

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

Игнатьев Семен Дмитриевич

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

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата *физико-математических* наук

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

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 терморезистивные, 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 высокотемпературных 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 распространенной 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 различиями коэффициентов теплового расширения

компонентов композита, что в свою очередь приводит к образованию остаточных напряжений, влияющих как 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.

Целью диссертационной работы является

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

В соответствии с обозначенной целью поставлены следующие задачи:

- 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

1. Исследованы микро- и макромасштабные остаточные напряжения композиционных материалов на основе карбонизованных полимерных матриц, наполненных дискретными углеродными наполнителями;
2. Установлена взаимосвязь между составом композита с карбонизованной полимерной матрицей и величиной остаточных напряжений;
3. Установлены зависимости между структурой, физико-механическими свойствами, составом и предельной температурой карбонизации полимерного композиционного материала;
4. Экспериментально определен характер напряженного состояния в момент старта и распространения трещины для композитов различных составов и предельных температур карбонизации;
5. Выявлена закономерность влияния предельных температур карбонизации и состава композита на величину вязкости разрушения;
6. Показана возможность гибридного подхода оценки остаточных напряжений;
7. 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

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

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

3. Зависимости между структурой, составом композита и величиной остаточных напряжений;

Достоверность полученных результатов

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 результатов

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

ПОЛИМЕР-МАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ КАРБИДОМ КРЕМНИЯ; Игнатъев 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 КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ; IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИКИ РАЗРУШЕНИЯ НА МИКРОУРОВНЕ С ПОМОЩЬЮ СЭМ; Игнатъев 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 КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ; Игнатъев 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; Игнатъев 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; Игнатъев 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; Игнатъев 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; Игнатъев 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; Игнатъев 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 3 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится обоснование актуальности тематики исследования, в результате чего сформированы его цель и задачи. Часть введения также содержит сведения о научной новизне, теоретической и практической значимости, положениях, выносимых на защиту. Приведено подтверждение достоверности результатов исследований, список конференций, где результаты работы проходили апробацию, а также данные о публикации результатов исследований. Описаны личный вклад автора, структура и объем диссертационной работы.

В первой главе приведен литературный обзор, включающий в себя информацию о полимерных композиционных материалах, в частности, рассмотрен класс высокотемпературных полимеров, как наиболее предпочтительных материалов для матрицы композитов, используемых в высоконагруженных узлах. Показаны технологические подходы получения высокотемпературных полимеров в рамках рассмотрения наиболее популярных представителей данного класса. Рассмотрены процессы теплового старения, как инструмента воздействия на конечные свойства композитов. Приведена природа возникновения остаточных напряжений, а также процесс их развития на различных уровнях (микроуровень, межслоевой уровень, производственный фактор). Помимо этого, показаны методологические и аналитические подходы их оценки. В финальной части аналитического обзора рассматривается блок, касающийся вязкости разрушения, вариаций оценки данного параметра в рамках полимерных композитов и степени влияния различных факторов на его величину (матрица, армирующие элементы, толщина, величина и скорость нагружения, температурное поле).

Во второй главе описаны материалы и методы исследования, а также технология получения композиционных материалов.

Процесс получения высоконаполненных полимер-матричных композитов включал в себя 3 основные стадии: смешение компонентов, вулканизация и низкотемпературная карбонизация.

В качестве матрицы композиционного материала использовался бутадиент-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 1 приведены рецептуры, используемые в дальнейших исследованиях. Предельное содержание функциональных компонентов рассчитывалось на 100 массовых частей каучука и составляло 300 массовых частей.

Таблица 1 – Рецептуры композиционных материалов

| Состав | Бутадиен-нитрильный каучук | Карбосил Т-20 | Углеродное волокно | Графит | Технический углерод |
|--------|----------------------------|---------------|--------------------|--------|---------------------|
| | массовые части | | | | |
| T2-1 | 100 | 300 | 0 | 0 | 0 |
| T2-2 | 100 | 275 | 25 | 0 | 0 |
| T2-3 | 100 | 250 | 50 | 0 | 0 |
| TЭ-1 | 100 | 0 | 0 | 250 | 50 |
| TЭ-2 | 100 | 0 | 25 | 225 | 50 |
| TЭ-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 конструкционных элементах, требующих наличия определенного уровня электропроводности.

Определение плотности полимер-матричных композиционных материалов проводилось с помощью метода гидростатического взвешивания составов по следующей формуле:

$$\rho_{\text{т}} = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \cdot \rho_{\text{ж}}$$

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.

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.

Измерение физико-механических свойств карбонизованных композиционных материалов при растяжении, сжатии и трехточечном изгибе проводилось с использованием универсальной разрывной машине Zwick Roell Z020. Испытания на сжатие выполнялись согласно ГОСТу 4651-2014. Определение физико-механических характеристик на растяжение проводилось в соответствии с требованиями использования ГОСТ 1262-2017. ГОСТ 4648-2014 использовался при проведении испытаний на трехточечный изгиб.

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 1.

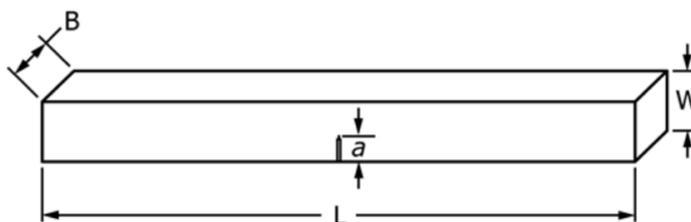


Рисунок 1 – Геометрия образца, подвергнутого испытаниям по оценке вязкости разрушения

В данном исследовании в качестве основного параметра оценки вязкости разрушения был выбран коэффициент интенсивности напряжения (K_{Ic}), который определялся с помощью следующего выражения (ASTM D7779 – 20):

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

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 (g) использовалось уравнение (ASTM D7779 – 20):

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

Подбор коэффициентов полинома пятой степени проводился согласно специальной таблице, 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 каждой карбонизации детально отображены на рисунке 2.

