Scopus и WoS, и 8 тезисов докладов, опубликованных в сборниках трудов российских и международных конференций.

Личный вклад автора

Личный вклад автора работы заключается в анализе литературных источников по тематике представленной работы, получении образцов композиционных материалов, проведении экспериментальных работ по оценке свойств полимерматричных композитов, разработке комплексного алгоритма оценки остаточных напряжений, обработке экспериментальных результатов, подбора статистических моделей и представлении результатов работы посредством выступления на тематических конференциях, а также публикации результатов исследования в индексируемых научных изданиях. Постановка задач, обсуждение научных результатов, выводов и положений, изложенных в работе, проводились совместно с научным руководителем Степашкиным А.А.

Благодарности

Автор выражает благодарность за вклад в формирование данной диссертации:

Коллективам НИЦ Композиционных материалов и Лаборатории ускоренных частиц НИТУ «МИСИС» за доступ к измерительному оборудованию и консультациям на всем протяжении выполнения работы;

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, приложения А и приложения Б. Материалы диссертационной работы изложены на 160 страницах, содержат 58 рисунков, 35 таблиц, 2 приложения. Библиографический список содержит 148 наименований.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Полимерные композиционные материалы

Появление полимерных композиционных материалов, армированных различными волокнами, послужило прорывом к созданию новых легковесных конструкций. Благодаря своим несомненным преимуществам, данные композиты получили широкое применение в аэрокосмической отрасли, удовлетворяя жестким требованиям к эксплуатационным характеристикам, надежности и долговечности. В настоящее время, полимерные композиты используются в качестве самых различных элементов конструкций, особенно, аэрокосмического сектора – каркасы истребителей, вертолетов, деталей управления (руль направления, руль высоты, внутренний закрылок) самолетов, различных панелях спутников, антеннах, корпусах ракетных двигателей и некоторых монолитных каркасах малых самолетов. Естественно, масштаб использования данного класса не ограничен лишь аэрокосмической сферой и распространен на другие секторы промышленности: автомобилестроение, медицина, спорт и т.д. Наиболее важным аспектом, позволившим активно применять полимерные композиты, являлся значительный прорыв в разработке прочных и жестких волокон (стекловолокно, углеродные и арамидные волокна). В совокупности с активными работами в области химии полимеров удалось совместить волокна и полимеры в единую объемную структуру – полимерный композит. С развитием вычислительных мощностей, специализированных программных пакетов и методов анализа свойств материалов удалось получить полное представление о характеристиках подобных композитов вне зависимости от степени их гомогенности и уровне изотропности.

Полимерные композиты, армированные непрерывными волокнами, в частности, эпоксидные смолы, армированные углеродными, стеклянными или арамидными волокнами, активно используются в современной промышленности. Например, в современных военных истребителях, таких как европейский истребитель (EFA), французский Rafale, шведский JAS-39 или индийский легкий

боевой самолет (LCA). Около тридцати процентов конструкции таких самолетов выполнено из полимерных композиционных материалов на основе углеродных волокон. Используемые композиты имеют рабочую температуру порядка 100-120 °С в непрерывном режиме и около 135 °С в кратковременном. Подобные эксплуатационные температуры являлись удовлетворительными для широкого спектра применений. Однако, активные научно-исследовательские работы в области повышения свойств полимерных композитов позволили повысить рабочие температуры и общий набор характеристик, расширив области их возможного применения.

Поскольку именно полимерная матрица в наибольшей степени подвержена влиянию повышенных эксплуатационных температур, основной проблемой выступает поиск и разработка новых видов матриц для высокотемпературного использования. Исследования возможных вариаций полимерных матриц, проведенные за последние несколько десятилетий, уже позволили создать системы, способные удовлетворительно работать при температурах до 300 °С. Кроме того, появилась явная тенденция разработки полимерных матриц с более высокими температурами эксплуатации, вплоть до 500 °С. При появлении новой полимерной системы зачастую возникает проблема разработки технологического процесса изготовления высококачественных композиционных компонентов на их основе, что является ключевым моментом получения высокотемпературных полимерно-матричных композитов.

Стоит отметить, что свойства любых конструкционных изделий четко регламентированы для каждого отдельно взятого промышленного сектора. Важным уточнением является то, что предъявляемый набор характеристик должен сохраняться при постоянной эксплуатационной температуре в полностью насыщенном влагой состоянии. Так как свойства отдельно взятого компонента композиционного материала (матрица, армирующий элемент) могут вносить существенный вклад в общий набор характеристик, необходимо уделять внимание не только свойствам готового изделия, но и всем элементам, входящим в его состав. Например, состав матрицы композита и характер межфазного взаимодействия

оказывают принципиальное влияние на механическое поведение материала при сжатии, растяжении, изгибе и сдвиговых деформациях. Природа и свойства матрицы являются важными деталями не только при формировании механических свойств, но также и при рассмотрении устойчивости к воздействию окружающей среды и ударным повреждениям.

Определение механических свойств класса высокотемпературных полимерно-матричных композитов аналогично методикам используемых в настоящее время для углеродно-эпоксидных композитов. Очевидно, что основное внимание уделяется анализу свойств при высоких эксплуатационных температурах и пригодности для практического применения. Таким образом, для класса высокотемпературных полимерно-матричных композитов характерна гомогенность свойств при повышении температурного поля, а также минимальная деструкция матрицы от воздействия температуры и влаги. Отдельное внимание стоит уделять температуре стеклования полимерной матрицы, играющей важную роль в определении области применения материала. При формировании подобных композитов особенно важно достижение некоего оптимума между температурой эксплуатации, вязкостью матрицы и технологическими особенностями получения композита. Исследования и разработки в области высокотемпературных полимерных композитов можно разделить на три основные категории:

- полимер-матричные системы с температурой эксплуатации в диапазоне от 135 до 250 °С, включающие в основном бисмалеимиды, цианатные эфиры, ароматические термопласты, термопластичные полиимиды и др.;
- полимер-матричные системы с температурой эксплуатации от 250 до 350 °С, состоящие из полиимидов с высокой температурой стеклования;
- разработки, направленные на повышение температуры эксплуатации и другие усовершенствования.

Наибольший интерес представляет группа высокотемпературных полимеров, сохраняющих свои свойства при эксплуатации в высоких температурных интервалах.

1.2 Высокотемпературные полимерные материалы

Основной принцип образования высокотемпературных полимеров заключается в создании полимерных цепей с высоким количеством повторяющихся ароматических гетероциклических звеньев и минимальным содержанием алифатических звеньев. Наиболее распространенной и популярной группой высокотемпературных полимерных материалов являются полиимиды, используемые в качестве матрицы композиционных материалов с эксплуатационными температурами от 250 до 350 °С. Ключевым фактором широкой распространенности класса полиимидов выступает оптимальное соотношение высокой технологичности при производстве композиционных материалов и конечных эксплуатационных характеристик изделий на их основе [1-3]. Полиимиды конденсационного и аддитивного типов достаточно хорошо исследованы, а продукты на их основе стали коммерчески доступными, но, в основном, на американском и европейском рынках.

В основе получения полиимидов лежит реакция ароматического диангидрида с ароматическим диамином в присутствии полярного растворителя, например, N,N-диметилацетамида или N-метилпирролидона. Стоит отметить, что мономерные растворы, полученные таким способом, являются непригодными для производства композиционных материалов и их препреггирования. При получении высококачественных связующих растворов (мономерные растворы, используемые в процессе препреггирования) ароматический ангидрид сначала преобразуют в тетракислоту или диэфир-диакислоту, обладающую открытой кольцевой химической структурой. В случае, если такие химические агенты имеются в продаже, они используются напрямую без стадии преобразования. Использование данных химических структур позволяет получать растворы мономеров умеренной вязкости пригодных для использования в качестве препрега композиционного материала. Характерные реакции получения коммерческих препрегов представлены на рисунке 1.

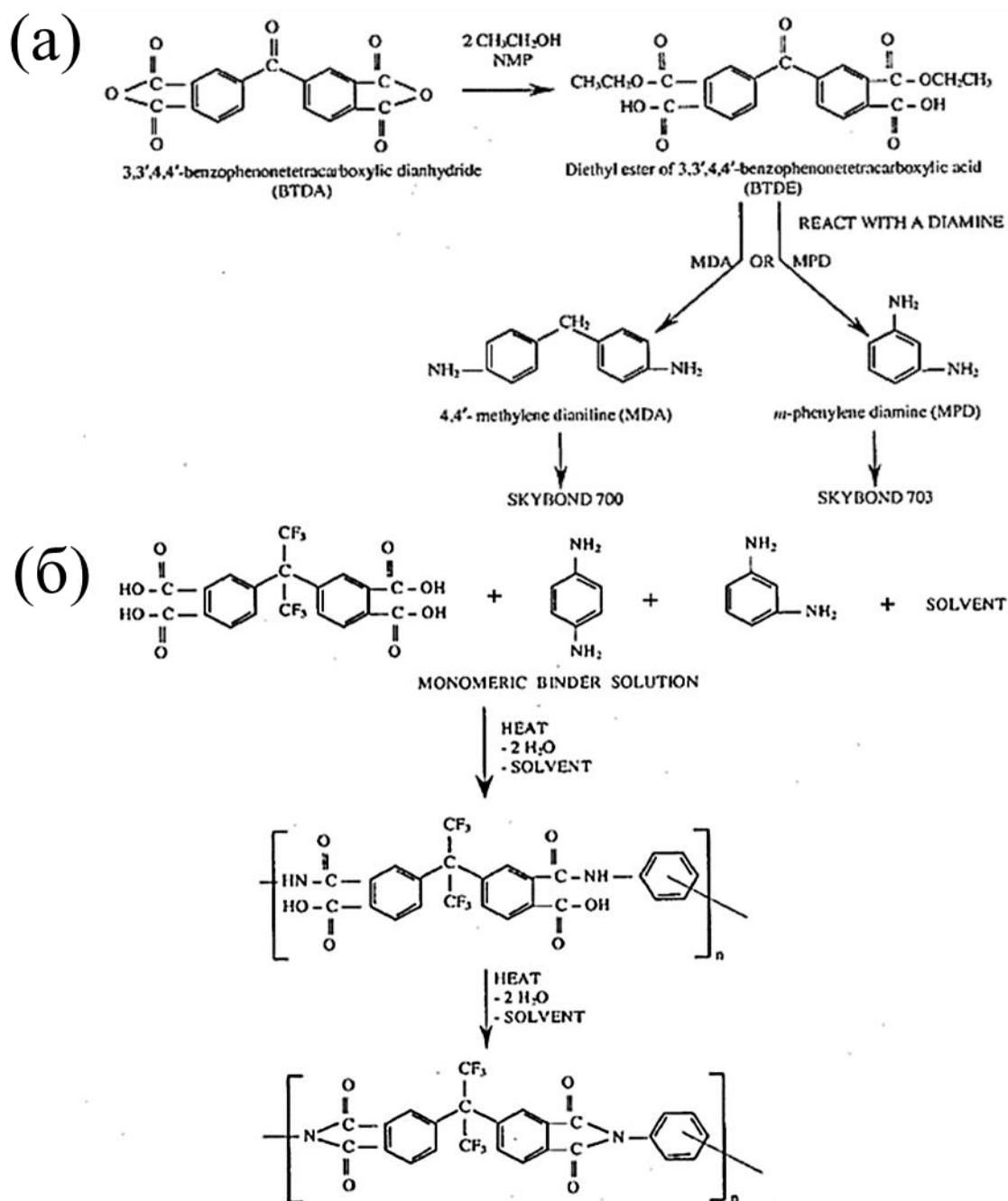


Рисунок 1 – Примеры конденсационных полиимидных матричных систем:

(а) – химия растворов связующего skybond фирмы monsanto; (б) – химия раствора связующего NR-150 фирмы UuPont и его отверждение [4]

Несмотря на сложный и дорогостоящий технологический процесс получения, а также сложности контроля образования летучих веществ, композиционные материалы на основе препрегов, полученных из смол SkyBond и NR1500 (авимид-N), характеризуются хорошими механическими свойствами и их

стабильностью при высоких эксплуатационных температурах (от 343 до 371 °C). Кроме того, полиимид, полученный на основе смолы NR150, благодаря инертности гекса-фторизопропиленового моста имеет выраженную линейную структуру и может быть отнесен к классу термопластичных полимеров.

Контроль скорости образования и количества летучих веществ (воды и растворителя), выделяемых в процессе отверждения, является важной технологической стадией. Правильно подобранные режимы позволят получать качественные композиты, без каких-либо дефектов внутренней структуры, например, пустот. Для того чтобы избавиться от всех летучих веществ до стадии нагнетания давления, потребуется полимер с невысокой молекулярной массой (и вязкостью расплава). Именно данный фактор и является основной проблемой при использовании полиимидов конденсационного типа. Поэтому получение качественных композиционных материалов с низким содержанием летучих веществ требует больших производственных затрат и высокой прецизионности используемых технологий, что оказывает существенное влияние на конечную цену получаемых полиимидов.

Говоря о возможностях применения высокотемпературных композиционных материалов, хочется отдельно выделить аэрокосмический сектор. Предельные эксплуатационные температуры материалов, используемых в высокоскоростных истребителях и гражданской авиации, варьируются в диапазоне от 170 до 180 °C. В данных условиях наиболее широко используются следующие высокотемпературные группы полимеров: упрочненные бисмалеимиды (BMIs), цианатные эфиры (CEs) и термопластичные полиимидные (TPI) композиты. Например, упрочненные бисмалеимидные композиты, армированные углеродными волокнами, успешно использовались в конструктивных элементах истребителей модели F-22. Также, бисмалеимидные композиционные материалы в сочетании с углеродным или стекловолокном находят применение в качестве отдельных элементов летательных средств (кожухи, реверсы тяги и тд.) [5].

К основным областям применения композиционных материалов на основе цианатных эфиров можно отнести: радиорубки для истребителей, носовые конусы

ракет, обшивка фазовых решеток радаров и т.д. Класс термопластичных полиимидных композитов, армированных углеродными волокнами, активно используется при создании крыльев самолетов и их внешней обшивки.

В случае повышенных эксплуатационных температур широкое применение получили полиимидные композиты, полученные в ходе полимеризации мономерного реагента, например, композит PMR-15. Основным применением PMR-15 стали: воздуховоды для двигателей модельного ряда GE F404, брандмауэр двигателя модели GE F90, различные разделители и обтекатели в двигателе модели F110 и т.д.

Углеродные композиты с полиимидной матрицей, полученные с помощью компрессионного формования (такие как: PMR-15, PMR11, Авимид-N и др.), применяются для производства втулок лопастей и шайб авиационных реактивных двигателей, ракетного оперения, сопловых заслонок, обтекателей и т.д. Полиимидные материалы также могут использоваться при производстве теплозащитных экранов.

Фенольные композиты, обладающие более низкой стоимостью, также часто используются в различных конструкционных элементах, которые не требуют высоких прочностных характеристик и долговечности, например, в соплах и оперениях ракет, авиационных теплозащитных экранах.

Ключевым фактором, помимо эксплуатационных характеристик, вносящим существенный вклад в стоимость готовых изделий на основе высокотемпературных полимерных композитов, является уровень сложности производственного цикла. Большинство производственных технологий, существующих на данный момент, остаются слишком дорогостоящими и носят конфиденциальный характер, из-за чего в открытой литературе находится ограниченное количество информации по данной тематике.

Естественно, что класс высокотемпературных полимерных материалов находит применение не только в авиакосмическом секторе, но и в других промышленных кластерах (автомобилестроение, судостроение, биомедицинские технологии и т.д.), поэтому можно сделать вывод о высоком уровне значимости

высокотемпературных полимеров и композитов на их основе для современного рынка.

В случае, если технологический процесс получения композиционных материалов позволяет получать изделия с заданным набором характеристик, проводятся дальнейшие работы, целью которых выступает упрощение технологических процессов и оптимизация производственных циклов, влекущих снижение конечной стоимости продукта. В основном, такая оптимизация приводится к хорошо известному в промышленности автоклавному формованию. Затрагивая тематику улучшения свойств, стоит выделить работы, направленные на повышение эксплуатационных температур композитов и величины вязкости разрушения без какого-либо усложнения технологических процессов создания композитов.

Помимо оптимизации методик и улучшения свойств, существует актуальная научная задача поиска аналогов высокотемпературных полимерных материалов, обладающих сопоставимым набором характеристик, но при этом простой технологией получения, что в существенной степени снизит стоимость таких материалов и масштабирует их производство. Перспективной заменой выступает новый класс композиционных материалов на основе карбонизованных полимерных матриц, наполненных различными мелко-дискретными углеродными наполнителями (графит, технический углерод, углеродное волокно и шунгит). В основу получения карбонизованных композиционных материалов легла идея использования процессов теплового старения полимерной матрицы композита, позволяющих получить значительный углеродный остаток в материале, тем самым улучшив его свойства (тепловые, механические, электрические и т.д.) [6].

1.3 Свойства полимерных материалов, подвергнутых тепловому старению

Современный объем производства теплостойких полимерных материалов достаточно мал и обладает дорогостоящей технологией получения, что делает данный класс материалов неконкурентоспособным в сравнении с существующими

аналогами. Однако, в настоящее время активно внедряются подходы по использованию процессов теплового старения, позволяющих получать полимерные структуры с повышенными температурами эксплуатации.

Стоит отметить, что механические свойства полимерных композиционных материалов могут претерпевать значительные изменения при тепловом старении. Под тепловым старением подразумевается процесс, при котором материал (полимер) подвергается воздействию повышенных температур в течение длительного времени, что приводит к химическим и физическим изменениям, которые могут повлиять на его эксплуатационные характеристики. Понимание того, как изменяются эти свойства, очень важно для обеспечения долговечности и надежности полимерных композитов в различных областях применения.

В процессе теплового старения на изменение механических свойств полимерных композитов влияют несколько факторов. К ним относятся:

1. Полимерная матрица в композиционных материалах может подвергаться процессам термоокислительной деструкции вследствие разрыва молекулярных цепей или образования новых химических связей. Такая деградация может привести как к снижению прочности, жесткости и вязкости композита, так и к росту данных показателей;

2. Во многих полимерных композитах наполнители, такие как волокна или частицы, включаются в матрицу для улучшения механических свойств. Однако термическое старение может ослабить уровень связи между наполнителем и матрицей, что приводит к снижению перераспределения нагрузок в объеме материала, а также уменьшению прочности и жесткости;

3. В зависимости от типа полимерной матрицы, композиты могут быть чувствительны к поглощению влаги, которое происходит, в том числе, при термическом старении. Поглощение влаги может инициировать набухание и пластификацию полимерной матрицы, что приводит к снижению механических свойств, таких как прочность и модуль упругости;

4. Полимерные композиты часто состоят из различных материалов с разными коэффициентами теплового расширения. В процессе термического старения такое

несоответствие теплового расширения может вызвать внутренние напряжения в композите, что приводит к образованию микротрещин и расслоению, которые еще больше ухудшают механические свойства.

Поэтому, крайне важным этапом исследования полимерных композитов, подвергающихся тепловому старению, является оценка внутренних напряжений и трещиностойкости, закладываемых на различных производственных стадиях, в частности нагреве и охлаждении [7-10].

1.4 Внутренние напряжения и подходы к их оценке в композиционных материалах

Доказано, что формирование и развитие остаточных напряжений в процессе производства различных конструкционных изделий из высокотемпературных композитов может приводить к изменению свойств конечного продукта, а также его геометрии. Основываясь на требованиях по допуску, данные геометрические изменения должны быть устранены либо до изготовления с помощью таких методов, как корректировка производственного оборудования (например, станка ЧПУ) или корректировка размеров используемых пресс форм (в настоящее время расчеты по данным операциям проводятся с помощью специализированных программных пакетов) [11, 12], либо после этапа изготовления с помощью более дорогостоящих методов, таких как шимминг [13]. В связи с этим, использование программных пакетов, позволяющих производить моделирование технологических процессов получения композиционных материалов, все чаще становится основной методикой прогнозирования развития остаточных напряжений и вызванных ими изменений геометрии [11-16].

Однако, несмотря на то, что современная инженерия достаточно много знает о влиянии остаточных напряжений на изменение размеров композитов (усадка или искривление, коробление) и располагает большим количеством программных пакетов для их прогнозирования [11, 12, 14, 15], влияние остаточных напряжений

на прочностные характеристики композитов изучено недостаточно и в основном игнорируется, принимаясь за некую постоянную величину.

Существует множество факторов, способствующих возникновению остаточных напряжений в композиционных материалах [16, 17]. В основном, их можно разделить на три основные категории: факторы микроуровня, макроуровня и факторы производства. Основной причиной возникновения остаточных напряжений на микроуровне является развитие свободных деформаций вследствие термических (различий коэффициентов линейного термического расширения матрицы и компонентов композита) и фазовых изменений (сшивки или кристаллизации). Несоответствия свободных деформаций волокна и матрицы приводят к значительному росту уровня остаточных напряжений [16]. Разрывы величины напряжения между слоями композита в сочетании с температурными градиентами и степенью отверженности еще больше увеличивают уровень остаточных напряжений в рамках рассмотрения макромасштабных факторов их формирования [16]. Укладка слоев композита и используемые армирующие компоненты также вносят свой вклад в формирование остаточных напряжений. При рассмотрении уровней укладки слоев или компонентов, изменение технологических параметров получения материала (скорость реза, размер фрезы, изменение геометрии пресс формы и т.д.) может внести значительный вклад в увеличение остаточных напряжений готовых изделий [15, 18, 19].

В конце производственного процесса под воздействием всех вышеперечисленных факторов остаточные напряжения закладываются в материал, приобретая свои конечные значения, и, как следствие, снижают его несущую способность. Хотя уровень остаточных напряжений может быть незначительным по сравнению с прочностью армирующих элементов, на уровне матрицы он может быть сопоставим с определенными допусками. Понимание влияния различных параметров обработки на развитие остаточных напряжений позволяет снизить их величину и, как следствие, повысить механические свойства материала.

1.4.1 Природа возникновения остаточных напряжений

Основной причиной возникновения остаточных напряжений в композиционных материалах являются свободные деформации, закладываемые в композит как в процессе производства изделия, так и после. Несоответствие величин свободных деформаций компонентов композиционного материала является основной причиной образования остаточных напряжений. Говоря о разновидностях подобных деформаций, можно выделить три основные категории:

- Свободные деформации, возникающие при изменении температурного поля (тепловое расширение, усадка);
- Свободные деформации, обусловленные фазовыми изменениями (химическая сшивка, кристаллизация и т.д.);
- Свободные деформации, возникающие в процессе влагопоглощения.

В однородных непрерывных телах рост величины свободных деформаций не приводит к возникновению напряжений. Однако, в случае анизотропных материалов (несоответствие величин свободных деформаций) и воздействия внешних ограничений (граничные условия) появление остаточных напряжений является ожидаемым результатом.

При рассмотрении гомогенного тела, изображенного на рисунке 2 и подвергнутому температурному воздействию (), изменение геометрических размеров не приведет к образованию напряжений. Величина полной деформации тела будет соответствовать величине свободной деформации и может быть рассчитана согласно уравнению:

$$\{\varepsilon\}_{\text{полная}} = \{\varepsilon\}_{\text{свободная}} = \{\alpha\}\Delta T \quad (1)$$

В рассматриваемом равенстве является матрицей коэффициентов температурного расширения. Для данной системы, подверженной внешним воздействиям и граничным условиям, зависимость величины напряжений от

деформации определяется согласно соответствующему равенству, позволяющему определить величину полной деформации:

$$\{\varepsilon\}_{\text{полная}} = [C]\{\sigma\} + \{\alpha\}\Delta T \quad (2)$$

Величина $[C]$ является матрицей податливости материала, а $\{\sigma\}$ матрицей напряжений, соответственно. Комбинируя равенства (1) и (2), можно получить выражения для расчета напряжений:

$$\{\sigma\} = [S](\{\varepsilon\}_{\text{полная}} - \{\varepsilon\}_{\text{свободная}}) = [S](\{\varepsilon\}_{\text{механическая}}) \quad (3)$$

В данном равенстве множитель $[S]$ является матрицей жесткости материала. Анализируя данное соотношение можно сделать вывод о том, что свободные деформации не вносят вклад в образование внутренних напряжений тела, и только механическая компонента деформаций будет учитываться в дальнейших расчетах.

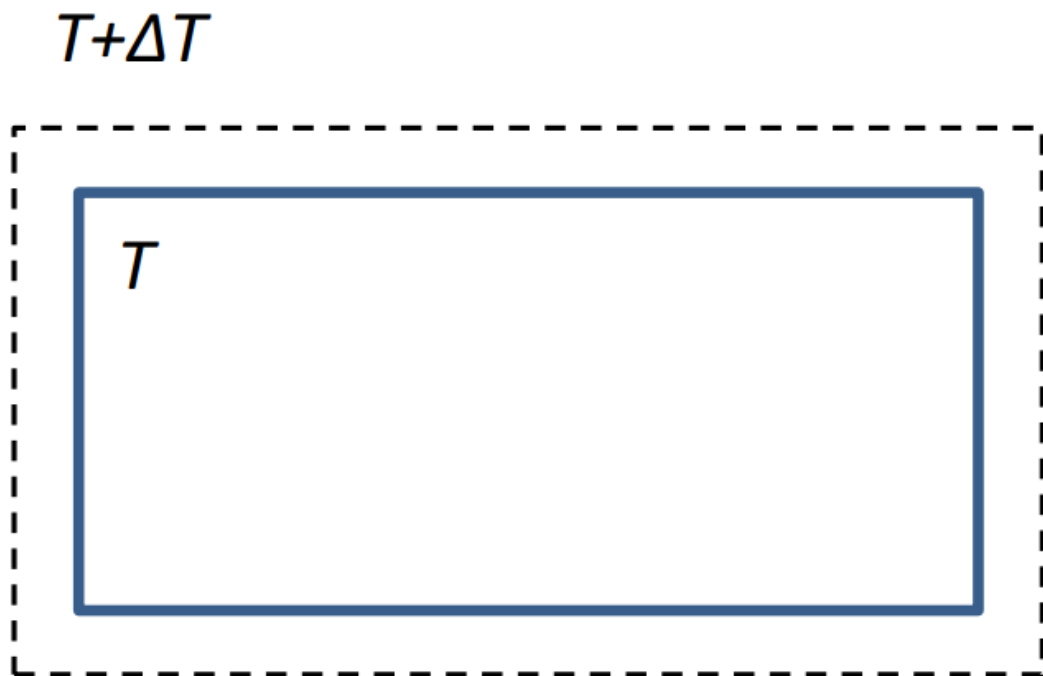


Рисунок 2 – Изменение линейных размеров неограниченного однородного тела при изменении температурного поля от T до $T + \Delta T$

Как описывалось ранее, величина свободных деформаций состоит из трех основных категорий. Поэтому, описывая свободные деформации тела можно пользоваться следующим уравнением:

$$\{\varepsilon\}_{\text{свободная}} = \{\varepsilon\}_{\text{термическая}} + \{\varepsilon\}_{\text{влагопоглощение}} + \{\varepsilon\}_{\text{фазовые превращения}} \quad (4)$$

Фазовые превращения связаны с процессами химической сшивки или кристаллизации, в ходе которых материал может подвергаться усадке или короблению. Влагопоглощение приводит к развитию (как правило, к уменьшению) свободных деформаций в процессе эксплуатации.

1.4.2 Процесс развития остаточных напряжений

Как говорилось ранее, при отсутствии каких-либо ограничений или несоответствий величин деформации образование остаточных напряжений в теле не происходит. Композиционные материалы, обладающие слоистой или гетерогенной структурами, демонстрируют высокий уровень анизотропности, что в совокупности с разницей свойств наполнителя и матрицы приводит к образованию внутренних напряжений. Зарождение остаточных напряжений существенным образом влияет на конечный пакет механических свойств композиционных материалов и их геометрию. Помимо несоответствия величины свободных деформаций между наполнителями и матрицей композита существуют и другие факторы, влияющие на зарождение остаточных напряжений. Например, различия в тепловых свойствах между инструментом (например, пресс-формой) и материалом, подверженного обработке.

Развитию остаточных напряжений в материалах могут способствовать множество факторов. Данные факторы можно разделить на 3 основных категории по уровню их воздействия: микроуровень, межслоевой уровень, производственный уровень. Данная градация наглядно представлена на рисунке 3.

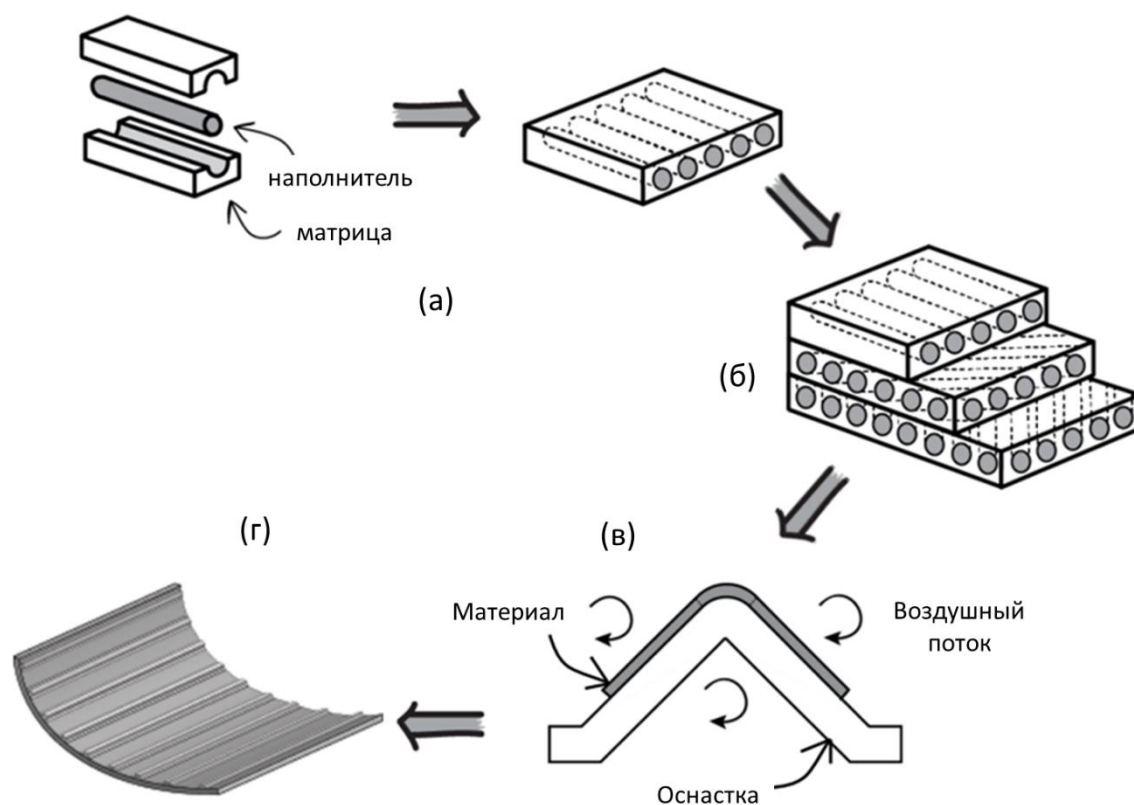


Рисунок 3 – Факторы зарождения остаточных напряжений в полимерных материалах: (а) – микроуровень; (б) – межслоевой уровень, (в, г) – производственный уровень

1.4.2.1 Остаточные напряжения на микроуровне

Остаточные напряжения микроуровня зарождаются из-за различий в свободных деформациях наполнителей и матрицы. В качестве примера можно привести случай композиционного материала, наполненного однонаправленным волокном, в состоянии отсутствия внешнего нагружения, как показано на рисунке 4.

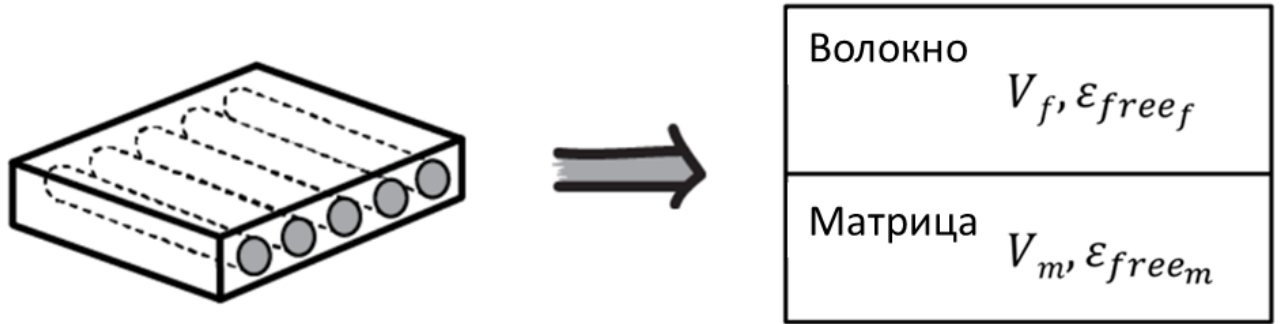


Рисунок 4 – Заданный объем композиционного материала с известными
объемными долями компонентов

В данном случае, величина общего напряжения рассматриваемого объема будет равна нулю. Поэтому, состояние равновесия может быть описано следующим уравнением:

$$V_M \cdot \sigma_M + V_F \cdot \sigma_F = 0 \quad (5)$$

где V_M, V_F – объемные доли матрицы и волокна;

σ_M, σ_F – остаточные напряжения матрицы и волокна.

Учитывая уравнение (3) можно представить уравнение (5) в следующем виде:

$$V_M \cdot E_M (\{\varepsilon\}_{полная} - \{\varepsilon\}_{свободная_M}) + V_F \cdot E_F (\{\varepsilon\}_{полная} - \{\varepsilon\}_{свободная_F}) = 0 \quad (6)$$

Откуда, полная деформация рассматриваемого объема материала может определяться согласно:

$$\{\varepsilon\}_{полная} = \frac{V_M \cdot E_M \cdot \{\varepsilon\}_{свободная_M} + V_F \cdot E_F \cdot \{\varepsilon\}_{свободная_F}}{E} \quad (7)$$

где E – полный модуль упругости материала.

Основываясь на полученных соотношениях, можно вывести формулу, определяющую величину остаточных напряжений, зарождаемых в матрице композиционного материала:

$$\sigma_M = \frac{V_F \cdot E_F \cdot E_M (\{\varepsilon\}_{\text{свободная}_M} - \{\varepsilon\}_{\text{свободная}_F})}{E} \quad (8)$$

Согласно полученному равенству можно сделать вывод о том, что величина остаточных напряжений в матрице является функцией, зависящей от свободных деформаций компонентов материала, их объемных долей и упругих свойств. Помимо перечисленных параметров, образование остаточных напряжений на микроуровне может быть связано и с другими факторами. Полученное соотношение было выведено на основании допущения о том, что наполнитель и матрица композита ведут себя упруго. На самом деле, на образование внутренних напряжений существенным образом влияют вязкоупругие свойства. С вязкоупругим поведением могут быть связаны такие факторы, как химическая сшивка и кристаллизация, протекающие в материале на стадии его производства, в частности, от температурного воздействия. Все параметры, вносящие вклад в образование остаточных напряжений на микроуровне наглядно представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры, влияющие на разобщенность свободных деформаций и развитие остаточных напряжений на микроуровне

Объект	Параметр	
Материал	Наполнитель	Упругие и вязкоупругие свойства
		Объемная доля
		Структурные особенности
		Тепловые свойства (коэффициент теплового расширения)
	Матрица	Упругие и вязкоупругие свойства
		Кинетика сшивки, кристаллизации
		Усадка в процессе сшивки, кристаллизации

Продолжение таблицы 1		
		Тепловые свойства (коэффициент теплового расширения, теплопроводность)
		Объемная доля
	Геометрический размер	Особенности сшивки компонентов
	Пустоты	Объемная доля
Производственный процесс	Температурный цикл производства (нагрев, охлаждение)	

1.4.2.2 Остаточные напряжения межслоевого уровня

Бывают случаи, когда процесс формирования композита происходит при объединении нескольких слоев, ориентированных по отношению друг к другу под разными углами (углепластики, стеклопластики и тд.). Подобный принцип производства также служит причиной зарождения остаточных напряжений, но уже межслоевого характера. Для определения значения расширения (A), межслоевой жесткости (B) и жесткости на изгиб (D) используются следующие уравнения:

$$[A] = \sum_{k=1}^n [\overline{S}_k] \cdot t_k \quad (9)$$

$$[B] = \sum_{k=1}^n [\overline{S}_k] \cdot t_k \cdot \overline{z}_k \quad (10)$$

$$[D] = \sum_{k=1}^n [\overline{S}_k] \cdot (t_k \cdot \overline{z}_k^2 + \frac{t_k^3}{12}) \quad (11)$$

где $[\overline{S}_k]$ – матрица жесткости k -го слоя;

t_k – толщина k -го слоя;

z_k – расстояние между центром k -го слоя и общим центром слоистого композита.

На основании приведенных равенств формула для соотношения нагрузка-деформация может быть изменена с целью включения вклада свободных деформаций:

$$\left\{ \frac{N}{M} \right\} = \begin{bmatrix} A & B \\ B & D \end{bmatrix} \left\{ \frac{\varepsilon_0}{k_0} \right\} - \left\{ \frac{N_{\text{свободные}}}{M_{\text{свободные}}} \right\} \quad (12)$$

где N – прикладываемое усилие;

M – момент;

ε_0 – деформация;

k_0 – средняя межслоевая кривизна;

$N_{\text{свободные}}$ – сила, связанная с образованием свободных деформаций;

$M_{\text{свободные}}$ – момент, связанный с образованием свободных деформаций.

Величины нагрузки и момента, связанных со свободными деформациями может быть рассчитана с помощью уравнений:

$$[N_{\text{свободные}}] = \sum_{k=1}^n [\overline{S}_k] \cdot t_k \cdot \{\varepsilon_{\text{свободные}_k}\} \quad (13)$$

$$[M_{\text{свободные}}] = \sum_{k=1}^n [\overline{S}_k] \cdot t_k \cdot \overline{z}_k \cdot \{\varepsilon_{\text{свободные}_k}\} \quad (14)$$

Анализируя уравнения, описанные выше, можно сделать вывод о том, что принцип укладки слоев композита, а также толщина каждого из них оказывают существенное влияние на образование и развитие остаточных напряжений конечного изделия. Таблица 2 описывает дополнительные параметры, которые могут вносить вклад в величину остаточных напряжений на межслоевом уровне.

Таблица 2 – Дополнительные параметры, вносящие вклад в величину остаточных напряжений на межслоевом уровне

Объект	Параметр
Композит	Ориентация слоев
	Толщина
Производственный процесс	Градиент температуры по толщине слоистого композита

1.4.2.3 Остаточные напряжения, возникающие при производстве изделий

Процесс производства изделий может быть описан тремя основными компонентами: изготавливаемая деталь, инструмент обработки и условия внешней среды. Затрагивая совокупность указанных компонентов, помимо напряжений, возникающих на микроуровне и между слоями материала, необходимо учитывать вклад обработки (механической, температурной) и свойства инструмента, которым производится воздействие. Воздействуя на изделие различными технологическими средствами (фреза, ленточная пила, термическое-прессование и т.д.), происходит процесс нагрева в точке их непосредственного контакта, что служит причиной появления дополнительных остаточных напряжений в детали за счет дополнительного теплового расширения как объекта воздействия, так и объёма изделия, подвергнутого обработке. Помимо фактора теплового расширения изделия, необходимо учитывать вклад деформаций, образующихся при возможном изменении фазы.

Пример образования остаточных напряжений на стадии производства показан на рисунке 5. В данном случае рассматривается изготовление детали из композиционного материала с термореактивной полимерной матрицей. При проведении стадии нагрева часть установки, контактирующая с нижней поверхностью детали, начинает расширяться, что в свою очередь влияет на напряженное состояние изделия (на счет наличия трения поверхностей),

подвергнутого тепловой обработке. Вначале нагрева матрица композита еще не полностью отверждена, что дает возможность снятия возникших напряжений за счет явления межслоевого проскальзывания [18-21]. Полное образование градиента напряжений будет происходить в течение всего периода отверждения матрицы композита. Извлечение отвержденного изделия из пресс формы повлечет за собой снятие некоторых напряжений ее объёма, что послужит причиной искажения конечной геометрии. Существует ряд исследований, который показывает, что помимо температурного фактора и наличия трения между изделием, и инструментом обработки (пресс форма), существенный вклад в искажение формы вносят геометрические размеры заготовки (толщина, ширина и т.д.). Таблица 3 отображает наиболее важные параметры, влияющие на развитие остаточных напряжений на этом уровне.

