

*Е. Н. Каблов, В. О. Старцев**

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ОБЗОР

*E. N. Kablov and V. O. Startsev**

THE INFLUENCE OF INTERNAL STRESSES ON THE AGING OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

A REVIEW

Keywords: polymer composite material, internal stresses, thermal cycles, swelling, strength, thermal expansion, relaxation

The formation of internal stresses in polymer composite materials (PCMs) caused by different elastic moduli and thermal expansion coefficients of polymer resin and reinforcing fibers, as well as by swelling due to moisture uptake is discussed. The influence of thermal cycles on the internal stresses was studied in dry and wet atmospheres. It was found that thermal cycles caused a periodic increase in the stresses, which in essence, low-frequency mechanical loadings, during which the mechanical properties are degraded due to the formation of microscopic cracks in the polymer resin. The relative changes in the strength, elastic modulus, glass transition temperatures, moisture diffusion coefficient, and other PCM physical characteristics are proportional to the logarithm of the number of cycles and also depend on the form and size of specimens, amplitude, conditions, and length of thermal cycles. A prolonged influence of environmental variables causes the relaxation of internal stresses and reduces their influence on the aging of PCM.

Ключевые слова: материал композиционный полимерный, напряжения внутренние, термоциклы, набухание, прочность, расширение термическое, релаксация

*Автор, с которым следует вести переписку: vostartsev@viam.ru
Corresponding author: vostartsev@viam.ru

Обсуждено формирование внутренних напряжений в полимерных композиционных материалах (ПКМ) из-за различий модулей упругости и коэффициентов термического расширения полимерных матриц и армирующих наполнителей, а также из-за набухания при сорбции воды. Рассмотрено влияние термоциклов на внутренние напряжения и прочность материалов в сухой атмосфере и при увлажнении. Показано, что термоциклирование вызывает периодические скачки внутренних напряжений, являющиеся разновидностью низкочастотного механического циклического нагружения, при котором изменение прочностных показателей является следствием образования микротрещин в полимерных матрицах. Относительные изменения пределов прочности, модулей упругости, температуры стеклования, коэффициента диффузии влаги и других физических показателей ПКМ пропорциональны логарифму числа термоциклов и зависят от формы и размеров образцов, амплитуды, условий и продолжительности термоциклирования. При увеличении продолжительности внешних воздействий происходит релаксация внутренних напряжений, уменьшающая их вклад в старение ПКМ.

Введение

При рассмотрении причин старения полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе терморезактивных связующих в зарубежной [1—7] и отечественной [8—17] литературе подробно обсуждают влияние температуры, влажности, солнечной радиации, кислорода, химически активных веществ, эрозии, атмосферных осадков на состояние матриц, армирующих наполнителей, границ раздела полимер—наполнитель. Под воздействием перечисленных факторов происходят деструкция, гидролиз, доотверждение, набухание, пластификация, структурная релаксация и другие физико-химические превращения, которые ускоряют или замедляют изменение механических показателей ПКМ [16]. В последние годы ведется углубленный анализ значимых факторов воздействия на свойства ПКМ [5, 17—22], однако при обсуждении наблюдаемых закономерностей недостаточное внимание уделяется такому важному фактору влияния, как действие внутренних напряжений [23].

Более 20 лет назад было показано [24], что внутренние напряжения в климатических условиях вызывают появление микротрещин в связующих ПКМ или на границах с волокнами и снижение прочности ПКМ. Типичным примером является работа [25], в которой изучены механические свойства стеклопластиков на основе эпоксидной матрицы, отвержденных при 50 °С, после термоциклирования от –20 °С до 20 °С в сухом воздухе, выдержки в воде при комнатной температуре с охлаждением до –20 °С, чередования УФ облучения при 60 °С и 100% относительной влажности. После 2000 ч циклических испытаний в этих условиях предел

прочности при растяжении σ_t в стеклопластике, наполненном рублеными волокнами E-glass, уменьшился соответственно на 7, 32 и 42% из-за образования трещин и пустот размерами 50—100 мкм. Этот эксперимент показывает, что даже простое термоциклирование в сухом воздухе под воздействием внутренних напряжений вызывает снижение прочности стеклопластика, которое значительно возрастает для водонасыщенных образцов.