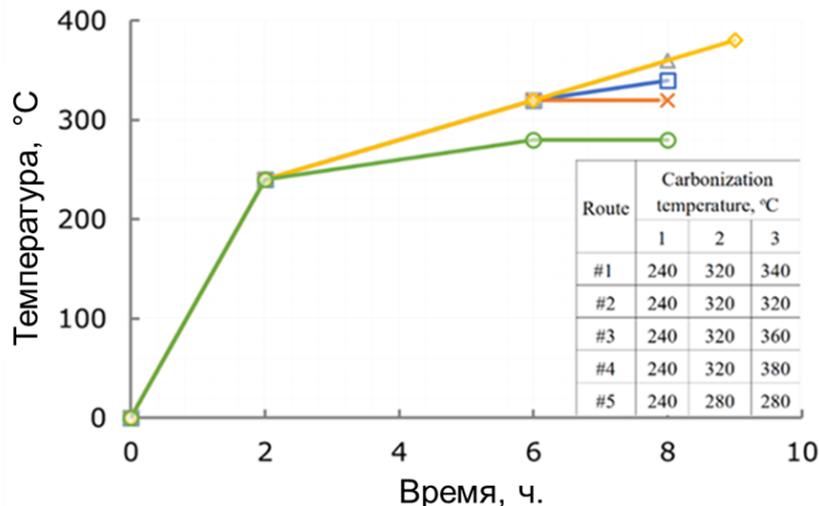


Рисунок 2 – Температурные режимы карбонизации композиционных материалов

При проведении испытаний на трехточечный изгиб к образцам был прикреплен датчик акустической эмиссии GT301 с целью контроля момента старта трещины и характера ее распространения в объеме материала. Данные акустических измерений сравнивались с кривыми «нагрузка-деформация».

Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась с использованием программного пакета IBM SPSS-statistics. В качестве статистической модели использовался однофакторный дисперсионный анализа (ANOVA) с применением двух критериев: критерия Тьюкки и критерия Даннета, включающих в себя поправки на множественные сравнения, в отличие от базовой вариации ANOVA и критерия

Стьюдента, который применяется исключительно при парном сравнении двух групп. Предварительно, все выборки участвующие в исследовании проходили оценку нормальности (критерий Колмогорова-Смирнова с коррекцией значимости Лильефорса, критерий Шапиро-Уилка), что позволило использовать параметрические тесты в дальнейшей обработке. Для всех статистических подходов уровень значимости принимался равным 0,05, а нулевая гипотеза заключалась в отсутствии каких-либо различий между группами сравнения.

Алгоритм комплексной оценки остаточных напряжений включал в себя следующие методы: рентгеноструктурный метод определения остаточных напряжений, метод ионного сверления колец (FIB-DIC), метод цифровой лазерной спекл-интерферометрии, контурный метод, тензометрический метод остаточных напряжений, используемый совместно с методом освобождения.

Основным представителем класса неразрушающих методов определения остаточных напряжений микромасштабного уровня выступает рентгеноструктурный анализ. Для определения величины остаточных напряжений использовался метод $\sin^2 \psi$ (ψ – угол наклона образца относительно пучка). На основании графической зависимости $\sin^2 \psi$ от соответствующих упругих деформаций $\varepsilon_{\phi\psi}$ рассчитывались напряжения, направленные перпендикулярно поверхности образца. Вычисления производились согласно следующему уравнению:

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

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, осуществлявший поворот образца с заданным шагом. Создание гониометра проводилось с помощью аддитивных технологий.

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 ($\lambda_{K\alpha} = 0,154$ нм). Диапазон углов наклона образца варьировался от 0 до 50° с шагом 10°. Диаметр рентгеновского фокусного пятна на образце составлял 0,3 мм. Накопление одного 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 были проанализированы с помощью программного обеспечения с открытым исходным кодом.

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, производилась благодаря отчетливому спекл-шаблону 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.

В результате пошагового травления образца происходили малозаметные поверхностные деформации, вызванные релаксацией остаточных напряжений,

заложенных в его объеме. Использование метода цифровой корреляции изображений позволило сравнить начальный спекл-узор с последующими, благодаря чему были определены пошаговые смещения поверхности, свидетельствующие о наличии внутренних напряжений в материале, и сформирована карта распределения остаточных напряжений исследуемой области поверхности. Зависимость профиля деформаций от отношения глубины травления к диаметру исследуемой зоны была имело следующее функциональное представление:

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

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.

При расчете остаточных напряжений необходимым условием являлся контроль поля перемещений в зоне исследования до полной релаксации. Основываясь на предположении о однородности и изотропности материала в исследуемой области, расчет главных напряжений проводился согласно следующим соотношениям:

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

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

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.

Контурный метод – современная методика определения остаточных напряжений, позволяющая формировать полную двумерную карту (контур) распределения напряжений в заданной плоскости образца. Алгоритм реализации данного метода состоял из нескольких этапов. Сначала образец заданной геометрии помещался в специальную стальную форму и фиксировался в рамках заданного объема с использованием прижимных винтов. Следующей стадией являлась резка образца вдоль плоскости, перпендикулярной его оси. В процессе реза происходит релаксация внутренних напряжений материала, что приводит к деформированию поверхностей, подвергавшихся 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).

Для исследования была подготовлена балка карбонизованного композиционного материала и стальная форма для ее плотной фиксации. Размеры балки составляли

100×10×8 мм. Для реализации электроэрозионной резки использовался специальный станок Mitsubishi MV-1200R.

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 распила.

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

$$\varepsilon_0 = \frac{0,25 \cdot E \cdot K_s}{e_0}$$

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.

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. Данная схема подключения использовалась для снятия показаний выходного напряжения для каждого из 36 датчиков.

Численные значения выходного напряжения были получены посредством использования микросхемы НХ711, подключенной к плате Arduino Uno. Для получения численных значений выходного напряжения с течением времени был разработан специализированный код на языке Arduino. Питание моста составляло 5 В.

В результате вырезки объема материала происходило освобождение исследуемой области от действия остаточных напряжений. Расчет нормальных остаточных напряжений проводился согласно закону Гука (допущение об изотропности и однородности материала):

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

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.

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.

В третьей главе представлены результаты исследования плотности, твердости и механических свойств полимер-матричных композиционных материалов.

Результаты определения плотности вулканизованных и карбонизованных составов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Плотность и твердость, полученная для вулканизованных и карбонизованных составов

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

Согласно полученным данным, средняя величина плотности вулканизованных составов, наполненных шунгитными (составы серии T2) соответствовала 1,8 г/см³ и увеличивалась на 5 % после стадии карбонизации, достигая значения в 1,9 г/см³ для всех вариаций. В свою очередь, рецептуры, наполненные искусственным графитом (серия TЭ) продемонстрировали тот же процентный рост плотности после проведения стадии карбонизации и явное снижение значения плотности с увеличением содержания углеродного волокно. Среднее значение плотности оказалось меньше по своей величине, как для вулканизованных, так и карбонизованных заготовок. Таким образом, плотность вулканизованных составов составила 1,6 г/см³, а карбонизованных – 1,66 г/см³. 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, превалярованием скорости консолидации над скоростью деструкции.