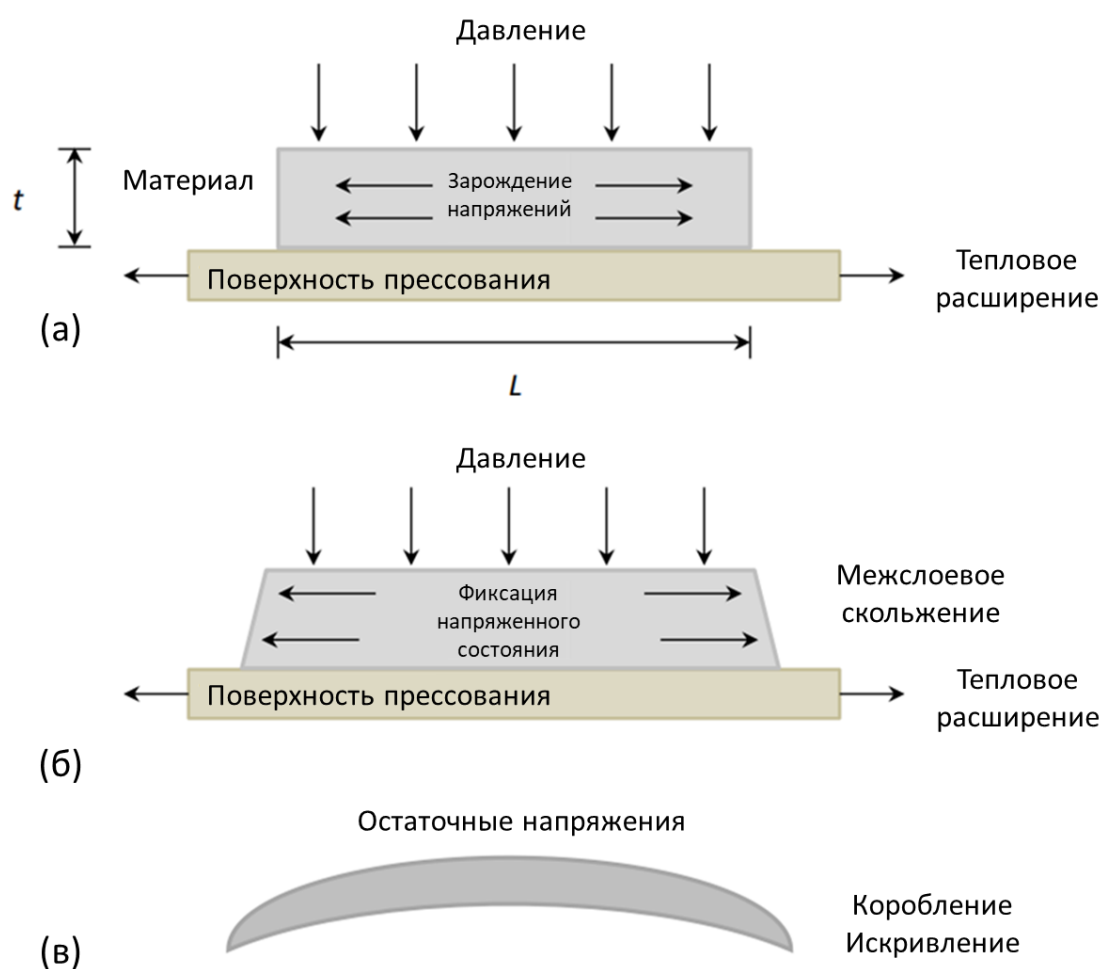


Рисунок 5 – Процесс зарождения и развития остаточных напряжений на уровне производства: (а) – тепловое расширение поверхности подложки вызывает растягивающие напряжения композита в области границы раздела; (б) – частичное снятие остаточных напряжений за счет межслоевого скольжения, образование градиента напряжений; (в) – образование сжимающих остаточных напряжений и коробления в результате изъятия детали

Таблица 3 – Дополнительные параметры, вносящие вклад в величину остаточных напряжений на производственном уровне

Объект	Параметр	
Изделие	Геометрия	
Инструмент обработки	Мягкая инструментальная оснастка	Тепловые свойства
		Толщина
	Твердая оснастка	Тепловые свойства
		Толщина
		Шероховатость поверхности
		Подготовка поверхности (например, разделительные средства)
Производственный процесс	Цикл прессования	
Процесс нагрева	Коэффициенты теплопроводности	

1.4.3 Экспериментальные методы определения остаточных напряжений

В рамках рассмотрения вопроса подходов к оценке остаточных напряжений, возникающих в полимерных композиционных материалах, были предложены

различные способы подобных измерений [22]. В основном, данные методы можно разделить на две основных группы. К первой группе относятся методики определения остаточных напряжений в процессе производства. Вторая группа содержит подходы по измерению внутренних напряжений после всех производственных стадий. Наиболее актуальные методы определения внутренних напряжений представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Виды экспериментальных методов оценки остаточных напряжений в полимерных композиционных материалах

Категория		Метод
В процессе получения		Тензометрия [23-27]
		Встраиваемые оптоволоконные датчики [28-32]
		Испытание на прерывистое деформирование [33]
		Испытание с использованием двухслойной балки (ВМВ) [38]
После получения	Разрушающие	Разрушение первого слоя [35-37, 38]
		Послойное удаление [39-43]
		Сверление отверстий [36, 37, 44, 45]
		Метод пропилов (разреза, податливости) [22, 44, 46]
	Неразрушающие	Измерение кривизны [22, 37, 47, 48]
		Интерферометрия [33, 37-38]
		Фотоупругость [51]
		Рамановская спектроскопия [52]
		Измерение электропроводности [53, 54]



Рисунок 6 – Полимерный образец в форме балки, установленный в устройство динамомеханического анализа (ДМА), с целью проведения испытаний на трехточечный изгиб

С целью контроля остаточных напряжений при производстве композиционных материалов активно применяются подходы, основанные на использовании различных поверхностных датчиков. Наиболее известными являются тензорезисторы [23-27] и волоконно-оптические датчики [28-32]. К основным недостаткам такого подхода можно отнести температурную чувствительность тензорезисторов и условие фиксации волоконно-оптических датчиков на поверхность, содержащую не отвержденный препрег, что может внести существенный вклад в искажение конечных результатов эксперимента и требует внесения определенных поправок.

Испытания на трехточечный изгиб с использованием динамомеханического анализа (ДМА) [34] и двухкомпонентной балки, также являются перспективным методом определения остаточных напряжений за счет измерения величины деформации. Данный метод подразумевает изготовление двухкомпонентной балки, состоящей из стальной прокладки и неотвержденного препрега, как показано на

рисунке 6. После чего, балка помещается в динамо-механический анализатор и исследуется во время процесса полного отверждения. В результате отвердевания препрега происходит деформирование балки, измерение которого позволяет определить величину свободных деформаций с последующим расчетом остаточных напряжений.

Помимо контроля внутренних напряжений в процессе получения полимерных композитов, активно применяются исследования после всех производственных стадий. Данные методы можно разделить на две основные категории: разрушающие и неразрушающие. К разрушающим методам относятся: разрушение первого слоя [35-37, 38], послойное удаление [39-43], сверление отверстий [22, 36, 37, 44, 45] и метод пропилов [22, 44, 46]. К наиболее прецизионному можно отнести метод удаления первого слоя [22]. Однако, такой подход ориентирован на анализ композитов, обладающих слоистой структурой и соответственно, позволяет произвести оценку внутренних напряжений в рамках одного слоя композита. При проведении механических испытаний на растяжение происходят процессы образования трещин в слоях, ориентированных под углом 90° относительно друг друга. Предельное напряжение, необходимое для разрушения слоя может дать представление об уровне остаточных напряжений во всем композите. В одном из исследований [38] проводился контроль плотности трещин в слоях, ориентированных под углом 90° , изготовленных с использованием различных циклов отверждения, что позволило изучить влияние цикла отверждения на конечный уровень остаточных напряжений.

Группа неразрушающих методов контроля остаточных напряжений также включает в себя подходы, основанные на измерении величины деформации с дальнейшим расчетом остаточных напряжений [22, 37, 47-48]. Однако, имеет место использование и других методов анализа, среди них: интерферометрия [22, 49-50], фотоупругость [51], рамановская спектроскопия [52] и методы, требующие наличия электропроводности [53, 54]. Каждый из указанных подходов имеет определенные ограничения:

- Интерферометрия – оценка поверхностных деформаций и, соответственно, остаточных напряжений;
- Фотоупругость – определенный уровень прозрачности матрицы;
- Рамановская спектроскопия – определенный уровень прозрачности матрицы;
- Электрическая проводимость – исследуемый композит должен обладать заданным уровне электропроводности.

Наиболее детально перечень ограничений как для разрушающих, так и для неразрушающих методов определения остаточных напряжений представлен в таблице 5. Подбор подходящего метода анализа остаточных напряжений может базироваться на типе композиционного материала и его свойствах, что может привести как к использованию отдельно взятого подхода, так и их совокупности, что позволит повысить точность проводимых исследований

Таблица 5 – Ограничения экспериментальных методов измерения остаточных напряжений

Метод	Ограничения
Тензометрия	Чувствительность к температурным условиям
Оптоволоконные датчики	Проблемы при наклеивании, наличие участков с высоким содержанием смолы
Испытание на прерывистое деформирование	Ограниченная точность
Испытание с использованием двухслойной балки (ВМВ)	Применимо при наличии слоистой структуры с различной ориентацией укладки

Продолжение таблицы 5	
Разрушение первого слоя	Применимо при наличии слоистой структуры с различной ориентацией укладки
Послойное удаление	Ограниченная точность
Сверление отверстий	Низкая точность
Метод пропилов (разреза, податливости)	Низкая точность
Измерение кривизны	Ограниченная точность
Интерферометрия	Только поверхностные измерения
Фотоупругость	Особые требования к матрице композита (прозрачность)
Рамановская спектроскопия	Особые требования к матрице композита (прозрачность)
Измерение электропроводности	Требуется наличие электропроводящих компонентов

1.4.4 Аналитические подходы оценки остаточных напряжений

Как говорилось ранее, основой зарождения остаточных напряжений в полимерных композиционных материалах является несоответствие величин свободных деформаций между армирующими элементами и матрицей. Однако, задача прогнозирования посредством аналитических или численных методов не будет настолько тривиальной. В процессе моделирования остаточных напряжений необходимо учитывать целый перечень важных деталей:

- Модель прогнозирования остаточных напряжений в полимерных композитах должна быть напрямую связана с особенностями производственного процесса и описываться совокупностью конечной геометрии изделия, внешних механических и температурных воздействий. Помимо этого, необходимо

учитывать сложное вязкоупругое поведение материала, что делает задачу прогнозирования довольно сложной;

- Уровень остаточных напряжений должен оцениваться на разных масштабах: масштабе компонентов и слоев композита (микроуровень), а также производственном уровне (макроуровень). Учет максимального количества факторов, вносящих существенный вклад в образование внутренних напряжений, позволит повысить достоверность результатов расчета вычислительной модели;
- Высокий уровень неопределенностей, связанных с технологическими параметрами получения композитов и различия природы компонентов, является важной проблемой, препятствующей построению точных моделей прогнозирования остаточных напряжений, например, количественная оценка взаимодействия инструментов обработки (пресс-форма, фреза и т.д.) и детали.
- Любой аналитический подход требует высокого качества исходных данных, участвующих в вычислениях, поэтому, точность определения термохимических и механических свойств компонентов и композита в целом, будут играть существенную роль в повышении достоверности расчетов.

Учитывая всю важность остаточных напряжений и многоуровневый характер их образования, получения адекватной модели прогнозирования стало важной научной задачей и предметом многих исследовательских работ. В одной из самых ранних работ по формированию модели прогнозирования остаточных напряжений использовалась линейная упругая модель с некоторыми упрощенными предположениями [55]. В продолжение данной работы были выпущены публикации, включающие большее количество факторов в модели [56-65].

Основной современной тенденцией построение моделей, учитывающих влияние различных технологических процессов, является подход взаимодополняющих субмоделей, суть которого состоит в разбиении сложного процесса получения композита на более простые взаимодополняющие части (субмодели) [62]. Согласно данному принципу одной субмодели соответствует один аспект поведения материала. На рисунке 7 схематично показан субмодельный

подход, используемый в коммерческом программном обеспечении COMPRO [66], где процесс моделирования содержит 5 основных симуляционных модулей: модуль ввода, термохимический модуль, модуль течения потока, деформационный модуль и модуль вывода конечных результатов.

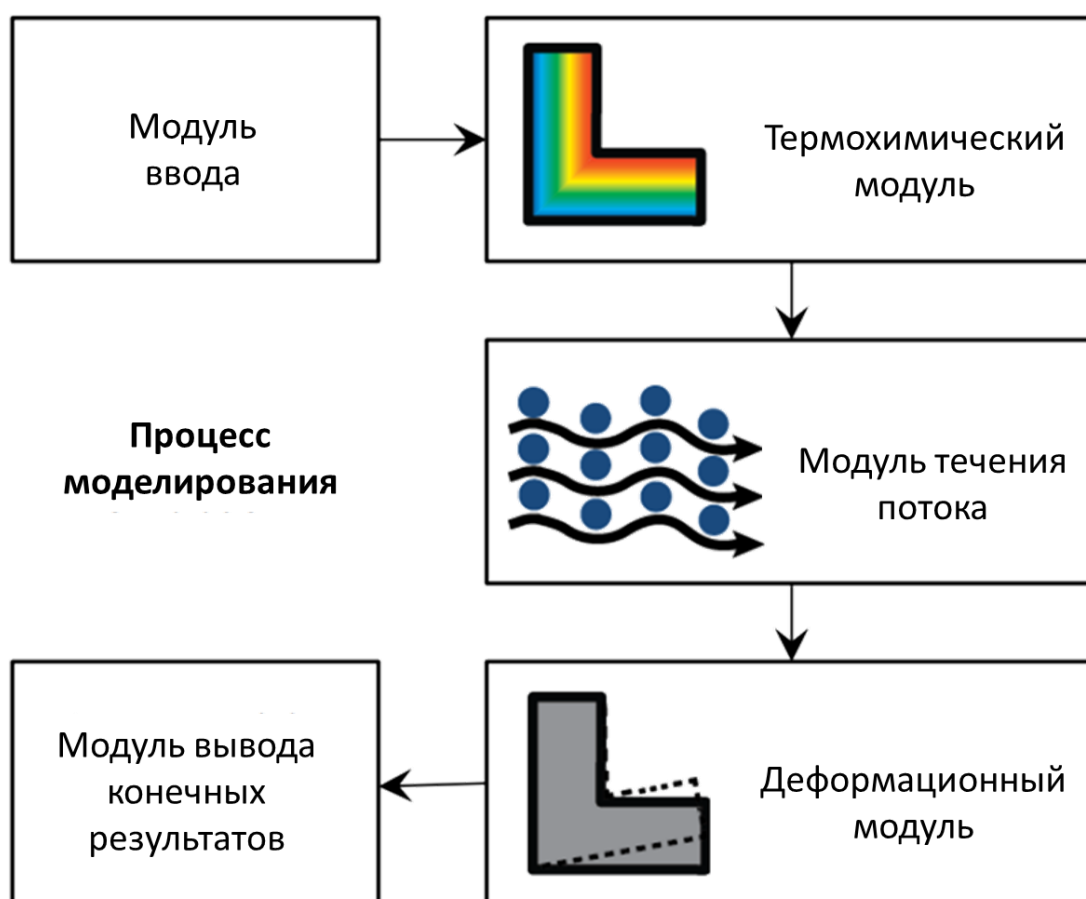


Рисунок 7 – Субмодельный подход, используемый программного обеспечения COMPRO

Вне зависимости от используемого подхода моделирования необходимо учитывать два важных аспекта: модель исследуемого материала, включающая вариант как упругого, так и вязкоупругого моделирование, а также вычислительные методы решения уравнений исследуемых областей. Корректный подбор указанных параметров позволит обеспечить высокий уровень достоверности получаемых результатов. При исследовании различных

композиционных материалов обычно применяются следующие варианты моделей тела:

- Упругая модель: Использование данной модели было наиболее популярно на стадии развития подходов моделирования остаточных напряжений в материалах [56, 67-69]. В данном случае, расчет напряжений основан на конечной величине модуля упругости материала:

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon \quad (15)$$

Данный тип модели может дать некоторое представление о развитии остаточных напряжений в его объеме, однако, не может учитывать всю сложность механического поведения материала и получать качественные числовые результаты.

- Псевдо-вязкоупругая модель CHILE (cure hardening instantaneous linear elastic), учитывающая изменение характеристик композиционного материала в зависимости от температуры и степени полимеризации матрицы, также активно используется при моделировании процессов зарождения и роста остаточных напряжений [58, 70, 62, 71-73]. В данной модели модуль упругости изменяется в зависимости от степени отверждения матрицы и температуры:

$$\sigma(t) = \int_0^t E'(T, \alpha) \frac{d\varepsilon}{d\tau} d\tau \quad (16)$$

где E' – мгновенный модуль упругости (модуль запаса);

T – температура;

α – степень отверждения;

τ – переменная интегрирования по времени.

Модель CHILE также имеет ряд недостатков и не отражает всей сложности анализа вязкоупругих материалов. В ряде исследований композиционных материалов на основе термореактивных смол была показана хорошая сходимость с экспериментальными данными [72-74].

- Вязкоупругая модель определения внутренних напряжений требует обязательного использования полных вязкоупругих уравнений [74, 75]. Изменение модуля упругости напрямую зависит от времени, степени полимеризации и температуры. Исходя из предположения о суперпозиции времени, температуры и степени отверждения [74], определяющее уравнение может быть записано следующим образом:

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t - \tau, T, \alpha) \frac{d\varepsilon}{d\tau} d\tau \quad (17)$$

Вязкоупругие модели являются наиболее точным способом прогнозирования величин остаточных напряжений за счет учета температурно-временного химического и механического факторов.

Диаграмма основных моделей по оценке остаточных напряжений схематично представлена на рисунке 8.

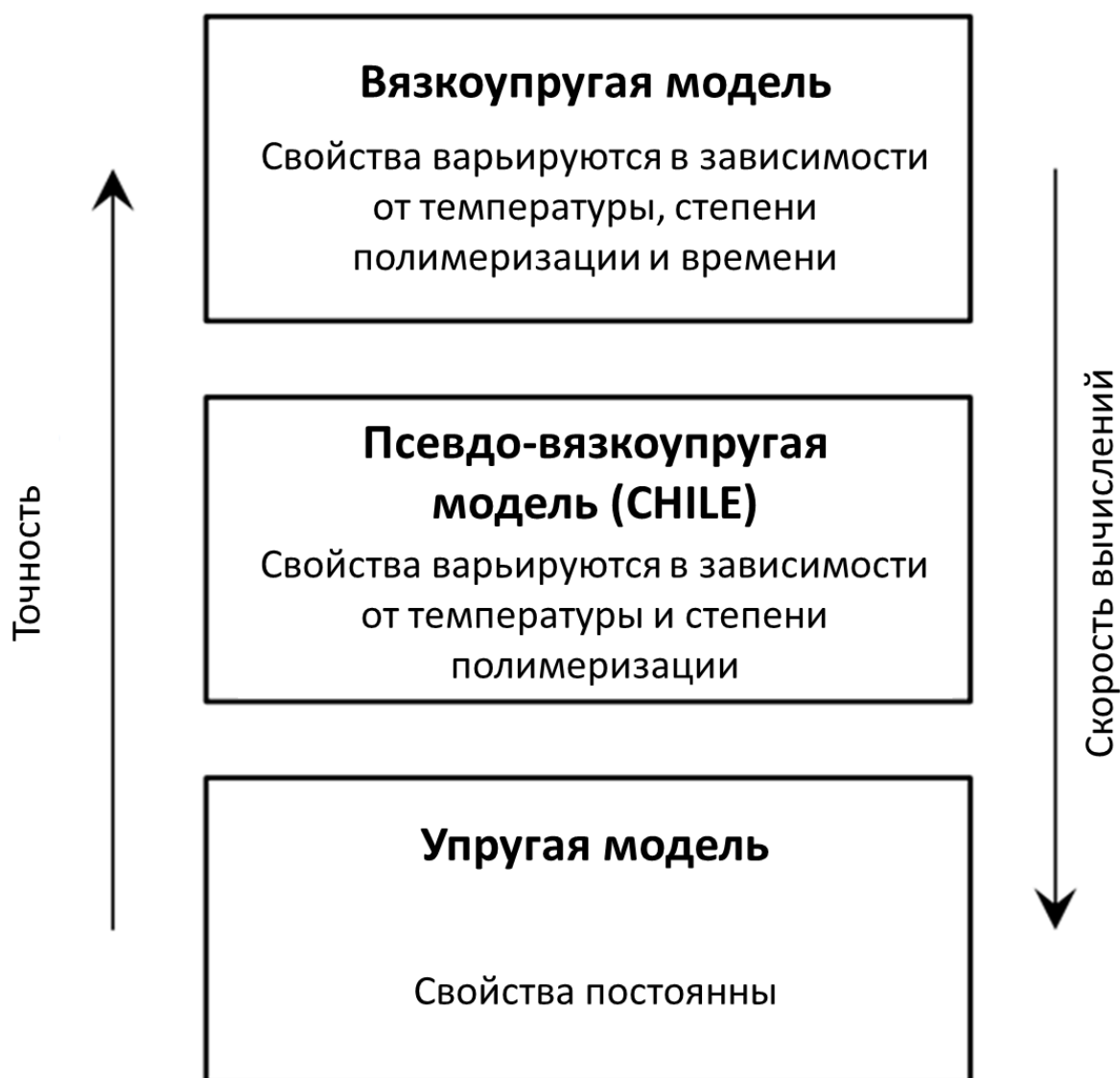


Рисунок 8 – Основные модели оценки остаточных напряжений [74]

Вторым важным фактором расчета и прогнозирования остаточных напряжений является подбор вычислительного метода решения уравнений исследуемых областей. В настоящее время существует несколько основных вычислительных алгоритмов: классическая теория ламинирования (КТЛ) [55, 56], метод конечных разностей (МКР) [58] и метод конечных элементов (МКЭ) [75]. Однако в большинстве исследований предпочтение отдается МКЭ. На его основе разработаны коммерческие пакеты моделирования – Abacus, ANSYS и т.д. [66].

1.5 Вязкость разрушения полимерных композиционных материалов

Значительный вклад в формирование механических свойств полимерных композитов, в частности, величины вязкости разрушения, вносят матрица и армирующие элементы. Особенное внимание уделяется природе наполнителя, размеру и форме частиц, а также их пространственной ориентации в матрице композита.

Понятие вязкости разрушения связано с числовым описанием способности различных материалов сопротивляться процессам роста и распространения трещин, зарождаемых в их структуре. Исследование величины вязкости разрушения проводится на объектах и конструкциях, обладающих трещинами, как нанесенными искусственно, так и полученных в результате эксплуатации. Оценка величины трещиностойкости является необходимым этапом при прогнозировании свойств конструкционных изделий и предотвращения процессов их разрушения в результате зарождения и распространения трещин.

Основной проблемой, возникающей при разработке материалов, функционирующих в условиях разрушения, является процесс изменения локализации напряжений, что в значительной степени может изменить поведение изделия в конструкционном узле. В процессе механического нагружения трещина может распространиться по всей конструкции, при достижении своей критической длины. Имеет место явление полного разрушения конструкции при прикладываемом напряжении, которое по своей величине меньше среднего значения предела прочности материала. Тематика изучения механики разрушения материалов является очень важной в рамках описания механики сплошных сред. Четкое представление механики разрушения материалов используется для определения числовых зависимостей между внутренним сопротивлением материала распространению трещины и напряжением, возникающим в вершине трещины, приводящему к дальнейшему разрушению [76].

Величина вязкости разрушения может служить ориентиром для оценки характеристик: типовых инженерных конструкций, конструкционных элементов

автомобилей, судов и самолетов и т.д. Разработка подходов по оценке трещиностойкости новых классов материалов, в частности, полимерных композитов на основе карбонизованных полимерных матриц, является важной стадией в дальнейшем развитии подходов и измерительных методик, характеризующих механику разрушения [77].

1.5.1 Основные подходы к оценке вязкости разрушения ПКМ

Механика разрушения материала подразумевает описание данного процесса с помощью одного числового параметра. Наиболее часто можно встретить описание разрушения, выраженное с помощью следующих переменных: коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} (или интенсивность освобождения энергии), -интеграла и раскрытия трещины (COD).

Коэффициент интенсивности напряжений K используется при процессах хрупкого разрушения и маломасштабной текучести. В данном случае под маломасштабной текучестью стоит понимать пластическую область, образованную в окрестностях вершины трещины и несоизмеримо малой по сравнению с размерами самой трещины, и исследуемого образца. Классификация типов напряженных состояний у вершины трещины, опирается на три основных вида деформирования в процессе растрескивания: отрыв (Тип I), поперечный сдвиг (Тип II) и продольный сдвиг (Тип III). Схематическое изображение основных типов деформации при растрескивании изображено на рисунке 9. Определение параметра K в рамках линейной упругой механики разрушения [78].

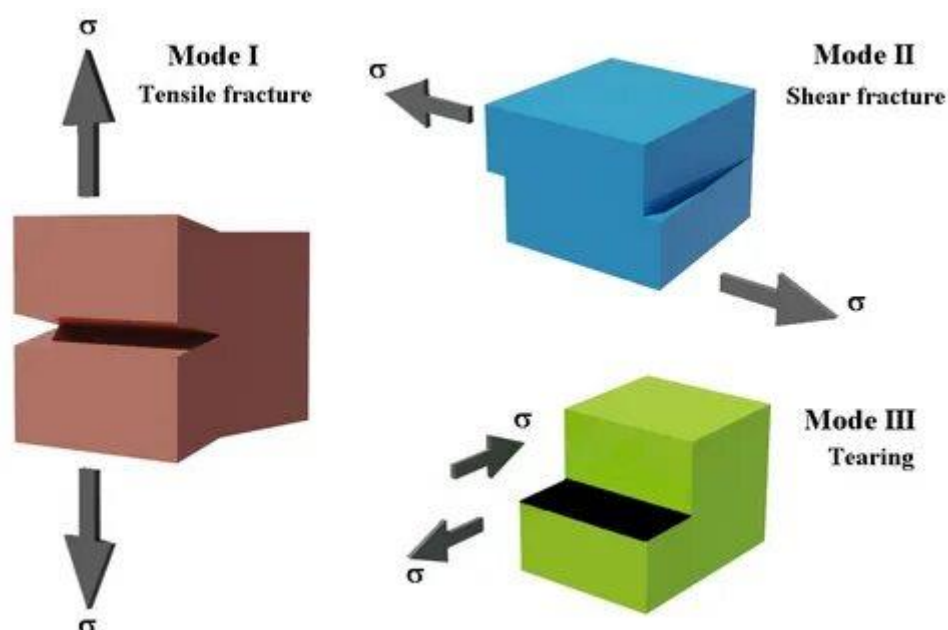


Рисунок 9 – Типы деформации при растрескивании

Термин J-интеграл используется для оценки вязкости разрушения в случаях невыполнения маломасштабной текучести (высоковязких материалов) [79]. В данном случае рассматриваются случаи полномасштабной текучести. Использование J-интеграла обусловлено упругопластической механикой его разрушения для оценки деформаций, происходящих в вершине трещины материала, поведение которого носит нелинейный характер. Также мотивацией к использованию J-интеграла может служить несоблюдение соединяющего ограничительного условия:

$$t, l \geq 2,5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_T} \right) \quad (18)$$

где t – толщина образца;

l – длина трещины;

K_{Ic} – вязкость разрушения при плоской деформации;

σ_T – предел текучести материала.

Несоблюдение условия (18) может быть связано с различными причинами, но основной является использование малогабаритных образцов в исследованиях.

Процесс разрушения материала при наличии значительных пластических деформаций напрямую связан с деформациями, которые концентрируются у вершин трещин. В связи с этим Уэллс [80] допустил, что параметр раскрытия трещины (COD) может служить подходящим критерием для подобных сконцентрированных деформаций. Данное допущение позволило проводить оценку вязкости разрушения при помощи раскрытия трещины. В основу данной теории была заложена идея о том, что рост трещины в объеме материала начинается в момент, когда раскрытие достигает определенной предельной величины (в рамках рассмотрения микроскопических разрушений). Использование указанного подхода обязывает производить постоянный контроль области у вершины трещины и ее дельнейшего смещения в процессе нагружения.

Характер поведения материалов при разрушении связан с микромеханизмами роста и образования трещин, и может быть разделен на два основных типа: хрупкое и вязкое разрушение. Хрупкому разрушению соответствует мгновенное и нестабильное распространение трещины в объеме материала, что может быть связано с процессом расслоения или наличием большого количества пустот в структуре материала. Хрупкое поведение материала при нагружении позволяет четко определить момент старта распространения трещины с последующим мгновенным разрушением образца. Вычисленное предельное значение усилия в момент начала распространения трещины позволяет вычислить величину вязкости разрушения. В свою очередь, вязкое разрушение приводит к постепенному и стабильному распространению трещины за счет образования и коалесценции микропустот, что приводит к поглощению высокой энергии [81].

Механическое поведение материала при испытаниях на вязкость разрушения описывается тремя аспектами: механикой разрушения, прочностью материала и характером деформации, а также геометрическими особенностями образца. Учет вышеуказанных факторов будет способствовать успешному проведению испытаний на вязкость разрушения [82]. При рассмотрении композиционных материалов стоит также учитывать дополнительные параметры, связанные с типом

матрицы и армирующих элементов, а также их размером, формой и ориентацией в объеме матрицы. Кроме того, величина вязкости разрушения любых материалов в основном зависит от толщины материала, используемого при испытаниях, скорости нагружения и температуры испытаний.

1.5.2 Влияние матрицы и армирующих элементов

Очевидно, что природа матрицы и армирующих ее элементов будут иметь принципиальное значение при формировании конечных механических свойств композита, в частности величины вязкости разрушения. Особенное влияние оказывают вид полимерной матрицы, а также распределение, форма и размер армирующих наполнителей в ее объеме [83].

Трансляция напряжений прикладываемого нагружения происходит по всему объему материала от матрицы к армирующему элементу и напрямую зависит от межфазного взаимодействия между ними. Данное взаимодействие определяется уровнем совместимости матрицы и армирующих компонентов, и образованных связей. Обычно, для обеспечения хорошего межфазного взаимодействия прибегают к модификации поверхности наполнителей матрицы [84].

Исследования стеклопластиковых композитов с добавлением графита и карбида кремния (5 и 10 массовых процентов) показали, что несмотря на значительные различия между уровнем адгезии компонентов композита и концентрацией напряжений, возникающих вокруг волокон вследствие добавления наполнителей, происходит улучшение механических свойств, а, следовательно, и свойств материала при разрушении [85].

Чаще всего, для повышения тепловых и механических свойств композитов с эпоксидными матрицами используются короткие волокна, так как технологический процесс производства является наиболее простым и дешевым в сравнении с технологией армирования непрерывным волокном [86-89]. Стоит отметить, что из-за минимальной шероховатости и химической инертности углеродные волокна очень низким уровнем адгезии с полимерными матрицами. С помощью

окислительной и криогенной обработки поверхности углеродного волокна удастся добиться образования наиболее шероховатого рельефа, значительно увеличивая уровень адгезионного взаимодействия и механических характеристик [90].

В настоящее время, активно используется нанесение различных покрытий на поверхность волокна. В качестве материалов используются: тетраборат натрия, магний, никель и медь. Нанесенное покрытие может включать в себя как один, так и два слоя. Технология нанесения покрытия обычно заключается в использовании либо электролитического, либо гальванического методов. В некоторых исследовательских работах показано, что нанесение никелевого покрытия с помощью гальванического на поверхность волокна позволяет улучшить прочностные характеристики и устойчивость к окислению при воздействии высоких температур [91,92]. Выявлено, что вязкость разрушения эпоксидных композитов, наполненных короткими волокнами, значительно увеличивается по сравнению с базовым показателем вязкости разрушения эпоксидных смол. При этом, композиты, армированные короткими углеродными волокнами, имеют более высокую трещиностойкость по сравнению с композитами, армированными стекловолокном [93,94].

Числовые значения вязкости разрушения чистой эпоксидной смолы и эпоксидных композитов, армированных коротким углеродным волокном, приведена в таблице 6.

Таблица 6 – Вязкость разрушения композиционных материалов на основе эпоксидных матриц [95]

Состав композита	Вязкость разрушения (J/m ²),
Эпоксидная матрица	1,41
Эпоксидная матрица + 1 массовый процент углеродного волокна	1,82
Эпоксидная матрица + 2 массовых процента углеродного волокна	2,01

Продолжение таблицы 6	
Эпоксидная матрица + 1 массовый процент углеродного волокна (никелевое покрытие)	2,31
Эпоксидная матрица + 2 массовых процента углеродного волокна (никелевое покрытие)	2,58

Согласно полученным результатам можно сделать вывод, что добавление углеродного волокна в эластомерную матрицу повышает вязкость разрушения материала. Композиты, наполненные углеродными волокнами (без покрытия) в количестве одна и две массовых части, показали рост величины вязкости разрушения 29 и 42 %, соответственно, в сравнении с чистой эпоксидной смолой. Добавление волокна с никелевым покрытием также увеличило показатель вязкости разрушения на 64 и 83 % для составов, содержащих в матрице один и два массовых процента. Сравнивая композиты, наполненные углеродными волокнами с покрытием и без него, можно выделить, что использование покрытия позволяет также увеличивать показатели вязкости разрушения вне зависимости от степени наполнения [95].

Многочисленные работы посвящены не только анализу влияния волокон на механику разрушения композитов, но и изучению вязкости разрушения при добавлении различных частиц. Ключевыми факторами могут выступать размер частиц, их объемная доля и природа. Анализ критерия межфазного напряжения показал, что вязкость разрушения увеличивается с уменьшением среднего размера частиц. Использование различных фракций дискретных наполнителей оказывает существенное влияние на процессы диссипации энергии напряжений, расслаивания и процессов распространения трещины по объему композита [96, 97]. Исследовано, что добавление диоксида кремния в композиционный материал, содержащий волокна в своей матрице, позволило улучшить характер поведения

материала при его разрушении [98]. Благодаря образованным пустотам между матрицей и наночастицами наблюдается рост энергии разрушения, вызванный механизмами распространения трещины [99]. Контроль размера армирующих частиц (средний размер и фракционный состав) в матрице композита оказывает существенное влияние на формирование конечных механических характеристик и вязкости разрушения изделия. В ряде работ показано, что добавление наноразмерных частиц кремнезема повышает жесткость и усталостные характеристики композитов на основе термореактивных смол, армированных волокнами [100, 101].

Также, обнаружено, что рост величины вязкости разрушения может быть обусловлен добавлением наночастиц бутадиен нитрильного каучука различных химических модификаций. Данное явление может быть связано с эффектом заполнения свободного пространства между волокнами наноразмерными частицами каучука, которые препятствуют процессу роста и распространения трещин. Подобное решение может лечь в основу разработки технологии формирования композиционных материалов, обладающих улучшенными механическими свойствами и более длительным периодом эксплуатации [102]. Стоит отметить, что влияние на поведение трещин оказывают не только наноразмерные частицы, но также и волокнистые наполнители. Исследовано, что использование предварительно нагретых коротких углеродных волокон и стекловолокна в качестве армирующих элементов композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, наполненной наноразмерными частицами кварцевого песка, повышает показатель вязкости разрушения. Существуют работы, рассматривающие повышение трещиностойкости при добавлении волокнистых наполнителей в полимеризованные бетоны [103].

Еще одной вариацией наполнителя полимерных композитов выступают углеродные нанотрубки. Использование углеродных нанотрубок в качестве наполнителя полимерной матрицы приводит с лучшей межфазной адгезии, что в свою очередь замедляет процессы трещинообразования и их роста. Это происходит благодаря хорошей дисперсии наполнителя в матрице и эффекту смещения

траектории распространения трещин вдоль поверхности нанотрубок, которые выступают своеобразными концентраторами напряжений [104-106].

Влияние углеродных нанотрубок на величину вязкости разрушения эпоксидных композитов показано на рисунке 10.

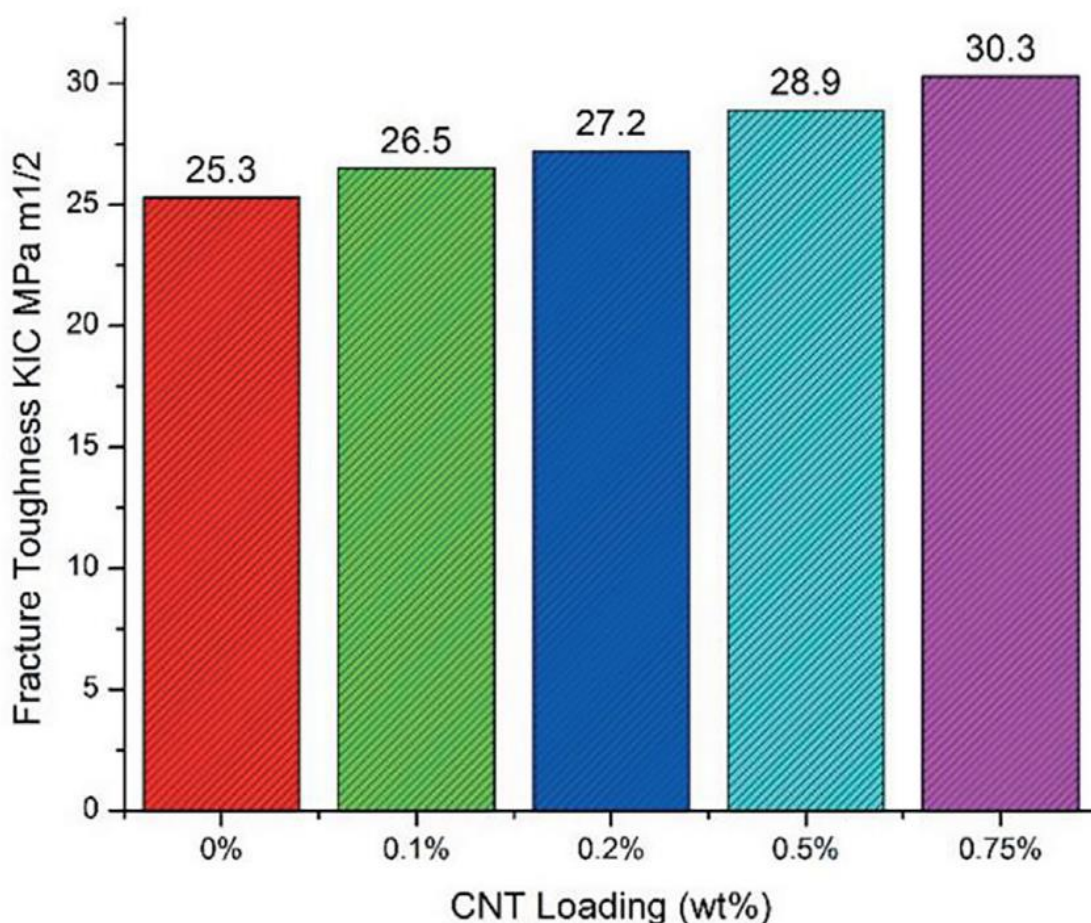


Рисунок 10 – Вязкость разрушения композиционных материалов на основе эпоксидных матриц, наполненных углеродными нанотрубками [107]

Полученные результаты явным образом свидетельствуют о том, что добавление углеродных нанотрубок в полимерную матрицу повышает способность материала сопротивляться процессам разрушения. Полученные значения для композиционных материалов с содержанием углеродных нанотрубок 0,75% (по массе) показали рост на 20% в сравнении с ненаполненными эпоксидными

композитами. Данный рост обусловлен возникающим пиннинг-эффектом и лучшим адгезионным взаимодействием между матрицей и наполнителем [107].

Вязкость разрушения полимер-матричных композитов в значительной степени зависит от распределения наполнителя, создающего своеобразные мосты, матрица-наполнитель и препятствующего распространению трещин, а также, степени пластичности матрицы. Например, в некоторых работах описаны процессы предотвращения процессов роста трещин за счет их наведения на алломератичные частицы галлуазита, что в свою очередь повышает вязкость разрушения материала. Это связано с отличительной морфологией, ориентацией и большей дисперсностью частиц галлуазита. В результате проведения механических испытаний происходило образования значительного количества микротрещин, поглощающих накопленную энергию у вершины трещины, и, соответственно, повышающих трещиностойкость исследуемого материала [108-110].

1.5.3 Влияние толщины материала

При условии плоского напряжения величина вязкости напряжения сильно зависит от толщины материала (b). Так, при увеличении толщины вязкость разрушения достигает своего наименьшего значения и становится стабильной. Уменьшение величины вязкости разрушения с ростом толщины материала обусловлено тем, что напряженное состояние достигает более высокой плоской деформации. Подобная величина называется вязкостью разрушения при плоской деформации.

Значительная энергия, возникающая при пластической деформации, рассеивается при меньшей толщине композита [111-112]. В большинстве случаев сдвиговая деформация, происходящая по толщине образца, приводит к образованию вершины разрушения пластической зоны в условиях плоских напряжений. При уменьшении толщины образца степень этой деформации увеличивается. Однако при увеличении толщины образца дополнительное ограничение на выход по толщине приводит к трехосному распределению

напряжений, что вызывает сдвиг в плоскости ХУ и приближенную к плоской деформацию. При увеличении толщины, как правило, происходит переход от условий плоского напряжения к условиям плоской деформации. Учитывая, что для плоской деформации часто используются значения σ_y , очень важно, чтобы это обстоятельство сохранялось при испытаниях на вязкость разрушения. Общепринятым требованием к условиям плоского напряжения при разрушении по типу I является то, что толщина материала В должна определяться согласно неравенству [113]:

$$B \geq 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (19)$$

где В – толщина материала;

K_{Ic} – коэффициент интенсивности напряжений при плоской деформации;

σ_y – предел текучести материала.