В работе [26] определен уровень внутренних напряжений в однонаправленном стеклопластике на основе полиэфирного связующего, равный 62 МПа при охлаждении до -60 °С. Эта величина соизмерима с пределом прочности при межслойном растяжении [12] или сжатии [27] и должна учитываться при анализе причин формирования микротрещин при суточных и сезонных колебаниях температуры в открытых климатических условиях [23].

Элементы авиационной или космической техники, изготовленные из ПКМ, в условиях эксплуатации могут подвергаться многократному термоциклированию с перепадами температур до 250 °С [11—13].

В связи с этим в настоящей работе поставлены следующие цели:

- рассмотреть причины возникновения внутренних напряжений в ПКМ;
- выявить уровни изменения механических свойств ПКМ под действием внутренних напряжений;
- определить факторы, вызывающие усиление или ослабление внутренних напряжений;
- показать, что внутренние напряжения являются значимым фактором старения ПКМ в агрессивных средах и в открытых климатических условиях.

Причины возникновения внутренних напряжений в ПКМ

При отверждении термореактивные матрицы обеспечивают хорошее адгезионное взаимодействие с волокнистыми армирующими наполнителями ПКМ и создают монолитную трехфазную систему (наполнитель, матрица, переходной слой) с высокими механическими показателями. Обычно ПКМ, используемые в машиностроении [28], отверждаются при повышенных температурах. После охлаждения в них возникают внутренние напряжения, обусловленные различиями коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) α компонентов, которые могут быть определены на основе линейной механики ПКМ [29, 30].

При рассмотрении системы полимерная матрица m и волокнистый наполнитель f , адгезионно связанных между собой, и сравнении их состояния при температуре отверждения T_0 и рабочей температуре T , механические напряжения можно определить [30] из баланса сил

$$\sigma_f S_f + \sigma_m S_m = 0 \quad (1)$$

и равенства деформаций, определяемых законом упругости

$$\frac{\sigma_f}{E_f} - \frac{\sigma_m}{E_m} = (\alpha_f - \alpha_m)\Delta T, \quad (2)$$

где σ и E — предел прочности и модуль упругости соответственно; α — коэффициент линейного термического расширения (КЛТР); S — площадь; ΔT — температурный интервал. Совместное решение уравнений (1) и (2) для случая однонаправленного ПКМ дает [29]

$$\sigma_{mL}^T = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m} [(\alpha_f - \alpha_m)(T - T_0)], \quad (3)$$

$$\sigma_{fL}^T = -\frac{V_m}{V_f} \sigma_{mL}^T, \quad (4)$$

где V — объем; σ_L^T — температурные напряжения вдоль волокон. Для однонаправленных ПКМ в волокнах доминирует напряжение сжатия, а в матрице — растяжения. По оценкам [31] для углепластика с температурой отверждения 177 °С при комнатной температуре остаточное растягивающее напряжение в эпоксидной матрице 3501-6 равно 29 МПа. Для приближенных оценок, учитывая соотношение модулей упругости армирующих волокон и полимерных матриц, их объемное содержание в типовых ПКМ, величину напряжений вдоль волокон, можно определять упрощенным соотношением

$$\sigma_{mL} = -E_m \alpha_m \Delta T, \quad (5)$$

дающим значения 40—60 МПа для композитов, отвержденных при 190—220 °С. Такие напряжения, развивающиеся в полимерных матрицах, превышают уровень прочности при межслойном сдвиге, равный 20—40 МПа [12, 27]. Например, в [32] проведено микромеханическое моделирование внутренних напряжений, вызывающих растрескивание эпоксидных матриц в углепластике при температурах от 25 до -50 °С. Рассмотрены варианты, при которых в единичной ячейке модели расстояние между волокнами варьируется от 0,05 до 5 радиусов волокна. При этих условиях напряжения вдоль волокон достигают 40—60 МПа. Аналогичные результаты, обосновывающие образование трещин, усадку, межслойное разрушение, получены и другими авторами [26, 33—37].