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

Результаты механических испытаний на растяжение, трехточечных изгиб и растяжение представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Механические свойства образцов композиционных материалов

| Состав | Растяжение | | Трехточечный изгиб | | Сжатие | |
|--------|--------------|------------------|--------------------|------------------|--------------|------------------|
| | Е, ГПа | σ_T , МПа | Е, ГПа | σ_T , МПа | Е, ГПа | σ_T , МПа |
| T2-1 | 15,30 ± 0,08 | 73,10 ± 2,00 | 15,30 ± 0,16 | 24,99 ± 2,27 | 12,73 ± 1,34 | 162,03 ± 6,65 |
| T2-2 | 18,10 ± 0,63 | 79,88 ± 3,13 | 19,01 ± 0,61 | 28,91 ± 0,88 | 13,12 ± 1,15 | 150,34 ± 9,98 |
| T2-3 | 22,12 ± 1,14 | 80,43 ± 7,49 | 23,43 ± 0,73 | 31,49 ± 1,17 | 14,00 ± 1,76 | 167,10 ± 11,21 |
| TЭ-1 | 15,65 ± 1,81 | 36,32 ± 4,61 | 16,00 ± 0,76 | 84,27 ± 2,24 | 7,24 ± 0,10 | 94,81 ± 4,25 |
| TЭ-2 | 16,45 ± 1,43 | 50,31 ± 3,86 | 19,26 ± 2,23 | 97,10 ± 6,28 | 9,06 ± 0,47 | 102,53 ± 8,92 |
| TЭ-3 | 17,31 ± 1,95 | 40,35 ± 4,33 | 18,41 ± 0,36 | 78,62 ± 2,71 | 9,16 ± 0,36 | 104,22 ± 9,82 |

Наибольшим значением прочности при трехточечном изгибе обладает вариант ТЭ-2, величина которого достигает составляет 97,1 МПа, при этом вариант ТЭ-3 обладает пределом прочности ниже, чем вариант ТЭ-1 не содержащий углеродных волокон. Сопоставление всех данных механических испытаний показало, что наилучшими физико-механическими характеристиками обладает вариант ТЭ-2 содержащий 25 массовых частей углеродных волокон на 100 массовых частей каучука.

При проведении испытаний на растяжение разрушение образцов происходило мгновенно при достижении максимальных значений напряжений. С ростом степени наполнения углеродными волокнами модуль упругости образцов монотонно возрастает как для составов с шунгитным наполнителем, так и для вариаций, содержащих искусственный графит. Максимальной прочностью обладает состав с содержанием шунгита - 80,43 МПа. Однако, двукратное увеличение содержание углеродного волокна в эластомерной матрице не приводит к явному рост прочностных характеристик, а в случае составов серии ТЭ, приводит к их снижению.

Разрушение образцов, подвергнутых испытаниям на сжатие, происходило мгновенно, хрупко, по сдвиговому механизму. Плоскость сдвига проходила под углом 45 градусов к направлению приложения нагрузки. Выявлено – составы, армированные шунгитным наполнителем, обладают лучшими прочностными характеристиками в сравнении с вариациями серии ТЭ.

В четвертой главе представлены результаты исследования вязкости разрушения композиционных материалов.

Исследование момента роста и распространения трещины с использованием датчика акустической эмиссии показало, что для составов, не содержащих в полимерной матрице углеродного волокна (рисунок 3а), 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 в матрице композита (вне зависимости от степени наполнения) было обнаружено постепенное распространение трещины в объеме композита. Согласно рисунку 3б 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 распространения трещины по объему. Анализ полученных зависимостей позволил сделать вывод о существенном вкладе углеродного волокна и его пространственной ориентации в способность композиционного материала препятствовать распространению трещин.

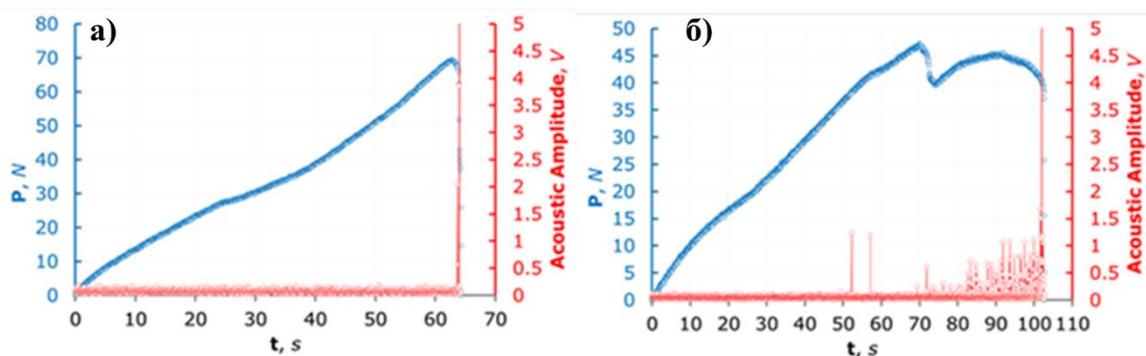


Рисунок 3 – Результаты проведения механических испытаний с использованием датчика акустической эмиссии: (а) – Кривая нагружения образца совмещенная с акустическим сигналом для образцов, не содержащих углеродное волокно; (б) – Кривая нагружения образца совмещенная с акустическим сигналом для образцов содержащих углеродное волокно;

В ходе проведения механических испытаний, связанных с оценкой вязкости разрушения композитов, производилась цифровая видео-регистрация поведения материала в процессе нагружения, что дало возможность проанализировать получить поля смещения и деформации у вершины трещины. Обработка цифровых изображений проводилась в программном пакете Matlab с использованием специализированной библиотеки psogt.

С целью классификации полей напряжений, возникающих у вершины трещины, были проанализированы поля смещений для каждого изученного состава. Все зависимости от состава типовые поля смещений не меняли своего характера и соответствовали полям, изображенным на рисунке 4. Согласно полученным результатам можно сделать вывод – при отрыве деформирование образцов происходит таким образом, что поверхности трещины отдаляются друг от друга. В данном случае, поля, образованные в окрестности вершины трещины принадлежат первому типу – отрыв.