1.5.4 Влияние величины и скорости нагружения

Величина и скорость деформации материала также являются важными параметрами, вносящими свой вклад в его механическое поведение. При высоких скоростях нагружения вязкость разрушения достигает своих минимальных значений. Поэтому, скорость приложения нагрузки, вызывающей деформацию структуры, и ее связь с трещиностойкостью материала требует детального анализа [114]. Стоит также отметить, что исследования вязкости разрушения композитов на основе эпоксидных матриц с кремнеземными наполнителями по типу I показали различные значения для экспериментов в условиях статического нагружения и ударных нагрузок. Для статического нагружения полученные результаты были ниже, чем для ударного воздействия. Ключевым фактором для испытаний на ударную вязкость, влияющим на динамический эффект и отслаивание матрицы наполнителя у вершины трещины, являлась величина скорости нагружения. Межфазное расслоение между матрицей и наполнителем происходит при медленной скорости нагружения и приводит к катастрофическому необратимому

разрушению материала [115]. Гиллеспи [116] в своей работе провел исследование вязкости межламинарного разрушения эпоксидно-углеродных композитов при испытаниях по типу I. Образцы, нагруженные с различной скоростью нагружения (2,5, 25 и 250 мм/мин) демонстрировали стабильное распространение трещин при всех скоростях нагружения и незначительное различие в рассчитанном . Это объясняется вязкоупругими и пластическими эффектами, возникающих у вершины трещины в процессе проведения испытаний. Вязкоупругий эффект создает верхнюю границу пластической зоны у вершины трещины при меньшей скорости нагружения и незначительную при ее росте [117].

1.5.5 Влияние температурного поля

Пластическая деформация используемой матрицы во многом определяет механическое поведение композита в процессе разрушения и трещинообразования. Свойства и природа матрицы композита во многом определяют характер распространения трещин в условиях повышенных температур, что в свою очередь может зарождать механизмы приостановки их роста. Известно, что разрушение материала вследствие образования трещины происходит при критическом напряжении, в три раза превышающем предел текучести матрицы композита, и достигаемом на критическом расстоянии перед ее вершиной [118]. Плохая пластичность полиэфиркетона под воздействием высокой температуры приводит к снижению вязкости разрушения полимерных композитов, что также связано с постепенным уменьшением распределения напряжений в вершине трещины [119]. При раскрытии трещины, слоистый композит переходит из хрупкого состояния в вязкое по мере роста температуры, при увеличении энергии деформации [120].

Температура стеклования полимеров также связана с вязкостью разрушения. Вязкость разрушения уменьшается с приближением к температурам стеклования. С повышением температуры уменьшается скорость выделения энергии деформации [121-125]. Многие исследователи проводили оценку вязкости

разрушения полимерных композитов при высоких температурах и выявили, что на способность сополимеров противостоять разрушению существенно влияет молекулярная масса полимеров пропилена, а не количество этилена. Таким образом, высокая молекулярная масса свидетельствует о более высоких прочностных возможностях филаментов волокна полипропилена. Это связано с тем, что пластичность материала увеличивается с ростом температуры, что повышает скорость высвобождения энергии деформации и снижает усилие, необходимое для раскрытия трещины [126-129].

1.6 Выводы по главе 1

Данная глава была посвящена вопросам рассмотрения класса высокотемпературных полимерных материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками, которые сохраняются при высоких эксплуатационных температурах. Совокупность данных факторов делает возможным использование данного класса полимеров и композитов на их основе в высоконагруженных конструктивных элементах. Однако сложный и дорогостоящий технологический цикл их производства влияет на распространенность их применения и стоимость конечных изделий на их основе.

В качестве альтернативного подхода получения полимерных композитов, не уступающих по своим свойствам классу высокотемпературных полимеров, была рассмотрена технология теплового старения, существенно влияющая на конечные свойства композиционных материалов.

Было показано, что при процессе формирования композиционных материалов на основе полимерных матриц происходит зарождение и развитие внутренних напряжений как в микро, так и макромасштабах. Был произведен обзор подходов их экспериментального измерения, а также аналитической оценки.

Так как изделия из полимерных композитов зачастую подвергаются механической обработке с целью придания конечной геометрии, была рассмотрена

еще одна важная механическая характеристика – вязкость разрушения, напрямую зависящая от уровня напряженного состояния структуры, подвергаемой внешнему механическому воздействию. Было рассмотрено влияние различных параметров на величину вязкости разрушения, таких как: компоненты композита, толщина и его температура.

Глава 2 Материалы и методики исследования

2.1 Материалы исследования

Процесс получения высоконаполненных полимер-матричных композитов включал в себя 3 основные стадии.

Вначале все компоненты композита проходили стадию смешения на резиносмесительных лабораторных вальцах, принцип работы которых заключается в смешении материалов за счет двух параллельных, вращающихся навстречу друг другу валцов, выполненных из различных металлических сплавов (соотношение коэффициентов трения 1:1,25). При смешении температура ведущего и заднего вальца достигала 30 и 35 °С, соответственно, за счет саморазогрева в процессе работы.

Вторым этапом получения являлась вулканизация эластомерной заготовки при постоянном контактном давлении (3 МПа), температуре (160 °С) и времени (20 минут) в специальных пресс-формах. Суть данной стадии заключается в образовании пространственной полимерной сетки за счет процесса нагрева и наличия вулканизирующих агентов, инициирующих протекание реакций химической сшивки макромолекул каучука и образовании пространственной сетки, в результате чего происходит значительное упрочнение эластомерной заготовки.

Финальным этапом выступала низкотемпературная карбонизация в муфельной печи и инертной атмосфере, приводящая к образованию дополнительных поперечных сшивок за счет протекания процессов термоокислительной деструкции, что позволяет повысить теплостойкость материала более чем на 150 °С. В результате проведения низкотемпературной карбонизации удается получать структуры с высоким содержанием углеродного остатка. Отмечено, что карбонизация композитов с меньшим содержанием армирующих наполнителей сопровождается значительными изменениями формы и деформациями экспериментальных образцов. В то время как высокие степени наполнения приводят к снижению формоизменения.

В качестве матрицы композиционного материала использовался бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-18АМН (Сибур, Россия). Армирующими элементами выступили:

- шунгитовый наполнитель (Карбосил Т-20, Россия): средний размер частиц 5 мкм;
- рубленые углеродные волокна (УКН-5000, Россия): средняя длина 2 см, средний диаметр 6-7 мкм;
- технический углерод (П-234, Россия): средний размер частиц 25-30 нм (размер агломератов 1-2 мкм);
- порошок синтетического графита (ГМЗ, Россия): средний размер частиц 40 мкм.

В таблице 7 приведены рецептуры, используемые в дальнейших исследованиях. Предельное содержание функциональных компонентов рассчитывалось на 100 массовых частей каучука и составляло 300 массовых частей.

Таблица 7 – Рецептуры композиционных материалов, подвергнутых низкотемпературной карбонизации

Состав	Бутадиен-нитрильный каучук	Карбосил Т-20	Углеродное волокно	Графит	Технический углерод
	массовые части				
Т2-1	100	300	0	0	0
Т2-2	100	275	25	0	0
Т2-3	100	250	50	0	0
ТЭ-1	100	0	0	250	50
ТЭ-2	100	0	25	225	50
ТЭ-3	100	0	50	200	50

Вариация мелкодисперсных наполнителей (шунгит и графит) позволила получать композиты, пригодные к использованию как в фрикционных узлах, так и в конструктивных элементах, требующих наличия определенного уровня электропроводности.

2.2 Методики исследования

2.2.1 Определение плотности

Определение плотности полимерматричных композиционных материалов проводилось с помощью метода гидростатического взвешивания составов. Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности (дистиллированной воды), называемой рабочей жидкостью. Метод предназначен для определения плотности (объемной массы) формованных изделий (стержни, бруски, трубки) и обеспечивает точность измерения плотности до 0,1%. Для испытания применяют образцы массой 0,2-5,0 г. Процесс взвешивания проводился на аналитических весах AND GR-202 с точностью взвешивания до 0,0001 г.

Расчет величины плотности композиционных материалов проводился по формуле, представленной ниже [130]:

$$\rho_{\text{т}} = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \cdot \rho_{\text{ж}} \quad (20)$$

где $\rho_{\text{т}}$ – плотность исследуемого тела, г/см³;

M_1 – масса тела в воздухе, г;

M_2 – масса тела, погруженного в жидкость, г;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, г/см³.

2.2.2 Определение твердости

Для определения твердости получаемых образцов были использованы специализированные твердомеры с типом шкалы твердости – Шор (Шор А и D). Определение значений твердости образцов проводилось согласно ГОСТ 263-75 [131].

2.2.3 Определение физико-механических характеристик

Определение физико-механических свойств карбонизованных композиционных материалов при растяжении, сжатии и трехточечном изгибе проводилось с использованием универсальной разрывной машины Zwick Roell Z020.

Испытания на сжатие выполнялись согласно ГОСТу 4651-2014 [132]. Определение физико-механических характеристик при растяжении проводилось в соответствии с требованиями использования ГОСТ 1262-2017 [133]. ГОСТ 4648-2014 использовался при проведении испытаний на трехточечный изгиб [134].

При испытаниях на сжатие нагрузка на образец производится по его главной оси, скорость сжатия постоянна и задается автоматически (скорость траверсы – 2 мм/мин). Нагрузка происходит до тех пор, пока не произойдет разрушение образца или пока не будет достигнуто максимальное значение. Измерение прилагаемой к образцу нагрузки производится все время эксперимента. Геометрия образцов была в форме прямоугольного параллелепипеда: ширина – 4 мм, длина и ширина – 10 мм.

При испытаниях на трехточечный изгиб образец свободно лежал на двух опорах по краям и подвергался нагрузке с постоянной скоростью, приводящей к его изгибу (2 мм/мин). Нагрузка проводилась до разрушения или до достижения предельного значения усилия при соответствующем прогибе. При проведении испытания на изгиб происходило измерение нагрузки и соответствующего ей прогиба образца.

Испытания на разрыв проводились на образцах вдоль главной продольной оси. Скорость нагрузки была постоянна в течение всего эксперимента и задавалась оператором. При эксперименте происходило измерение значений нагрузки, прикладываемой к образцу и его удлинение.

2.2.4 Определение вязкости разрушения

Испытания по оценке вязкости разрушения композиционных материалов проводились при трехточечном изгибе с использованием универсальной разрывной машины Zwick Roell Z020. Принципиальная схема эксперимента показана на рисунке 11.

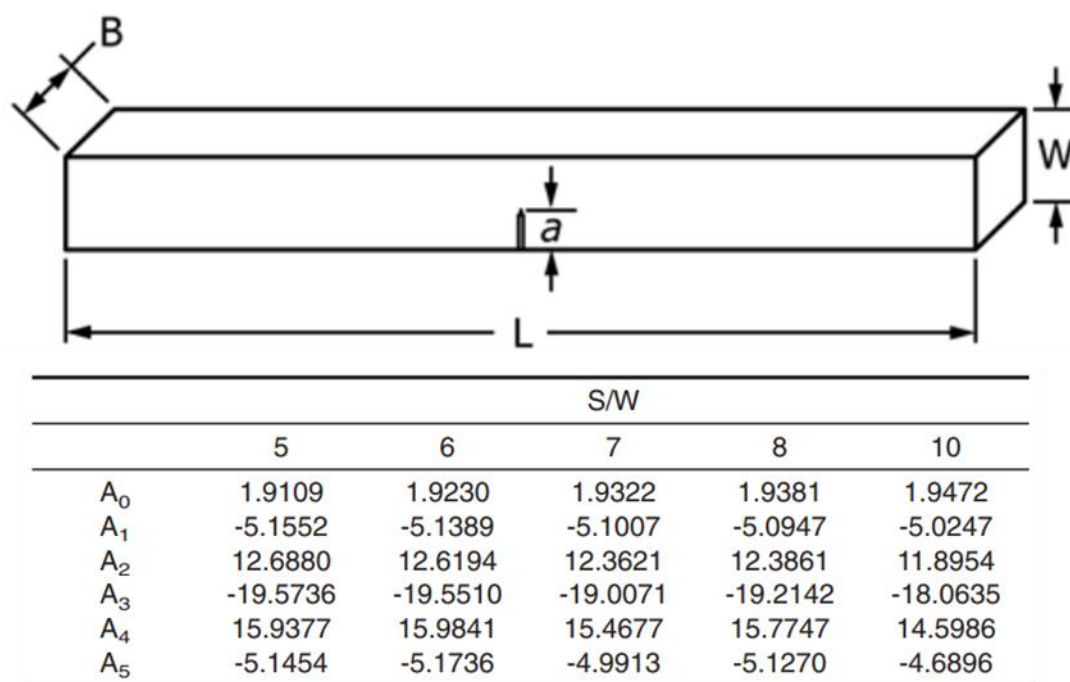


Рисунок 11 – Принципиальная схема эксперимента для определения коэффициента интенсивности напряжений с необходимыми табличными коэффициентами для определения величины геометрической функции

В данном исследовании в качестве основного параметра оценки вязкости разрушения был выбран коэффициент интенсивности напряжения (K_{1c}), который определялся с помощью следующего выражения [135]:

$$K_{1c} = g \cdot \left[\frac{P_{max} \cdot S \cdot 10^{-6}}{B \cdot W^{1,5}} \right] \cdot \left[\frac{3(a/W)^{0,5}}{2(1 - a/W)^{1,5}} \right] \quad (21)$$

где P_{max} – максимальное усилие, Н;

S – расстояние между опорами, м;

B – ширина образца, м;

W – толщина образца, м;

a – длина надреза, м;

g – геометрическая функция отношения a/W .

Для расчета геометрической функции использовалось уравнение ():

$$g = f\left(\frac{a}{W}\right) = A_0 + A_1 \left(\frac{a}{W}\right) + A_2 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + A_3 \left(\frac{a}{W}\right)^3 + A_4 \left(\frac{a}{W}\right)^4 + A_5 \left(\frac{a}{W}\right)^5 \quad (22)$$

Подбор коэффициентов полинома пятой степени проводился согласно специальной таблице, изображенной на рисунке 11, и зависел от соотношения расстояния между опорами к толщине образца. Определение длины трещины производилось с помощью программного пакета ImageJ версии 1,54f.

В ходе работы были подготовлены образцы полимерных композитов, подвергнутых пяти различным предельным температурам карбонизации от 280 до 380 °С с шагом 20 °С. Температурно-временные режимы карбонизации для каждой детально отображены на рисунке 12.

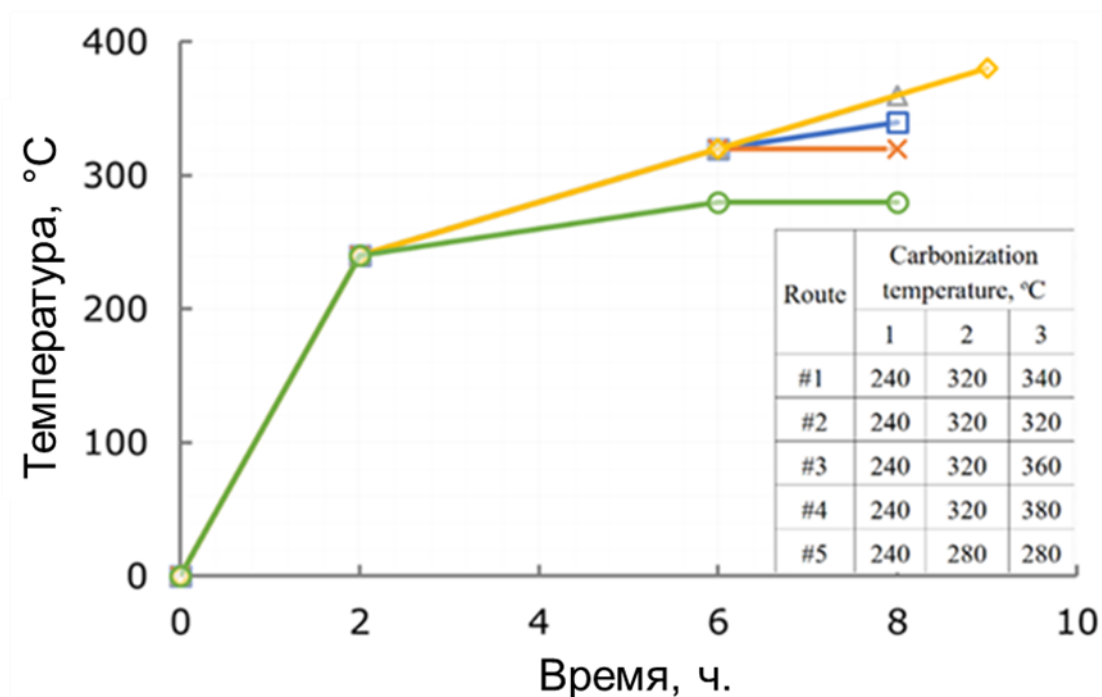


Рисунок 12 – Температурно-временные режимы карбонизации

При проведении испытаний на трехточечный изгиб к образцам был прикреплен датчик акустической эмиссии с целью контроля момента старта трещины и характера ее распространения в объеме материала. Настройка характеристик мониторинга осуществлялась с помощью программного пакета на базе платформы PXI компании National Instrument. В данной работе использовался преобразователь акустической эмиссии GT301, осуществляющий регистрацию и преобразование в электрический сигнал энергии колебательного смещения упругих волн, распространяющихся от места зарождения и развития дефекта. Датчик обладал следующими техническими характеристиками: чувствительность – 64 В/(м/с), диапазон рабочих частот – от 50 до 1000 кГц, резонансная частота – 60 кГц. Параметры мониторинга данных с помощью акустической эмиссии: порог 7 мВ, время записи 5 мс, коэффициент усиления – 20 дБ. Полученные результаты служили индикаторами, отображающими момент зарождения и распространения трещины во время механических испытаний. Данные акустических измерений сравнивались с кривыми «нагрузка-деформация».

2.2.5 Статистический анализ

Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась с использованием программного пакета IBM SPSS-statistics [136]. Для анализа уровня значимости (p-value) роста величины K_{1c} от изменения параметра l/b использовался статистический метод однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с применением двух критериев: критерия Тьюки и критерия Даннета позволяющих производить множественные сравнения, в отличие от базового критерия Стьюдента, который применяется исключительно при парном сравнении двух групп [137].

В основе однофакторного дисперсионного анализа лежит определение критерия F , вычисляемого согласно следующему соотношению:

$$F = \frac{S_{\text{меж}}^2}{S_{\text{вну}}^2} \quad (22)$$

где $S_{\text{меж}}^2$ – дисперсия совокупности, оцененная по выборочным средним;

$S_{\text{вну}}^2$ – дисперсия совокупности, оцененная по выборочным дисперсиям.

В данном случае, однофакторный дисперсионный анализ, как и критерий Стьюдента, использовался при условии, что число сравниваемых групп не превышает двух.

При наличии большего числа групп сравнения применялись две различные вариации ANOVA, первая из которых подразумевала использование критерия Тьюки. Суть использования данного критерия состоит в проверке равенства всех выборочных средних исследуемых выборок и дальнейшем упорядочении всех выборочных средних по возрастанию и попарном сравнении, в случае отвержения нулевой гипотезы. Проводя каждое попарное сравнение каждый раз используется следующее соотношение:

$$q = \frac{\bar{X}_A - \bar{X}_B}{\sqrt{\frac{S_{\text{вну}}^2}{2} \left(\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B} \right)}} \quad (23)$$

где $\bar{X}_A, \bar{X}_B$ – сравниваемые средние;

$S_{\text{вну}}^2$ – внутригрупповая дисперсия;

n_A, n_B – численность групп.

Определение дисперсии совокупности по выборочным дисперсиям проводится согласно уравнению:

$$S_{\text{вну}}^2 = \frac{1}{2} (S_A^2 + S_B^2) \quad (24)$$

Полученное в ходе вычислений значение q сравнивалось с соответствующим табличным критическим значением и зависело от следующих факторов:

- уровня значимости;
- числа степеней свободы, определяемого как разность суммы численностей всех групп и числа групп;
- интервала сравнения, равного по своей величине числу групп.

Помимо критерия Тьюки, также проводилась статистическая обработка данных с использованием критерия Даннета, принцип которого состоит в сравнении нескольких групп с одной контрольной. Основным отличием между критерием Тьюки и Даннета является более высокая чувствительность последнего за счет меньшего количества проводимых сравнений. Расчет уровня значимости межгрупповых различий с использованием критерия Даннета проводился по соотношению:

$$q' = \frac{\bar{X}_{\text{кон}} - \bar{X}_A}{\sqrt{S_{\text{вну}}^2 \left(\frac{1}{n_{\text{кон}}} + \frac{1}{n_A} \right)}} \quad (25)$$

где $\bar{X}_{\text{кон}}, \bar{X}_A$ – сравниваемые средние;

$S_{\text{вну}}^2$ – внутригрупповая дисперсия;

$n_{\text{кон}}, n_A$ – численность групп.

Расчет величины внутригрупповой дисперсии проводился аналогично уравнению (24), где одним из слагаемых всегда выступала дисперсия контрольной группы.

Сравнение с критическим табличным значением зависело от тех же факторов, что и при использовании критерия Тьюки.

Для всех статистических подходов уровень значимости принимался равным 0,05, а нулевая гипотеза заключалась в отсутствии каких-либо различий между группами сравнения.

2.2.6 Определение остаточных напряжений

2.2.6.1 Рентгеноструктурный метод определения остаточных напряжений

Основным представителем класса неразрушающих методов определения остаточных напряжений выступает рентгеноструктурный анализ. Данный подход активно применяется при исследованиях остаточных и приложенных напряжений в кристаллических структурах, посредством измерения межплоскостных расстояний при рентгеновской дифракции.

Наиболее распространенной методикой расчета выступает метод $\sin^2 \psi$. Так как напряженное состояние вызывает искажение кристаллической решетки и приводит к изменению угла дифракции, данное состояние может описываться посредством определения изменения этого угла при различных ориентациях образца относительно рентгеновского пучка (в данном случае, угол наклона образца относительно пучка обозначается ψ). На основании графической зависимости $\sin^2 \psi$ от соответствующих упругих деформаций $\varepsilon_{\phi\psi}$ рассчитываются

напряжения, направленные перпендикулярно поверхности образца. Вычисления производились согласно следующему уравнению [138]:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \left[\frac{1 + \nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi \right] + \left[\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \right] \quad (26)$$

где ν коэффициент Пуассона;

E – Модуль Юнга, МПа;

σ_{ϕ} – поверхностная компонента напряжения, МПа;

ψ – угол наклона;

σ_1, σ_2 – главные компоненты напряжений, МПа.

Для проведения данного исследования был разработан специальный пластиковый гониометр, осуществляющий поворот образца с заданным шагом. Создание гониометра проводилось с помощью аддитивных технологий на основании работы [139].

Анализ полимер-матричного композита длиной 20, шириной 10 и толщиной 8 миллиметров, соответственно, проводился с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA). Источником излучения выступал медный катод ($\lambda = 0,154$ нм). Диапазон углов наклона образца варьировался от 0 до 50° с шагом 10°. Диаметр рентгеновского фокусного пятна на образце составлял 0,3 мм. Накопление одной рентгеновской линии проводилось при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Время на шаг 0,3 с, количество шагов 5286, диапазон углов дифракции от 10° до 120°. Полученные данные анализировались с помощью программного обеспечения с открытым исходным кодом [140].

2.2.6.2 Метод ионного сверления колец (FIB-DIC)

Ионное сверление колец с цифровой корреляцией изображений (FIB-DIC) – комплексный метод, используемый для точной оценки остаточных напряжений в

микромасштабе. При таком подходе ионы высокой энергии используются для последовательного вытравливания тонкого кольцеобразного слоя материала, что приводит к локализованным изменениям (деформации), вызванным релаксацией напряжений. Фиксация, возникающих при травлении поверхностных деформаций, производится благодаря отчетливому спекл-шаблону, микроструктурное изображение которого представлено на рисунке 13 и сканирующему электронному микроскопу, в камере которого происходит травление. Данный шаблон является пространственной картой поверхности, позволяющей сформировать наглядное представление об уровне деформаций в процессе травления.

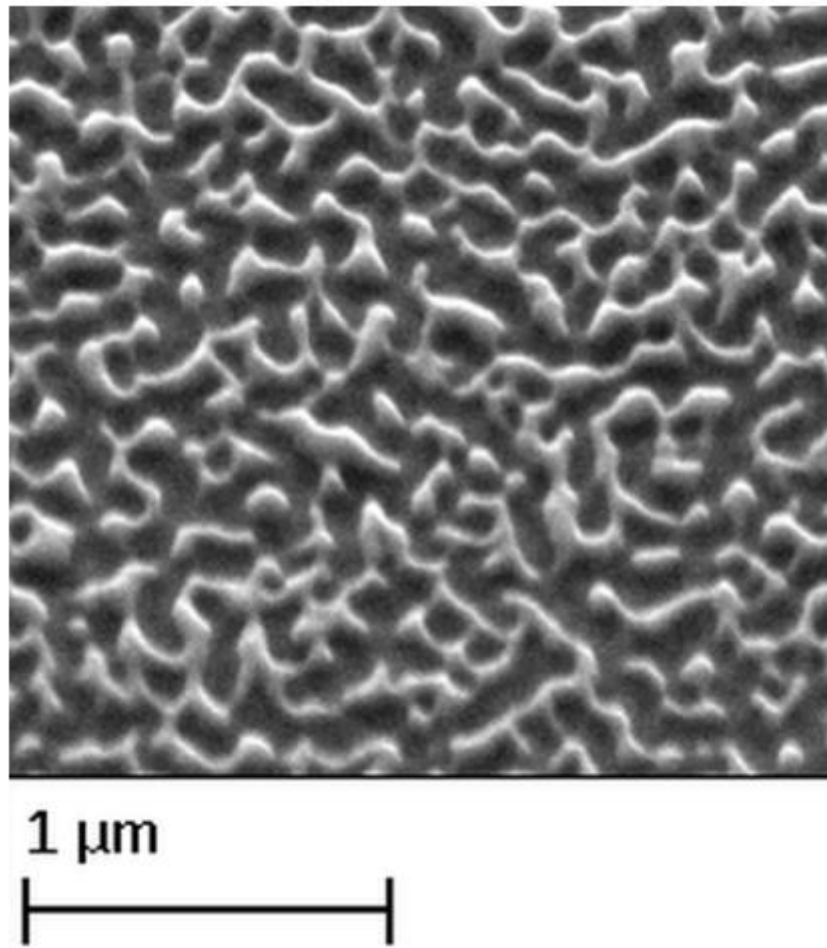


Рисунок 13 – Микроструктурное изображение спекл-шаблона для проведения цифровой корреляции изображений

В результате пошагового травления образца происходят малозаметные поверхностные изменения его поверхности за счет снятия остаточных напряжений, заложенных в его объеме. Использование метода цифровой корреляции изображений позволяет сравнить начальный спекл-узор с последующими, благодаря чему определяются пошаговые смещения поверхности, свидетельствующие о наличии внутренних напряжений в материале, и формируется карта распределения остаточных напряжений исследуемой области поверхности. [141-144].

Как было сказано ранее, при последовательном травлении происходит освобождение исследуемой области материала от остаточных напряжений. Зависимость профиля деформаций от отношения глубины травления к диаметру исследуемой зоны была получена посредством моделирования с применением метода конечных элементов. Функциональное представление полученного профиля разгрузки деформации имеет вид [145]:

$$f(\Delta\varepsilon_{\infty,z}) = 1,12 \cdot \Delta\varepsilon_{\infty} \cdot \frac{z}{1+z} \cdot \left(1 + \frac{2}{(1+z^2)}\right) \quad (27)$$

где $z = h/(0,42 \cdot d)$;

h – глубина травления;

d – диаметр исследуемой зоны;

$\Delta\varepsilon_{\infty,z}$ – полная деформационная разгрузка при бесконечной глубине травления.

Графический вид функциональной зависимости изображен на рисунке 14. Представленная разгрузка нормирована относительно модуля упругости, а глубина травления – относительно диаметра образованной зоны исследования.

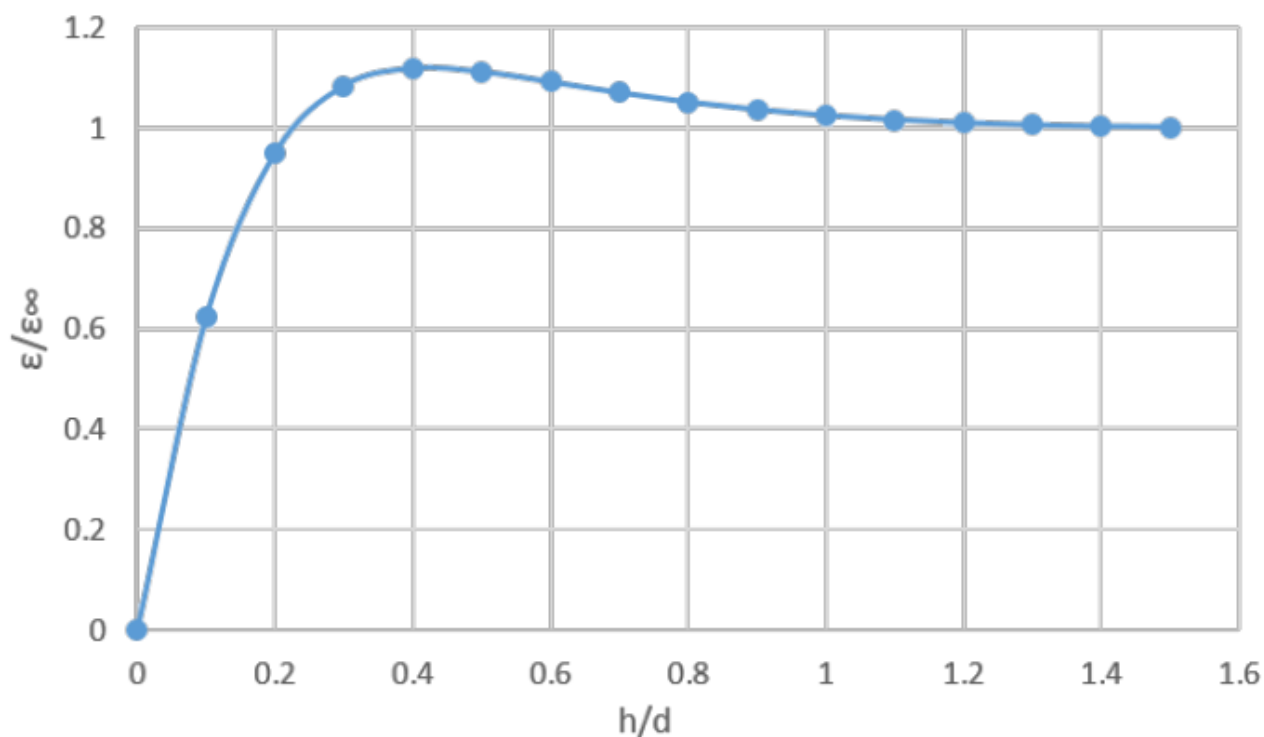


Рисунок 14 – Зависимость профиля деформаций от отношения глубины травления к диаметру исследуемой зоны была получена посредством моделирования с применением метода конечных элементов

Анализ зависимости, изображенной на рисунке 14, позволил выявить, что:

- Наибольшие деформации возникают на начальных этапах травления вблизи поверхности материала ($(h/d < 0,3)$);
- Полученный профиль обладает максимальным значением при $h/d = 0,4$, после чего происходит снижение и выход на плато при значении, превышающем 0,4;
- Полная релаксация напряжений происходит при условии равенства глубины травления к диаметру образованной зоны исследования.

При расчете остаточных напряжений необходимым условием является контроль поля перемещений в зоне исследования до полной релаксации.

Основываясь на предположении о однородности и изотропности материала, расчет главных напряжений проводился согласно следующим соотношениям:

$$\sigma_x = -\frac{E}{(1 - \nu^2)} \cdot (\Delta\varepsilon_\infty^x + \nu\Delta\varepsilon_\infty^y) \quad (28)$$

$$\sigma_y = -\frac{E}{(1 - \nu^2)} \cdot (\Delta\varepsilon_\infty^y + \nu\Delta\varepsilon_\infty^x) \quad (29)$$

где $\Delta\varepsilon_\infty$ – уровень деформации, достигнутый при максимальной глубине травления;

E – модуль Юнга, МПа;

ν – коэффициент Пуассона.

В данной работе метод ионного сверления отверстий был реализован с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN AMBER (TESCAN GROUP, Брно, Чехия). Травление поверхности образца обеспечивалось сфокусированным пучком ионов галлия. Внутренний диаметр кольца составил 10 мкм, внешний – 15 мкм. Глубина фрезерования соответствовала внутреннему диаметру кольца (10 мкм), количество шагов для достижения заданной глубины – 12, при ускоряющем напряжении ионного пучка – 30 кВ, и токе 10 нА. Стоит отметить, данный подход был применен к тем же образцам, которые участвовали в определении остаточных напряжений рентгеноструктурным методом.

2.2.6.3 Цифровая лазерная спекл-интерферометрия

Сверление отверстий в сочетании с цифровой лазерной спекл-паттерн-интерферометрией является передовым подходом к оценке остаточных напряжений. В процессе сверления происходит деформирование поверхности материала за счет локальной релаксации остаточных напряжений, значение которых определяется по величине и распределению деформации. В течение всего процесса сверления и до его начала поверхность образца освещается лазерным

излучением, вследствие чего на ней образуется спекл-узор благодаря интерференции рассеянного света. При деформировании поверхности, данный спекл-узор смещается. Сравнение исходной и смещенной картин спеклов позволяет с высокой точностью оценить деформации, зарождаемые релаксацией остаточных напряжений.

В данном исследовании использовались две цифровые камеры для записи обнаруженных интерферограмм с поверхности композиционного материала с линейными размерами $100 \times 10 \times 8$ мм. Интерферограммы собирались при размере пикселя 0,0175 мм. Поверхность, содержащая просверленное отверстие, подвергалась воздействию диодного лазера с длиной волны 532 нм., длина когерентности которого превышала 50 м. Голографические пластины обеспечивали пространственное разрешение не менее 5000 линий/мм. Для дифференциации признаков физического смещения в процессе экспонирования использовался дополнительный фазовый сдвиг. Подробная информация об использованной установке была описана в следующей работе [146]. Фазовый сдвиг между двумя состояниями поверхности до и после сверления образует чередующиеся темные и светлые интерференционные полосы. Количество полос имеет линейную зависимость от увеличения или уменьшения диаметра высверливаемого отверстия. Сверление проводилось с использованием сверла диаметром 1,2 мм. Глубина сверления устанавливалась равной диаметру сверла.

2.2.6.4 Контурный метод определения остаточных напряжений

Контурный метод – современная методика определения остаточных напряжений, позволяющая формировать полную двумерную карту (контур) распределения напряжений в заданной плоскости образца. Алгоритм реализации данного метода состоит из нескольких этапов. Сначала образец заданной геометрии помещается в специальную стальную форму и фиксируется в рамках заданного объема с использованием прижимных винтов. Следующей стадией является резка образца вдоль плоскости, перпендикулярной его оси. Обычно стадия

резки осуществляется при помощи электроэрозионного станка, минимизирующего возникновение новых или релаксацию исходных напряжений в процессе реза. В процессе реза происходит релаксация внутренних напряжений материала, что приводит к деформированию поверхностей, подвергнутых резке. Возникшая депланация поверхности измеряется с помощью как контактных, так и бесконтактных профилометров, после чего преобразуется в карту исходных остаточных напряжений, которые присутствовали в материале до резки, посредством решения обратной задачи методом конечных элементов (МКЭ) [147].

Для данного исследования была подготовлена балка карбонизованного композиционного материала и стальная форма для ее плотной фиксации. Размеры балки составляли $100 \times 10 \times 8$ мм. Для реализации электроэрозионной резки использовался специальный станок Mitsubishi MV-1200R. Вид образца, зафиксированного в стальной форме, а также расположенного непосредственно в электроэрозионном станке представлены на рисунке 15.

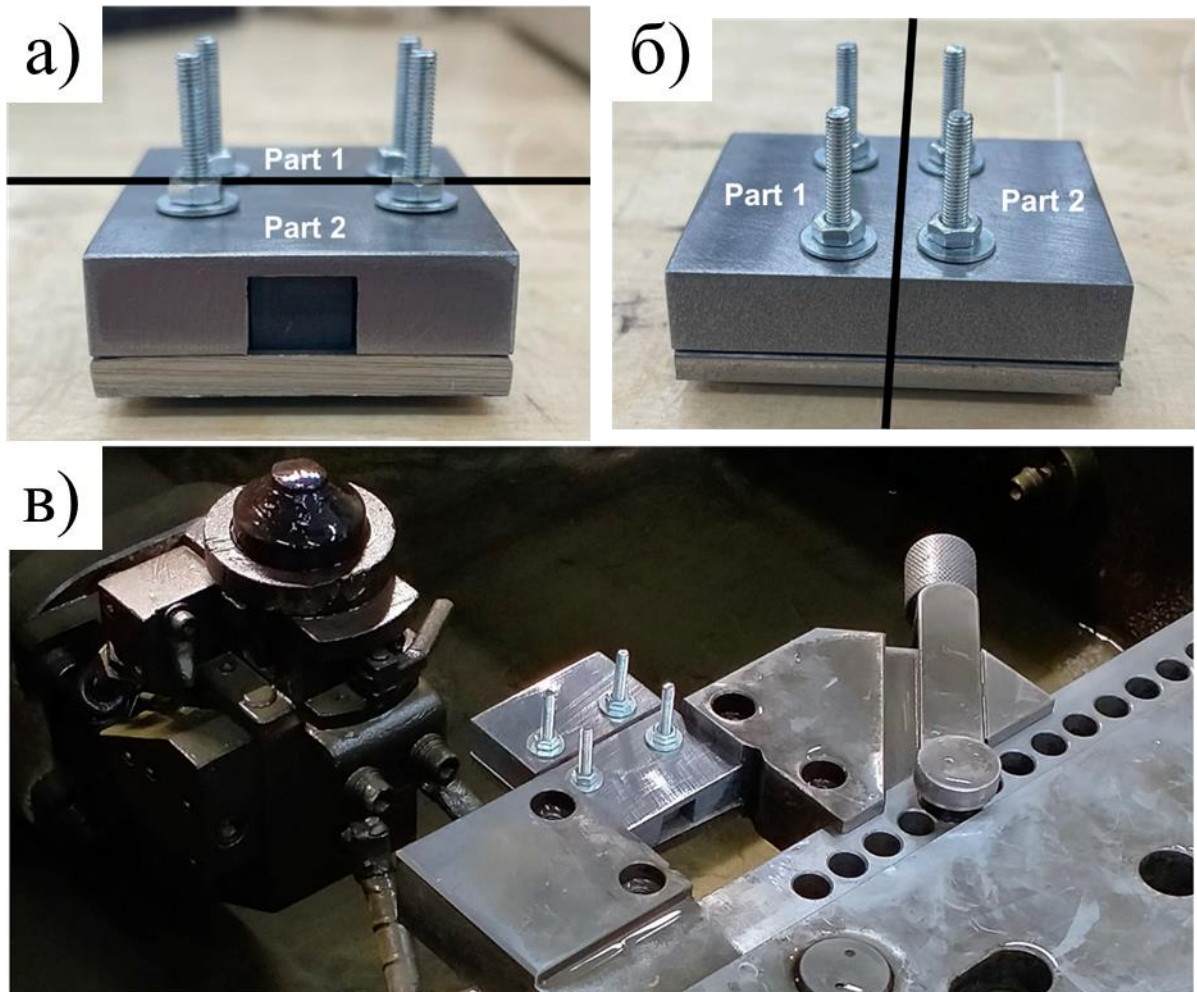


Рисунок 15 – Разработанный корпус из нержавеющей стали, подготовленный для плотной фиксации балки карбонизованного композита и последующей электроэрозионной резке: (а, б) – вид образца в стальной форме; (в) – расположение стальной формы с карбонизованным композитом внутри режущего станка

2.2.6.5 Тензометрия

В данной работе тензометрический метод оценки остаточных напряжений использовался совместно с методом освобождения, позволяющим определять величину внутренних напряжений в поверхностных слоях материала. Суть метода освобождения состоит в регистрации выходного напряжения тензометров до и после резки заданного объема материала, в результате чего вычисляются значения деформаций, возникших в ходе освобождения объема материала посредством реза.

Уравнение для расчета деформации на основе измеренного выходного напряжения в этой схеме имеет вид

$$\varepsilon_0 = \frac{0.25 \cdot E \cdot K_s}{e_0}, \quad (30)$$

где e_0 – выходное напряжение, В;

E – напряжение источника питания, В;

K_s – коэффициент чувствительности тензорезистора;

ε_0 – величина деформации.

Наклейка тензометрических датчиков на поверхность пластины карбонизованного материала состава ТЭ-1 проводилась с использованием цианоакрилатного клея. Размеры исследуемой пластины составляли 145×145×8 мм. Для обеспечения надлежащего склеивания поверхность образца предварительно зашкуривалась и обезжиривалась. Исследуемая пластина была разбита на 9 секторов, содержащих по паре датчиков в направлении взаимно перпендикулярных осей X и Y, соответственно. В результате регистрация выходного напряжения проводилась с 36 наклеенных тензорезисторов, что позволило сформировать интерактивную карту распределения остаточных напряжений по всей поверхности пластины. Принципиальная схема наклейки тензорезисторов с их характерными размерами представлена на рисунке 16.