ПКМ чувствительны к воздействию влаги [11—17]. Наряду с пластификацией, доотверждением, гидролизом [38] полимерных матриц влагонасыщение ПКМ сопровождается их набуханием. Доказано, что при малых концентрациях сорбированной влаги, пока не достигнуто некоторое пороговое значение w_0 (обычно $w_0 \leq 0,1\%$), размеры образца не изменяются, так как молекулы воды заполняют свободный объем полимерной матрицы [29, 39—41]. При дальнейшем влагонасыщении относи-

тельное изменение линейных размеров полимерной матрицы пропорционально концентрации поглощенной воды:

$$\left(\frac{l_{\text{wet}} - l_{\text{dry}}}{l_{\text{dry}}} \right)_i = \varepsilon_i = \beta_i \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} = \beta_i w, \quad (6)$$

где l — линейный размер образца полимерной матрицы в сухом (dry) и увлажненном (wet) состояниях; m — масса образца полимерной матрицы в сухом и увлажненном состояниях; $i = L$ (вдоль волокон, в плоскости слоя), D (поперек волокон, в плоскости слоя), H (перпендикулярно плоскости слоя); β — влажностный коэффициент набухания, равный $3,2 \cdot 10^{-3}/\%$ сорбированной воды для углепластика AS/3502 [41]. В трехфазной модели ПКМ (волокно—матрица—межфазная граница) [42] использовали влажностный коэффициент набухания эпоксидных матриц, равный $8 \cdot 10^{-3}/\%$ сорбированной воды.

При сорбции влаги происходит набухание полимерных матриц в ПКМ, создающее внутренние напряжения, определяемые как

$$\sigma_{mL}^w = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m} (\beta_f w_f - \beta_m w_m), \quad (7)$$

$$\sigma_{fL}^W = -\frac{V_m}{V_f} \sigma_{mL}, \quad (8)$$

где σ_L^W — температурные напряжения вдоль волокон, обусловленные набуханием.

Таким образом, из соотношений (3), (4), (7), (8) следует, что уровни внутренних напряжений в ПКМ зависят от таких показателей, как температура, содержание сорбированной влаги, модуль упругости, КЛТР, объемное содержание компонентов, структура армирования. Для измерений внутренних напряжений используются методы, основанные на измерениях кривизны пластин, механических показателей ПКМ при удалении слоев, сверлении отверстий, нанесении кольцевых надрезов, микроиндентировании. Применяются также неразрушающие методы, такие как рентгеновская и нейтронная дифракция, рамановская спектроскопия, фотоэластичность и др. [43, 44].

Основным результатом действия внутренних напряжений в сочетании с факторами внешней среды является образование дополнительных микроразрушений в виде поперечных трещин в слоях ПКМ и разрушения границы раздела полимер—армирующий наполнитель [19]. Микротрещины и расслоения ухудшают механические показатели ПКМ, что доказано многочисленными исследованиями, например [19, 23—26].

Для достижения цели настоящей работы необходимо рассмотреть, как изменяются внутренние напряжения в ПКМ при кратковременных и длительных непрерывных и циклических воздействиях температуры, влажности, солнечной радиации, кислорода и других агрессивных факторов внешней среды.

Воздействие температуры и термоциклов

Под действием высоких температур происходит термостарение ПКМ, при котором уменьшается масса образцов, происходит их усадка, разрушается поверхность с образованием микротрещин, снижаются механические показатели [6, 7, 11—13, 19]. Эти характерные проявления термодеструкции становятся более ощутимыми, если выдержка материалов происходит в кислородной (воздушной) среде при ультрафиолетовом (УФ) облучении [45]. Например, по данным [46] при температуре 50 °С и УФ облучении в течение 180 сут в вакууме углепластик теряет в 2—3 меньше массы, чем в воздухе. В этих же условиях массовые потери стеклопластика различаются в 3—6 раз. Если при изготовлении связующие ПКМ не были полностью отверждены, то повышенные температуры способствуют доотверждению, признаками которого выступают повышение температуры стеклования и механических показателей [7, 13, 38].