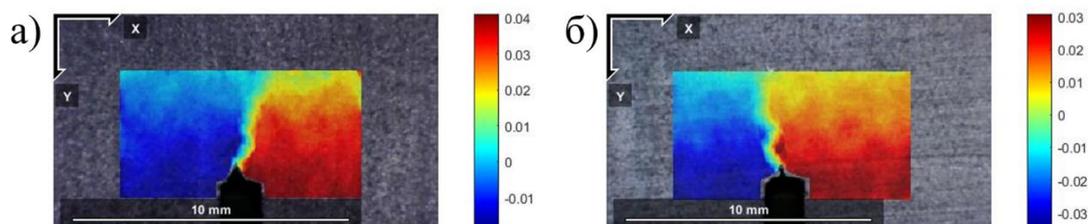


Рисунок 4 – Поля смещений, полученные в результате обработки изображений методом цифровой корреляции: (а) – составы с предельной температурой карбонизации 280 °С; (б) – составы с предельной температурой карбонизации 320 °С

Характерное поле деформаций, образованное у вершины трещины в момент отрыва, показано на рисунке 5. Показано, что область концентрации напряженно-деформированного состояния находится у вершины трещины и реализовано плоское напряженное состояние, что позволило применить коэффициент интенсивности напряжений в качестве параметра оценки вязкости разрушения.

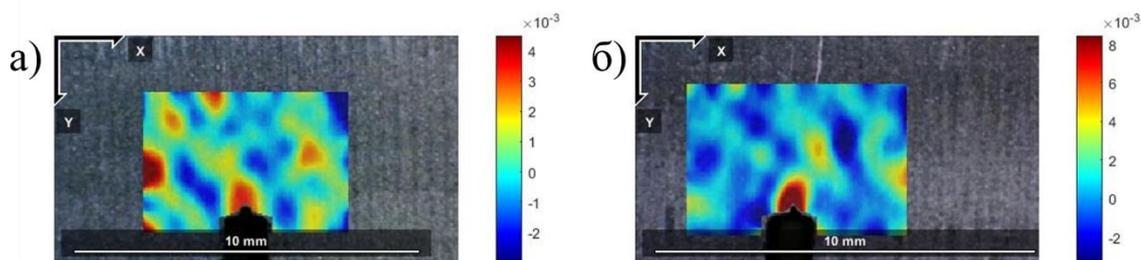


Рисунок 5 – Поле деформаций, образованное у вершины трещины в момент отрыва: (а) – составы с предельной температурой карбонизации 280 °С; (б) – составы с предельной температурой карбонизации 320 °С

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. 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. Траектории распространения трещины проиллюстрированы на рисунке 6.

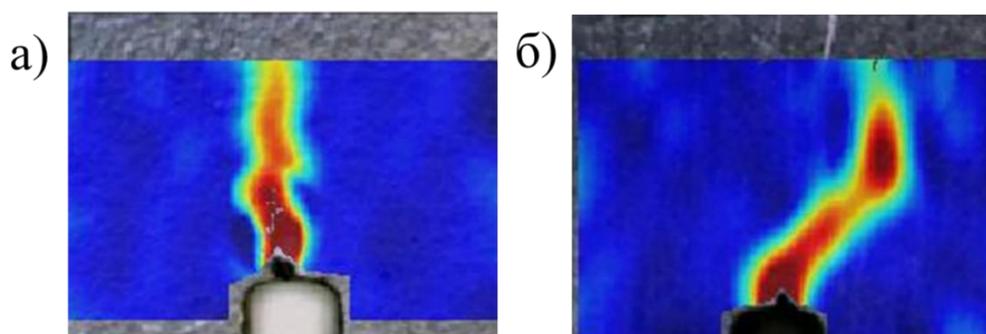


Рисунок 6 – Траектории распространения трещины: (а) – составы без содержания углеродного волокна; (б) – с содержанием углеродного волокна

В ходе проведения статистической обработки были проанализированы зависимости величин коэффициента интенсивности напряжений от различных параметров. Анализ зависимости коэффициента интенсивности напряжений от отношения длины надреза к толщине материала (a/W) в диапазоне от 0,2 до 0,5 не выявил никаких значимых отличий между исследуемыми выборками при использовании обоих статистических критериев, что позволило проводить дальнейшие исследования для образцов с одной величиной a/W .

С целью проведения анализа зависимости коэффициента интенсивности напряжений от плоскости приложения нагрузки были подготовлены серии образцов для исследования в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Использование однофакторного дисперсионного анализа показало, что составы без углеродного волокна обладают статистически значимыми различиями величин коэффициента интенсивности напряжений, рассчитанного для двух плоскостей приложения нагрузки ($p < 0,05$) вне зависимости от предельной температуры карбонизации (280 или 320 °С). В свою очередь, для составов, содержащих углеродное волокно, статистически значимых различий обнаружено не было вне зависимости от степени наполнения, что свидетельствует о положительном влиянии волокна на формировании изотропной механики разрушения композита.

Оценка влияния состава композита на величину коэффициента интенсивности напряжений выявила:

Статистически значимые отличия между составами с содержанием углеродного волокна и без него. Без каких-либо отличий между составами с различными степенями наполнения волокном при максимальной температуре карбонизации в 340 °С серии Т2.

Предельная температура карбонизации в 320 °С привела к некоторым изменениям в полученных результатах. Значимые отличия были обнаружены для составов серии Т2 с различным содержанием углеродного волокна, однако, разницы не было выявлено между составами с содержанием углеродного волокна в количестве 25 массовых частей и без него.

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. 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.

При аналогичных статистических исследованиях составов серии ТЭ, принимались в расчет результаты, полученные в ходе анализа влияния плоскости приложения нагрузки, что привело к формированию двух отдельных выборок составов без углеродного волокна в зависимости от плоскости нанесения трещины. Показано, что предельная температура карбонизации 280 °С приводит к статистически значимым различиям коэффициента интенсивности напряжений как между составами с различным содержанием волокна, так и между с наличием и без волокна. Однако показано, отсутствие значимых при рассмотрении состава ТЭ-1 с большей толщиной (одна из плоскостей нагрузки) и составами с содержанием углеродного волокна, что приводит к выводу о влиянии толщины композита на величину вязкости разрушения все зависимости от состава.

Значимые отличия в случае предельной температуры карбонизации 320 °С были показаны только для составов с содержанием углеродного волокна и без него, а также при изменении его количества.