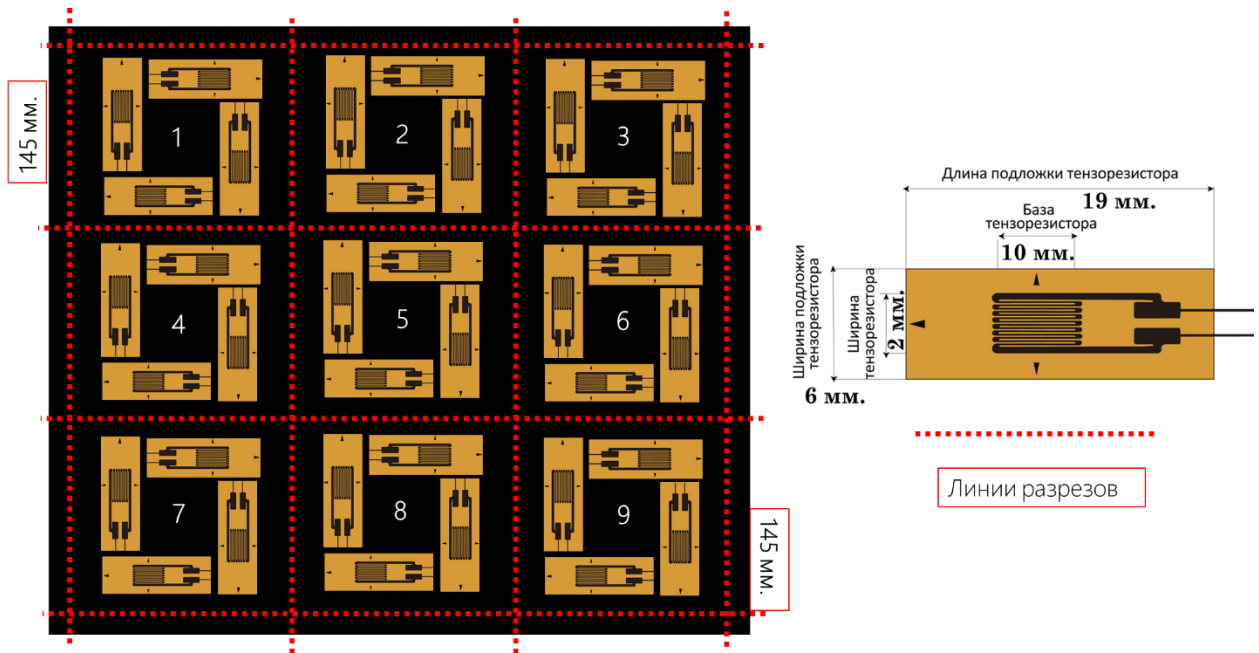


Рисунок 16 – Принципиальная схема наклейки тензорезисторов с их характерными размерами

Использовались тензорезисторы типа 5П1-10-100-Б-12 (ТУ 25-06.2002-80) со следующими характеристиками: ширина 2 мм, база 10 мм, ширина подложки 6 мм, длина подложки 19 мм, электрическое сопротивление $100,05 \pm 0,10$ Ом, коэффициент чувствительности 2,18. Значение коэффициента чувствительности принималась постоянной, так как все тензорезисторы принадлежали одной и той же производственной партии.

Для регистрации изменения величины деформации после процесса резки использовалась специальная четверть-мостовая схема с постоянным напряжением, представленная на рисунке 17. Места пайки между проводами и тензодатчиками изолировались быстросохнущим монтажным клеем с целью повышения точности выходного сигнала. Данная схема подключения использовалась для снятия показаний выходного напряжения для каждого из 36 датчиков.

Численные значения выходного напряжения были получены посредством использования микросхемы HX711, подключенной к плате Arduino Uno. Для получения численных значений выходного напряжения с течением времени был разработан специализированный код на языке Arduino, представленный в

приложении А. Питание моста составляло 5 В. Получаемый сигнал представлял собой значение выходного напряжения на участке моста "BD", изображенного на рисунке 17.

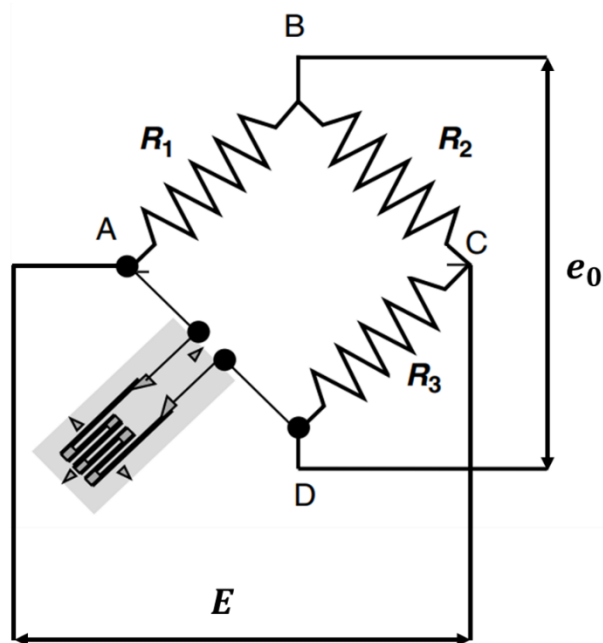


Рисунок 17 – Четверть-мостовая схема подключения тензодатчика с постоянным напряжением

В результате вырезки объема материала происходило освобождение исследуемой области от действия остаточных напряжений. Расчет нормальных остаточных напряжений проводился согласно закону Гука:

$$\sigma_x = -\frac{E}{1-\nu^2} \cdot (\varepsilon_x + \nu\varepsilon_y) \quad (31)$$

$$\sigma_y = -\frac{E}{1-\nu^2} \cdot (\varepsilon_y + \nu\varepsilon_x) \quad (32)$$

где E – модуль упругости материала при растяжении, МПа;

ν – коэффициент Пуассона,

$\varepsilon_x, \varepsilon_y$ – величины деформаций по оси X и Y, соответственно.

Стадия резки карбонизованной пластины производилась посредством использования ленточной пилы. Модуль упругости материала при растяжении измерялся при соответствующих механических испытаниях и принимался равным среднему значению в 16,5 ГПа. Значение коэффициента Пуассона принималось равным 0,27.

Формирование карты и визуализация распределения нормальных остаточных напряжений по поверхности материала выполнено с использованием специально разработанного кода на языке Python и библиотеки matplotlib. Исходный код представлен в приложении Б.

Несмотря на относительную простоту данного метода, стоит учитывать наличие потенциальных источников ошибок, вносящих свой вклад в искажение экспериментальных результатов, например [148]:

- 1) Метод предполагает, что напряженное состояние остается постоянным по всей глубине материала. Если это предположение не выполняется, определение напряжений может быть искажено;
- 2) Точность получаемых результатов напрямую зависит от уровня подготовки поверхности материала к наклейке. Недостаточная очистка, шлифовка или полировка могут повлиять на качество склейки тензодатчика с поверхностью образца, а, следовательно, и на выходной сигнал;
- 3) Чувствительность тензометрических датчиков к температурным изменениям, приводящих к дрейфу показаний.

2.2.7 Анализ микроструктуры

Микроструктурные изображения, используемые в данной работе, были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа FIB-SEM TESCAN AMBER (TESCAN GROUP, Brno, Чехия) при величине ускоряющего напряжения пучка 5 кВ и токе 300 пА. Рабочее расстояние составило 6 мм. Перед исследованием на поверхность образцов напылялся тонкий слой золота.

Глава 3 Результаты определения физико-механических характеристик

3.1 Результаты исследования плотности и твердости полимер-матричных композиционных материалов

Согласно полученным данным, средняя величина плотности вулканизованных составов, наполненных шунгитными (составы серии Т2) соответствовала $1,8 \text{ г/см}^3$ и увеличивалась на 5 % после стадии карбонизации, достигая значения в $1,9 \text{ г/см}^3$ для всех вариаций, как показано на рисунке 18. В свою очередь, рецептуры, наполненные искусственным графитом (серия ТЭ) продемонстрировали тот же процентный рост плотности (рисунок 19) после проведения стадии карбонизации и явное снижение значения плотности с увеличением содержания углеродного волокна. Среднее значение плотности оказалось меньше по своей величине, как для вулканизованных, так и карбонизованных вариаций. Таким образом, плотность вулканизованных составов составила $1,6 \text{ г/см}^3$, а карбонизованных – $1,66 \text{ г/см}^3$. Факт увеличения плотности карбонизованных заготовок, подвергнутых низкотемпературной карбонизации связан с двумя процессами, протекающими параллельно в полимерной матрице композита при ее нагреве: термоокислительной деструкции и химической консолидации, а именно, превалированием скорости консолидации над скоростью деструкции.

Измеренные значения твердости свидетельствуют о схожести значений для всех составов, что дает возможность предполагать – твердость материала при использовании наполнителей одной природы определяется преимущественно его концентрацией.

Результаты измерения плотности и твердости для составов, прошедших стадии вулканизации и карбонизации отображены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты измерения плотности и твердости для составов, прошедших стадии вулканизации и карбонизации

Состав	Плотность, г/см ³		Твердость	
	Вулканизация	Карбонизация	Вулканизация (ШОР А)	Карбонизация (ШОР D)
T2-1	$1,82 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,03$	96 ± 1	84 ± 1
T2-2	$1,78 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,01$	96 ± 1	83 ± 1
T2-3	$1,83 \pm 0,04$	$1,91 \pm 0,01$	96 ± 1	84 ± 1
TЭ-1	$1,62 \pm 0,003$	$1,69 \pm 0,01$	96 ± 1	83 ± 1
TЭ-2	$1,59 \pm 0,01$	$1,66 \pm 0,01$	96 ± 1	84 ± 1
TЭ-3	$1,57 \pm 0,01$	$1,63 \pm 0,01$	96 ± 1	83 ± 1

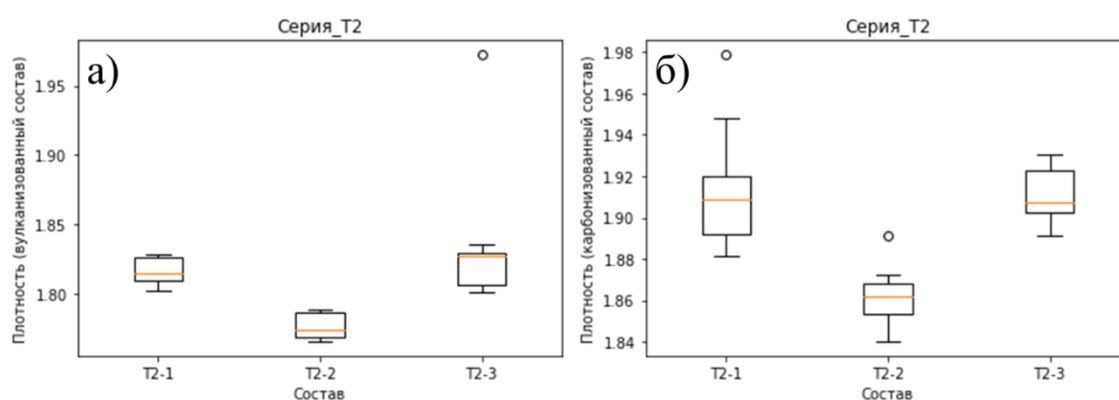


Рисунок 18 – Ящичные диаграммы распределения числовых значений плотности для составов, наполненных шунгитным наполнителем и углеродными волокнами:

(а) – вулканизованные составы; (б) – карбонизованные составы

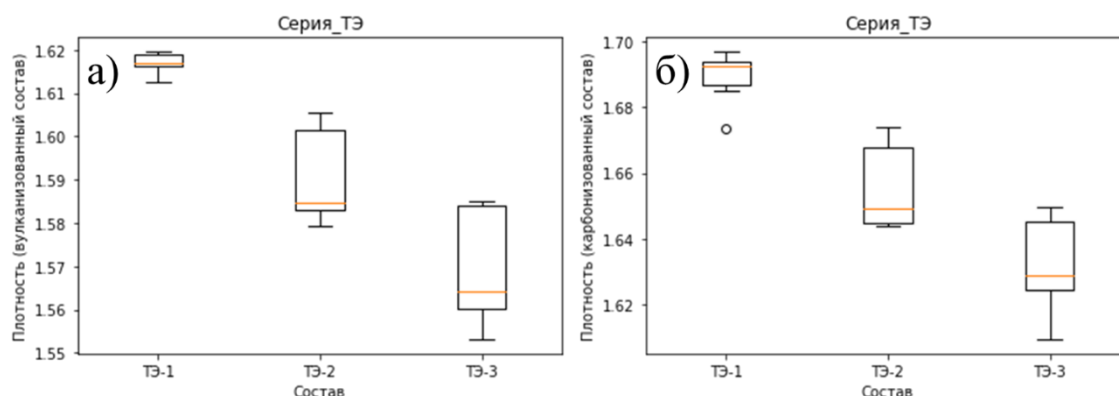


Рисунок 19 – Ящичные диаграммы распределения числовых значений плотности для составов, наполненных искусственным графитом и углеродными волокнами:

(а) – вулканизованные составы; (б) – карбонизованные составы

3.2 Результаты определения физико-механических характеристик ПКМ

3.2.1 Сжатие

Разрушение образцов происходило мгновенно, хрупко, по сдвиговому механизму. Плоскость сдвига проходила под углом 45 градусов к направлению приложения нагрузки. Характерный вид диаграмм нагрузка-деформация представлен на рисунке 20. Начальный не линейный участок диаграмм обусловлен небольшой не параллельностью торцов образцов, и их установкой в опорах испытательной машины.

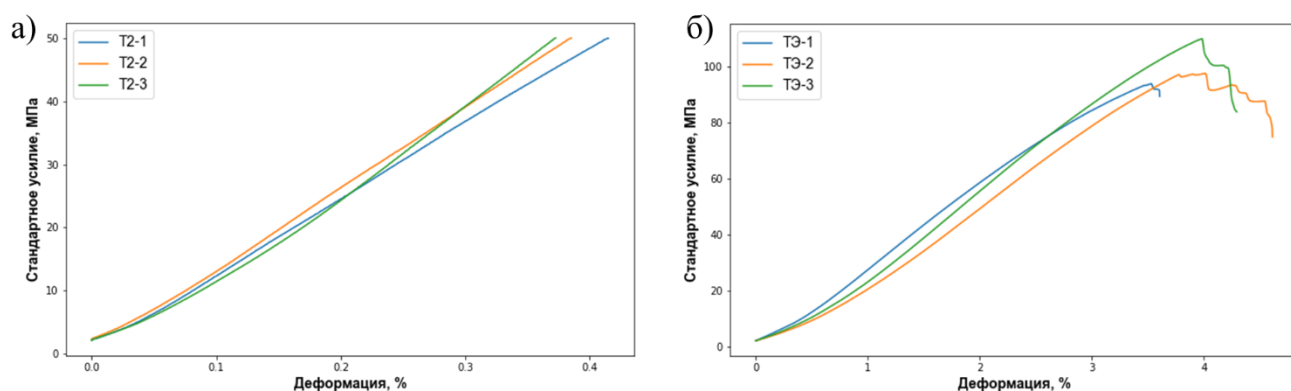


Рисунок 20 – Характерные кривые нагрузка-деформация, полученные для образцов карбонизованных композитов при испытаниях на сжатие: (а) – составы серии Т2; (б) – составы серии ТЭ

Согласно результатам механических испытаний образцов карбонизованных композитов, представленных в таблице 9, значения пределов прочности на сжатие композитов с шунгитным наполнителем (составы Т2) превышало соответствующие значения для составов, наполненных искусственным графитом (серия ТЭ) в полтора раза вне зависимости от выбранной рецептуры. Максимальные значения модуля упругости получены для составов серии Т2 со средней величиной в 13 ГПа. Выявлено, что двукратное увеличение содержания углеродного волокна в матрице

композита не приводит к существенном росту прочностных характеристик карбонизованных структур по сравнению с вариациями, содержащими 25 массовых частей углеродного волокна.

Таблица 9 – Результаты определения физико-механических характеристик карбонизованных композитов при сжатии

Состав	Сжатие	
	Е, ГПа	σ , МПа
T2-1	$12,73 \pm 1,34$	$162,03 \pm 6,65$
T2-2	$13,12 \pm 1,15$	$150,34 \pm 9,98$
T2-3	$14,00 \pm 1,76$	$167,10 \pm 11,21$
ТЭ-1	$7,24 \pm 0,10$	$94,81 \pm 4,25$
ТЭ-2	$9,06 \pm 0,47$	$102,53 \pm 8,92$
ТЭ-3	$9,16 \pm 0,36$	$104,22 \pm 9,82$

3.2.2 Изгиб

Характерный вид диаграмм нагрузка-прогиб при трехточечном изгибе представлен на рисунке 21. Испытания на трехточечный изгиб соответствовали аналогичному характеру разрушения композитов, что и на растяжение.

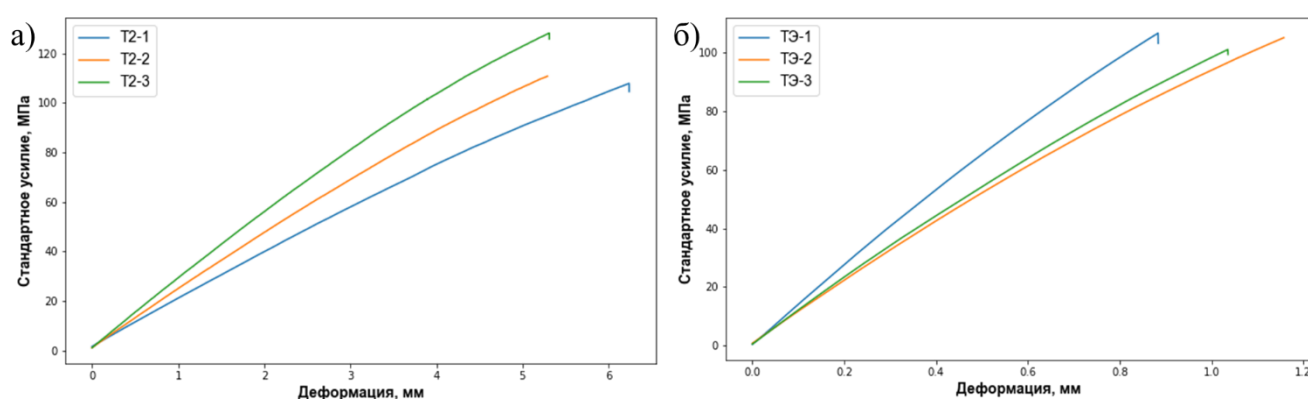


Рисунок 21 - Характерные кривые нагрузка-деформация, полученные для образцов карбонизованных композитов при испытаниях на трехточечный изгиб:

(а) – составы серии T2; (б) – составы серии ТЭ

Результаты определения прочностных характеристик карбонизованных композитов при трехточечном изгибе представлены в таблице 10. В данном случае максимальными прочностными показателями обладали составы, содержащие искусственный графит. Минимальное значение предела прочности соответствовало составу с максимальным содержанием волокна в 50 массовых частей, при этом добавление УВ в количестве 25 массовых частей привело к росту прочностных характеристик по сравнению с рецептурой, содержащей только графитовый наполнитель.

В свою очередь, композиты с шунгитным наполнителем обладали прочностными характеристиками по своей величине в 3-4 раза меньшей графитовых аналогов. Однако, как и в случае испытаний на растяжение добавление УВ позволило увеличить модуль упругости карбонизованных составов до значения в 23 ГПа.

Таблица 10 – Результаты определения физико-механических характеристик карбонизованных композитов при трехточечном изгибе

Состав	Трехточечный изгиб	
	Е, ГПа	, МПа
T2-1	$15,30 \pm 0,16$	$24,99 \pm 2,27$
T2-2	$19,01 \pm 0,61$	$28,91 \pm 0,88$
T2-3	$23,43 \pm 0,73$	$31,49 \pm 1,17$
TЭ-1	$16,00 \pm 0,76$	$84,27 \pm 2,24$
TЭ-2	$19,26 \pm 2,23$	$97,10 \pm 6,28$
TЭ-3	$18,41 \pm 0,36$	$78,62 \pm 2,71$

3.2.3 Растяжение

Согласно кривым нагрузка-деформация, полученным при проведении испытаний на растяжение и представленным на рисунке 22, можно сделать вывод, что все кривые слабо не линейны, вне зависимости от состава. Разрушение образцов происходило мгновенно при достижении максимальных значений напряжений (разрушение образцов происходило в рабочей части, между щупами датчика).

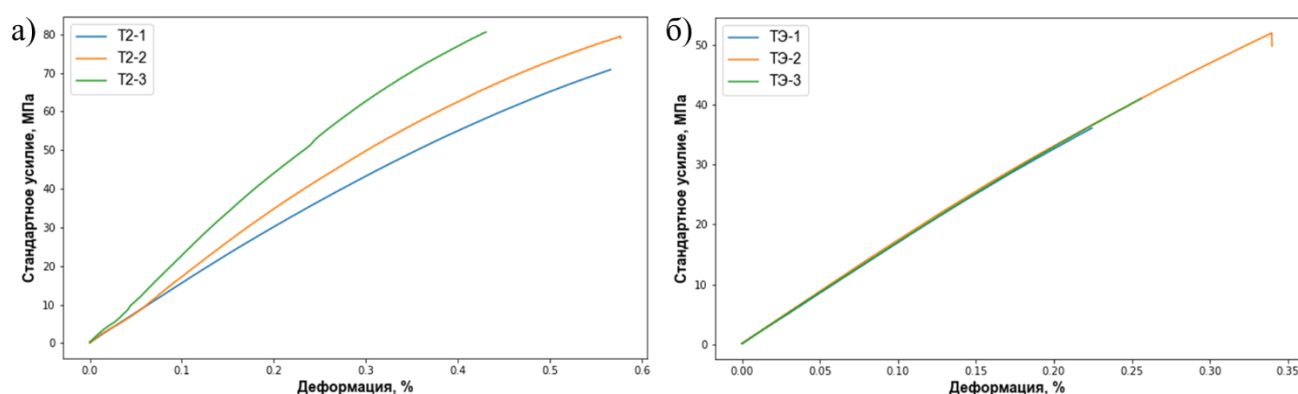


Рисунок 22 – Характерные кривые нагрузка-деформация, полученные для образцов карбонизированных композитов при испытаниях на трехточечный изгиб:
(а) – составы серии Т2; (б) – составы серии ТЭ

Анализ механических характеристик составов, наполненных искусственных графитом (серия ТЭ) выявил – с ростом степени наполнения углеродными волокнами модуль упругости образцов монотонно возрастает с 15,6 до 17,3 ГПа, при этом максимальной прочностью обладает состав ТЭ-2, в то время как прочность материала ТЭ-3 содержащего 50 массовых частей углеродных волокон находится на уровне варианта ТЭ-1 (не содержащего углеродные волокна) и составляет 36–40 МПа. Удлинение при разрыве находится в диапазоне 0,25–0,3 % и сопоставимо с удлинениями при разрыве для искусственных графитов.

Однако, наиболее оптимальными прочностными характеристиками обладали составы с шунгитным наполнителем, демонстрирующие аналогичный линейный рост модуля упругости с увеличением содержания волокна в матрице композита. Использование шунгитного наполнителя приводит к двукратному увеличению предела прочности для всех рецептур. Максимальное значение модуля упругости принадлежит составам с предельным содержанием углеродного волокна в 50 массовых частей и равно 22 ГПа.

Таблица 11 – Результаты определения физико-механических характеристик карбонизованных композитов при растяжении

Состав	Растяжение	
	Е, ГПа	, МПа
T2-1	$15,30 \pm 0,08$	$73,10 \pm 2,00$
T2-2	$18,10 \pm 0,63$	$79,88 \pm 3,13$
T2-3	$22,12 \pm 1,14$	$80,43 \pm 7,49$
TЭ-1	$15,65 \pm 1,81$	$36,32 \pm 4,61$
TЭ-2	$16,45 \pm 1,43$	$50,31 \pm 3,86$
TЭ-3	$17,31 \pm 1,95$	$40,35 \pm 4,33$

3.3 Выводы по главе 3

- Низкотемпературная карбонизация инициирует увеличение плотности композитов на 5 %;
- Увеличение содержания углеродного волокна в матрице композита приводит к снижению его плотности при содержании частиц искусственного графита;
- Твердость карбонизованных композитов при использовании наполнителей одной природы определяется его концентрацией;
- Процесс карбонизации приводит к образованию структур с хрупким характером разрушения и минимальной зоной пластических деформаций;
- Механические характеристики карбонизованных композитов на сжатие и растяжение зависят от размеров наполнителя и демонстрируют рост при уменьшении размеров армирующих частиц.

Глава 4 Вязкость разрушения композиционных материалов

4.1 Экспериментальная оценка зоны концентрации напряжений

Использование метода цифровой корреляции изображений позволило определить характер поля концентрации деформаций, возникающих у вершины трещины в момент отрыва для составов с содержанием углеродного волокна (рисунок 24) и без него (рисунок 23). В результате чего было показано - область плоского напряженного состояния, соответствующая маломасштабной текучести, находится у вершины трещины (рисунок 23в, 23г, 24в, 24г) и соответствует первому типу деформирования при растрескивании вне зависимости от предельной температуры карбонизации и состава композита, как показано на рисунках 23а, 23б, 24а, 24б. Данный факт послужил экспериментальным подтверждением применимости коэффициента интенсивности напряжений в качестве параметра оценки вязкости разрушения.

Анализ процесса распространения трещины в плоскости образца показал, что для составов без углеродного волокна накопление необходимого количества энергии приводило к мгновенному распространению трещины по всему объему образца (рисунок 23д и 23е). В свою очередь, для образцов, содержащих углеродное волокно в своем составе, разрушение происходило поступательно со смещением траектории трещины вдоль углеродного волокна и торможения ее распространения (рисунок 24д и 24е).

Показано, что наличие углеродного волокна в матрице композита и его пространственная ориентация существенным образом влияет на процесс зарождения и распространения трещины в композиционных материалах на основе карбонизованных полимерных матриц.

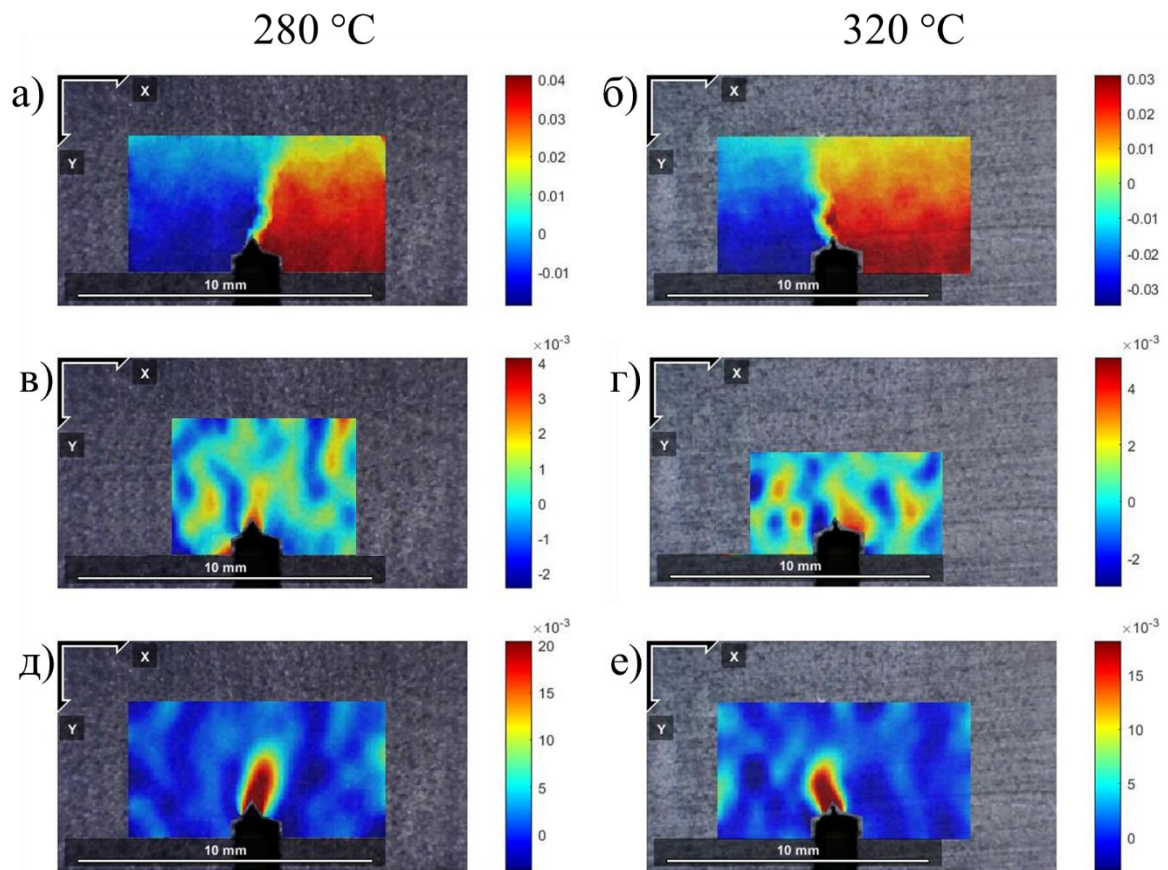


Рисунок 23– Использование метода цифровой корреляции изображений для анализа напряженного состояния у вершины трещины для составов, не содержащих углеродного волокна (серия ТЭ): (а, б) – перемещения по оси X для предельных температур карбонизации 280 и 320 °C; (в, г) – поле деформаций по оси X перед стартом трещины для композитов, полученных при предельных температурах карбонизации 280 и 320 °C; (д, е) – поле деформаций по оси X после старта трещины для композитов, полученных при предельных температурах карбонизации 280 и 320 °C

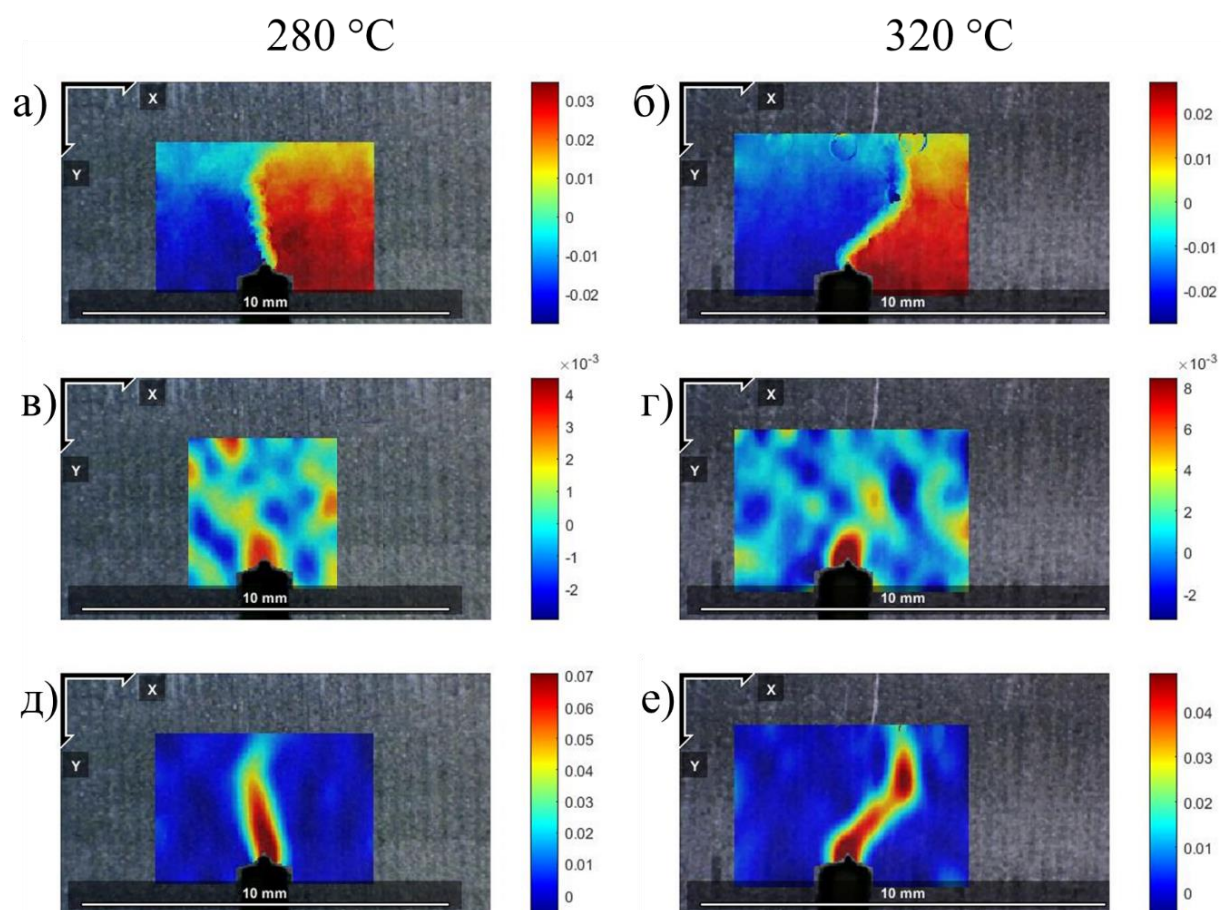


Рисунок 24 – Использование метода цифровой корреляции изображений для анализа напряженного состояния у вершины трещины для составов с содержанием углеродного волокна (серия ТЭ): (а, б) – перемещения по оси X для предельных температур карбонизации 280 и 320 °C; (в, г) – поле деформаций по оси X перед стартом трещины для композитов, полученных при предельных температурах карбонизации 280 и 320 °C; (д, е) – поле деформаций по оси X после старта трещины для композитов, полученных при предельных температурах карбонизации 280 и 320 °C

4.2 Вязкость разрушения ПКМ

4.2.1 Механика разрушения карбонизованных композиционных материалов

Графические результаты исследования момента роста и распространения трещины для композитов, содержащих в своем составе искусственный графит, с использованием датчика акустической эмиссии представлены на рисунке 25.

Показано, что для составов, не содержащих в полимерной матрице углеродного волокна (рисунок 25а), момент роста трещины соответствует предельной нагрузке, которую испытывали образцы. Факта распространения трещины до момента полного разрушения зарегистрировано не было.

В свою очередь, для составов с содержанием углеродного волокна (вне зависимости от степени наполнения) было обнаружено постепенное распространение трещины по объему композита (рисунок 25б). Первые усиления акустического сигнала в диапазоне от 50 до 60 секунды связаны с процессом зарождения трещины, а пик амплитуды 73 секунды, соответствующий предельному нагружению, описывает момент столкновения распространяющейся трещины с углеродным волокном. Дальнейшее поведение кривой нагрузка-деформация и усиления акустической амплитуды характеризуют процесс последующего распространения трещины в объеме материала.

Полученные зависимости позволили сделать вывод о существенном вкладе углеродного волокна и его пространственной ориентации в способность композиционного материала препятствовать распространению трещин. Стоит отметить, соответствие механического поведения исследуемых образцов с кривыми нагрузка-деформация используемыми в стандарте, регламентирующем расчет коэффициента интенсивности напряжений.

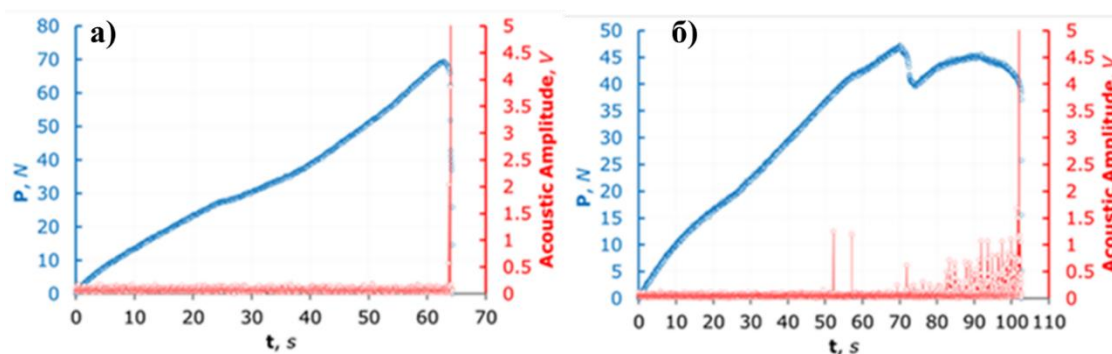


Рисунок 25 – Графические зависимости механического поведения композитов при трехточечном изгибе, совмещенных с акустическим сигналом по времени: (а) – композиты без содержания углеродного волокна; (б) – композиты, содержащие углеродное волокно

4.2.2 Зависимость коэффициента интенсивности напряжений от соотношения длины надреза к толщине материала

Первым этапом статистических исследований являлось выявление зависимости между коэффициентом интенсивности напряжений и соотношением длины надреза к толщине материала (a/W), который выступает ключевым параметром в вычислениях геометрической функции и K_{Ic} , соответственно. Для данной работы были подготовлены и изучены составы, наполненные шунгитным наполнителем (серия Т2) и подвергнутые двум предельным температурам карбонизации – 320 и 340 °С. Исследования проводились в диапазонах отношения a/W от 0,2 до 0,5. Минимальное количество рассчитанных значений K_{Ic} для каждой отдельно взятой выборки было не меньше 5, распределение которых изображены на рисунках 26, 27, 28, 29, 30, 31. Проведение статистических тестов на нормальность распределения с использованием критерия Шапиро-Уилка не выявило наличия ненормальных распределений, в следствие чего применялись параметрические тесты однофакторного дисперсионного анализа. Уровень значимости принимался равным 0,05. Нулевая гипотеза заключалась в отсутствии статистически значимых различий между группами сравнения

Согласно результатам статистической обработки, представленным в таблицах 12, 13, 14, 15, 16, 17, статистически значимых отличий не было выявлено ни для одного из исследуемых составов и предельной температуры карбонизации, что позволило сделать вывод об отсутствии влияния a/W на величину коэффициента вязкости разрушения.