Наибольший интерес представляет воздействие переменных температур на свойства ПКМ, поэтому на практике широко распространены их циклические испытания, последствия которых изучены достаточно подробно. Рассмотрим несколько примеров. В работе [47] проведено термоциклирование углепластиков. Цикл продолжительностью 8 ч включал в себя нагрев до 150 °С и охлаждение до –50 °С. После 500 циклов дальнейшее старение проводилось при стационарной температуре 150 °С в течение 30 000 ч. Установлено, что термоокисление преобладало в поверхностных слоях, поэтому изменение свойств зависело от толщины пластин. Предел прочности при сжатии σ_c образцов толщиной 5 мм (20 слоев) уменьшался в 2,4 раза быстрее, чем более толстых образцов (26 мм, 100 слоев). При термоциклировании эпоксидного базальтопластика от –40 до 120 °С [48] в течение начальных 20 циклов из-за доотверждения связующего его температура стеклования повысилась от 77 до 86 °С, вследствие чего пределы прочности при растяжении σ_t и изгибе σ_b повысились на 10 и 15%, а предел прочности при межслойном сжатии τ возрос на 69%. По достижении 120 циклов из-за различий КЛТР компонентов и действия внутренних напряжений произошло отслоение матрицы от поверхности волокон, и механические показатели снизились. В результате воздействия термоциклов возрастает плотность микротрещин [49] и происходит уменьшение КЛТР полимерных матриц [50]. В аналогичных исследованиях [51—55] было подтверждено увеличение плотности микротрещин при увеличении амплитуды и количества термоциклов, причем повреждения оказались более существенными в окислительных средах [51].

Термоциклирование ПКМ, содержащих влагу

Полимерные матрицы ПКМ являются умеренно гидрофильными системами и способны сорбировать до 3—5% воды [1, 2, 8, 14, 15, 17, 38]. Поэтому для выяснения влияния внутренних напряжений на старение ПКМ

важен анализ термоциклирования влагонасыщенных ПКМ. Сопоставление результатов исследований, проведенное в [23, 56, 57], показывает, что если термоциклирование проводится в диапазоне положительных и отрицательных температур, то увлажненные ПКМ ухудшают свои механические показатели с большей вероятностью, чем сухие образцы. Этому способствуют внутренние напряжения, обусловленные как набуханием (7), (8), так и переходом в стекловидное состояние воды в свободном объеме полимерных матриц по механизму, рассмотренному в [58].

Термоциклирование вызывает периодические скачки внутренних напряжений, которые являются разновидностью низкочастотного механического циклического нагружения, характеризуемого эмпирическим соотношением [59, 60]

$$S = S_0(1 - k \lg N), \tag{9}$$

показывающим, что зависимость $S - N$ линейна в координатах нагрузка — логарифм числа циклов до разрушения. В формуле (9) S_0 — нагрузка, вызывающая разрушение образца в исходном состоянии; S — нагрузка при N циклах нагружения; k — коэффициент, определяющий угол наклона прямой.

Соотношение (9) можно использовать для выявления закономерностей термоциклических испытаний ПКМ, если в качестве показателя S рассматривать прочностные показатели R ($\sigma_b, \sigma_c, \sigma_t$, и др.). Например, в работе [61] образцы пултрузионных стеклопластиков (СП) на основе винилэфира и изофталевого полиэфира были выдержаны в воде, а затем подвергнуты 3-часовым циклам по ASTM C-666 (охлаждение до $-17,8^\circ\text{C}$, нагрев до 4°C). После 300 циклов произошло снижение величины σ_b на 32% СП на основе изофталевого полиэфира и на 22% — винилэфирного стеклопластика. Относительное изменение предела прочности $\Delta R / R_0$ при изгибе ($\sigma_b \sigma_{b0}$) / σ_{b0} винилэфирного СП линейно возрастало с увеличением логарифма числа циклов N (кривая 1 рис. 1). Аналогично для эпоксидного СП со схемой

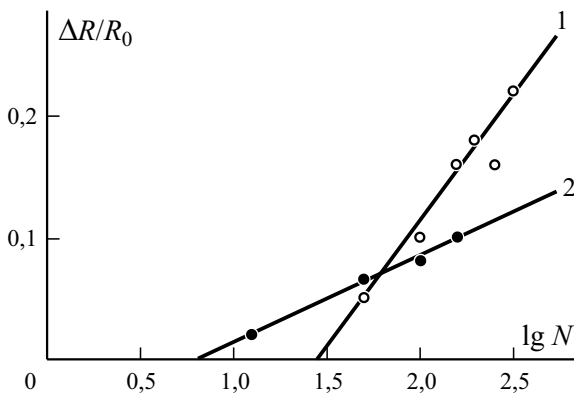


Рис. 1. Влияние количества термоциклов N на относительное изменение предела прочности при изгибе (1) и растяжении (2) по данным работ [61] и [24].