При этом не было показано значимой разницы в величине K_{Ic} при сравнении составов с шунгитным и графитовым наполнителями вне зависимости от максимальной температуры карбонизации с содержания волокна.

Анализ влияния температуры на величину вязкости разрушения композитов, наполненных шунгитом без добавления углеродного волокна показал отсутствие статистически значимых отличий коэффициента интенсивности напряжений для группы температур от 280 до 340 °С. Добавление 25 массовых частей углеродного волокна привело к аналогичным результатам. Однако, содержание 50 массовых частей увеличило диапазон температур, в котором не было обнаружено статистически значимых различий величины K_{Ic} от 280 до 360 °С.

Составы, наполненные графитом, обладали статистически значимыми различиями величины коэффициента интенсивности напряжений между температурами 320 и 280 °С во всех случаях, кроме состава, содержащего максимальное количество углеродного волокна, в количестве 50 массовых частей.

Результаты расчета величины K_{Ic} для всех составов и температур карбонизации представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения K_{Ic} для всех температурных диапазонов и составов

| 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 | $1,56 \pm 0,26$ |

| | Продолжение таблицы 4 | |
|---------|-----------------------|-------------|
| | 360 | 0,87 ± 0,35 |
| Т2-2 | 380 | 0,45 ± 0,06 |
| | 280 | 2,04 ± 0,16 |
| | 320 | 1,85 ± 0,37 |
| | 340 | 2,05 ± 0,26 |
| | 360 | 0,90 ± 0,33 |
| | 380 | 0,70 ± 0,34 |
| Т2-3 | 280 | 2,12 ± 0,36 |
| | 320 | 2,31 ± 0,46 |
| | 340 | 2,22 ± 0,45 |
| | 360 | 1,61 ± 0,39 |
| | 380 | 0,75 ± 0,18 |
| ТЭ-1(1) | 280 | 1,70 ± 0,13 |
| | 320 | 1,42 ± 0,06 |
| ТЭ-1(2) | 280 | 2,07 ± 0,07 |
| | 320 | 1,69 ± 0,05 |
| ТЭ-2 | 280 | 2,11 ± 0,07 |
| | 320 | 1,55 ± 0,07 |
| ТЭ-3 | 280 | 1,94 ± 0,12 |
| | 320 | 1,90 ± 0,27 |

Выводы по четвертой главе:

- 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.

В пятой главе представлены результаты реализации алгоритма комплексной оценки остаточных напряжений.

Полученная дифрактограмма для состава, содержащего в своей матрице 300 массовых частей искусственного графита (ТЭ-1), представлена на рисунке 7. 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. Индексирование дифрактограммы проводилось с помощью программы Match! с открытым исходным кодом. Как видно на рисунке 7, 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.

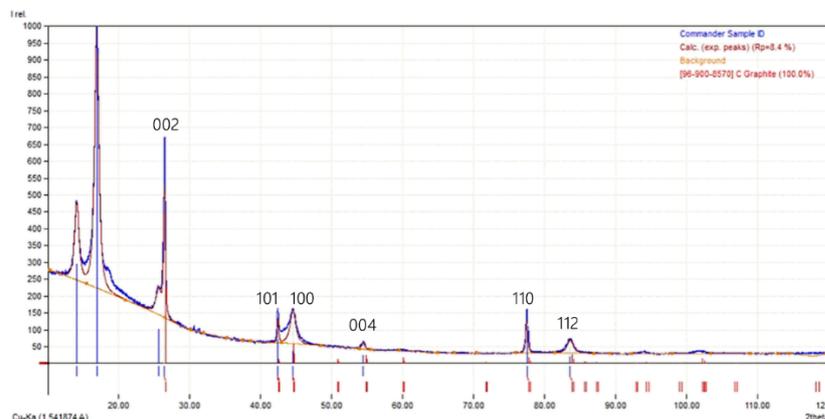


Рисунок 7 – Диффрактограмма, полученная при анализе состава ТЭ-1 и сопоставленная с диффрактограммой чистого графита

Известно, что измерения и расчет остаточных напряжений материала производят для пика(-ов) с наибольшим(-и) углом(-ами) дифракции, как показано на рисунке 8а. Связано это с тем, что относительная ошибка определения межплоскостного расстояния прямо пропорциональна абсолютной погрешности в определении угла отражения $\Delta\theta$ и зависит от $ctg\theta$ следующим образом:

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \Delta\theta \cdot ctg\theta$$

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 8б, 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 8в. 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 $\varepsilon_{\phi\psi}$ от $\sin^2\psi$ показана на рисунке 8г. Значение полученного углового коэффициента k равносильно множителю $\frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi}$. Откуда, можно рассчитать значение остаточного напряжения:

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

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 остаточного напряжения равно 39 МПа.

Так как величина коэффициента b равна $1,55 \cdot 10^{-6}$, можно получить следующее равенство:

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = \frac{1,55 \cdot 10^{-6} \cdot E}{\nu}$$

Используя те же константы было получено, что сумма нормальных остаточных напряжений близка к нулю и равна 0,093 МПа.