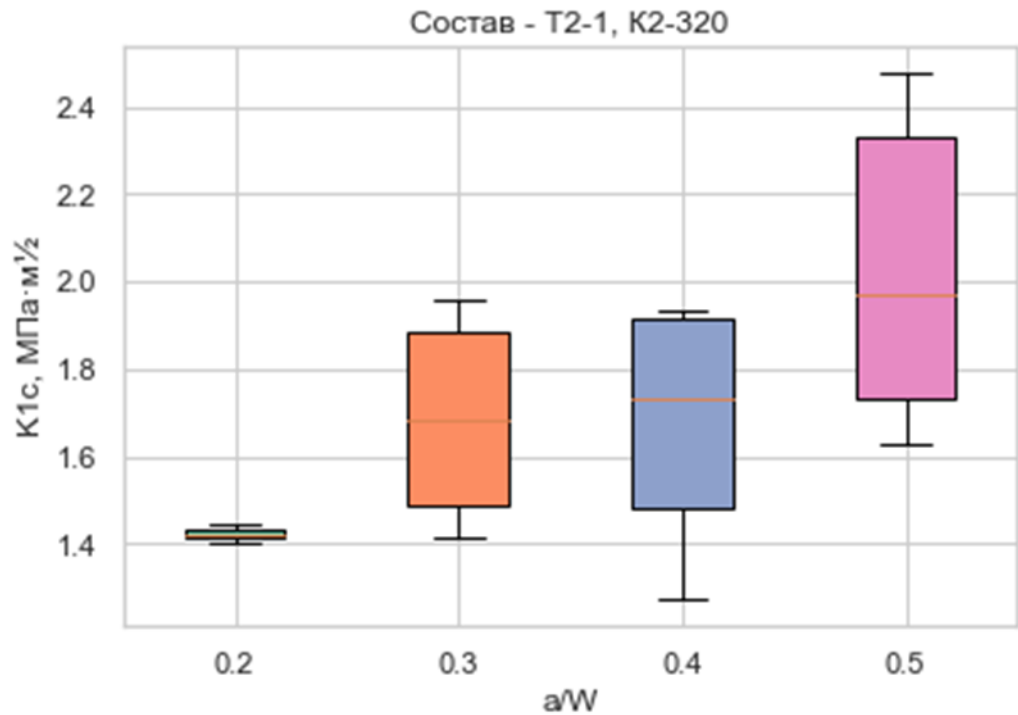


Рисунок 26 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для состава Т2-1 при различных a/W и предельной температуре карбонизации 320 °С

Таблица 12 – Результаты статистической обработки для состава Т2-1 при предельной температуре карбонизации 320 °С

	(I) a/W	(J) a/W	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	0,2	0,3	-0,26500	0,761
		0,4	-0,24750	0,796
		0,5	-0,60800	0,149
	0,3	0,2	0,26500	0,761
		0,4	0,01750	1,000
		0,5	-0,34300	0,396
	0,4	0,2	0,24750	0,796
		0,3	-0,01750	1,000
		0,5	-0,36050	0,356
	0,5	0,2	0,60800	0,149
		0,3	0,34300	0,396
		0,4	0,36050	0,356
Даннет t (двухсторонний) ^a	0,3	0,2	0,26500	0,598
	0,4	0,2	0,24750	0,640
	0,5	0,2	0,60800	0,085

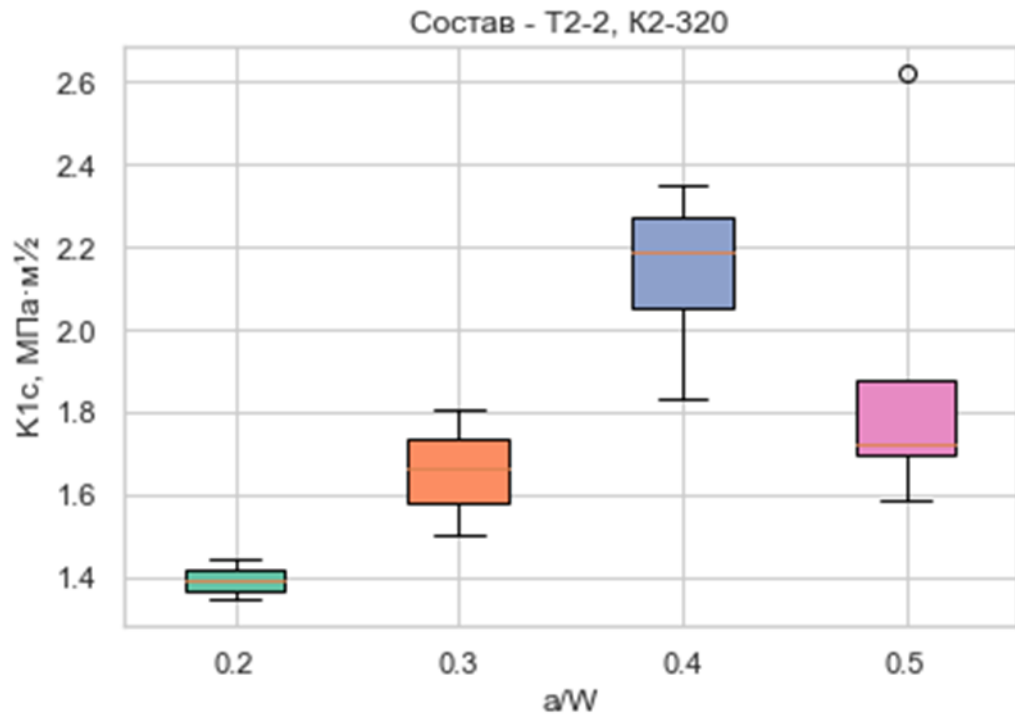


Рисунок 27 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для состава Т2-2 при различных a/W и предельной температуре карбонизации 320 °С

Таблица 13 – Результаты статистической обработки для состава Т2-2 при предельной температуре карбонизации 320 °С

	(I) a/W	(J) a/W	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	0,2	0,3	-0,25667	0,784
		0,4	-0,73750	0,070
		0,5	-0,50200	0,248
	0,3	0,2	0,25667	0,784
		0,4	-0,48083	0,216
		0,5	-0,24533	0,684
	0,4	0,2	0,73750	0,070
		0,3	0,48083	0,216
		0,5	0,23550	0,655
	0,5	0,2	0,50200	0,248
		0,3	0,24533	0,684
		0,4	-0,23550	0,655
Даннет t (двухсторонний) ^a	0,3	0,2	0,25667	0,635
	0,4	0,2	0,73750*	0,039
	0,5	0,2	0,50200	0,152

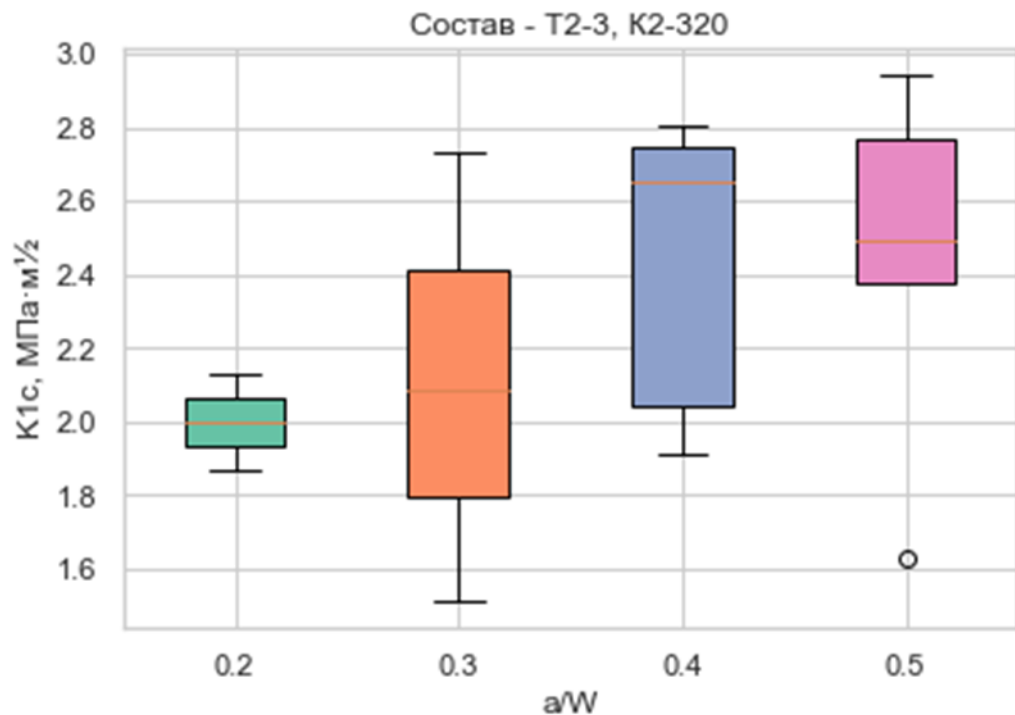


Рисунок 28 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для состава Т2-3 при различных a/W и предельной температуре карбонизации 320 °С

Таблица 14 – Результаты статистической обработки для состава Т2-3 при предельной температуре карбонизации 320 °С

	(I) a/W	(J) a/W	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	0,2	0,3	-0,11000	0,994
		0,4	-0,43200	0,706
		0,5	-0,44000	0,694
	0,3	0,2	0,11000	0,994
		0,4	-0,32200	0,792
		0,5	-0,33000	0,780
	0,4	0,2	0,43200	0,706
		0,3	0,32200	0,792
		0,5	-0,00800	1,000
	0,5	0,2	0,44000	0,694
		0,3	0,33000	0,780
		0,4	0,00800	1,000
Даннет t (двухсторонний) ^a	0,3	0,2	0,11000	0,984
	0,4	0,2	0,43200	0,536
	0,5	0,2	0,44000	0,524

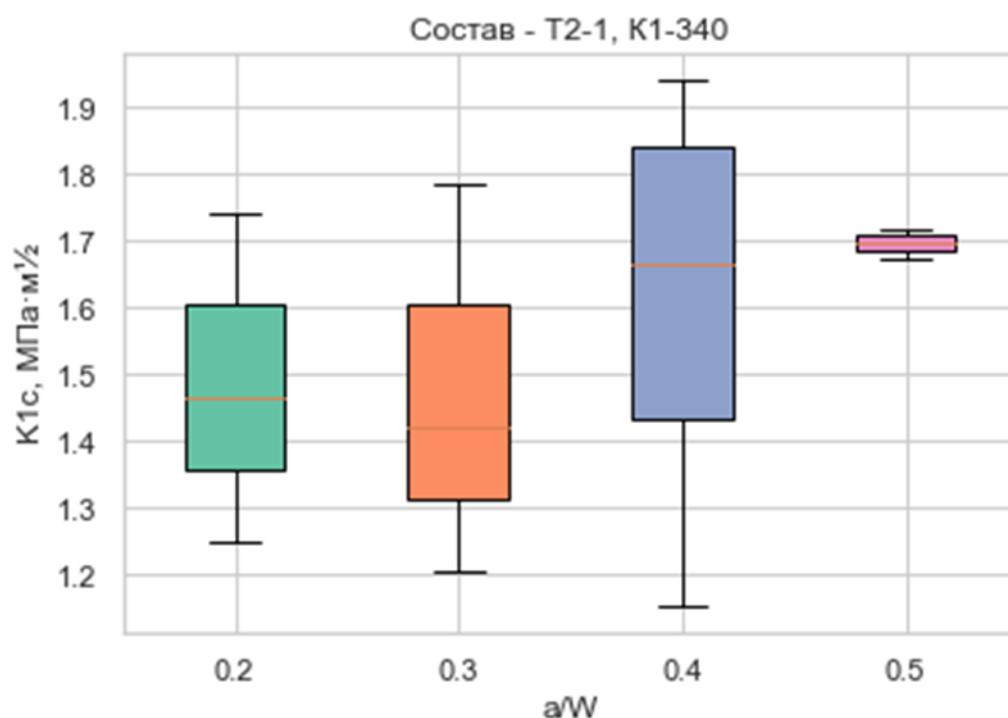


Рисунок 29 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для состава T2-1 при различных a/W и предельной температуре карбонизации 340 °C

Таблица 15 – Результаты статистической обработки для состава T2-1 при предельной температуре карбонизации 340 °C

	(I) a/W	(J) a/W	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	0,2	0,3	0,01333	1,000
		0,4	-0,12083	0,944
		0,5	-0,20833	0,855
	0,3	0,2	-0,01333	1,000
		0,4	-0,13417	0,926
		0,5	-0,22167	0,832
	0,4	0,2	0,12083	0,944
		0,3	0,13417	0,926
		0,5	-0,08750	0,984
	0,5	0,2	0,20833	0,855
		0,3	0,22167	0,832
		0,4	0,08750	0,984
Даннет t (двухсторонний) ^a	0,3	0,2	-0,01333	1,000
	0,4	0,2	0,12083	0,903
	0,5	0,2	0,20833	0,774

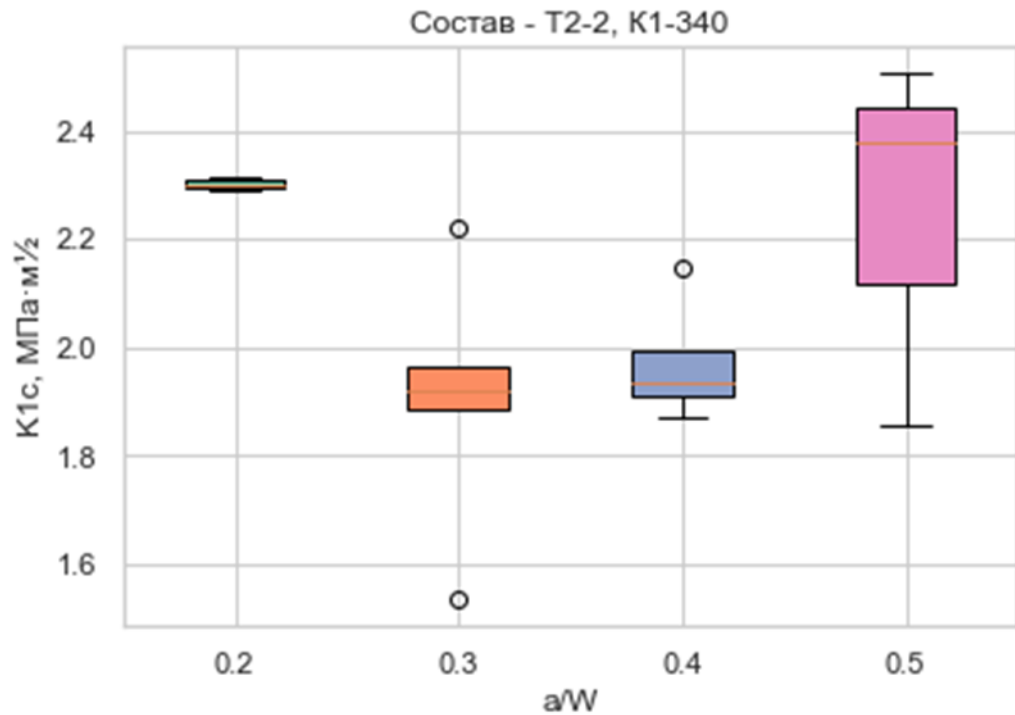


Рисунок 30 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для состава Т2-2 при различных a/W и предельной температуре карбонизации 340 °С

Таблица 16 – Результаты статистической обработки для состава Т2-2 при предельной температуре карбонизации 340 °С

	(I) a/W	(J) a/W	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	0,2	0,3	0,39600	0,229
		0,4	0,33000	0,391
		0,5	0,05000	0,995
	0,3	0,2	-0,39600	0,229
		0,4	-0,06600	0,972
		0,5	-0,34600	0,228
	0,4	0,2	-0,33000	0,391
		0,3	0,06600	0,972
		0,5	-0,28000	0,422
	0,5	0,2	-0,05000	0,995
		0,3	0,34600	0,228
		0,4	0,28000	0,422
Даннет t (двухсторонний) ^a	0,3	0,2	-0,39600	0,139
	0,4	0,2	-0,33000	0,255
	0,5	0,2	-0,05000	0,987

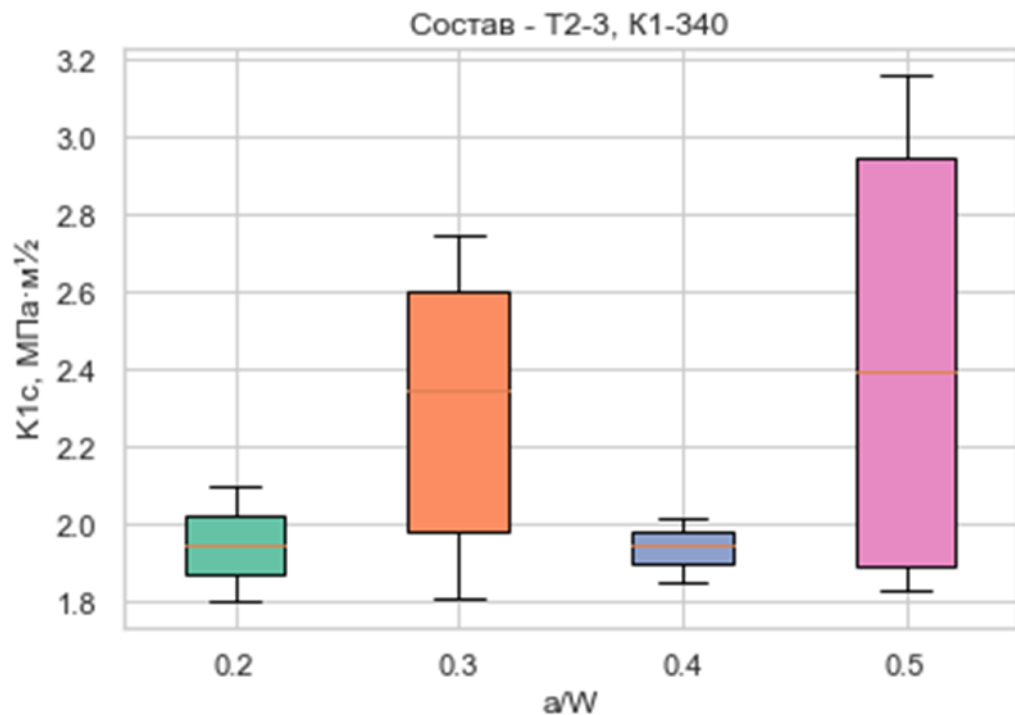


Рисунок 31 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для состава Т2-3 при различных a/W и предельной температуре карбонизации 340 °C

Таблица 17 – Результаты статистической обработки для состава Т2-3 при предельной температуре карбонизации 340 °C

	(I) a/W	(J) a/W	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	0,2	0,3	-0,35000	0,776
		0,4	0,01000	1,000
		0,5	-0,49500	0,596
	0,3	0,2	0,35000	0,776
		0,4	0,36000	0,676
		0,5	-0,14500	0,957
	0,4	0,2	-0,01000	1,000
		0,3	-0,36000	0,676
		0,5	-0,50500	0,483
	0,5	0,2	0,49500	0,596
		0,3	0,14500	0,957
		0,4	0,50500	0,483
Даннет t (двухсторонний) ^a	0,3	0,2	0,35000	0,619
	0,4	0,2	-0,01000	1,000
	0,5	0,2	0,49500	0,425

Отсутствие каких-либо статистически значимых различий между соотношениями a/W и соответствующих K_{Ic} позволило объединить все исследованные выборки в одну для каждого отдельно взятого состава и проводить дальнейший анализ при большем количестве значений в группах сравнений. Рассчитанные значения K_{Ic} для различных предельных температур карбонизации, составов и отношений a/W представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Значения K_{Ic} полученные для различных предельных температур карбонизации, составов и отношений a/W

Т _{КАРБЕНИЗАЦИИ} , °С	Состав	a/W	K_{Ic} , МПа√м	K_{Ic} , МПа√м
320	T2-1	0,2	$1,42 \pm 0,03$	$1,76 \pm 0,35$
		0,3	$1,69 \pm 0,26$	
		0,4	$1,67 \pm 0,32$	
		0,5	$2,03 \pm 0,37$	
	T2-2	0,2	$1,40 \pm 0,07$	$1,85 \pm 0,37$
		0,3	$1,66 \pm 0,15$	
		0,4	$2,14 \pm 0,22$	
		0,5	$1,90 \pm 0,42$	
	T2-3	0,2	$2,00 \pm 0,18$	$2,31 \pm 0,46$
		0,3	$2,11 \pm 0,61$	
		0,4	$2,43 \pm 0,42$	
		0,5	$2,44 \pm 0,51$	
340	T2-1	0,2	$1,49 \pm 0,25$	$1,56 \pm 0,26$
		0,3	$1,47 \pm 0,29$	
		0,4	$1,61 \pm 0,35$	
		0,5	$1,70 \pm 0,03$	
	T2-2	0,2	$2,30 \pm 0,02$	$2,05 \pm 0,26$
		0,3	$1,91 \pm 0,25$	
		0,4	$1,97 \pm 0,12$	
		0,5	$2,25 \pm 0,34$	
	T2-3	0,2	$1,95 \pm 0,21$	$2,22 \pm 0,45$
		0,3	$2,30 \pm 0,40$	
		0,4	$1,94 \pm 0,08$	
		0,5	$2,45 \pm 0,67$	

4.2.3 Зависимость коэффициента интенсивности напряжений от плоскости приложения нагрузки

В рамках исследования уровня анизотропности получаемых структур были определены зависимости коэффициента интенсивности напряжений от плоскости

приложения нагрузки для двух случаев: плоскость прессования и плоскость, перпендикулярная плоскости прессования. Были подготовлены составы, наполненные искусственный графитом (серия ТЭ) с одной величиной отношения длины надреза к толщине композита равной 0,3. При проведении парных сравнений использовался однофакторный дисперсионный анализ без использования критериев, включающих в себя поправки на множественные сравнения. В качестве фактора выступала плоскость приложения усилия, при проведении испытаний на трехточечный изгиб: 1 – плоскость прессования; 2 – плоскость, перпендикулярная плоскости прессования. Сравнение проводилось в случае получения композитов при двух предельных температурах карбонизации: 280 и 320 °С. Графическое представление полученных распределений K_{Ic} отображено на рисунках 32, 33, 34

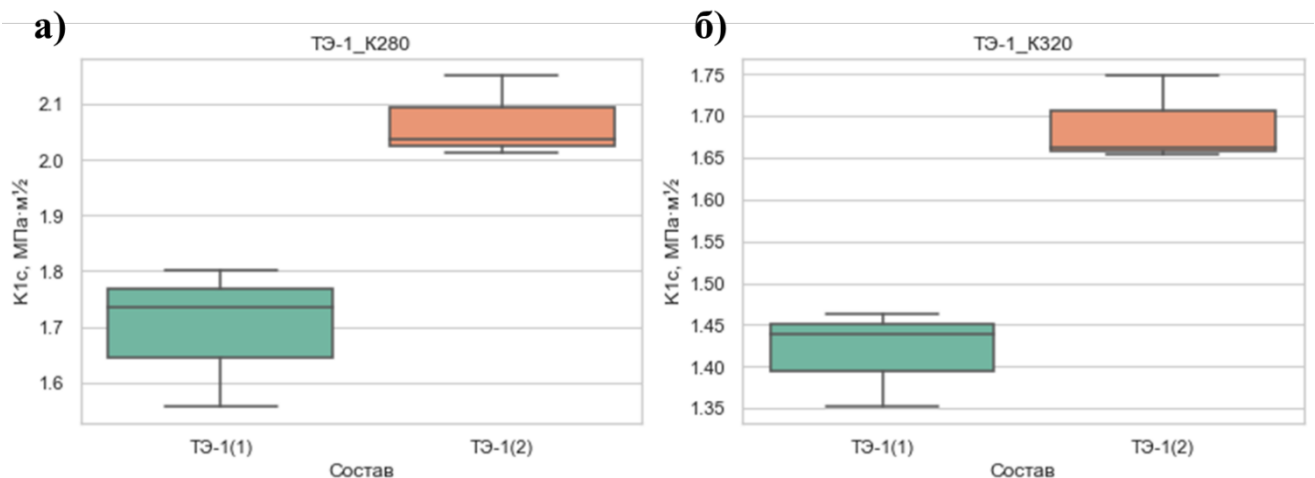


Рисунок 32 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для состава ТЭ-1 при различных плоскостях приложения нагрузки: (а) – 280 °С; (б) – 320 °С

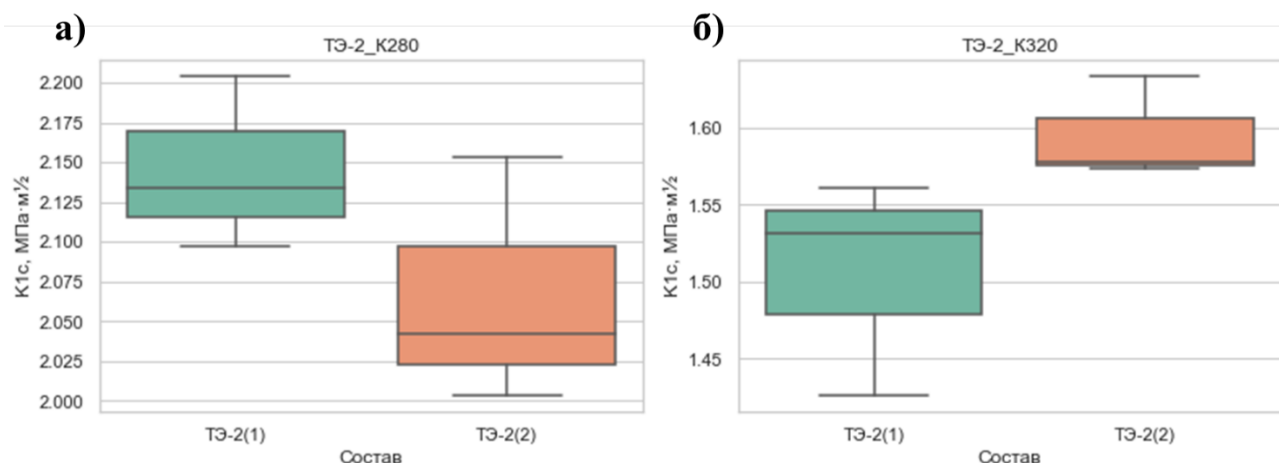


Рисунок 33 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для состава ТЭ-2 при различных плоскостях приложения нагрузки: (а) – 280 °С; (б) – 320 °С

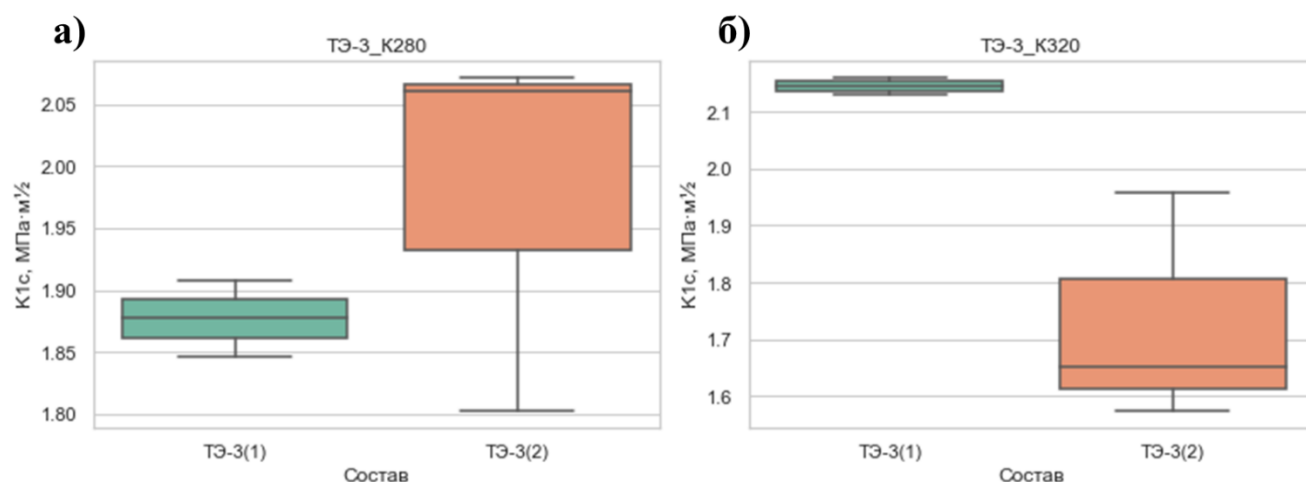


Рисунок 34 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для состава ТЭ-3 при различных плоскостях приложения нагрузки: (а) – 280 °С; (б) – 320 °С

Полученные в ходе статистического анализа результаты представлены в таблице 19. Показано, что статистически значимые отличия обнаружены только для составов, не содержащих в своей матрице углеродного волокна, вне зависимости от предельной температуры карбонизации при явном росте среднего показателя у составов с плоскостью приложения нагрузки, перпендикулярной плоскости прессования на 20%. Содержание углеродного волокна в количестве 25 или 50 массовых частей не приводит к образованию статистически значимых различий между группами сравнения. Данный результат позволил объединить

исследуемые выборки в одну с обобщенными средними значениями. Составы, не обладающие углеродным волокном объединению выборок не подлежали и должны восприниматься двумя разными вариантами композита. В данном случае, максимальные средние значения коэффициента интенсивности напряжений принадлежали составам с предельной температурой карбонизации 280 °С с максимальным значением 2,11 МПа√м.

Таблица 19 – Результаты статистического анализа зависимости K_{Ic} от плоскости приложения нагрузки

Т _{КАРБОНИЗАЦИИ} , °С	Состав	K_{Ic} , МПа√м	p-value (ANOVA)	K_{Ic} , МПа√м
280	ТЭ-1(1)	1,70 ± 0,13	0,012*	
	ТЭ-1(2)	2,07 ± 0,07		
320	ТЭ-1(1)	1,42 ± 0,06	0,004*	
	ТЭ-1(2)	1,69 ± 0,05		
280	ТЭ-2(1)	2,15 ± 0,05	0,223	2,11 ± 0,07
	ТЭ-2(2)	2,07 ± 0,08		
320	ТЭ-2(1)	1,51 ± 0,07	0,120	1,55 ± 0,07
	ТЭ-2(2)	1,60 ± 0,03		
280	ТЭ-3(1)	1,88 ± 0,04	0,448	1,94 ± 0,12
	ТЭ-3(2)	1,98 ± 0,15		
320	ТЭ-3(1)	2,15 ± 0,02	0,071	1,90 ± 0,27
	ТЭ-3(2)	1,73 ± 0,20		

4.2.4 Изменение вязкости разрушения ПКМ в зависимости состава

Важным этапом анализа выступала оценка влияния состава композита на величину вязкости разрушения. В данной работы были исследованы:

- карбонизованные композиты, наполненные шунгитными наполнителями и полученные для диапазона предельных температур карбонизации от 280 до 380 °С с шагом 20 °С;

- карбонизованные композиты, наполненные искусственным графитом и полученные при предельных температурах карбонизации 320 и 280 °С.

Ящичные диаграммы распределения величины коэффициента интенсивности напряжений в зависимости от состава композита для пяти различных температур карбонизации показаны на рисунках 35, 36, 37, 39 и 39.

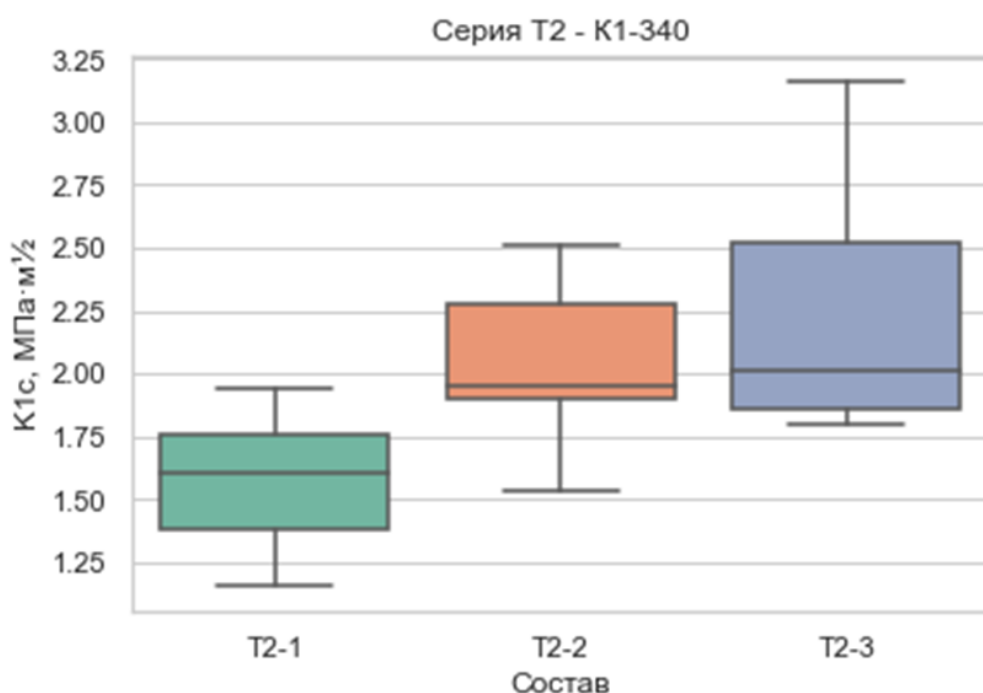


Рисунок 35 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для составов серии T2, подвергнутых предельной температуре карбонизации 340 °С

Таблица 20 – Статистический анализ серии T2 для температуры 340 °С

	(I) Состав	(J) Состав	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	T2-1	T2-2	-0,49524*	0,002
		T2-3	-0,66167*	0,000
	T2-2	T2-1	0,49524*	0,002
		T2-3	-0,16643	0,402
	T2-3	T2-1	0,66167*	0,000
		T2-2	0,16643	0,402
Даннет t (двухсторонний) ^b	T2-2	T2-1	0,49524*	0,001
	T2-3	T2-1	0,66167*	0,000

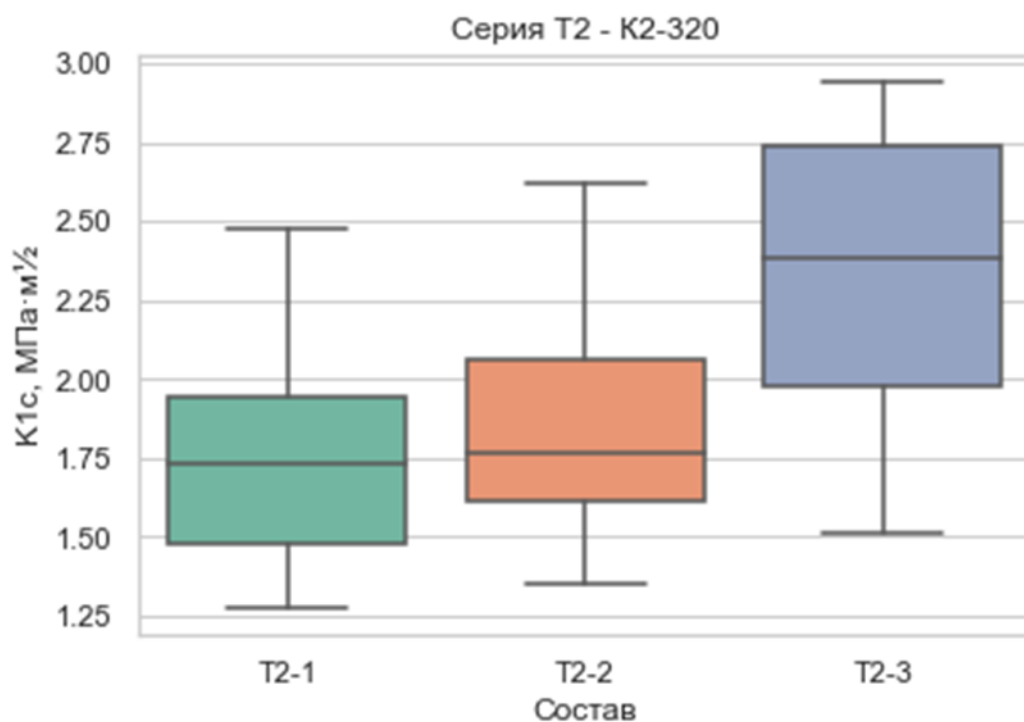


Рисунок 36 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для составов серии T2, подвергнутых предельной температуре карбонизации 320 °C

Таблица 21 – Статистический анализ серии T2 для предельной температуры карбонизации 320 °C

	(I) Состав	(J) Состав	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	T2-1	T2-2	-0,08567	0,830
		T2-3	-0,55333*	0,001
	T2-2	T2-1	0,08567	0,830
		T2-3	-0,46767*	0,008
	T2-3	T2-1	0,55333*	0,001
		T2-2	0,46767*	0,008
Даннет t (двухсторонний) ^b	T2-2	T2-1	0,08567	0,786
	T2-3	T2-1	0,55333*	0,001

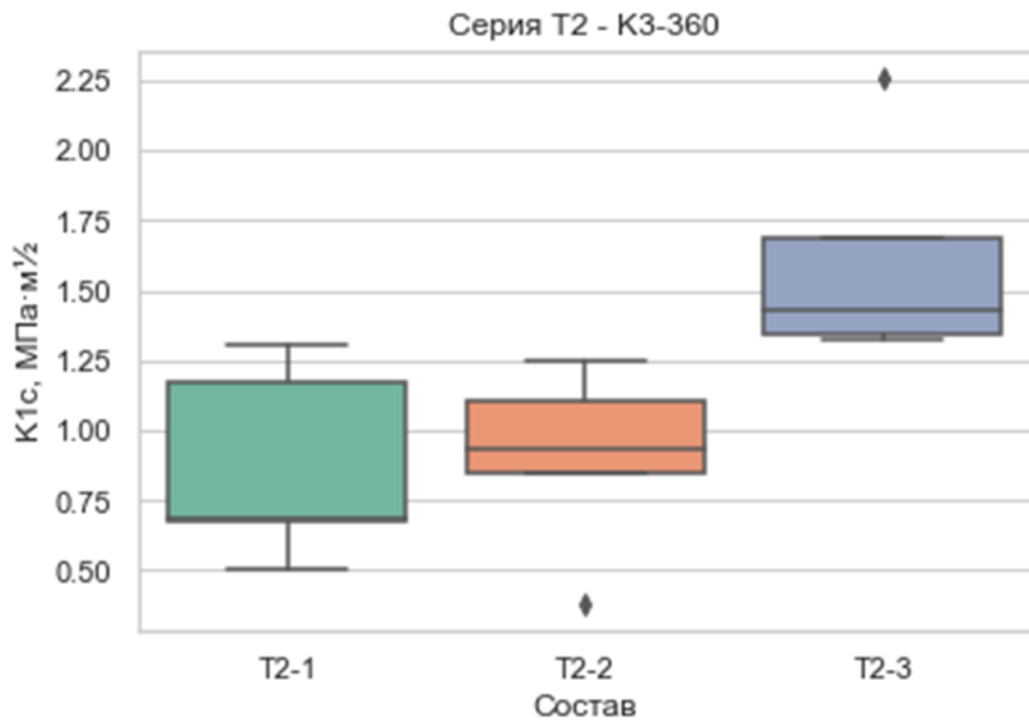


Рисунок 37 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для составов серии T2, подвергнутых предельной температуре карбонизации 360 °C

Таблица 22 – Статистический анализ серии T2 для предельной температуры карбонизации 360 °C

	(I) Состав	(J) Состав	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	T2-1	T2-2	-0,03439	0,987
		T2-3	-0,74254*	0,017
	T2-2	T2-1	0,03439	0,987
		T2-3	-0,70815*	0,022
	T2-3	T2-1	0,74254*	0,017
		T2-2	0,70815*	0,022
Даннет t (двухсторонний) ^b	T2-2	T2-1	0,03439	0,983
	T2-3	T2-1	0,74254*	0,012

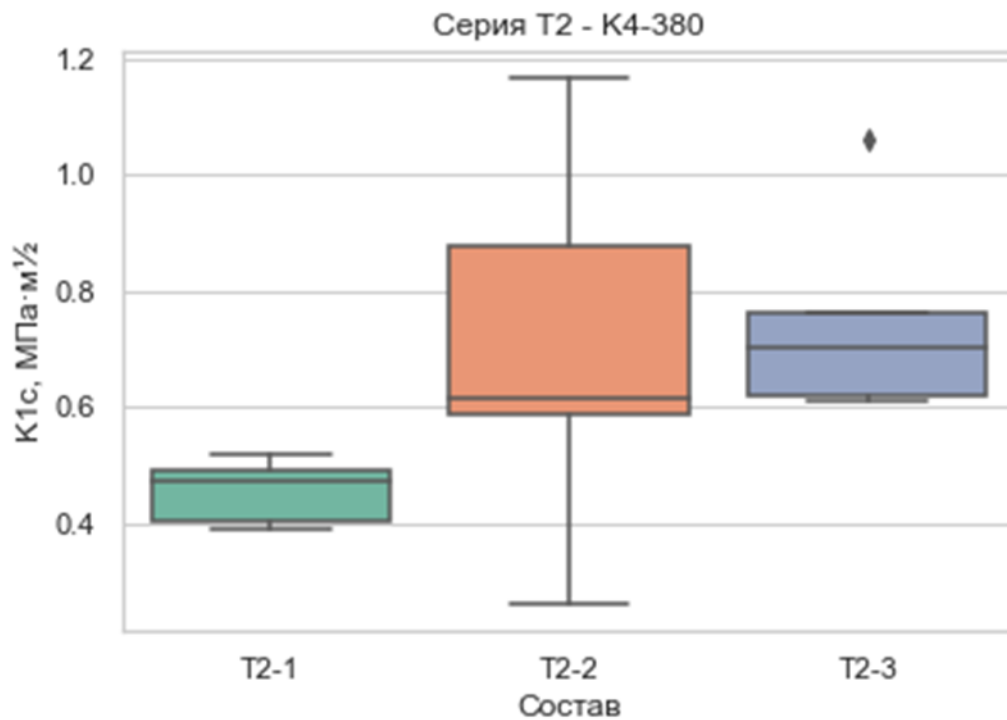


Рисунок 38 – Распределение значений $K_{1с}$, полученных для составов серии T2, подвергнутых предельной температуре карбонизации 380 °C

Таблица 23 – Статистический анализ серии T2 для предельной температуры карбонизации 380 °C

	(I) Состав	(J) Состав	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	T2-1	T2-2	-0,24556	0,238
		T2-3	-0,29591	0,138
	T2-2	T2-1	0,24556	0,238
		T2-3	-0,05035	0,934
	T2-3	T2-1	0,29591	0,138
		T2-2	0,05035	0,934
Даннет t (двухсторонний) ^a	T2-2	T2-1	0,24556	0,190
	T2-3	T2-1	0,29591	0,106

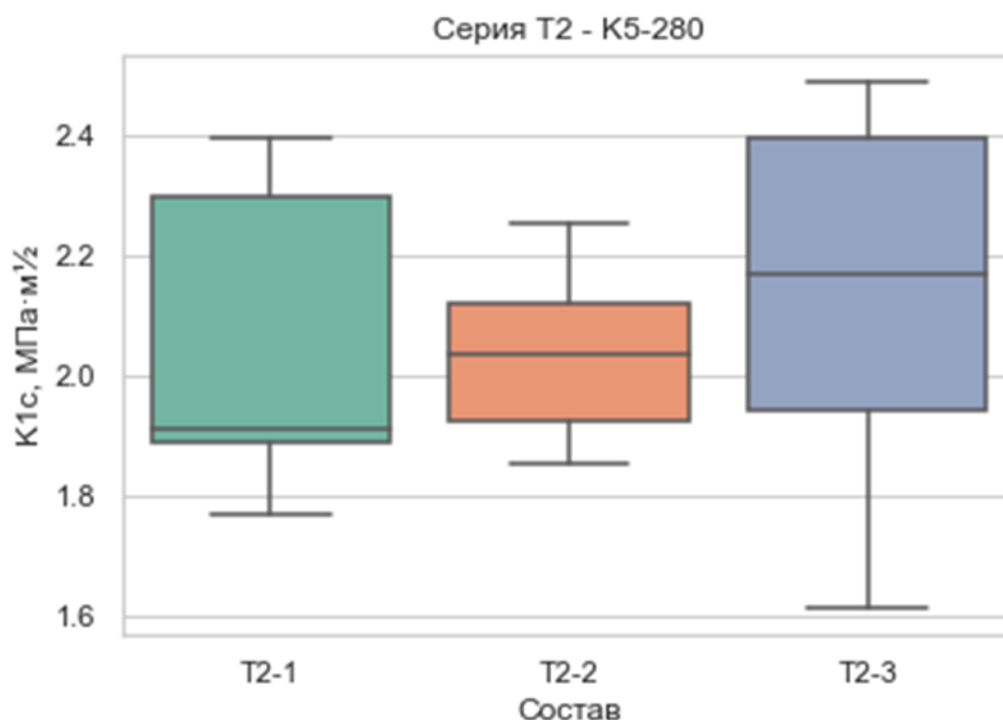


Рисунок 39 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для составов серии T2, подвергнутых предельной температуре карбонизации 380 °C

Таблица 24 – Статистический анализ серии T2 для предельной температуры карбонизации 280 °C

	(I) Состав	(J) Состав	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	T2-1	T2-2	0,01654	0,995
		T2-3	-0,06880	0,918
	T2-2	T2-1	-0,01654	0,995
		T2-3	-0,08534	0,878
	T2-3	T2-1	0,06880	0,918
		T2-2	0,08534	0,878
Даннет t (двухсторонний) ^a	T2-2	T2-1	-0,01654	0,993
	T2-3	T2-1	0,06880	0,894

Анализ влияния состава композита, наполненного шунгитным наполнителем, на величину коэффициента интенсивности напряжений выявил:

- Наличие статистически значимых отличий для композитов серии T2 подвергнутых предельной температуре карбонизации в 320 с различным содержанием углеродного волокна, однако, разницы не было выявлено между

составами с содержанием углеродного волокна в количестве 25 массовых частей и без него, что говорит о несущественных изменениях величины коэффициента напряжений при таком массовом добавлении;

- Для предельной температуры карбонизации 340 °С были показаны статистически значимые отличия между составами с содержанием углеродного волокна и без него. Без каких-либо отличий между составами с различными степенями наполнения углеродным волокном;

- Увеличение предельной температуры до 360 °С привело к статистическим результатам, аналогичным предельной температуре 320 °С;

- Минимальная (280 °С) и максимальная (380 °С) температуры карбонизации показали отсутствие каких-либо статистически значимых различий между составами. В случае максимальной температуры данное явление ассоциировано с высокой степенью деструкции полимерной матрицы, происходящей в результате проведения карбонизации при такой предельной температуре. Для минимальной температуры карбонизации такой результат связан с недостаточной степенью карбонизации матрицы композита, что может привести к повышенной пластичности матрицы и неприменимости коэффициента интенсивности напряжений в качестве параметра оценки вязкости разрушения, однако экспериментальная оценка зоны концентрации напряжений, описанная в 4.1 демонстрирует плоское напряженное состояние у вершины трещины для данной группы композитов.