Табл. 1

Параметры соотношения (9) при аппроксимации результатов изменения прочности ПКМ в зависимости от количества термоциклов N_0

Материал		Условия испытаний	Термоциклы		Результаты			Источник	
Композит	Матрица		Количество	Интервал температур, °С	Показатель*	Коэффициент k в соотношении (9)	N_0		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
СП маты	Винилэфир	Предварительная выдержка в воде при комнатной температуре	300	-17,8—4	σ_b	0,31	28	[61]	
						0,22	32		
СП $[90^\circ_2/0^\circ]_6$	Эпоксид	Сухой воздух	150	-60—60	σ_t	0,11	10	[24]	
УП	Винилэфир	То же Выдержка в воде 1272 ч, погружение в воду при нагревах	100	-23—20	σ_b	0,089	25	[62]	
						0,24	16		
СП (E-glass) однонаправленный	Эпоксид	Сухой воздух Погружение в воду при нагревах	83	-20—20	σ_t	0,016	25	[25]	
						0,093	5		
СП (E-glass) ткань		Сухой воздух Погружение в воду при нагревах				0,14	25		
						0,32	13		
СП (E-glass) маты		Сухой воздух Погружение в воду при нагревах				0,15	28		
						0,41	13		
УП $[0^\circ]_3$	Винилэфир	Содержание воды 1,3%, погружение в воду при нагревах	450	-18—20	σ_t	0,38	20	[63]	
УП ткань Тогауса	Эпоксид	Содержание воды 0,3%, погружение в воду при нагревах	1000	-196—20	σ_b	0,046	3	[64]	
СП	Эпоксид	Погружение в воду при нагревах Погружение в воду при нагревах под нагрузкой 30%	300	-17—8	σ_t	0,13	16	[65]	
						0,18	16		
УП ткань	Эпоксид	Сухой воздух	200	-196—140	ILSS	0,12	25	[54]	
УП однонаправленный	Эпоксид	То же	2000	-175—120	ILSS	0,13	250	[53]	
						σ_t	0,15	200	
						σ_c	0,16	400	

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
УП [0°] ₄	Эпоксид	Предварительная сушка в вакууме при 50 °С, сухой воздух при нагревах	2100	-55—70	σ_t	0,045	63	[66]
УП [90°] ₁₆					σ_t	0,50	320	
УП [0°] ₈					σ_c	0,12	126	
УП [90°] ₈					σ_c	0,16	120	
УП [0°] ₁₂					σ_b	0,19	440	
УП [±45°] ₈					τ	0,076	60	
УП [0°] ₃₂					ILSS	0,10	250	
УП однонаправленный	Эпоксифенол	Сухие образцы Содержание воды 1,45%	960	-25—25	σ_c	0,12	170	[67]
						0,14	30	

* Пределы прочности при растяжении σ_r , сжатии σ_c , изгибе σ_b , сдвиге τ , межламельном сдвиге ILSS, измеренные при комнатной температуре. УП — углепластик, СП — стеклопластик.

армирования [90°/0°] при термоциклировании от -60 до 60 °С [24] зависимость относительного изменения предела прочности при растяжении $(\sigma_t \sigma_{t0}) / \sigma_{t0}$ от логарифма числа циклов также линейна (кривая 2 рис. 1).