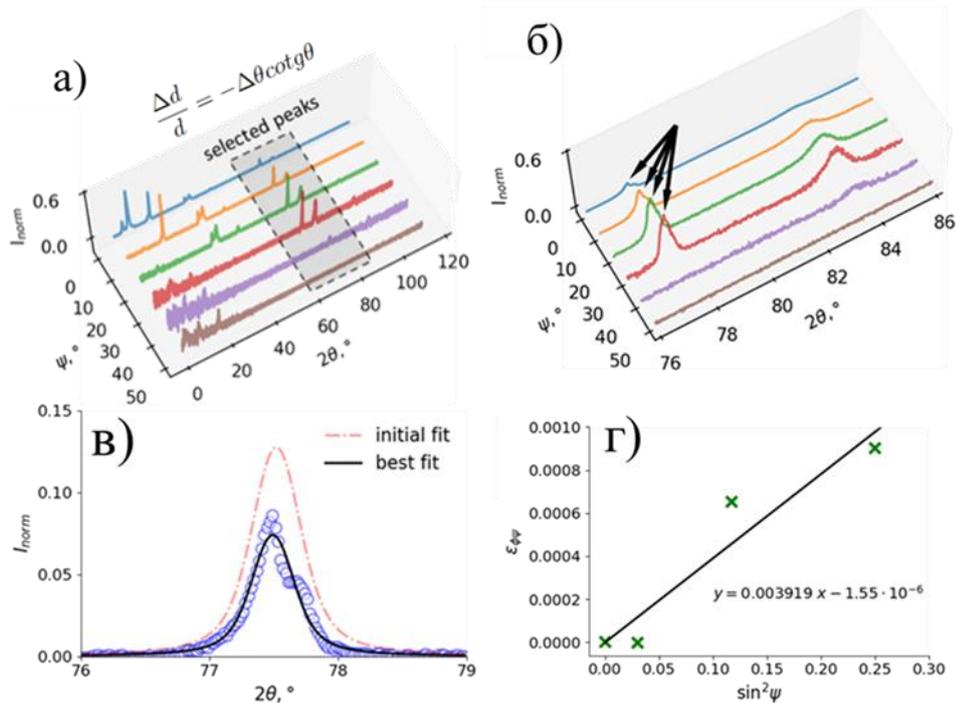


Рисунок 8 – Процесс рентгеноструктурного определения остаточных напряжений методом $\sin^2 \psi$: (а) – полученные профили для композита ТЭ-1 при различных углах поворота, выбор области анализа; (б) – выбор профилей для последующего анализа, рассеяние рентгеновского излучения при больших углах отклонения; (в) – пример обработки начального пика с использованием гауссовой функции; (г) – графическая зависимость $\varepsilon_{\phi\psi}$ от $\sin^2 \psi$.

Использование метода ионного сверления колец (FIB-DIC) при оценке остаточных напряжений композитов, не содержащих углеродное волокно, привело к следующим результатам.

Принципиальные изображения микроструктуры поверхности карбонизованного образца состава ТЭ-1, подвергнутого пошаговому травлению ионами галлия представлены на рисунке 9. 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.

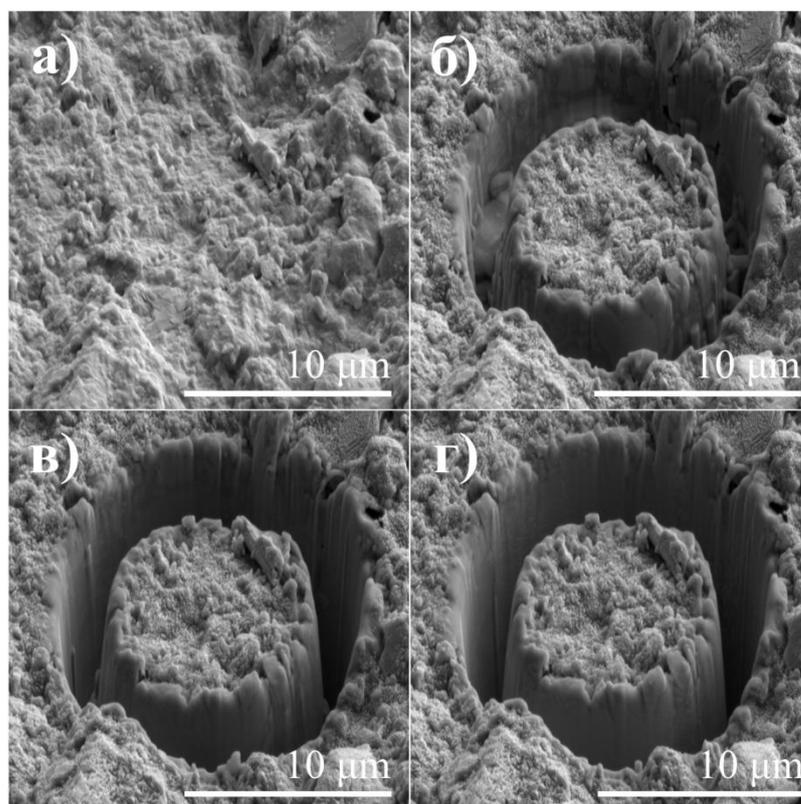


Рисунок 9 – Поверхность образца, подвергнутая травлению: (а) – до травления; (б) – шаг 3; (в) – шаг 7; (г) – шаг 11.

В процессе травления было сформировано 11 отверстий, расположенных от центра к краю поверхности образца (20x10 мм) с разным шагом, как показано на рисунке 10а.

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 10б и 10в. В обоих случаях материал имел отрицательную динамику деформационного поведения, что явным образом свидетельствует о наличии напряженного состояния. Полученные профили остаточных напряжений изображены на рисунках 10г и 10д. Согласно профилю вдоль оси X, распределение остаточных напряжений имеет тенденцию к увеличению при сверлении в глубине образца, варьируясь в диапазоне от 75 до 250 МПа. Аналогичные диапазоны значений были получены для остаточных напряжений вдоль оси Y. Однако, полученные результаты в своем большинстве либо равны, либо превосходят по своей величине прочностные показатели материала. В связи с чем, применение усредненных механических характеристик композита не является оптимальным способом расчета уровня остаточных напряжений на микромасштабом уровне.

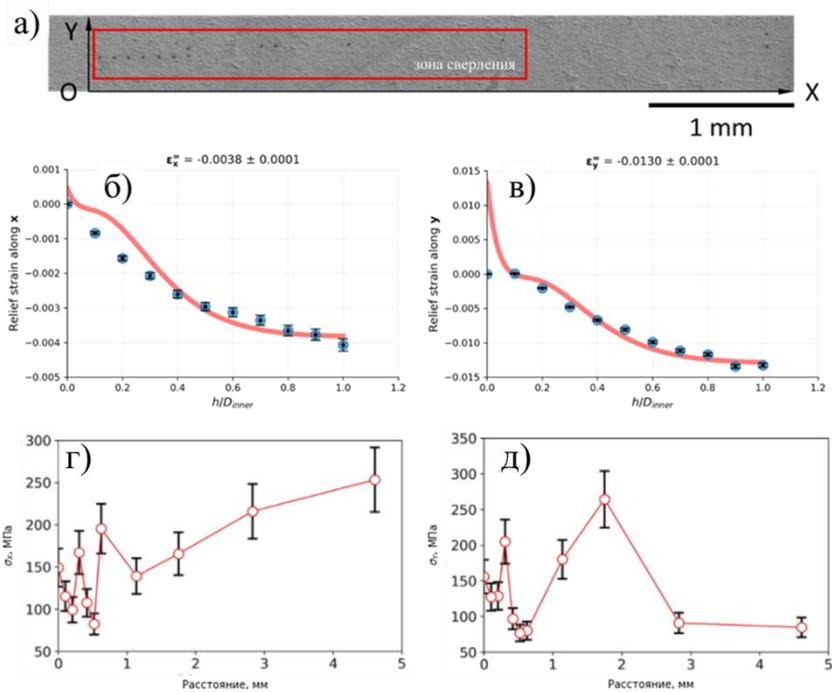


Рисунок 10 – Результаты оценки остаточных напряжений с использованием метода ионного сверления колец (FIB-DIC): (а) – схема травления; (б, в) – зависимость деформации рельефа поверхности от отношения глубины травления к диаметру сердечника в направлениях X и Y; (г, д) – величины остаточных напряжений в направлениях X и Y;