Выявление статистически значимых различий композитов с содержанием искусственного графита проводилось с учетом статистически значимых различий плоскости приложения нагрузки для составов, не содержащих углеродного волокна (ТЭ-1), на основании результатов, полученных в пункте 4.2.3, поэтому в анализе участвовало 4 выборки.

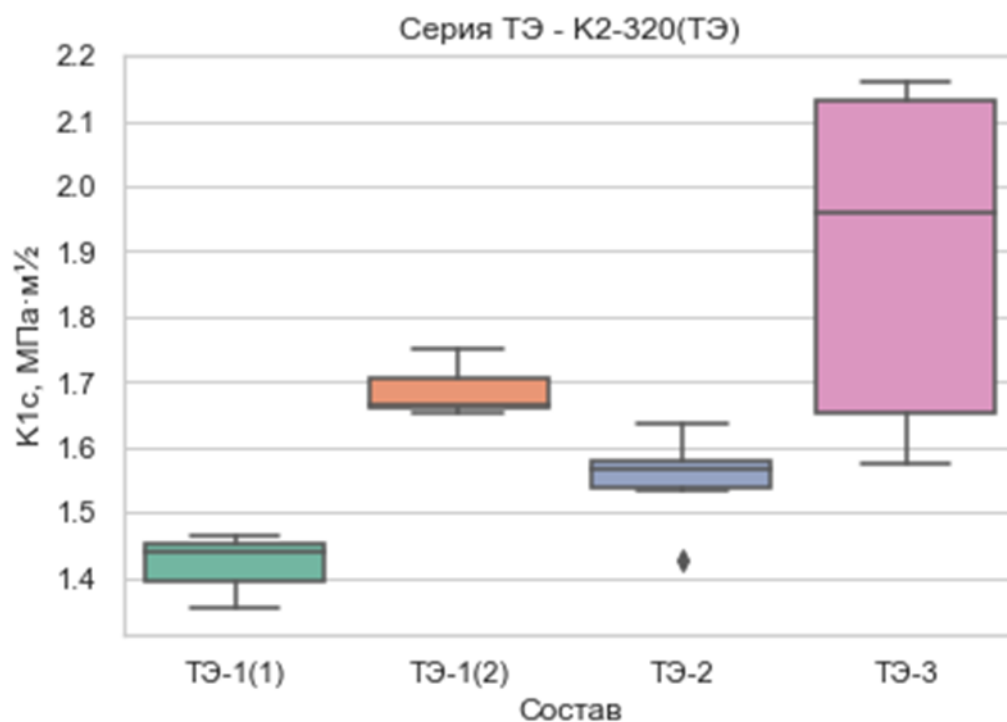


Рисунок 40 – Распределение значений $K_{1с}$, полученных для составов серии ТЭ, подвергнутых предельной температуре карбонизации 320 °С

Таблица 25 – Статистический анализ серии ТЭ для предельной температуры карбонизации 320 °С

	(I) Состав	(J) Состав	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	ТЭ-1(1)	ТЭ-1(2)	-0,27000	0,213
		ТЭ-2	-0,13333	0,648
		ТЭ-3	-0,47733*	0,006
	ТЭ-1(2)	ТЭ-1(1)	0,27000	0,213
		ТЭ-2	0,13667	0,631
		ТЭ-3	-0,20733	0,326
	ТЭ-2	ТЭ-1(1)	0,13333	0,648
		ТЭ-1(2)	-0,13667	0,631
		ТЭ-3	-0,34400*	0,016
	ТЭ-3	ТЭ-1(1)	0,47733*	0,006
		ТЭ-1(2)	0,20733	0,326
		ТЭ-2	0,34400*	0,016
Даннет t (двухсторонний) ^b	ТЭ-1(1)	ТЭ-3	-0,47733*	0,003
	ТЭ-1(2)	ТЭ-3	-0,20733	0,233
	ТЭ-2	ТЭ-3	-0,34400*	0,009

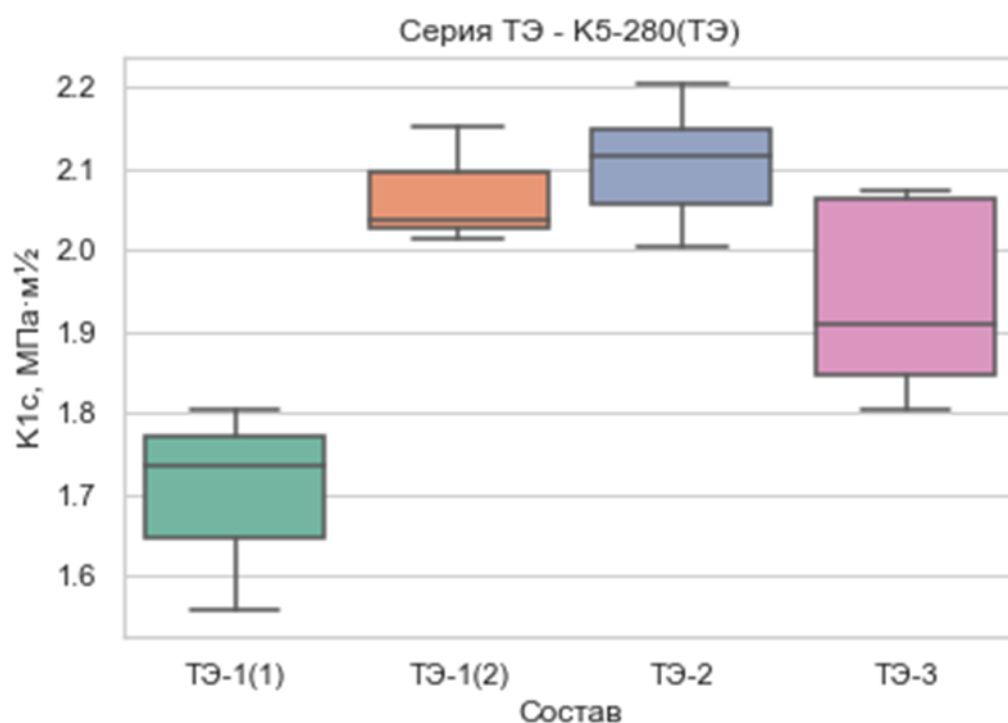


Рисунок 41 – Распределение значений K_{Ic} , полученных для составов серии ТЭ, подвергнутых предельной температуре карбонизации 280 °С

Таблица 26 – Статистический анализ серии Т2 для предельной температуры карбонизации 280 °С

	(I) Состав	(J) Состав	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	ТЭ-1(1)	ТЭ-1(2)	-0,36667*	0,003
		ТЭ-2	-0,40333*	0,000
		ТЭ-3	-0,23800*	0,027
	ТЭ-1(2)	ТЭ-1(1)	0,36667*	0,003
		ТЭ-2	-0,03667	0,953
		ТЭ-3	0,12867	0,330
	ТЭ-2	ТЭ-1(1)	0,40333*	0,000
		ТЭ-1(2)	0,03667	0,953
		ТЭ-3	0,16533	0,070
	ТЭ-3	ТЭ-1(1)	0,23800*	0,027
		ТЭ-1(2)	-0,12867	0,330
		ТЭ-2	-0,16533	0,070
Даннет t (двухсторонний) ^b	ТЭ-1(1)	ТЭ-3	-0,23800*	0,016
	ТЭ-1(2)	ТЭ-3	0,12867	0,237
	ТЭ-2	ТЭ-3	0,16533*	0,044

Итоги проведенной статистической обработки составов серии ТЭ продемонстрировали неоднозначный характер. Для композитов, подвергнутых предельной температурной карбонизации 320 °С (таблица 25, рисунок 40) были выявлены статистически значимые отличия между составом с максимальным наполнением углеродным волокном и составами с наполнением углеродным волокном в количестве 25 массовых частей, а также составом без содержания волокна, где испытания на изгиб проводились перпендикулярно плоскости прессования. Статистически значимых отличий между композитами без содержания углеродного волокна с различными плоскостями приложения нагрузки выявлено не было. В данном случае, подобное явление может быть вызвано низкой чувствительностью критерия и требует использования статистических критериев парного сравнения выборок с целью минимизации вероятности ошибки I рода, как было показано в 4.2.3.

При рассмотрении композитов, предельная температура карбонизации которых была равна 280 °С, статистически значимыми различия были обнаружены между составом без содержания углеродного волокна при нагружении перпендикулярно плоскости прессования и всеми остальными рецептурами, без значимых отличий между ними (таблица 26). Ящичные диаграммы распределений, участвовавших в обработке представлены на рисунке 41. Показано, что для состава без содержания углеродного волокна ТЭ-1(1) явно ниже значений для остальной группы композитов и соответствует среднему значению в 1,7. Однако, выявлена несогласованность между результатами статистической обработки с применением критериев Тьюкки и Даннета при рассмотрении статистически значимых отличий между составом с предельным содержанием углеродного волокна и состава без углеродного волокна, нагружение которого проходило параллельно плоскости прессования. Так как оба критерия обладают поправками на множественные сравнения разница в результатах может быть вызвана количеством проведенных сравнений в обоих тестах, что делает критерий Даннета более жестким при проверке статистических гипотез для выборок с небольшим числом значений и групповых сравнений, а также инициирует возникновение ошибок I рода.

Дальнейшая обработка была связана с сравнением составов, наполненных шунгитным наполнителем и искусственным графитом, соответственно. Сравнения проводились для композитов, полученных при аналогичных температурных режимах карбонизации. При сравнении композитов, ненаполненных углеродным

волокном, в сравнении участвовало три группы. В остальных случаях сравнение проводилось для парных выборок.

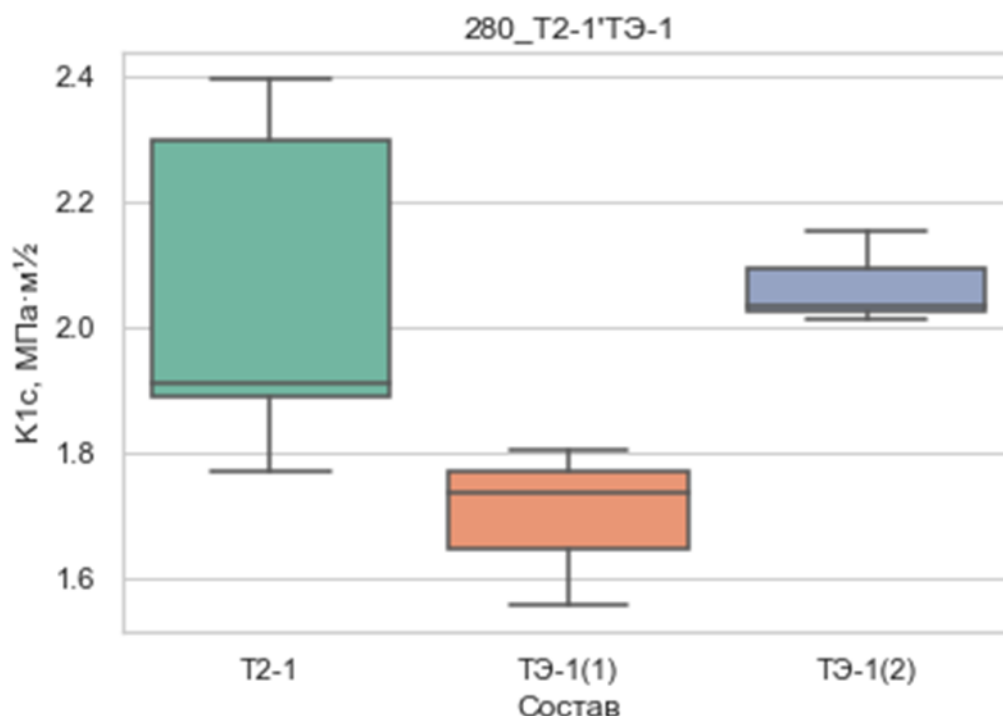


Рисунок 42 – Распределение значений K_{Ic} для составов серий ТЭ и Т2, не содержащих углеродного волокна и подвергнутых предельной температуре карбонизации 280 °С

Таблица 27 – Статистический анализ серий ТЭ и Т2, не содержащих углеродного волокна и подвергнутых предельной температуре карбонизации 280 °С

	(I) Состав	(J) Состав	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	T2-1	ТЭ-1(1)	0,35500	0,109
		ТЭ-1(2)	-0,01417	0,995
	ТЭ-1(1)	T2-1	-0,35500	0,109
		ТЭ-1(2)	-0,36917	0,138
	ТЭ-1(2)	T2-1	0,01417	0,995
		ТЭ-1(1)	0,36917	0,138
Даннет t (двухсторонний) ^a	ТЭ-1(1)	T2-1	-0,35500	0,087
	ТЭ-1(2)	T2-1	0,01417	0,994

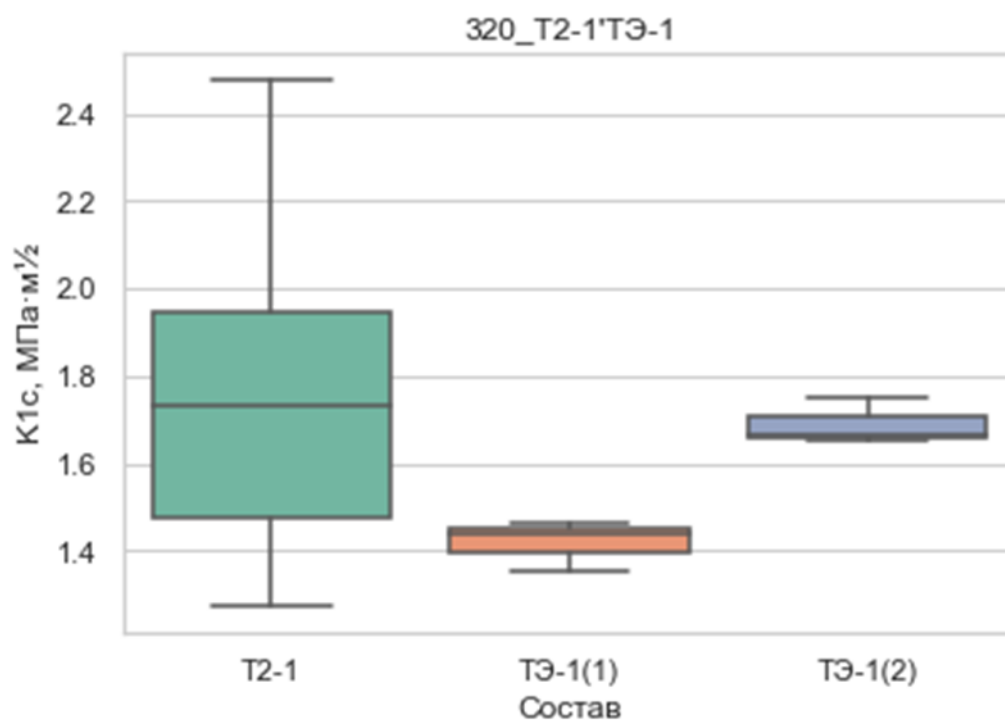


Рисунок 43 – Распределение значений K_{Ic} для составов серий ТЭ и Т2, не содержащих углеродного волокна и подвергнутых предельной температуре карбонизации 320 °С

Таблица 28 – Статистический анализ серий ТЭ и Т2, не содержащих углеродного волокна и подвергнутых предельной температуре карбонизации 280 °С

	(I) Состав	(J) Состав	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	T2-1	ТЭ-1(1)	0,34219	0,215
		ТЭ-1(2)	0,07094	0,930
	ТЭ-1(1)	T2-1	-0,34219	0,215
		ТЭ-1(2)	-0,27125	0,542
	ТЭ-1(2)	T2-1	-0,07094	0,930
		ТЭ-1(1)	0,27125	0,542
Даннет t (двухсторонний) ^a	ТЭ-1(1)	T2-1	-0,34219	0,181
	ТЭ-1(2)	T2-1	-0,07094	0,919

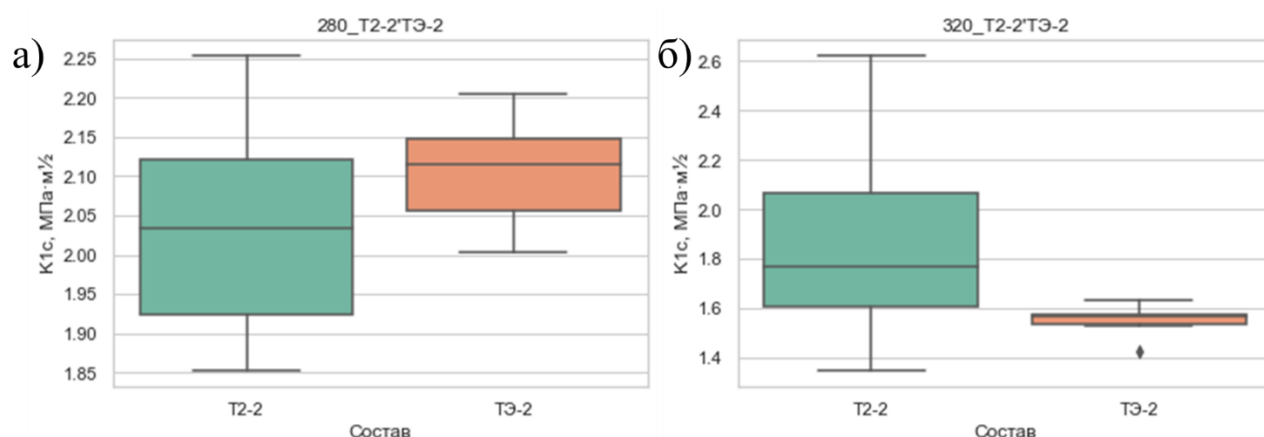


Рисунок 44 – Распределение значений K_{1c} для составов серий ТЭ и Т2, содержащих 25 массовых частей углеродного волокна: (а) – предельная температура карбонизации 280 °С; (б) – предельная температура карбонизации 320 °С

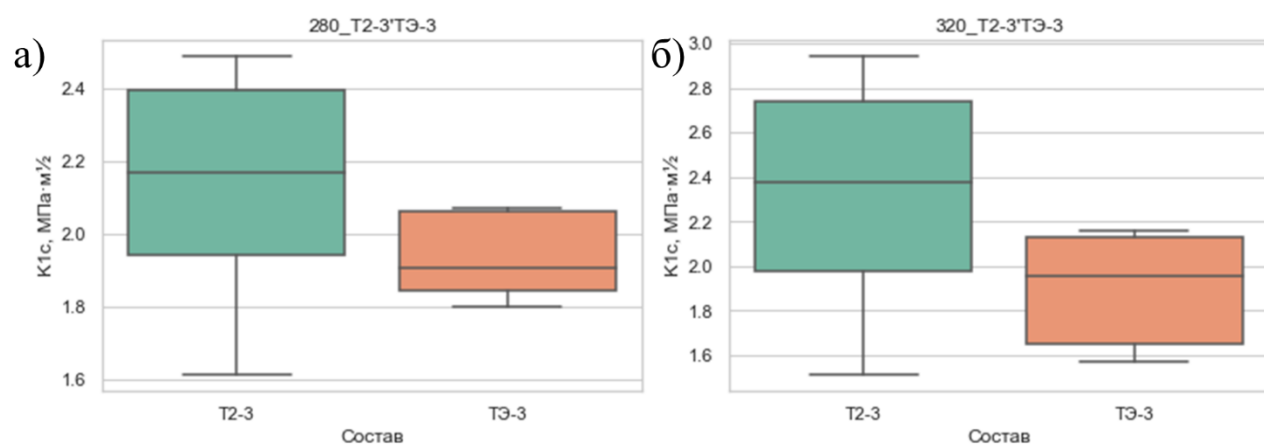


Рисунок 45 – Распределение значений K_{1c} для составов серий ТЭ и Т2, содержащих 50 массовых частей углеродного волокна: (а) – предельная температура карбонизации 280 °С; (б) – предельная температура карбонизации 320 °С

Таблица 29 – Статистический анализ серий ТЭ и Т2 с содержанием углеродного волокна и подвергнутых предельным температурам карбонизации 280 и 320 °С

Т _{КАРБОНИЗАЦИИ} , °С	Состав		p-value (ANOVA)
280	Т2-2	ТЭ-2	0,367
	Т2-3	ТЭ-3	0,305
320	Т2-2	ТЭ-2	0,071
	Т2-3	ТЭ-3	0,073

Полученные результаты статистической обработки продемонстрировали отсутствие значимых различий как для составов без содержания углеродного волокна в карбонизованной матрице (рисунок 42, рисунок 43, таблица 27, таблица 28), так и для рецептур композитов, содержащих 25 (рисунок 44) и 50 (рисунок 45) массовых частей углеродного волокна (таблица 29). В результате можно утверждать то, что существенный вклад в вязкость разрушения композитов вносят углеродные волокна и их массовое содержание в карбонизованной матрице, а не мелкодисперсные углеродные частицы.

Оценивая средние значения коэффициента интенсивности напряжений было показано, что наиболее оптимальными показателями обладают композиты с предельными температурами карбонизации в 340 и 320 °С, содержащие шунгитный наполнитель и достигающие по своей величине 2,2 и 2,3 МПа√м, соответственно. Худшие результаты принадлежат композитам подвергнутых карбонизации с максимальной температурой в 380 °С. Диапазон средних значений для данной температуры варьируется в пределах от 0,45 до 0,75 МПа√м, что в три раза ниже максимальных значений. Рассчитанные средние значения коэффициента интенсивности напряжений для каждой рецептурной вариации представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Средние значения коэффициента интенсивности напряжений, полученные для всех предельных температур карбонизации и составов

Т _{КАРБОНИЗАЦИИ} , °С	Состав	K _{Ic} , МПа√м
280	T2-1	2,05 ± 0,28
	T2-2	2,04 ± 0,16
	T2-3	2,12 ± 0,36
320	T2-1	1,76 ± 0,35
	T2-2	1,85 ± 0,37
	T2-3	2,31 ± 0,46
340	T2-1	1,56 ± 0,26
	T2-2	2,05 ± 0,26
	T2-3	2,22 ± 0,45

Продолжение таблицы 30		
360	T2-1	$0,87 \pm 0,35$
	T2-2	$0,90 \pm 0,33$
	T2-3	$1,61 \pm 0,39$
380	T2-1	$0,45 \pm 0,06$
	T2-2	$0,70 \pm 0,34$
	T2-3	$0,75 \pm 0,18$
280	TЭ-1(1)	$1,70 \pm 0,13$
	TЭ-1(2)	$2,07 \pm 0,07$
	TЭ-2	$2,11 \pm 0,07$
	TЭ-3	$1,94 \pm 0,12$
320	TЭ-1(1)	$1,42 \pm 0,06$
	TЭ-1(2)	$1,69 \pm 0,05$
	TЭ-2	$1,55 \pm 0,07$
	TЭ-3	$1,90 \pm 0,27$

4.2.5 Изменение вязкости разрушения ПКМ в зависимости от температуры карбонизации

Финальным этапом статистической обработки данных выступал анализ зависимости значений коэффициента интенсивности напряжений от предельного температурного режима карбонизации.

Изучены температурные зависимости для композитов наполненных шунгитным наполнителем (серия T2) в диапазоне температур от 280 до 380 °С с шагом 20 °С. Также температурные зависимости определены для композитов, содержащих искусственный графит в качестве наполнителя для двух предельных температур в 280 и 320 °С.

Анализ влияния предельной температуры карбонизации на величину вязкости разрушения композитов, наполненных шунгитом и не содержащих углеродного волокна, показал отсутствие статистически значимых отличий коэффициента интенсивности напряжений для группы температур от 280 до 320 °С и 360-380 градусов, согласно результатам статистической обработки данных ,

представленных в таблице 31. Анализ температурных распределений K_{Ic} обладал явным трендом снижения с ростом температуры, как показано на рисунке 46. Максимальные значения коэффициента интенсивности напряжений принадлежали составам с предельными температурами карбонизации в 280 и 320 °C с максимальным средним значением 2,05 МПа√м.

Добавление 25 массовых частей углеродного волокна привело к схожим статистическим результатам, отображенным в таблице 32. Однако, значимых различий не было выявлено для группы составов с предельными температурами от 280 до 340 °C и от 360 до 380 °C, соответственно, с сохранением тренда снижения величины коэффициента интенсивности напряжений с ростом температуры карбонизации, как показано на рисунке 47. Максимальным средним значением обладал композит, полученный при 340 °C – 2,05 МПа√м.

Для композитов с предельным содержанием углеродного волокна (50 массовых частей) показано дальнейшее увеличение диапазона температур, в котором не было обнаружено статистически значимых – от 280 до 360 °C (таблица 33), что демонстрирует существенный вклад волокна в матрице композита, как фактора, препятствующего росту и распространению трещин. Характерное распределение значений коэффициента интенсивности напряжений для данной рецептурной вариации представлено на рисунке 48. Максимальное среднее значение получено для композитов с предельной температурой карбонизации 320 °C и соответствует 2,33 МПа√м.

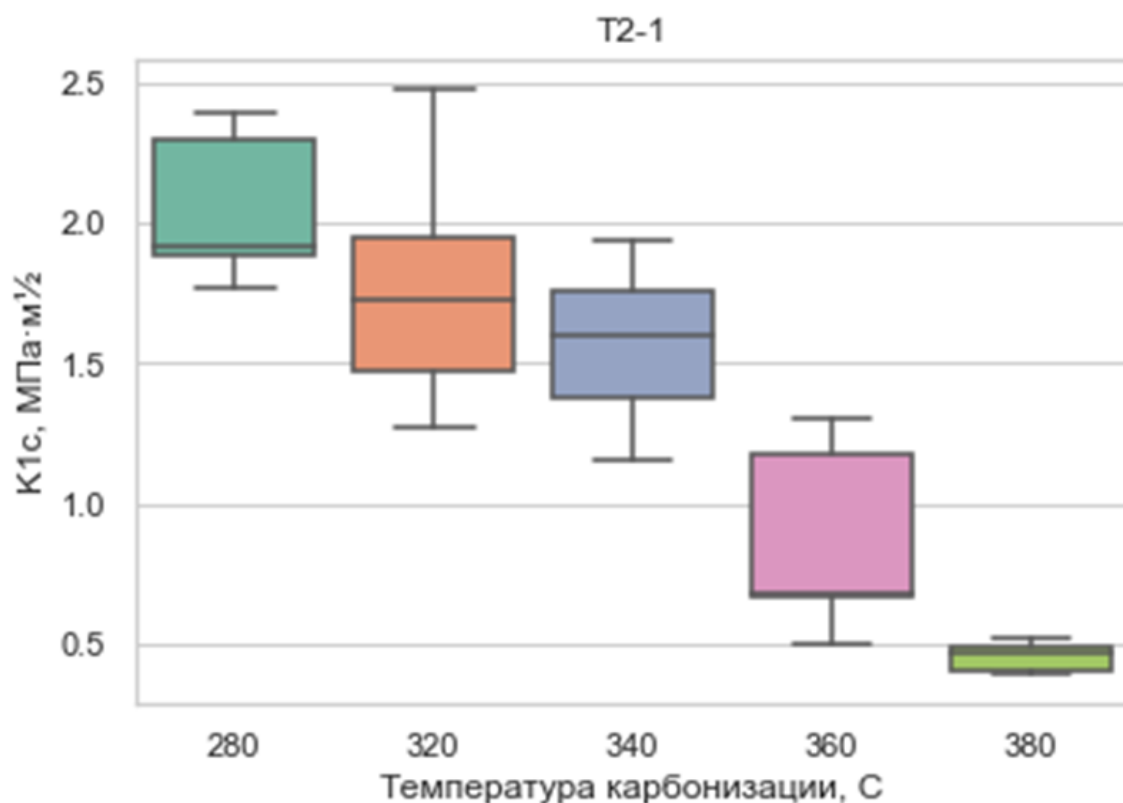


Рисунок 46 – Распределение значений K_{Ic} для составов серии T2-1, полученных при различных температурах карбонизации

Таблица 31 – Статистический анализ композитов серии T2-1, полученных при 5 различных температурах карбонизации

	(I) T _{КАРБОНИЗАЦИИ}	(J) T _{КАРБОНИЗАЦИИ}	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	280	320	0,29467	0,325
		340	0,49567*	0,026
		360	1,18600*	0,000
		380	1,60000*	0,000
	320	280	-0,29467	0,325
		340	0,20100	0,419
		360	0,89133*	0,000
		380	1,30533*	0,000
	340	280	-0,49567*	0,026
		320	-0,20100	0,419
		360	0,69033*	0,001
		380	1,10433*	0,000
	360	280	-1,18600*	0,000
		320	-0,89133*	0,000
		340	-0,69033*	0,001
		380	0,41400	0,201

Продолжение таблицы 31				
	380	280	-1,60000*	0,000
		320	-1,30533*	0,000
		340	-1,10433*	0,000
		360	-0,41400	0,201
Даннет t (двухсторонний) ^b	320	280	-0,29467	0,171
	340	280	-0,49567*	0,011
	360	280	-1,18600*	0,000
	380	280	-1,60000*	0,000

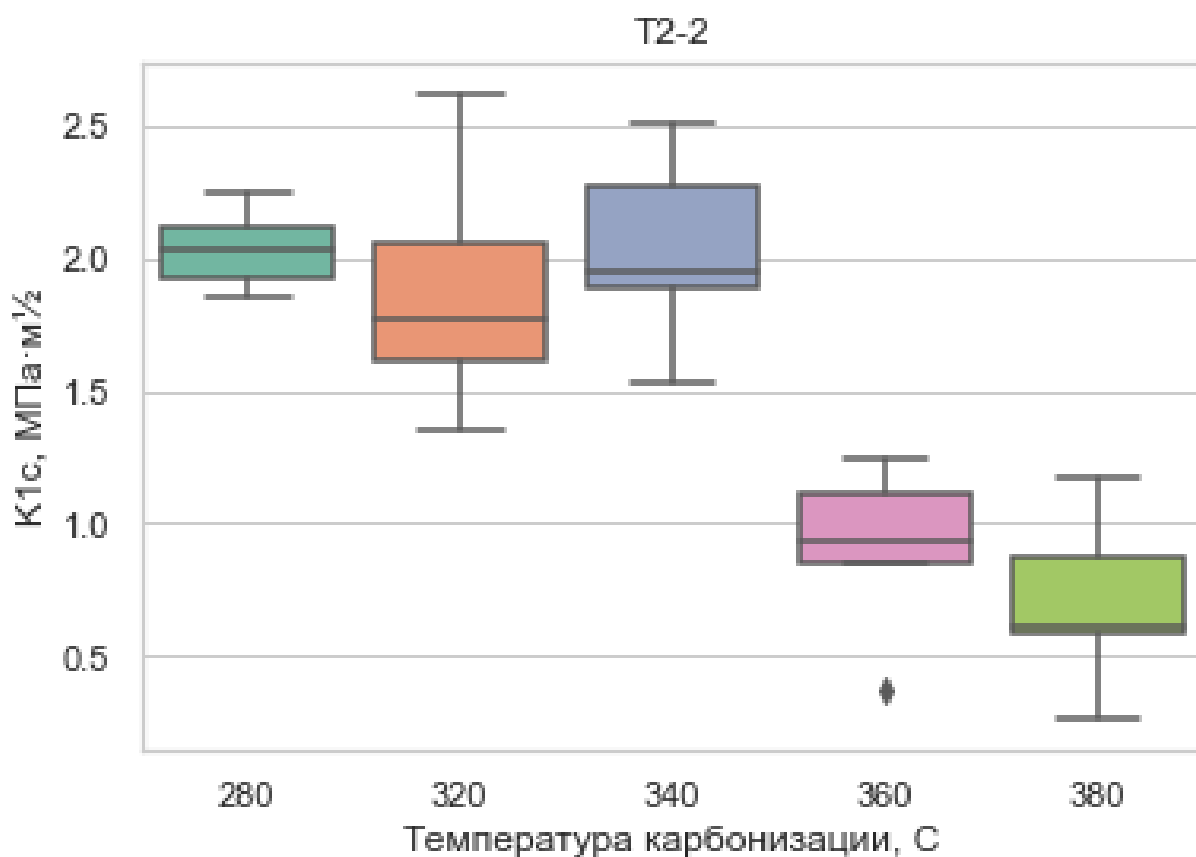


Рисунок 47 – Распределение значений K_{Ic} для составов серии T2-2, полученных при различных температурах карбонизации

Таблица 32 – Статистический анализ композитов серии T2-2, полученных при 5 различных температурах карбонизации

	(I) $T_{\text{КАРБОНИЗАЦИИ}}$	(J) $T_{\text{КАРБОНИЗАЦИИ}}$	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	280	320	0,18900	0,769
		340	-0,01957	1,000
		360	1,13000*	0,000
		380	1,33600*	0,000

Продолжение таблицы 32				
	320	280	-0,18900	0,769
		340	-0,20857	0,401
		360	0,94100*	0,000
		380	1,14700*	0,000
	340	280	0,01957	1,000
		320	0,20857	0,401
		360	1,14957*	0,000
		380	1,35557*	0,000
	360	280	-1,13000*	0,000
		320	-0,94100*	0,000
		340	-1,14957*	0,000
		380	0,20600	0,831
	380	280	-1,33600*	0,000
		320	-1,14700*	0,000
		340	-1,35557*	0,000
		360	-0,20600	0,831
Даннет t (двухсторонний) ^b	320	280	-0,18900	0,554
	340	280	0,01957	1,000
	360	280	-1,13000*	0,000
	380	280	-1,33600*	0,000

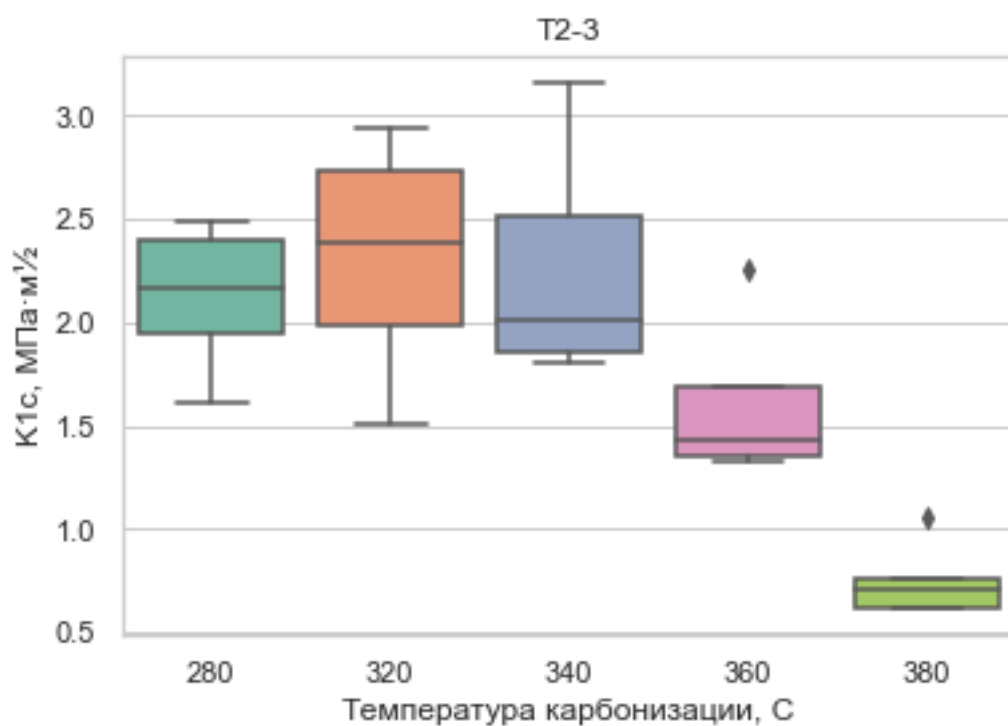


Рисунок 48 – Распределение значений K_{1c} для составов серии T2-3, полученных при различных температурах карбонизации

Таблица 33 – Статистический анализ композитов серии Т2-3, полученных при 5 различных температурах карбонизации

	(I) T _{КАРБОНИЗАЦИИ}	(J) T _{КАРБОНИЗАЦИИ}	Средняя разность (I-J)	Значимость
Тьюки HSD	280	320	-0,19267	0,899
		340	-0,10000	0,990
		360	0,50800	0,327
		380	1,37000*	0,000
	320	280	0,19267	0,899
		340	0,09267	0,974
		360	0,70067*	0,020
		380	1,56267*	0,000
	340	280	0,10000	0,990
		320	-0,09267	0,974
		360	0,60800	0,056
		380	1,47000*	0,000
	360	280	-0,50800	0,327
		320	-0,7006*	0,020
		340	-,60800	0,056
		380	0,86200*	0,019
	380	280	-1,3700*	0,000
		320	-1,5626*	0,000
		340	-1,4700*	0,000
		360	-0,8620*	0,019
Даннет t (двухсторонний) ^b	320	280	0,1927	0,745
	340	280	0,1000	0,963
	360	280	-0,5080	0,170
	380	280	-1,3700*	0,000

Согласно рисунку 49, полученные распределения значений коэффициента интенсивности напряжений для композитов, содержащих искусственный графит, Для вариаций композитов без наполнения углеродным волокном и с содержанием 25 массовых частей выявлено явное снижение K_{Ic} с увеличением температуры от 280 до 320 °C. Подобного поведения не выявлено для композитов с максимальным содержанием углеродного волокна, что подтверждается результатами статистических тестов, представленных в таблице 34. Для данных композитов двукратное увеличение содержания углеродного волокна не привело к ожидаемому росту среднего значения коэффициента интенсивности напряжений. Максимальное значение принадлежит композитам с наполнением углеродным

волокном 25 массовых частей и предельной температуре карбонизации в 280 °С с значением 2,11 МПа $\sqrt{м}$.

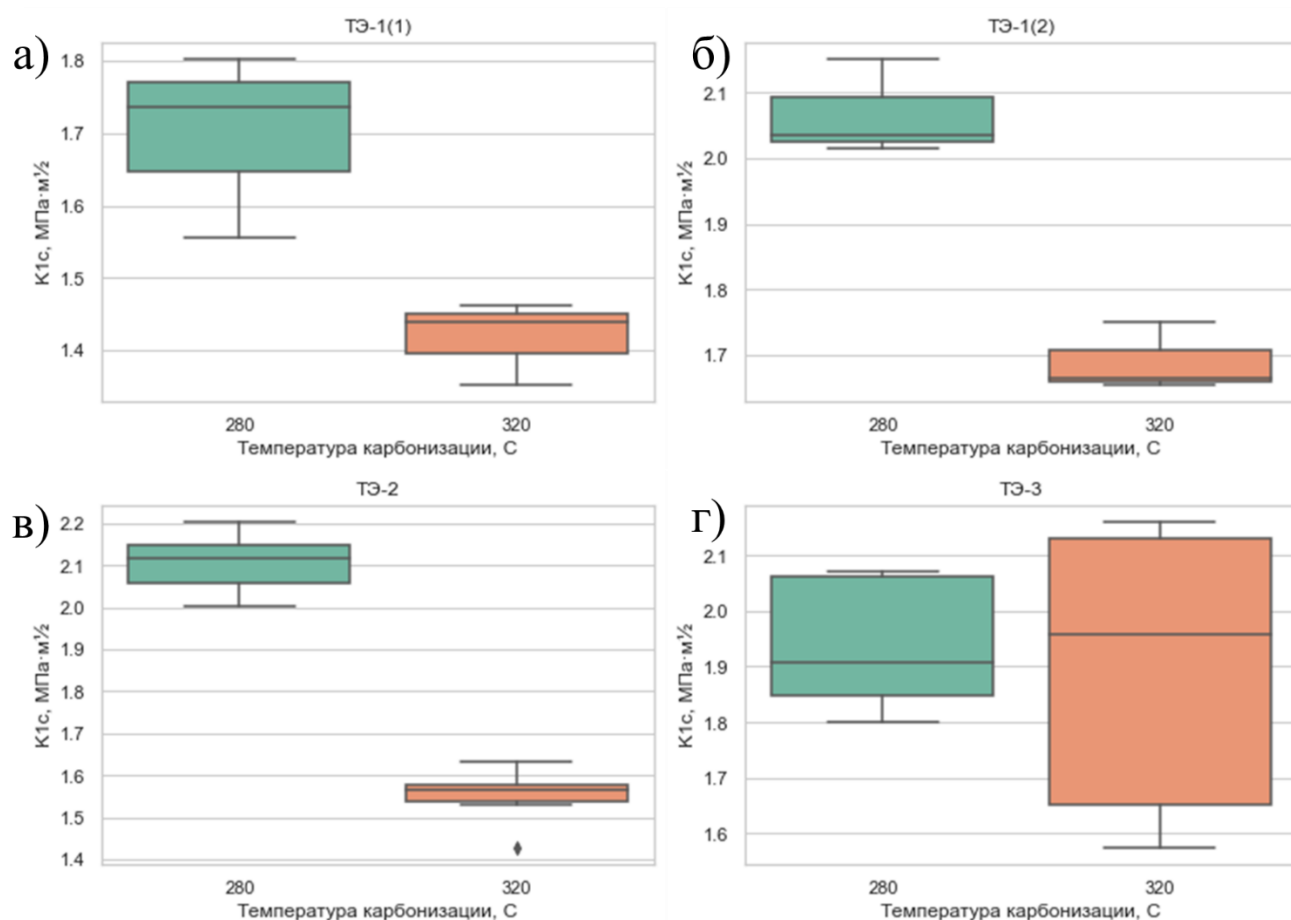


Рисунок 49 – Распределение значений K_{Ic} для составов серии ТЭ, полученных при температурах карбонизации 230 и 320 °С: (а) – состав ТЭ-1(1); (б) – состав ТЭ-1(2); (в) – состав ТЭ-2; (г) – состав ТЭ-3

Таблица 34 – Статистический анализ композитов серии ТЭ

Т _{КАРБЕНИЗАЦИИ} , °С		p-value (ANOVA)
280	320	
ТЭ-1(1)		0,026*
ТЭ-1(2)		0,002*
ТЭ-2		0,000*
ТЭ-3		0,755
* Уровень значимости 0,05.		