Обычно при проведении термоциклических испытаний измерения механических показателей ПКМ выполняют не более 4—5 раз для разного количества термоциклов N [24, 25, 48—55]. Несмотря на сложность, а в некоторых случаях — и условность аппроксимации полученных результатов с помощью соотношения (9) при таком количестве измерений, выявляется следующая общая закономерность: значимые изменения прочностных показателей отмечаются не после первого термоцикла, а после совершения N_0 циклов (табл. 1). Для винилэфирного СП [61] $N_0 = 28$ циклов, а для эпоксидного СП [24] $N_0 = 32$ цикла. В зависимости от материала и условий термоциклирования требуются единицы, десятки и даже сотни циклов, в течение которых под действием внутренних напряжений накапливаются повреждения без значимого увеличения относительного прочностного показателя $\Delta R / R_0$ (см. табл. 1). Эта особенность должна учитываться при проведении термоциклических испытаний ПКМ.

Второй общей закономерностью является возрастание коэффициента k в соотношении (9) при термоциклировании влагонасыщенных ПКМ. Например, если ПКМ, изученные в работах [25, 62], циклируются в сухом воздухе и при погружении в воду, то во втором случае для них коэффициент k возрастает в 3—6 раз (см. табл. 1).

При анализе результатов выявлена и третья закономерность: относительное изменение прочности и параметры соотношения (9) зависят от формы и размеров термоциклированных ПКМ, а также от измеряемого показателя R . По данным [66] самые значительные уменьшения предела прочности при растяжении (-0,29) после 2100 циклов отмечены для образцов однонаправленного углепластика, вырезанных поперек армиро-

Табл. 2

Влияние измеряемых прочностных показателей и направления приложения нагрузки пултрузионного СП [55] на параметры соотношения (9) после 125 термоциклов

Показатель	Форма профиля	Направление приложения нагрузки	$\Delta R/R_0$	Параметры соотношения (9)	
				k	N_0
σ_b	Двутавровая балка 38,3×15×4 мм	Вдоль основной оси	-0,17	0,21	20
		Поперек основной оси	-0,01	0,10	25
	Двутавровая балка 25,5×15×4 мм	Вдоль основной оси	-0,17	0,21	20
		Поперек основной оси	-0,08	0,14	32
	Швеллер 50×30×5 мм	Вдоль основной оси	-0,16	0,36	40
		Поперек основной оси	-0,09	0,20	40
Швеллер 50×30×3 мм	Вдоль основной оси	-0,19	0,32	32	
	Поперек основной оси	-0,14	0,27	35	
σ_c	Труба 30×30×3 мм	Вдоль оси квадратной трубы	-0,13	0,23	39
	Труба 25×25×3 мм		-0,26	0,46	39
σ_t	Толщина 4 мм	Вдоль направления армирования	-0,09	0,10	35
	Толщина 2,5 мм		-0,14	0,30	34

вания, тогда как в направлении армирования аналогичное уменьшение составило $-0,08$. При этом параметры k этих образцов различались в 11 раз, а N_0 — в 5 раз (см. табл. 1). В другом примере [55] (табл. 2) пултрузионные профили из СП на основе полиэфира были испытаны на термоциклирование с суточными циклами от -20 до 20 °С. После 42, 63, 83 и 125 циклов были измерены механические показатели профилей при изгибе, сжатии и растяжении. В зависимости от формы профиля, направления приложения нагрузки и измеряемого показателя относительные изменения прочности при изгибе, сжатии и растяжении уменьшились от $-0,01$ до $-0,26$, а параметры k и N_0 различались в 2—4 раза.

Релаксация внутренних напряжений при термоциклировании ПКМ

Важной закономерностью внутренних напряжений является их релаксация при увеличении продолжительности внешних воздействий. По данным [68] внутренние напряжения, измеренные по кривизне пластин углепластика со схемами армирования $[90^\circ_m/0^\circ_n]$, в течение 208 суток выдержки при комнатной температуре уменьшаются на 25%. Этот эффект вызван уменьшением модуля упругости полимерной матрицы в направлении, перпендикулярном волокнам, и определяется формулой (5). Релаксации внутренних напряжений способствует влага, которая кроме набухания пластифицирует полимерные матрицы и уменьшает их модули упругости [11—13, 21, 23, 38, 40, 69].