Исходя из выводов, описанных выше, был предложен сегментированный подход оценки остаточных напряжений методом ионного сверления колец, суть которого состоит в использовании механических характеристик тех областей композита, где происходит травление. Для этого эксперимента был выбран композит серии ТЭ с максимальным содержанием углеродного волокна (50 массовых частей). Травление проводилось в трех специальных зонах: зона волокна, зона матрица-волокно, зона матрица. Для расчета остаточных напряжений 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.

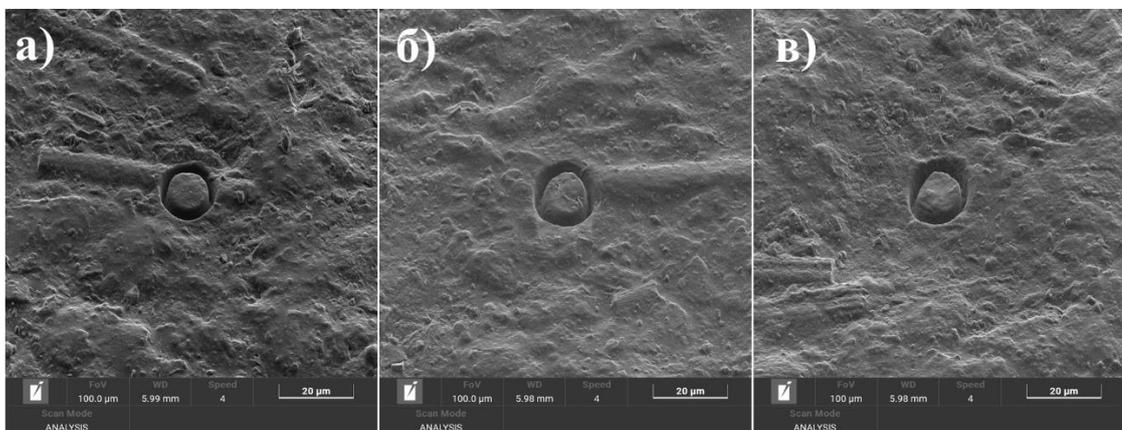


Рисунок 11 – Зоны проведения ионного травления для композитов ТЭ-3: (а) – зона волокна; (б) – зона матрица-волокно; (в) – зона матрица

Результаты определения остаточных напряжений с применением сегментированного подхода представлено в таблице 5:

Таблица 5 - Результаты определения остаточных напряжений с применением сегментированного подхода

| Зона сверления | 1 | | 2 | | 3 | |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | σ_x , МПа | σ_y , МПа | σ_x , МПа | σ_y , МПа | σ_x , МПа | σ_y , МПа |
| Волокно | $-13,3 \pm 2,2$ | $-21,8 \pm 3,4$ | $-13,7 \pm 2,2$ | $-24,7 \pm 3,8$ | $-9,1 \pm 1,6$ | $-13,4 \pm 2,1$ |
| Волокно-матрица | $-84,4 \pm 12,8$ | $-30,1 \pm 5,2$ | $-21,5 \pm 4,1$ | $-81,2 \pm 12,3$ | $-48,6 \pm 7,6$ | $-56,0 \pm 8,6$ |
| Матрица | $-20,8 \pm 3,2$ | $-29,4 \pm 4,5$ | $-25,4 \pm 3,9$ | $-25,2 \pm 3,9$ | $-17,7 \pm 2,8$ | $-21,2 \pm 3,3$ |

Максимальные значения сжимающих остаточных напряжений получены для зон сверления, содержащих как волокно, так и матричную компоненту. Значения варьируются в пределах от 21 до 85 МПа, что не превышает предел прочности материала на сжатие ($104,22 \pm 9,82$ МПа). Стоит отметить, что в рамках данных вычислений никак не учитывалась пространственная ориентация волокна. Для зон сверления, содержащих матрицу и волокно по отдельности, предельный уровень внутренних напряжений не превышал величину в 30 МПа.

Изображения поверхности образцов, подвергнутых сверлению отверстий и цифровой лазерной спекл-интерферометрии представлены на рисунке 12. В ходе исследования вулканизованных составов ТЭ-1 (рисунки 12а, 12б) было выявлено, что величина нормальных остаточных напряжений σ_1 , σ_2 равна 11 МПа и соответствует действию растягивающих 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 12в. 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.