Полученные значения K_{Ic} для композитов серии ТЭ и Т2 отображены в таблице 35. Предельными рассчитанными значения коэффициента интенсивности напряжений обладали составы серии Т2 с максимальным содержанием углеродного волокна в матрице – 50 массовых частей. В свою очередь, содержание 25 массовых частей углеродного волокна является наиболее оптимальным для композитов серии ТЭ.

Таблица 35 – Средние значения K_{Ic} серий ТЭ и Т2, полученные при различных температурах карбонизации

Состав	$T_{\text{КАРБОНИЗАЦИИ}}, ^\circ\text{C}$	$K_{Ic}, \text{МПа}\sqrt{\text{м}}$
Т2-1	280	$2,05 \pm 0,28$
	320	$1,76 \pm 0,35$
	340	$1,56 \pm 0,26$
	360	$0,87 \pm 0,35$
	380	$0,45 \pm 0,06$
Т2-2	280	$2,04 \pm 0,16$
	320	$1,85 \pm 0,37$
	340	$2,05 \pm 0,26$
	360	$0,90 \pm 0,33$
	380	$0,70 \pm 0,34$
Т2-3	280	$2,12 \pm 0,36$
	320	$2,31 \pm 0,46$
	340	$2,22 \pm 0,45$
	360	$1,61 \pm 0,39$
	380	$0,75 \pm 0,18$
ТЭ-1(1)	280	$1,70 \pm 0,13$
	320	$1,42 \pm 0,06$
ТЭ-1(2)	280	$2,07 \pm 0,07$
	320	$1,69 \pm 0,05$
ТЭ-2	280	$2,11 \pm 0,07$
	320	$1,55 \pm 0,07$
ТЭ-3	280	$1,94 \pm 0,12$
	320	$1,90 \pm 0,27$

4.4 Выводы по главе 4

- Отношение величины надреза к толщине образца (a/W) в диапазоне от 0,2 до 0,5 не влияет на величину коэффициента интенсивности напряжений вне зависимости от состава и предельной температуры карбонизации;
- Предельные температуры карбонизации в диапазоне от 360 и 380 °С являются критическими и приводят к значительному снижению величины K_{Ic} за счет протекания процессов, приводящих к термоокислительной деструкции полимерной матрицы;
- Для ПКМ с предельными температурами карбонизации 280 использование критерия K_{Ic} может быть некорректным из-за сохранения высокой пластичности;
- Увеличение предельной температуры карбонизации приводит к снижению трещиностойкости ПКМ;
- Максимальная величина K_{Ic} соответствует составам с предельным наполнением УВ при 320 °С со средним значением $2,31 \pm 0,46 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$;
- Минимальные значения K_{Ic} наблюдаются для составов, подвергнутых карбонизации с предельной температурой 380 °С, и находятся в диапазоне от 0,45 до 0,75 $\text{МПа}\sqrt{\text{м}}$ в зависимости от состава.

Глава 5 Остаточные напряжения карбонизованных композиционных материалов

5.1 Рентгенографический метод определения остаточных напряжений

Полученная дифрактограмма для состава, содержащего в своей матрице 300 массовых частей искусственного графита (ТЭ-1), представлена на рисунке 50. Величину остаточных напряжений определяли методом $\sin^2\psi$ (метод наклона). Указанный рентгеновский профиль образца в исходном положении ($\psi = 0^\circ$) принимался в качестве эталонного в последующих расчетах. Индицирование дифрактограммы проводилось с помощью программы Match! [140] с открытым исходным кодом. Как видно на рисунке 50, все экспериментальные пики совпали со спектром чистого графита. Стоит отметить, что аморфная структура полимерной матрицы обычно не позволяет использовать традиционные методы рентгеноструктурного анализа для оценки внутренних напряжений таких систем. Однако, в данном случае исследуемый композит включал в себя высокую степень массового содержания кристаллических наполнителей (графит, сажа), что позволило использовать рентгеноструктурный анализ для оценки уровня остаточных напряжений на масштабе наполнителя (микроуровень). При этом, величина определяемых остаточных напряжений в наполнителе может варьироваться в широком интервале значений, что связано с различиями коэффициентов теплового расширения между армирующими элементами и матрицей, а также особенностями технологии производства.

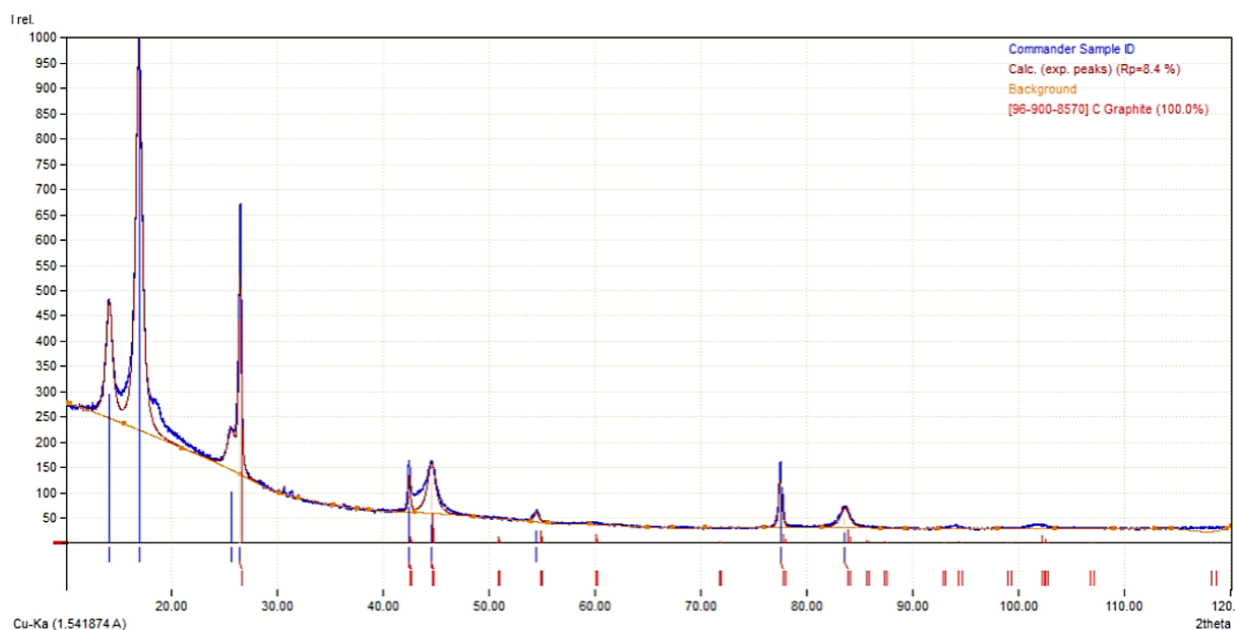


Рисунок 50 – Дифрактограмма, полученная при анализе состава ТЭ-1 и сопоставленная с дифрактограммой чистого графита

Известно, что измерения и расчет остаточных напряжений материала производят для пиков с наибольшими углами дифракции, как показано на рисунке 51а. Связано это с тем, что относительная ошибка определения межплоскостного расстояния прямо пропорциональна абсолютной погрешности в определении угла отражения $\Delta\theta$ и зависит от $\text{ctg}\theta$ следующим образом:

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \Delta\theta \cdot \text{ctg}\theta \quad (33)$$

Из уравнения следует, что при одной и той же величине $\Delta\theta$ относительная ошибка определения межплоскостного расстояния становится меньше, чем больше угол отражения.

Как показано на рисунке 51б, рентгеновское рассеяние (соответствующие пики) не было выявлено при углах наклона более 30° . Это может быть связано с двумя основными факторами: отсутствием кристаллических плоскостей, удовлетворяющих закону Вульфа-Брэгга, или смещением исследуемого наполнителя из-под рентгеновского пучка в следствии наклона образца, т.е. ненадежная соосность образца. В связи с этим дальнейшие исследования

проводились в диапазоне углов наклона ψ от 0° до 30° , соответственно, с шагом в 10° .

Пример формы пика и его подгонка показаны на рисунке 51в. Как видно, исходный пик был расщеплен в результате чего наблюдалось небольшое плечо с правой стороны. Для устранения эффекта расщепления и более надежного определения положения пика использовалась функция Гаусса.

Полученная зависимость ε_{ψ} от $\sin^2\psi$ показана на рисунке 51г. Согласно полученному выражению для линии тренда полинома первой степени (линейной функции), значение углового коэффициента k равносильно множителю $\frac{1+\nu}{E}\sigma_{\phi}$. Откуда, можно рассчитать значение остаточного напряжения:

$$\sigma_{\phi} = \frac{0,003919 \cdot E}{1 + \nu} \quad (34)$$

где E – модуль упругости искусственного графита, МПа;

ν – коэффициент Пуассона для искусственного графита;

σ_{ϕ} – остаточные напряжения, МПа.

При значении модуля Юнга в 12000 МПа и коэффициенте Пуассона 0,2, рассчитанное значение растягивающего остаточного напряжения равно 39 МПа.

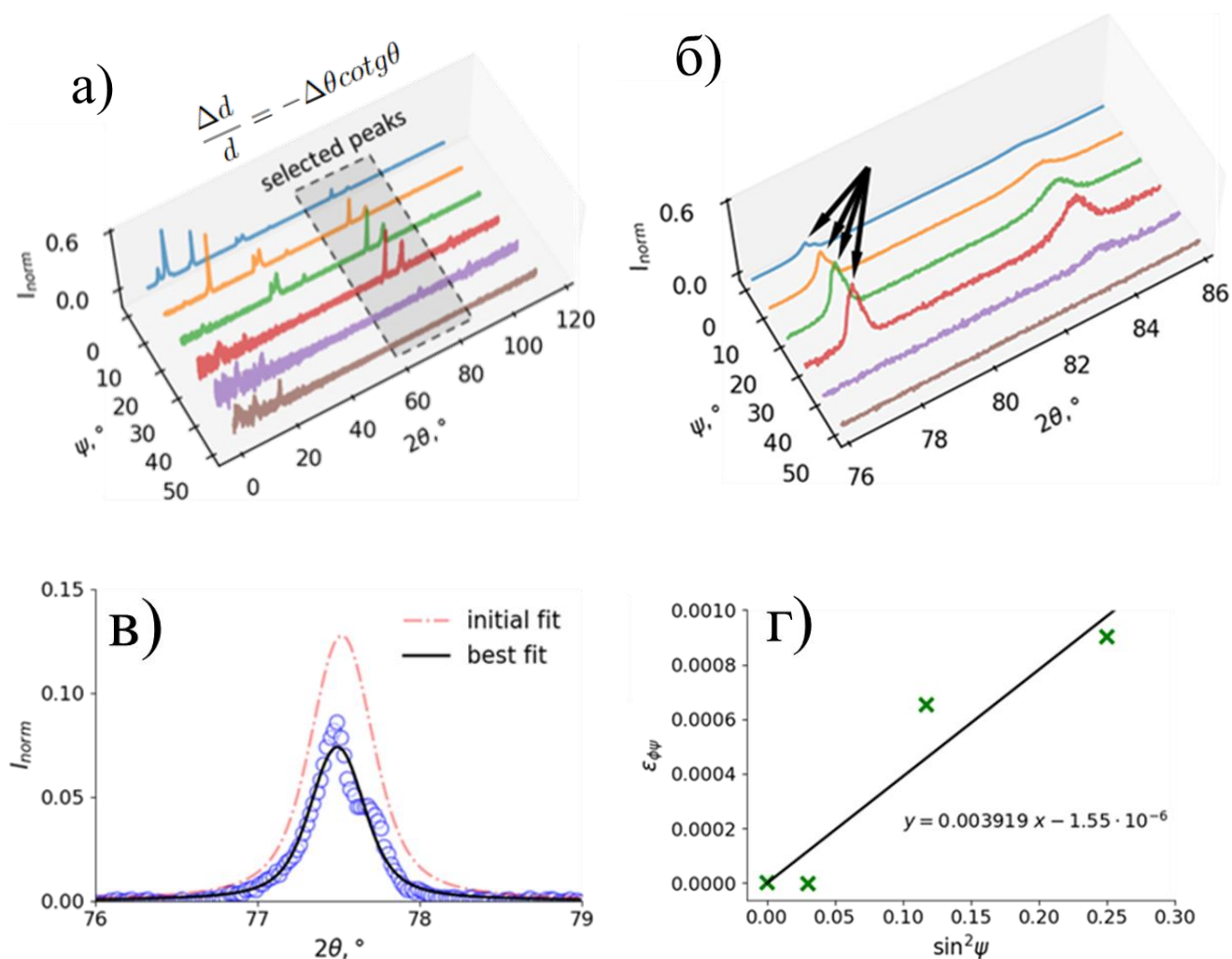


Рисунок 51 – Процесс рентгеноструктурного определения остаточных напряжений методом $\sin^2 \psi$: (а) – полученные профили для композита ТЭ-1 при различных углах поворота, выбор области анализа; (б) – выбор профилей для последующего анализа, рассеяние рентгеновского излучения при больших углах отклонения; (в) – пример обработки начального пика с использованием гауссовой функции; (г) – графическая зависимость $\epsilon_{\phi\psi}$ от $\sin^2 \psi$.

5.2 Метод ионного сверления колец (FIB-DIC)

5.2.1 Оценка остаточных напряжений для композитов, не содержащих углеродное волокно

Принципиальные изображения микроструктуры поверхности карбонизованного образца состава ТЭ-1, подвергнутого пошаговому травлению ионами галлия представлены на рисунке 52. При внешнем диаметре травления в 15 мкм и среднем размере наполнителя в 40 мкм рассчитываемые значения остаточных напряжений могут относиться, как к локальной частице, так и к совокупности матрица-наполнитель, поэтому все наборы микроструктурных изображений должны проходить стадию визуального контроля с целью анализа структурного уровня рассчитываемых остаточных напряжений (наполнитель, матрица, наполнитель-матрица). В рамках исследования состава ТЭ-1 расчет внутренних напряжений проводился с использованием упругих констант композита, так как процедура травления проводилась в смешанных поверхностных зонах, без явного преобладания матричной или армирующей фазы.

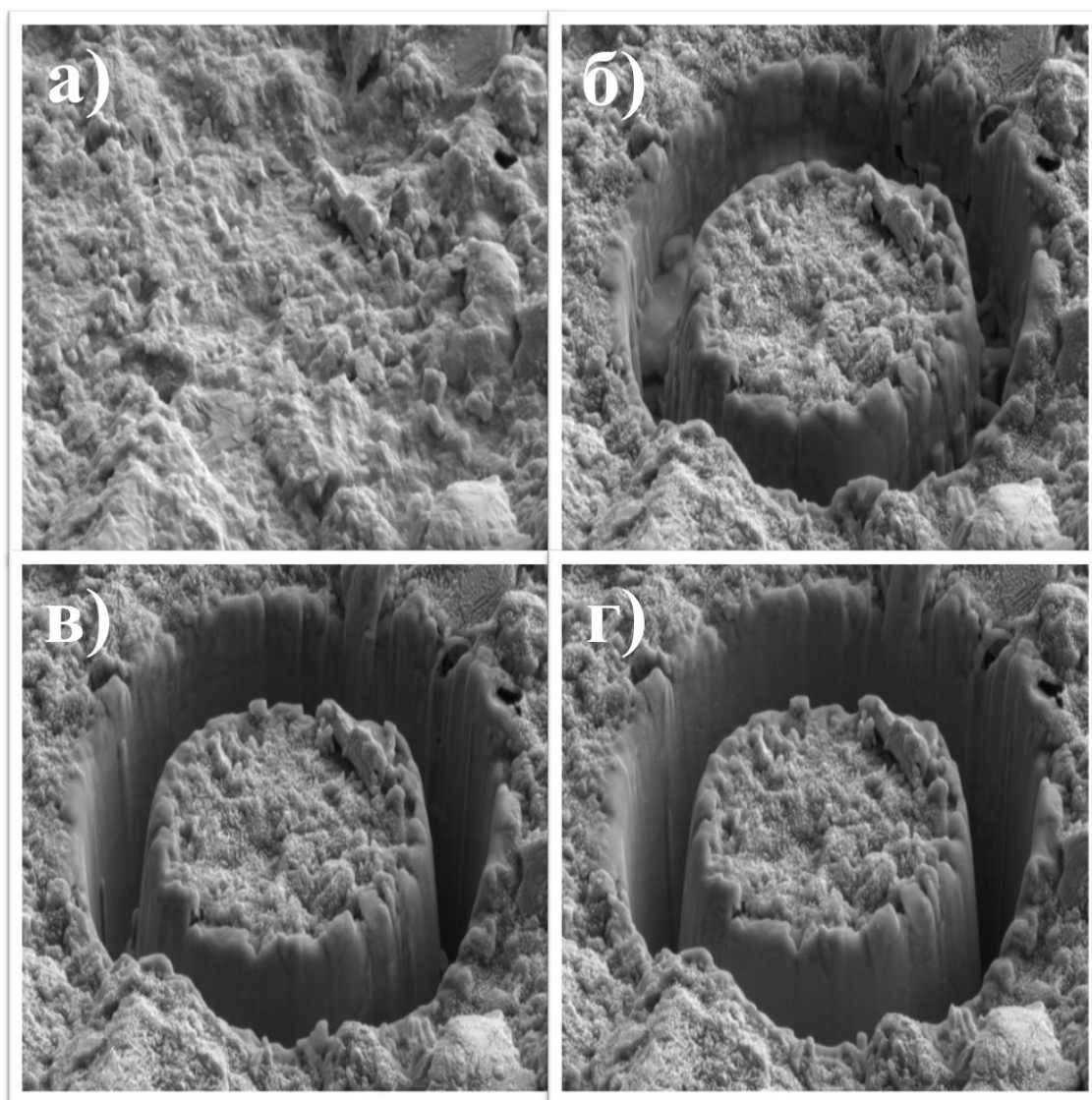


Рисунок 52 – Поверхность образца, подвергнутая травлению: (а) – до травления; (б) – шаг 3; (в) – шаг 7; (г) – шаг 11.

В процессе травления было сформировано 11 отверстий, расположенных от центра к краю поверхности образца (20x10 мм) с разным шагом, как показано на рисунке 52а.

Разрешение по оценке смещения составляло 0,01 пикселя в пределах разрешения 1024x1024, что соответствует номинальной точности определения величины деформации в 10^{-5} . Однако, необходимо учитывать дополнительные источники погрешности, формирующие эффективную точность определения деформации на уровне 10^{-4} . Учитывая модуль упругости карбонизированных материалов (16,5 ГПа), точность оценки напряжений составляла 2 МПа.

Важно отметить, что травление ионным пучком инициирует образование облоя и различных неровностей на внешней части сердечника, что должно быть учтено и исключено из анализа при проведении цифровой обработки изображений.

Графические зависимости деформации поверхности от отношения глубины травления к диаметру сердечника в направлениях X и Y на рисунках 53б и 53в. В обоих случаях материал имел отрицательную динамику деформационного поведения, что явным образом свидетельствует о наличии напряженного состояния. Полученные профили остаточных напряжений изображены на рисунках 53г и 53д). Согласно профилю вдоль оси X, распределение остаточных напряжений имеет тенденцию к увеличению при сверлении в глубине образца, варьируясь в диапазоне от 50 до 350 МПа. Аналогичные диапазоны значений были получены для остаточных напряжений вдоль оси Y.

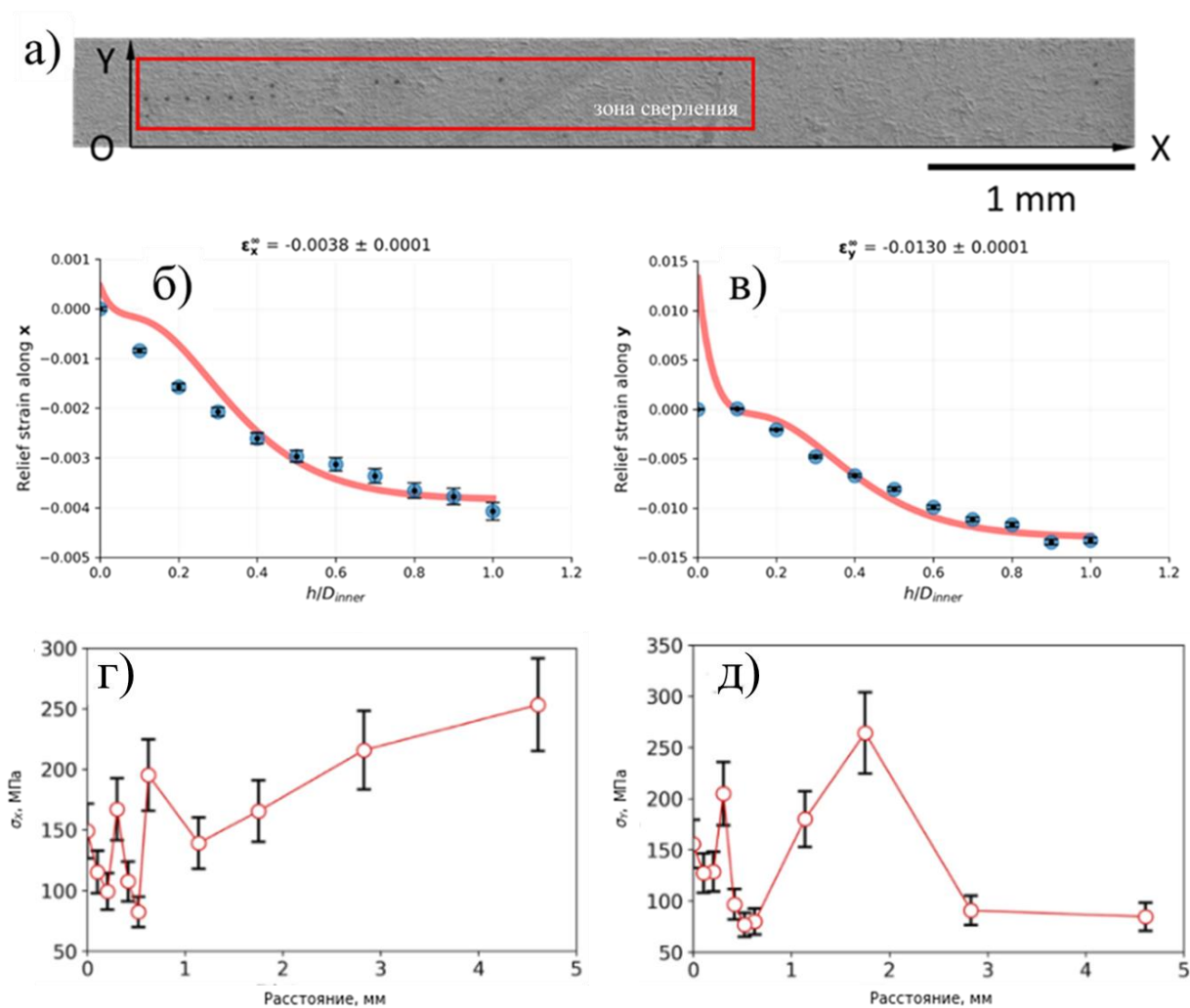


Рисунок 53 – Результаты оценки остаточных напряжений с использованием метода ионного сверления колец (FIB-DIC): (а) – схема травления; (б, в) – зависимость деформации рельефа поверхности от отношения глубины травления к диаметру сердечника в направлениях X и Y; (г, д) – величины остаточных напряжений в направлениях X и Y;

5.2.2 Оценка остаточных напряжений для композитов, содержащих углеродное волокно

Исследование остаточных напряжений композиционных материалов, содержащих 50 массовых частей углеродного волокна в полимерной матрице (ТЭ-3) обладало тем же вычислительным и экспериментальным алгоритмами.

Принципиальным изменением служила сегментация поверхности композита на три основные зоны: матрица, волокно, матрица-волокно.

Схема выбора зоны анализа и полученные значения остаточных напряжений наглядно представлены на рисунке 54.

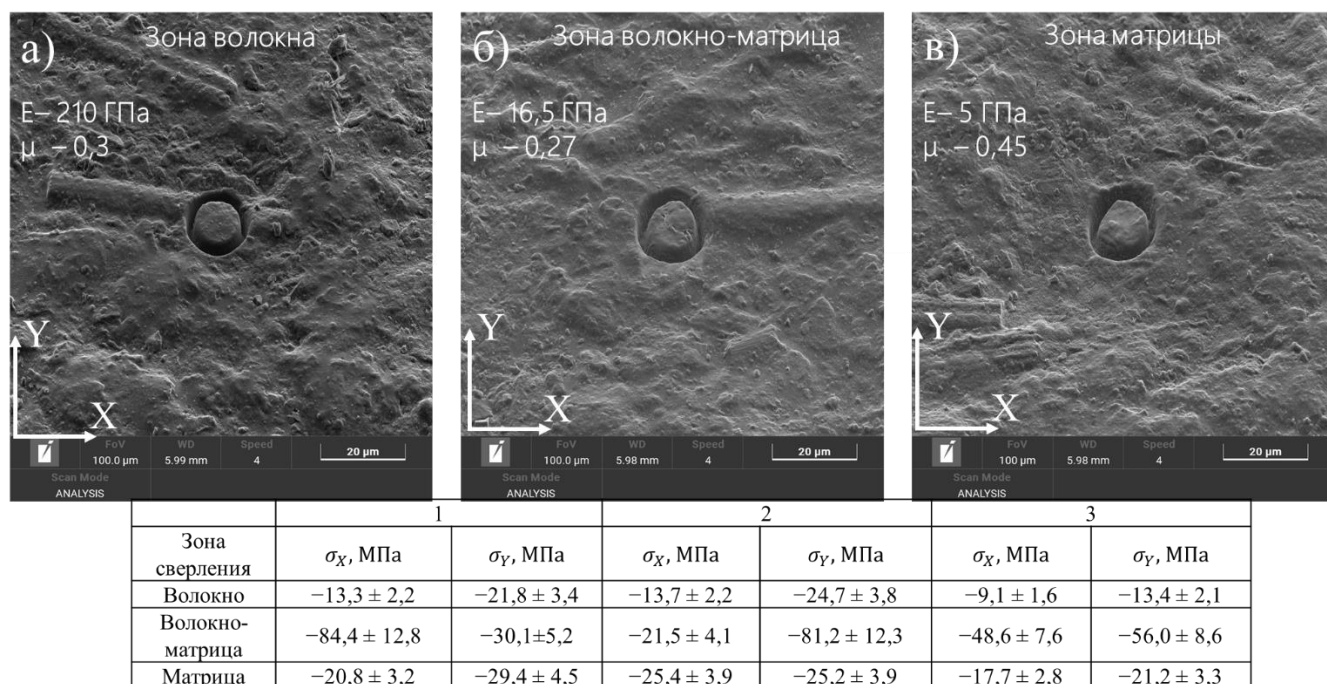


Рисунок 54 – Зоны проведения ионного травления для композитов ТЭ-3: (а) – зона волокна; (б) – зона матрица-волокно; (в) – зона матрица

При проведении расчетов использовались следующие константы:

- Зона волокна: модуль Юнга – 210 ГПа, коэффициент Пуассона – 0,3;
- Зона матрицы: модуль Юнга – 5 ГПа, коэффициент Пуассона – 0,45;
- Зона волокно матрица: модуль Юнга – 16,5 ГПа, коэффициент Пуассона – 0,27.

Пуассона – 0,27.

Полученные результаты показали максимальный уровень сжимающих остаточных напряжений на границе волокно-матрица и достигали по своей величине 80 МПа в одном из направлений, что соответствовало 80% от значения предела прочности на сжатие.

Значения остаточных напряжений, локализованных в зоне волокна и зоне матрицы отдельно, не превышали величины в 30 МПа.

5.3 Цифровая лазерная спекл-интерферометрия

Изображения поверхности образцов, подвергнутых сверлению отверстий и цифровой лазерной спекл-интерферометрии представлены на рисунке 55. В ходе исследования вулканизованных составов ТЭ-1 (рисунок 55а, 55б) было выявлено, что величина нормальных остаточных напряжений σ_1 , σ_2 равна 11 МПа и соответствует действию сжимающих напряжений, что незначительным образом отличается от среднего значения предела прочности вулканизованных составов на разрыв – 15 МПа. В данном случае, уровень остаточных напряжений превышает 70 % от определенного экспериментально предела прочности. В свою очередь, при сверлении отверстий карбонизованного образца интерференционных полос выявлено не было. Изображение поверхности карбонизованного композита представлено на рисунке 55в. Данное явление связано с недостаточной разрешающей способностью метода, не позволяющей регистрировать минимальные деформации поверхности образца в результате снятия остаточных напряжений в процессе сверления. Полученные результаты свидетельствуют о непригодности данного подхода в рамках оценки остаточных напряжений карбонизованных полимер-матричных композитов с возможностью исследования вулканизованных составов, что позволит производить сравнительный анализ изменения величины внутренних напряжений в процессе низкотемпературной карбонизации.

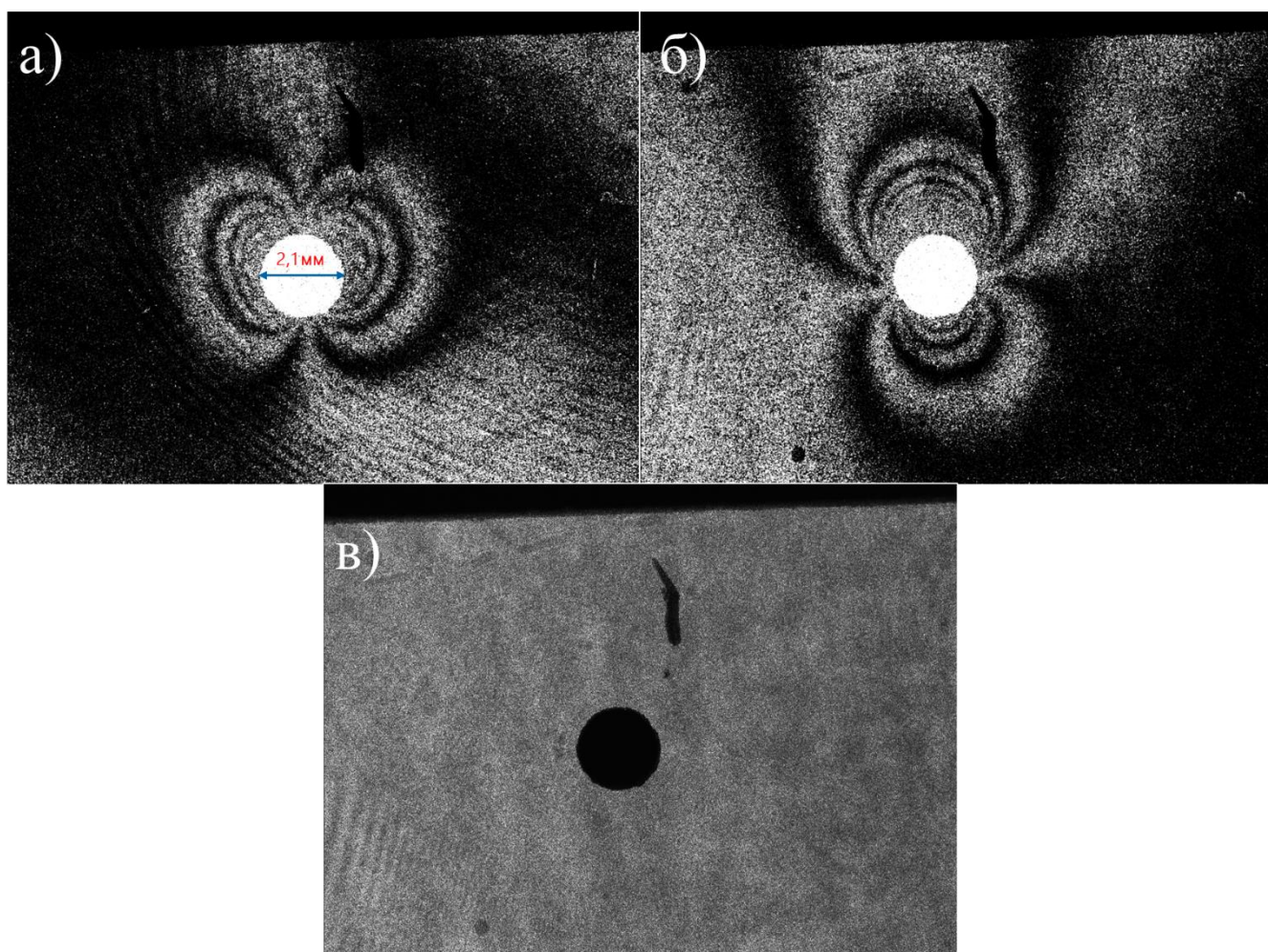


Рисунок 55 – Интерференционные картины, возникающие в процессе использования метода цифровая лазерной спекл-интерферометрии: (а) – вулканизированный состав, направление 1; (б) – вулканизированный состав, направление 2; (в) – карбонизированный состав.

5.4 Контурный метод определения остаточных напряжений

В результате использования электроэрозионного станка при резке состава ТЭ-1, содержащего большое количество частиц искусственного графита, были обнаружены две ключевых проблемы. Из-за отличий природы материала формы и образца, находящегося в ней, настройки станка не могли обеспечить одновременную резку формы и зафиксированного в ней полимерного композита. В следствии чего, потребовалось сначала произвести резку формы без исследуемого материала, после чего зафиксировать композит в двух полученных половинах.

Принципиальный вид образца в форме показан на рисунке 56. Однако, при последующем изменении настроек электроэрозионного станка резка композита не была завершена в полном объеме. В течение коротких промежутков времени происходили обрывы проволоки, связанные с низкой электропроводностью композита, что не позволило завершить данную стадию. Боковая область частично разрезанного образца представлен на рисунке 56б. Анализ изображений микроструктуры поверхности образца после резки согласно рисункам 56в и 56г показал значительные перепады по высоте, а также заметную пористость и шероховатость. Данный метод анализа требует наличия определенного уровня электропроводности для успешного проведения анализа внутренних напряжений и не может быть применен к данным составам карбонизованных композиционных материалов без изменения рецептурной матрицы, приводящей к повышению электропроводности композита. Обычно, для проведения успешной электроэрозионной резки электропроводность материала должна составлять от 5 до 10 % значения электропроводности меди (58,0 См/м или 58,0 МОм/м).

С целью более точной оценки пористости композиционного материала были подготовлены и исследованы два поперечных среза изображенных на рисунке 57. Рисунки 57а и 57б демонстрируют поперечный срез образца, подвергнутый резке алмазным диском с последующей полировкой различными абразивами и коллоидными растворами кремнезема. Рисунки 57в, 57г отображают микроструктуру поперечного среза, полученного после резки алмазным диском без последующей обработки. Выявлено, что алмазная резка приводит к размазыванию наполнителей по поверхности композита. Напротив, процедура полировки приводит к образованию пористой структуры, которая включает в себя как истинную пористость, так и явление выпадения наполнителей из полимерной матрицы в процессе полировки. Таким образом, полученное значение поверхностной пористости равно 15 %. Расчет проводился с использованием специализированного программного пакета ImageJ версии 1,54f, позволяющего применять сегментацию СЭМ изображений.

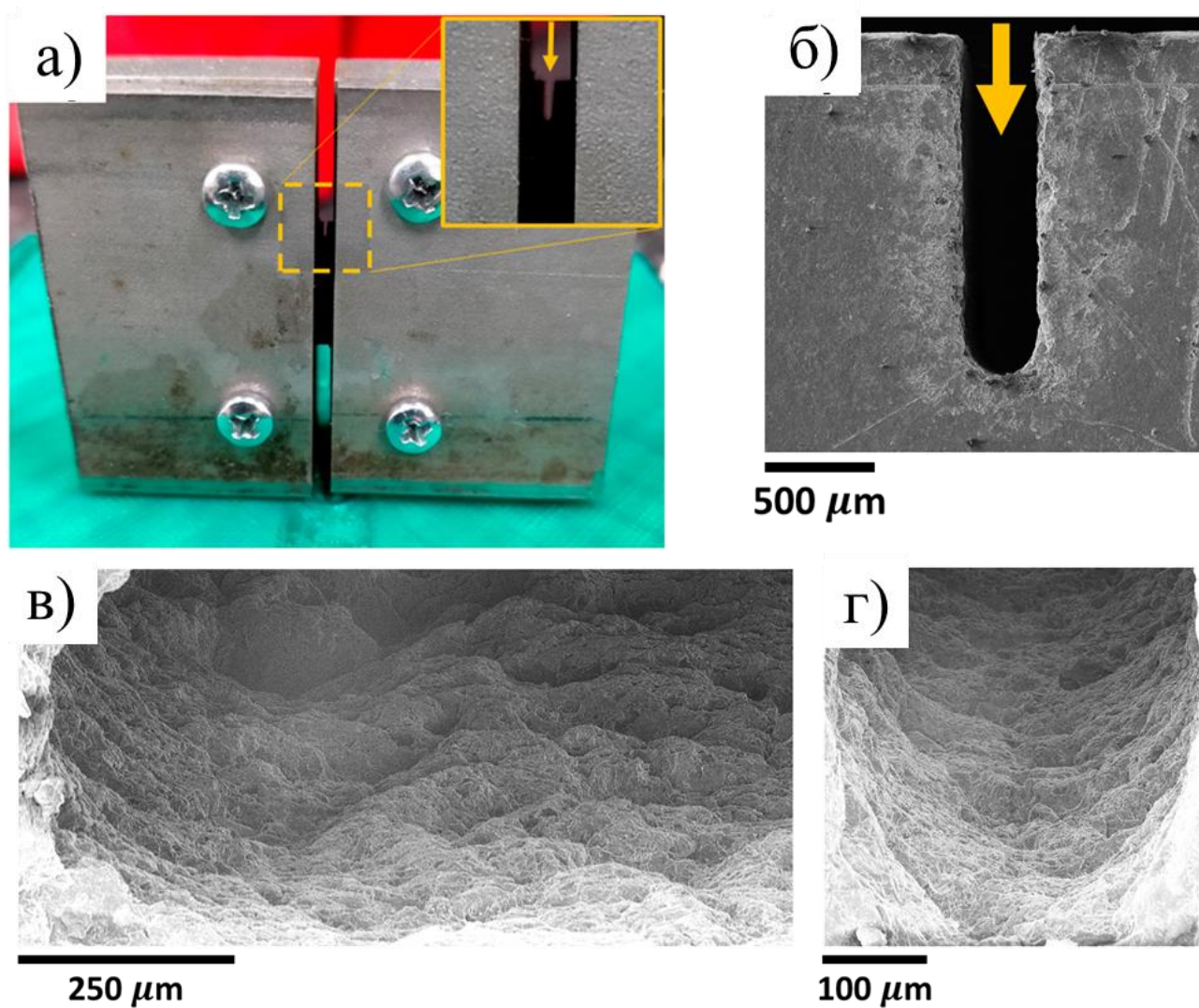


Рисунок 56 – Использование контурного метода в рамках исследования карбонизованных композитов: (а) – вид образца в форме; (б) – боковая область частично разрезанного образца и его морфология; (в) – боковая поверхность образца; (г) – поверхность непосредственного контакта проволоки с образцом.