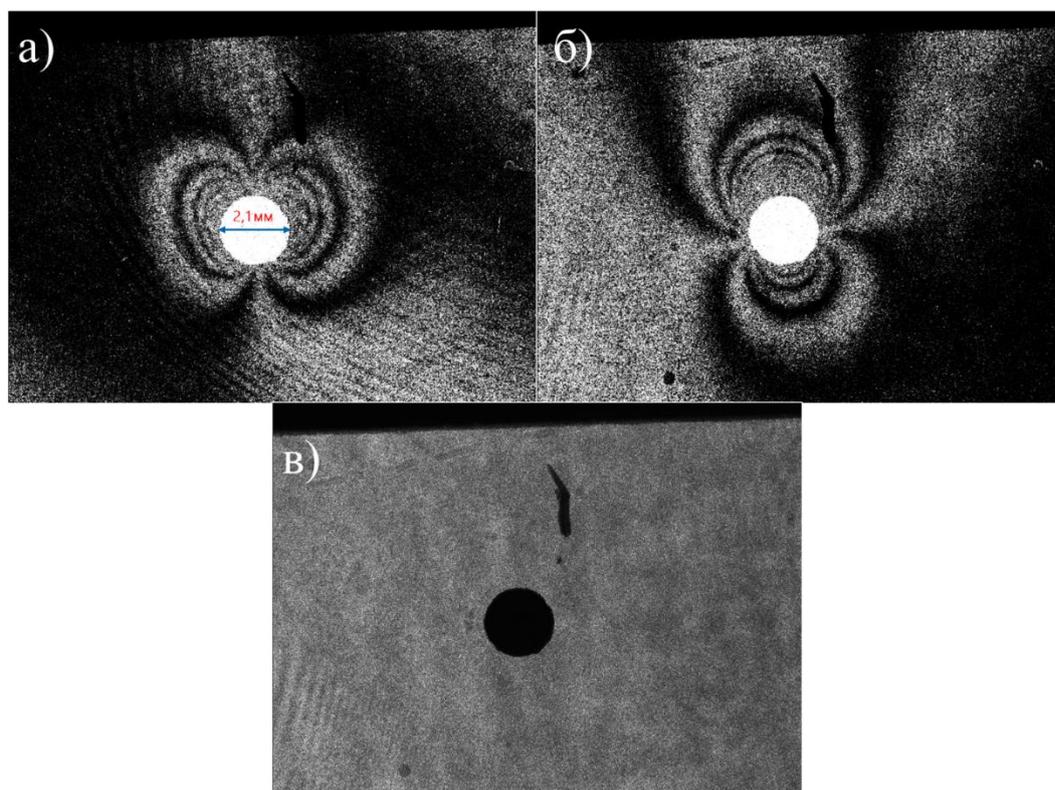


Рисунок 12 – Интерференционные картины, возникающие в процессе использования метода цифровой лазерной спекл-интерферометрии: (а) – вулканизованный состав, направление 1; (б) – вулканизованный состав, направление 2; (в) – карбонизованный состав.

Реализация контурного метода сопровождалась рядом проблем, связанных с использованием электроэрозионного станка при резке состава ТЭ-1, содержащего большое количество частиц искусственного графита. 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. 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 в полном объеме и прекратить дальнейшие работы по определению остаточных напряжений с помощью данного подхода.

В результате реализации тензометрического метода определения остаточных напряжений были получены графические карты поверхностного распределения (145x145 мм) в двух направлениях, как показано на рисунке 13. 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 освобождения объема.

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.

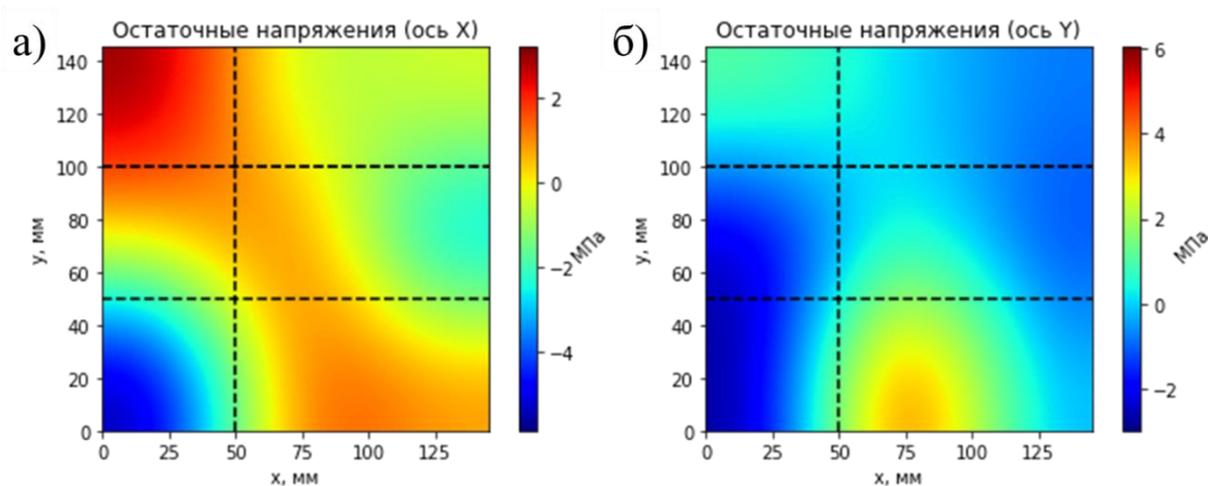


Рисунок 12 – Распределение остаточных напряжений, полученное тензометрическим методом: а) ось X; б) ось Y.

В результате полученных результатов были сделаны следующие выводы:

- 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

1. В процессе температурного старения полимерной матрицы происходят существенные изменения механических свойств композиционного материала, приводящие к хрупкому характеру разрушения с минимальной пластической деформацией;

2. 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;

3. С увеличением предельной температуры карбонизации происходит снижение вязкости разрушения композиционных материалов;

4. 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;

5. 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;

6. Процесс низкотемпературной карбонизации приводит к частичной релаксации внутренних напряжений в макромасштабе.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Statnik, E. S., **Ignatyev, S. D.**, Salimon, A. I., Stepashkin, A. A., & Korsunsky, A. M. (2024). Residual stress determination in a C-C composite consisting of a carbonized elastomer matrix filled with graphite, carbon black and short carbon fibers. *Frontiers in Physics*, 12. <https://doi.org/10.3389/fphy.2024.1407517>

2. **Ignatyev, S. D.**, Statnik, E. S., Ozherelkov, D. Y., Zherebtsov, D. D., Salimon, A. I., Chukov, D. I., Tcherdyntsev, V. V., Stepashkin, A. A. Korsunsky, A. M. (2022). Fracture toughness of moldable low-temperature carbonized elastomer-based composites filled with shungite and short carbon fibers. *Polymers*, 14(9), 1793. <https://doi.org/10.3390/polym14091793>

3. Statnik, E. S., **Ignatyev, S. D.**, Stepashkin, A. A., Salimon, A. I., Chukov, D., Kaloshkin, S. D., Korsunsky, A. M. (2021). The analysis of micro-scale deformation and fracture of carbonized elastomer-based composites by in situ sem. *Molecules*, 26(3), 587. <https://doi.org/10.3390/molecules26030587>

4. Stepashkin, A. A., **Ignatyev, S. D.**, Chukov, D. I., Tcherdyntsev, V. V., Kaloshkin, S. D., Medvedeva, E. V. (2020). Low-temperature carbonized elastomer-based composites filled with silicon carbide. *Polymers*, 12(11), 2669. <https://doi.org/10.3390/polym12112669>

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Statnik, E. S., Cvjetinovic, J., **Ignatyev, S. D.**, Wassouf, L., Salimon, A. I., & Korsunsky, A. M. (2023c). Hair-Reinforced Elastomer Matrix Composites: Formulation, Mechanical Testing, and Advanced Microstructural Characterization. *Polymers*, 15(22), 4448. <https://doi.org/10.3390/polym15224448>