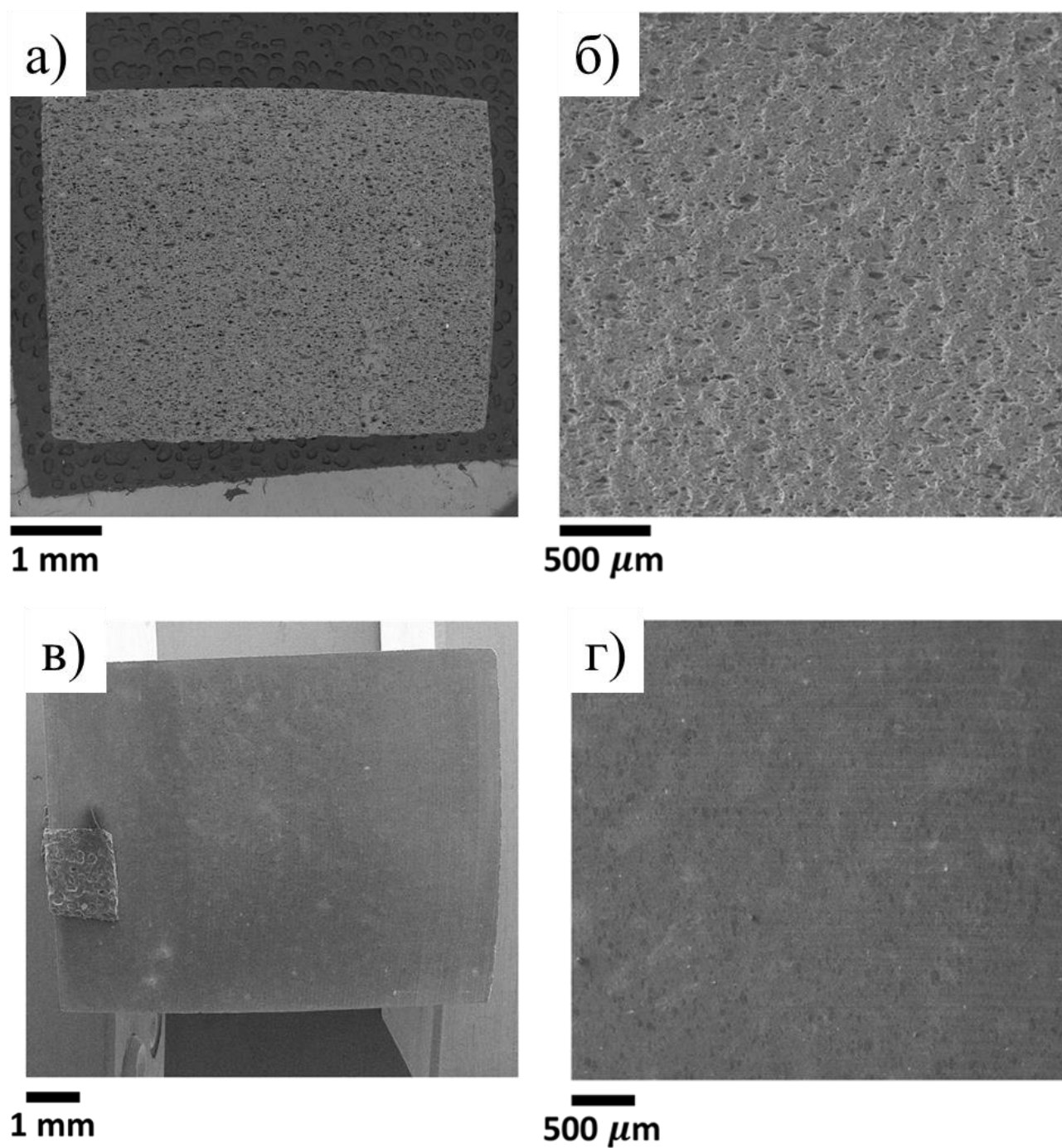


Рисунок 57 – Изображение микроструктуры образцов, подвергнутых резке алмазным диском: а, б – после полировки; в, г – после резки без дальнейшей обработки.

5.5 Тензометрия

В результате реализации тензометрического метода определения остаточных напряжений были получены графические карты поверхностного распределения (145x145 мм) в двух направлениях, как показано на рисунке 58. Полученные значения варьируются в пределах от 2 до 6 МПа, что составляет не более 15% от среднего значения предела прочности на растяжение, значение которого равно 36,3 МПа. Однако, данный результат может быть вызван не реальной величиной остаточных напряжений, возникающих в образце, а разрешающей способностью данного метода, не позволяющего производить четкую регистрацию деформации поверхности, вызванную снятием остаточных напряжений в процессе распила.

Несмотря на возможные неточности, полученная карта остаточных напряжений вдоль оси x соответствует форме седла, что является частым явлением при формировании изделий на основе полимерных композитов. Стоит отметить, что подобное искажение геометрии наблюдалось при получении экспериментальных карбонизованных пластин, что также подтверждает адекватность полученных результатов. Причинами возникновения седловидной геометрии в данных композитах могут являться усадка материала, выделение летучих веществ в процессе нагрева и термическая деструкция полимерной матрицы.

Сравнение значений, полученных при использовании цифровой лазерной спекл-интерферометрии и тензометрии, показало, что стадия низкотемпературной карбонизации приводит к снижению величины напряжений, от 11 МПа (для вулканизированной заготовки) до 2-6 МПа, в зависимости из выбранной области. Явление релаксации напрямую связано с процессом нагрева композита, вызывающего размягчение и течения матрицы, и приводящего к перераспределению остаточных напряжений. Степень релаксации зависит от таких факторов, как температура, скорость нагрева и свойства полимерного композита.

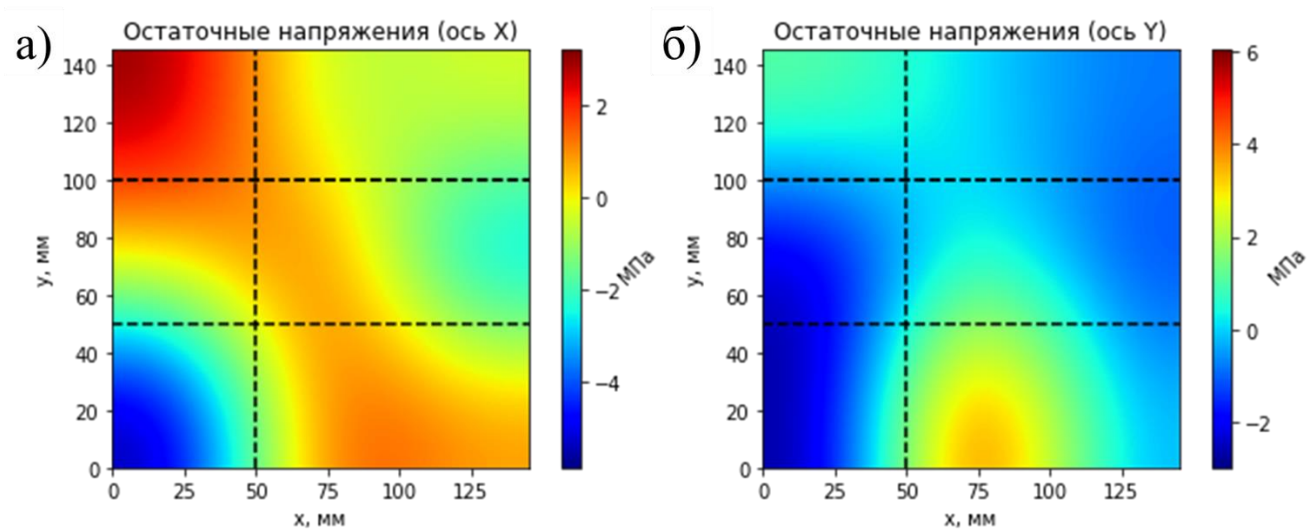


Рисунок 58 – Распределение остаточных напряжений, полученное тензометрическим методом: а) ось X; б) ось Y.

5.6 Выводы по главе 5

- Предложен комплексный алгоритм оценки поверхностных остаточных напряжений, позволяющий производить как микро, так и макромасштабную оценку;
- Стадия низкотемпературной карбонизации приводит к маркомасштабной релаксации внутренних напряжений;
- Рентгеноструктурный анализ позволяет измерять внутренние остаточные напряжения на уровне мелкодисперсных наполнителей композита, однако, необходимо учитывать вклад эластомерной матрицы, приводящей к рассеянию рентгеновских лучей и образованию фона;
- Рассчитанные значения остаточных напряжений для графитового наполнителя соответствовали 39 МПа, при сумме нормальных остаточных напряжений равной 0,093 МПа;
- Метод ионного сверления колец требует применения сегментированного подхода оценки остаточных напряжений с использованием соответствующих упругих констант;
- Предельные значения остаточных напряжений получены в граничной зоне между углеродным волокном и матрицей композита, и достигают величины 85 МПа;
- Низкая электропроводность композита не позволяет реализовывать контурный метод оценки остаточных напряжений;
- Тензометрический метод выявил макромасштабное распределение остаточных напряжений седловидного характера в диапазоне значений от 2 до 6 МПа.

Общие выводы

- В процессе температурного старения полимерной матрицы происходят существенные изменения механических свойств композиционного материала, приводящие к хрупкому характеру разрушения с минимальной пластической деформацией;
- Напряженно-деформированное состояние у вершины трещины, определенное с помощью метода цифровой корреляции изображений, позволило использовать коэффициент интенсивности напряжений в качестве параметра, описывающего вязкость разрушения карбонизованного композиционного материала;
- С увеличением предельной температуры карбонизации происходит снижение вязкости разрушения композиционных материалов;
- Предложенный комплексный алгоритм оценки остаточных напряжений позволил установить ключевое влияние свободных деформаций, вызванных несоответствием температурных коэффициентов линейного расширения наполнителя и матрицы, на общее напряженное состояние композита;
- Максимальный уровень остаточных напряжений возникает на границе наполнитель-матрица и составляет до 70 процентов от предела прочности композита при минимальной величине напряжений в самом наполнителе;
- Процесс низкотемпературной карбонизации приводит к частичной релаксации внутренних напряжений в макромасштабе.

Список литературы

1. Gibbs, Hugh A. High temperature resins. In Handbook of composites, Ed. 2, edited by S.T. Peters' Chapman & Hall' London' 1998, pp. 75-98.
2. Irwin, R.S. Polyimides for fibre-reinforced composites. In Proceedings of Seminar on Matrix Resins for Composites, March 1984, IIT Delhi, Dept of Sc & Tech, New Delhi, 1984, pp. 326-77.
3. Imai, Yoshio. Recent developments in condensation polyimides and related high-temperature resins, In Proceedings of Seminar on Matrix Resins for Composites, March 1984, IIT Delhi. Dept. of Sc & Tech, New Delhi, 1984. pp. 310-25.
4. Mangalgi, P. D. (2005). Polymer-matrix composites for high-temperature applications. Defence Science Journal, 55(2), 175–193.
5. Boyd, J.D. & Chang, G.E.C. Bismaleimide composites for advanced high-temperature applications. Int. SAMPE Symp., 1993, 38, 357-69.
6. Stepashkin, A., Ignatyev, S. D., Chukov, D. I., Tcherdyntsev, V. V., Kaloshkin, S., & Medvedeva, E. V. (2020). Low-Temperature Carbonized Elastomer-Based Composites Filled with Silicon Carbide. Polymers, 12(11), 2669.
7. Hu, X., et al. (2017). Effects of thermal aging on the mechanical properties of carbon fiber reinforced polymer composites. Composites Part B: Engineering, 129, 60-66.
8. Lin, F., et al. (2019). Influence of thermal aging on the mechanical properties of glass fiber reinforced polymer composites. Journal of Composite Materials, 53(30), 4295-4307.
9. Zhang, C., et al. (2018). Effects of thermal aging on the mechanical properties of carbon nanotube reinforced polymer composites. Polymer Degradation and Stability, 151, 1-9.
10. Wang, Y., et al. (2016). Thermal aging effects on the mechanical properties of carbon nanofiber reinforced epoxy composites. Polymer Testing, 55, 176-184.

11. Johnston, R. Vaziri, A. Poursartip, "A plane strain model for process-induced deformation of laminated composite structures," *Journal of Composite Materials*, vol. 35, no. 16, pp. 1435-1469, 2001.
12. G. Fernlund, A. Osooly, A. Poursartip, R. Vaziri, R. Courdji, K. Nelson, et al, "Finite element-based prediction of processes-induced deformation of autoclaved composite structures using 2D process analysis and 3D structural analysis," *Composite Structures*, vol. 62, pp. 223-234, 2003.
13. G. Fernlund, R. Courdji, A. Poursartip, L. Hendrickson, K. Nelson, P. George, "Process induced deformations of the Boeing 777 Trailing Edge Aft Strut Fairing," *International SAMPE Technical Conference Series*, vol. 33, pp. 347-355, November, 2001.
14. A. Johnston, P. Hubert, G. Fernlund, R. Vaziri, A. Poursartip, "Process modelling of composite structures employing a virtual autoclave concept," *Science and Engineering of Composite Materials*, vol. 5, no. 3-4, pp. 235–252, 1996.
15. G. Fernlund, N. Abdel-Rahman, R. Courdji, A. Poursartip, K. Willden, K. Nelson, "Experimental and numerical study of the effect of cure cycle, tool surface, geometry, and lay-up on the dimensional fidelity of autoclave-processed composite parts," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, no. 3, pp. 341–351, 2002.
16. A. Johnston, "An integrated model of the development of process-induced deformation in autoclave processing of composites structures, Ph.D. thesis, The University of British Columbia, Vancouver, 1997.
17. P. Parlevliet, H. Bersee, A. Beukers, "Residual stresses in thermoplastic composites-A study of the literature-Part I: Formation of residual stresses," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 11, pp. 1847-1857, 2006.
18. G. Twigg, A. Poursartip, G. Fernlund, "Tool-part interaction in composites processing. Part I: experimental investigation and analytical model," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, no. 1, pp. 121-133, 2004.

19. G. Twigg, A. Poursartip, G. Fernlund, "Tool-part interaction in composites processing. Part II: numerical modelling," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, no. 1, pp. 135-141, 2004.
20. G. Fernlund, A. Floyd, "Process Analysis and Tool Compensation for a Complex Composite Panel," *Proceedings of the 22nd ASC Annual Technical Conference*, Seattle, 2007.
21. C. Ridgard C., "Accuracy and distortion of composite parts and tools: causes and solutions," *SME Tech Paper, Tooling Compos'93* 93–113, 1993.
22. Parlevliet, P., H. Bersee, and A. Beukers. "Residual Stresses in Thermoplastic Composites—A Study of the Literature—Part II: Experimental Techniques." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38.3 (2007): 651-65.
23. Jeronimidis G, Parkyn AT. Residual stresses in carbon fiber-thermoplastic matrix laminates. *J Compos Mater* 1988;22(5): 401-415.
24. Unger WJ, Hansen JS. The effect of thermal-processing on residual strain development in unidirectional graphite fiber reinforced PEEK. *J Compos Mater* 1993;27(1): 59-82.
25. Crasto AS, Kim RY, Russell JD. In situ monitoring of residual strain development during composite cure. *Polym Compos* 2002;23(3):454-463.
26. Kim YK, Daniel IM. Cure cycle effect on composite structures manufactured by resin transfer molding. *J Compos Mater* 2002; 36(14):1725-1743.
27. Wisnom MR, Gigliotti M, Ersoy N, Campbell M, Potter KD. Mechanisms generating residual stresses and distortion during manufacture of polymer-matrix composites structures. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* 2006;37(4):522-529.
28. 17. Zhou G, Sim LM. Damage detection and assessment in fibre reinforced composite structures with embedded fibre optic sensors –Review. *Smart Mater Struct* 2002;11(6):925–39.
29. 18. Leng JS, Asundi A. Real-time cure monitoring of smart composite materials using extrinsic Fabry–Perot interferometer and fiber Bragg grating sensors. *Smart Mater Struct* 2002;11(2):249–55.

30. 19. Okabe Y, Yashiro S, Tsuji R, Mizutani T, Takeda N. Effect of thermal residual stress on the reflection spectrum from fiber Bragg grating sensors embedded in CFRP laminates. *Compos Part A– Appl Sci Manuf* 2002;33(7):991–9.
31. 20. Sorensen L, Gmu“ r T, Botsis J. Residual strain development in laminated thermoplastic composites measured using fibre Bragg grating sensors. In: *Proceedings of CompTest 2004 conference*. Bristol, UK, 21–23 September 2004. p. 145–46.
32. 21. Chehura E, Skordos AA, Ye CC, James SW, Partridge IK, Tatam RP. Strain development in curing epoxy resin and glass fibre/epoxy composites monitored by fibre Bragg grating sensors in birefringent optical fibre. *Smart Mater Struct* 2005;14(2):354–62.
33. Wisnom, M., M. Gigliotti, N. Ersoy, M. Campbell, and K. Potter. "Mechanisms Generating Residual Stresses and Distortion during Manufacture of Polymer–matrix Composite Structures." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37.4 (2006): 522-29.
34. Thorpe R., “experimental characterization of the viscoelastic behavior of a curing epoxy matrix composite from pre-gelation to full cure,” M.A.Sc. thesis, The University of British Columbia, Vancouver, 2013.
35. Kim RY, Hahn HT. Effect of curing stresses on the first ply-failure in composite laminates. *J Compos Mater* 1979;13(JAN):2–16.
36. Jeronimidis G, Parkyn AT. Residual-stresses in carbon fiber– thermoplastic matrix laminates. *J Compos Mater* 1988;22(5):401–15.36
37. Cowley KD, Beaumont PWR. The measurement and prediction of residual stresses in carbon–fibre/polymer composites. *Compos Sci Technol* 1997;57(11):1445–55.
38. Li C., Zobeiry N., Chatterjee S., Poursartip A. (2014). Advances in the characterization of residual stress in composite structures, SAMPE Conference, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Seattle.
39. Gascoigne HE. Residual surface stresses in laminated crossply fiber–epoxy composite-materials. *Exp Mech* 1994;34(1):27–36.

40. Chapman TJ, Gillespie JW, Pipes RB, Manson JAE, Seferis JC. Prediction of process induced residual-stresses in thermoplastic composites. *J Compos Mater* 1990;24(6):616–43.
41. Deshpande AP, Seferis JC. Processing characteristics in different semi-crystalline thermoplastic composites using process simulated laminate (PSL) methodology. *J Thermoplast Compos Mater* 1996; 9(2):183–98.
42. Crasto AS, Kim RY. On the determination of residual-stresses in fiber-reinforced thermoset composites. *J Reinf Plast Compos* 1993; 12(5):545–58.
43. Joh D, Byun KY, Ha J. Thermal residual-stresses in thick graphite– epoxy composite laminates – Uniaxial approach. *Exp Mech* 1993; 33(1):70–6.
44. Ersoy N, Vardar O. Measurement of residual stresses in layered composites by compliance method. *J Compos Mater* 2000;34(7): 575–98
45. Wu, Z., and J. Lu. "Study of Surface Residual Stress by Three-Dimensional Displacement Data at a Single Point in Hole Drilling Method." *Journal of Engineering Materials and Technology* 122.2 (2000): 215-20.
46. Sunderland P, Yu WJ, Manson JA. A thermoviscoelastic analysis of process-induced internal stresses in thermoplastic matrix composites. *Polym Compos* 2001;22(5):579–92.
47. Barnes JA, Byerly GE. The formation of residual-stresses in laminated thermoplastic composites. *Compos Sci Technol* 1994; 51(4):479–94.
48. Nairn JA, Zoller P. The development of residual thermal stresses in amorphous and semicrystalline thermoplastic matrix composites. In: *Proceedings of toughened composites conference*, Houston, TX, USA, 13–15 March 1985. p. 328–41.
49. Lee JR, Molimard J, Vautrin A, Surrel Y. Application of grating shearography and speckle shearography to mechanical analysis of composite material. *Compos Part A–Appl Sci Manuf* 2004;35(7–8): 965–976.37.
50. Pechersky MJ. Determination of residual stresses by thermal relaxation and speckle correlation interferometry. Aiken, South Carolina: Westinghouse Savannah River Company; 2001, p. 15.

51. Nairn JA, Zoller P. Matrix solidification and the resulting residual thermal-stresses in composites. *J Mater Sci* 1985;20(1):355–67.
52. Filiou C, Galiotis C, Batchelder DN. Residual-stress distribution in carbon–fiber thermoplastic matrix preimpregnated composite tapes. *Composites* 1992;23(1):28–38.
53. Chung DDL. Continuous carbon fiber polymer–matrix composites and their joints, studied by electrical measurements. *Polym Compos* 2001;22(2):250–70.
54. Mei Z, Chung DDL. Thermal stress-induced thermoplastic composite debonding, studied by contact electrical resistance measurement. *Int J Adhes Adhes* 2000;20(2):135–9.
55. Hahn,H.T. and Pagano,N.J., "Curing Stresses in Composite Laminates", *Journal of Composite Materials*, 9, pp. 91-106,1975.
56. Loos,A.C. and Springer,G.S., "Curing of Epoxy Matrix Composites", *Journal of Composite Materials*, 17(2), pp. 135-169,1983.
57. Bogetti,T.A. and Gillespie,J.W., "Two-Dimensional Cure Simulation of Thick Thermosetting Composites", *Journal of Composite Materials*, 25(3), pp. 239-273,1991.
58. Bogetti,T.A. and Gillespie,J.W., "Process-Induced Stress and Deformation in Thick-Section Thermoset Composite Laminates", *Journal of Composite Materials*, 26(5), pp. 626-660,1992.
59. White,S.R. and Hahn,H.T., "Process Modeling of Composite Materials: Residual Stress Development During Cure. Part II. Experimental Validation", *Journal of Composite Materials*, 27 (16), pp. 2423-2453,1992.
60. White,S.R. and Hahn,H.T., "Process Modeling of Composite Materials: Residual Stress Development During Cure. Part I. Model Formulation", *Journal of Composite Materials*, 26(16), pp. 2402-2422,1992.
61. Kiasat,M.S., 2000, "Curing Shrinkage and Residual Stresses in Viscoelastic Thermosetting Resins and Composites", *Delft University of Technology*.38
62. Johnston,A., Vaziri,R., and Poursartip,A., "A Plane Strain Model for Process Induced Deformation of Laminated Composite Structures", *Journal of Composite Materials*, 35(16), pp. 1435-1469,2001.

63. Kim,B.S., Bernet,N., Sunderland,P., et al, "Numerical Analysis of the Dimensional Stability of Thermoplastic Composites Using a Thermoviscoelastic Approach", *Journal of Composite Materials*, 36(20), pp. 2389-2403,2002.
64. Antonucci,V., Cusano,A., Giordano,M., et al., "Cure-Induced Residual Strain Build Up in a Thermoset Resin", *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(4), pp. 592-601,2006.
65. Clifford,S., Jansson,N., Yu,W., et al, "Thermoviscoelastic Anisotropic Analysis of Process Induced Residual Stresses and Dimensional Stability in Real Polymer Matrix Composite Components", *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(4), pp. 538-545, 2006.
66. Convergent Manufacturing Technologies (2014). COMPRO simulation software, Available from <http://www.convergent.ca/products/compro-simulation-software>
67. Harper,B.D. and Weitsman,Y., "Residual Thermal Stresses in an Unsymmetrical Cross-Ply Graphite/Epoxy Laminate", 1981, pp. 325-332.
68. Stango,R.J. and Wang,S.S., "Process-Induced Residual Thermal Stresses in Advanced Fiber-Reinforced Composite Laminates", *Journal of Engineering for Industry*, 106, pp. 48-54,1984.
69. Nelson,R.H. and Cairns,D.S., "Prediction of Dimensional Changes in Composite Laminates During Cure", 1989, pp. 2379-2410.
70. G. Fernlund, N. Abdel-Rahman, R. Courdji, A. Poursartip, K. Willden, K. Nelson, "Experimental and numerical study of the effect of cure cycle, tool surface, geometry, and lay-up on the dimensional fidelity of autoclave-processed composite parts," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, no. 3, pp. 341–351, 2002.
71. Lange,J., Toll,S., Manson,JA.E., et al, "Residual Stress Build-Up in Thermoset Films Cured Above Their Ultimate Glass Transition Temperature", *Polymer*, 36(16), pp. 3135-3141,1995.
72. Fernlund,G., Osooly,A., Poursartip,A., et al, "Finite Element Based Prediction of Process-Induced Deformation of Autoclaved Composite Structures Using 2D Process Analysis and 3D Structural Analysis ", *Composite Structures*, 62(2), pp. 223-234,2003.

73. Fernlund, G., Griffith, J., Courdji, R., et al, "Experimental and Numerical Study of the Effect of Caul-Sheets on Corner Thinning of Composite Laminates", *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(3), pp. 411-426, 2002.
74. N. Zobeiry, "Viscoelastic constitutive models for evaluation of residual stresses in thermoset composites during cure," Ph.D. thesis, The University of British Columbia, Vancouver, 2006.
75. N. Zobeiry, R. Vaziri, A. Poursartip, "Computationally efficient pseudo-viscoelastic models for evaluation of residual stresses in thermoset polymer composites during cure," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 2, pp. 247-256, 2010.
76. T. L. Anderson, "Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications," p. 630, 2005.
77. B. Cotterell, The past, present and future of fracture mechanics, *Engng FractMech* 69 (2002) 533–553.
78. G.R. Irwin, Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate, *J Appl Mech* 24 (1957) 361–434.
79. J.R. Rice, A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks, *J Appl Mech* 35 (1968) 379–386.
80. A.A. Wells, Application of fracture mechanics at and beyond general yielding, *Br Weld J* 10 (1963) 563–570.
81. Milne I, Ritchie RO, Karihaloo B. *Comprehensive structural integrity*, vols 1 10 (print version). Elsevier; 2003; or vols. 1-11 (online version), Elsevier; 2007.
82. X.-K. Zhu, J.A. Joyce, Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization, *Engineering Fracture Mechanics* 85 (2012) 1–46.
83. Kiran M D, H K Govindaraju, T Jayaraju, "Review-Effect of Fillers on Mechanical Properties of Polymer Matrix Composites", *ScienceDirect, Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 22355–22361, Volume 5, Issue 10 and Part 3.
84. R.-M. Wang, S.-R. Zheng, Y.-P. Zheng, *Polymer matrix composites and technology*, Woodhead Publishing Limited, 2011.

85. B. Hulugappa, M.V. Achutha, B. Suresha, Effect of Fillers on Mechanical Properties and Fracture Toughness of Glass Fabric Reinforced Epoxy Composites, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 04 (01) (2016) 1–14.
86. H. Zhang, Z. Zhang, C. Breidt, Comparison of short carbon fiber surface treatments on epoxy composites: I. Enhancement of the mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.* 64 (13) (Oct. 2004) 2021–2029.
87. H. Zhang, Z. Zhang, C. Breidt, Comparison of short carbon fiber surface treatments on epoxy composites: I. Enhancement of the wear resistance, *Compos. Sci. Technol.* 64 (13) (Oct. 2004) 2031–2038.
88. F.-X. Perrin, T.M.H. Nguyen, J.-L. Vernet, Modeling the Cure of an Epoxy-Amine Resin with Bisphenol A as an External Catalyst, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (1) (2007) 55–67.
89. S.-J. Park, M.-H. Kim, Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites, *J. Mater. Sci.* 35 (8) (Apr. 2000) 1901–1905.
90. Z. Hua, Y. Liu, G. Yao, L. Wang, J. Ma, L. Liang, Preparation and Characterization of Nickel-Coated Carbon Fibers by Electroplating, *J. Mater. Eng. Perform.* 21 (3) (Mar. 2012) 324–330.
91. N. Kumar, H.C. Chittappa, A. Allen, D. Mello, M.D. Kiran, Fatigue Behavior of Carbon Fiber Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites, *Adv. Sci. Eng. Med.*, Mar. 10 (2018) 463–466.
92. M.D. Kiran, H.K. Govindaraju, T. Jayaraju, Evaluation of fracture toughness of epoxy-nickel coated carbon fiber composites with Al₂O₃ nano filler, *AIP Conf. Proc.* 2057 (1) (Jan. 2019).
93. G. Agarwal, A. Patnaik, and R. K. Sharma, “Mechanical and Thermo–Mechanical Properties of Bidirectional and Short Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites,” vol. 9, p. 15, 2014.
94. W. Dong, H.-C. Liu, S.-J. Park, F.-L. Jin, Fracture toughness improvement of epoxy resins with short carbon fibers, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (4) (Jul. 2014) 1220–1222.

95. M.D. Kiran, H.K. Govindaraju, T. Jayaraju, “Fracture toughness of surface treated short fiber reinforced epoxy composites” AIP Conference Proceedings 2247, 020006 (2020).
96. B.B. Johnsen, A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, A.C. Taylor, S. Sprenger, Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers, *Polymer* 48 (2) (Jan. 2007) 530–541.
97. S.-H. Lim, A. Dasari, Z.-Z. Yu, Y.-W. Mai, S. Liu, M.S. Yong, Fracture toughness of nylon 6/organoclay/elastomer nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (14) (Nov. 2007) 2914–2923.
98. D. S. Sprenger, “Silica nanoparticles & rubber toughening - a synergy in adhesives & composites applications,” p. 9, 2008.
99. S. Deng, L. Ye, K. Friedrich, Fracture behaviours of epoxy nanocomposites with nano-silica at low and elevated temperatures, *J. Mater. Sci.* 42 (8) (Apr. 2007) 2766–2774.
100. B.R.K. Blackman et al., The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymers, *J. Mater. Sci.* 42 (16) (Aug. 2007) 7049–7051.
101. T.H. Hsieh, A.J. Kinloch, K. Masania, J. Sohn Lee, A.C. Taylor, S. Sprenger, The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 45 (5) (Mar. 2010) 1193– 1210.
102. N.G. Ozdemir, T. Zhang, I. Aspin, F. Scarpa, H. Hadavinia, Y. Song, Toughening of carbon fibre reinforced polymer composites with rubber nanoparticles for advanced industrial applications, *Express Polym. Lett.* 10 (5) (2016) 394–407.
103. J.M.L. Reis, A.J.M. Ferreira, Assessment of fracture properties of epoxy polymer concrete reinforced with short carbon and glass fibers, *Constr. Build. Mater.* 18 (7) (Sep. 2004) 523–528.
104. L. Tang, H. Zhang, J. Han, X. Wu, Z. Zhang, Fracture mechanisms of epoxy filled with ozone functionalized multi-wall carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* 72 (1) (Dec. 2011) 7–13.

105. S. Yazman, A. Samancı, A Comparative Study on the Effect of CNT or Alumina Nanoparticles on the Tensile Properties of Epoxy Nanocomposites, Arab. J. Sci. Eng. 44 (2) (Feb. 2019) 1353–1363.
106. K. Chandra Shekar, B. Anjaneya Prasad, N. Eswara Prasad, Strengthening in and fracture behaviour of CNT and carbon-fibre-reinforced epoxy–matrix hybrid composite, Sadhana, Dec. 41 (12) (2016) 1443–1461.
107. M.D. Kiran, H.K. Govindaraju, Lokesh Yadhav B.R, B. Suresha & T. Jayaraju “Fracture Toughness of CNT Filled Carbon Fabric Reinforced Epoxy Composites”, Materials Research Innovations, Volume 25, Issue 2 (2021).
108. S. Deng, J. Zhang, L. Ye, J. Wu, Toughening epoxies with halloysite nanotubes, Polymer 49 (23) (Oct. 2008) 5119–5127.
109. Y. Tang, L. Ye, S. Deng, C. Yang, W. Yuan, Influences of processing methods and chemical treatments on fracture toughness of halloysite–epoxy composites, Mater. Des. 42 (Dec. 2012) 471–477.
110. Y. Tang et al., Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite–epoxy nanocomposites, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 42 (4) (Apr. 2011) 345–354
111. Hua Zhang, Hong Zhang, Xinwei Zhao, Yalong Wang and Na LI. Study of Thickness Effect on Fracture Toughness of High Grade Pipeline Steel, January 2016 MATEC Web of Conferences.
112. K.-Y. Kim, L. Ye, Effects of thickness and environmental temperature on fracture behaviour of polyetherimide (PEI), J. Mater. Sci. 39 (4) (Feb. 2004) 1267–1276.
113. David Arencón and José Ignacio Velasco, Fracture Toughness of Polypropylene Based Particulate Composites, Materials 2009, 2, 2046-2094; doi:10.3390/ma2042046.
114. George C. Jacob, J. Michael Starbuck, John F. Fellers, The Effect of Loading Rate on the Fracture Toughness of Fiber Reinforced Polymer Composites, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, 899 –904 (2005).
115. S.-W. Koh, J.-K. Kim, Y.-W. Mai, Fracture toughness and failure mechanisms in silica-filled epoxy resin composites: effects of temperature and loading rate, Polymer 34 (16) (1993) 3446–3455.

116. J.W. Gillespie, L.A. Carlsson, A. Smiley, J, Rate Dependent Mode-I Interlaminar in Carbon/Epoxy And Carbon/ PEEK, *Comp. Sci. Technol* 28 (1987) 1–15.
117. A.J. Smiley, R. Pipes, B, Rate Effect on Mode-I Interlaminar Fracture Toughness in Composites Materials, *Jnl. Comp. Matls* 21 (1987) 670–681.
118. B. Vieille, J.-D. Gonzalez, C. Bouvet, Fracture mechanics of hybrid composites with ductile matrix and brittle fibers: Influence of temperature and constraint effect, *J. Compos. Mater.* 53 (10) (May 2019) 1361–1376.
119. Z. P. Chow, Z. Ahmad, and K. J. Wong, “Experimental Study of Temperature Effect on the Mechanical Properties of GFRP and FML Interface,” in *Engineering Design Applications II*, vol. 113, A. Öchsner and H. Altenbach, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2020.
120. Z. Kaya, H.E. Balcıoğlu, H. Gün, The effects of temperature and deformation rate on fracture behavior of S-2 glass/epoxy laminated composites, *Polym. Compos.* 41 (11) (Nov. 2020) 4799–4810.
121. R.L. Fernandes, M.F.S.F. de Moura, R.D.F. Moreira, Effect of temperature on pure modes I and II fracture behavior of composite bonded joints, *Compos. Part B Eng.* 96 (Jul. 2016) 35–44.
122. T. Carlberger, A. Biel, U. Stigh, Influence of temperature and strain rate on cohesive properties of a structural epoxy adhesive, *Int. J. Fract.* 155 (2) (Feb. 2009) 155–166.
123. N. Nasuha, A.I. Azmi, C.L. Tan, A review on mode-I interlaminar fracture toughness of fibre reinforced composites, *J. Phys. Conf. Ser.* 908 (Oct. 2017).
124. U.A. Handge, K. Hedicke-Höchstötter, V. Altstädt, Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties, *Polymer* 51 (12) (May 2010) 2690–2699.
125. P. Pasbakhsh, H. Ismail, M.N.A. Fauzi, A.A. Bakar, EPDM/modified halloysite nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 48 (3) (Apr. 2010) 405–413.
126. T. Walander, A. Biel, U. Stigh, Temperature dependence of cohesive laws for an epoxy adhesive in Mode I and Mode II loading, *Int. J. Fract.* 183 (2) (Oct. 2013) 203–221.

127. A. Salazar, P.M. Frontini, J. Rodríguez, Determination of fracture toughness of propylene polymers at different operating temperatures, *Eng. Fract. Mech.* 126 (Aug. 2014) 87–107.
128. R. Wang, W. Li, D. Li, D. Fang, A new temperature dependent fracture strength model for the ZrB₂–SiC composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (10) (Sep. 2015) 2957–2962.
129. S. Yamini, R.J. Young, The mechanical properties of epoxy resins, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 9.
130. ГОСТ 15139-69. Государственный стандарт союза ССР. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). – Переизд. Янв. 1981 с изм. 1. – М.: Издательство стандартов, 1981.
131. ГОСТ 263-75. Государственный стандарт союза ССР. Резина. Метод определения твердости по Шору А. – М.: Издательство стандартов, 1989.
132. ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002). Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод испытания на сжатие. – М.: Стандартинформ, 2014.
133. ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – М.: Стандартинформ, 2018.
134. ГОСТ 4648-2014 (ISO 178-2010). Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. – М.: Стандартинформ, 2016.
135. ASTM D7779 – 20: Standard Test Method for Determination of Fracture Toughness of Graphite at Ambient Temperature.
136. Čaplová, Z.; Švábová, P. IBM SPSS Statistics. In *Statistics and Probability in Forensic Anthropology*; Academic Press: London, UK, 2020; pp. 343–352.
137. Reilly, M. (1998). Book review: *Primer of Biostatistics*. Fourth Edition, Stanton A. Glantz, McGraw Hill, 1997. No. of pages: 455. ISBN 0-0702-4268-2. *Statistics in Medicine*, 17(19), 2285–2287.
138. Korsunsky, A.M. (2008). A Critical Discussion of the Stress Measurement Technique. *Materials Science Forum*, 571-572(219-224).
139. Statnik, E.S.; Uzun, F.; Lipovskikh, S.A.; Kan, Y.V.; Eleonsky, S.I.; Pisarev, V.S.; Somov, P.A.; Salimon, A.I.; Malakhova, Y.V.; Seferyan, A.G.; et al. Comparative Multi-

Modal, Multi-Scale Residual Stress Evaluation in SLM 3D-Printed Al-Si-Mg Alloy (RS-300) Parts. *Metals* 2021, 11, 2064.

140. Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction, Version 3.x, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <https://www.crystalimpact.de/match> (accessed on 24 October 2023).

141. Korsunsky AM, Sebastiani M, Bemporad E. Focused ion beam ring drilling for residual stress evaluation. *Materials Letters*. 2009;63(22):1961-1963.

142. Sebastiani M, Sui T, Korsunsky AM. Residual stress evaluation at the micro- and nano-scale: Recent advancements of measurement techniques, validation through modelling, and future challenges. *Materials & Design*. March 2017.

143. Everaerts J, Salvati E, Uzun F, Brandt LR, Zhang H, Korsunsky AM. Separating macro- (Type I) and micro- (Type II+III) residual stresses by ring-core FIB-DIC milling and eigenstrain modelling of a plastically bent titanium alloy bar. *Acta Materialia*. 2018;156:43-51.

144. Senn, M. Digital Image Correlation and Tracking. In MATLAB Central File Exchange; 2023; Available online: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/50994-digital-image-correlation-and-tracking> (accessed on 24 October 2023)

145. Korsunsky, A. M., Sebastiani, M., & Bemporad, E. (2010). Residual stress evaluation at the micrometer scale: Analysis of thin coatings by FIB milling and digital image correlation. *Surface & Coatings Technology*, 205(7), 2393–2403.

146. Pisarev, V.S.; Odintsev, I.N.; Eleonsky, S.I.; Apalkov, A.A. Residual stress determination by optical interferometric measurements of hole diameter increments. *Optics and Lasers in Engineering*. 2018; 110:437-456.

147. Prime MB. Cross-Sectional mapping of residual stresses by measuring the surface contour after a cut. *Journal of Engineering Materials and Technology-transactions of the Asme*. 2000;123(2):162-168.

148. Schajer GS. *Practical Residual Stress Measurement Methods.*; 2013.

Приложение А

Специализированный код на языке Arduino, для получения численных значений выходного напряжения с течением времени

```
#include "HX711.h"
#include <SoftwareSerial.h>
#include <SD.h>
#include <SPI.h>
#include <Wire.h>
#define DOUT 2
#define SCK 3
HX711 scale;
int input_voltage = 5; // volts
int bit_number = 24; // bits on the board
int gain = 128; // amplification constan
unsigned long start_time;
float time_elapsed;
File dataFile;
void setup() {
  Serial.begin(115200);
  scale.begin(DOUT, SCK);
  start_time = millis();
  if (SD.begin()) {
    dataFile = SD.open("C:/Users/Ignatyev/Downloads/data_tenzo.csv", FILE_WRITE);
    if (dataFile) {
      dataFile.println("Time (s), Output Voltage");
      dataFile.close();
    }
  }
}
```

```

void loop() {
  float val = scale.get_units(2);
  float output = (-1) * ((input_voltage * val) / (gain * (pow(2, 24) - 1)));
  time_elapsed = (millis() - start_time) / 1000.0;
  Serial.print(time_elapsed, 6);
  Serial.print(", ");
  Serial.println(output, 6);
  if (SD.begin()) {
    dataFile = SD.open("C:/Users/Ignatyev/Downloads/data_tenzo.csv", FILE_WRITE);
    if (dataFile) {
      dataFile.print(time_elapsed, 6);
      dataFile.print(", ");
      dataFile.println(output, 6);
      dataFile.close();
    }
  }
  delay(10);
}

```

Приложение Б

Специализированный код на языке Arduino, для получения численных значений выходного напряжения с течением времени

```
import matplotlib.pyplot as plt
xx = [[3.210, -1.010, -0.266], [0.292, 2.142, -3.737], [-5.861, 2.115, 0.951]]
plt.figure()
plt.title("Остаточные напряжения (ось X)")
cb = plt.imshow(xx, cmap="jet", interpolation="bicubic", extent=(0, 145, 0, 145))
plt.xlabel("x, мм")
plt.ylabel("y, мм")
plt.hlines(50, 0, 145, colors="k", linestyle="dashed")
plt.hlines(100, 0, 145, colors="k", linestyle="dashed")
plt.vlines(50, 0, 145, colors="k", linestyle="dashed")
plt.hlines(100, 0, 145, colors="k", linestyle="dashed")
cbar = plt.colorbar(cb)
cbar.set_label("МПа", rotation=45) # Устанавливаем угол поворота метки
yy = [[1.257, 0.107, -0.796], [-2.747, 1.007, -1.344], [-2.984, 6.036, -0.318]]
plt.figure()
plt.title("Остаточные напряжения (ось Y)")
cb = plt.imshow(yy, cmap="jet", interpolation="bicubic", extent=(0, 145, 0, 145))
plt.xlabel("x, мм")
plt.ylabel("y, мм")
plt.hlines(50, 0, 145, colors="k", linestyle="dashed")
plt.hlines(100, 0, 145, colors="k", linestyle="dashed")
plt.vlines(50, 0, 145, colors="k", linestyle="dashed")
plt.hlines(100, 0, 145, colors="k", linestyle="dashed")
cbar = plt.colorbar(cb)
cbar.set_label("МПа", rotation=45) # Устанавливаем угол поворота метки
plt.show()
```