Табл. 3

Параметры соотношения (9) при аппроксимации результатов изменения физических показателей ПКМ в зависимости от количества термоциклов N_0

Материал		Условия испытаний	Термоциклы		Результаты			Источник
Композит	Матрица		Количество	Интервал температур, °С	Показатель*	Коэффициент k в уравнении (9)	N_0	
УП [0° ₂ /90° ₂] _s	Эпоксид	Термоциклы в воздухе	500	-157—121	ρ	-12	35	[49]
УП [90° ₂ /0° ₂] _s						-10	25	
УП [0° ₃ /90° ₃] _s	Эпоксид	Термоциклы в кислороде	500	-50—80	ρ	-8,9	50	[51]
		Термоциклы в воздухе				-6,7	40	
УП [0°] ₈	Полиимид	Имитация полетного цикла	1 500	-54—87 + 163	ρ	-29	200	[73]
УП [0°/90°] ₉	Эпоксид	Термоциклы в вакууме	200	-159—158	E'	0,45	10	[74]
					D	-1,0	11	
УП 1 [0°/90°] ₉	Эпоксид	Термоциклы в космосе на околоземной орбите	24 000	-83—127	T_g	-36	630	[72]
					G^g	0,17	550	

Экспериментально определено, что при термоциклировании ПКМ образуются микротрещины, уменьшающие модули упругости полимерных матриц и их КЛТР [49—51, 54, 66, 70—72]. Поэтому в соответствии с формулами (3)—(5) термоциклы также способствуют релаксации внутренних напряжений.

Соотношение (9) позволяет оценивать влияние термоциклов не только на прочностные, но и на другие показатели ПКМ. Это подтверждается анализом результатов некоторых работ (см., например, [49, 51, 72—74]). В табл. 3 определены параметры k и N_0 для зависимостей плотности микротрещин ρ , динамического модуля Юнга E , динамического модуля сдвига G , коэффициента диффузии влаги D , температуры стеклования полимерной матрицы T_g от логарифма числа циклов в воздухе [49, 51], в среде кислорода [51], в вакууме [74], в космосе на околоземной орбите [72], при имитации полетного режима самолета [73].

Рассмотренные примеры иллюстрируют заметное влияние внутренних напряжений на изменение механических показателей ПКМ на начальных стадиях старения (термического [24, 25, 53—55, 66, 74], термовлажностного [25, 61—65, 67], климатического [8—17], [23, 27], в условиях открытого космоса [72]), когда превышено пороговое количество термоциклов N_0 . Однако вследствие релаксации внутренних напряжений на более поздних стадиях достигается некоторое предельное состояние физико-химических превращений и микрповреждений [49], и изменение показателей свойств материалов существенно снижается. По данным [72] при экспонировании углепластика КМУ-4л в открытом космосе в течение начальных

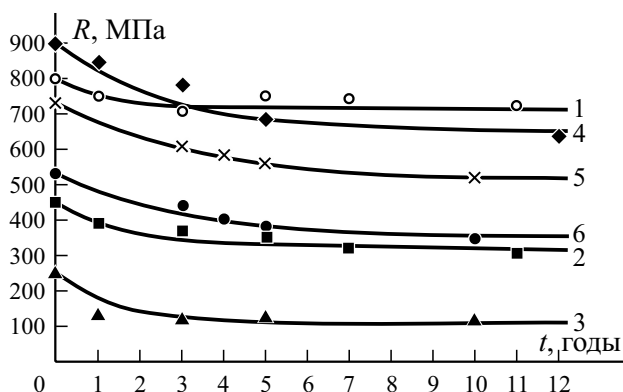


Рис. 2. Зависимости прочностных показателей ПКМ R от времени экспонирования t в открытых климатических условиях Батуми (1, 2, 3), Сочи (4), Москвы (5, 6): углепластик КМУ-1, показатель σ_t измерен при 20 (1) и 200 °С (2) [76]; стеклопластик СК-9ФА, показатель σ_b измерен при 20 °С (3) [77]; стеклопластик СТ-69Н, показатель σ_b измерен при 20 °С (4) [77]; стеклопластик СТ-2227М, показатель σ_b измерен при 20 (5) и 150 °С (6) [78].

102 сут температура стеклования T_g матрицы ЭНФБ увеличилась на 14 °С, а за время от 1 до 4 лет — только на 4 °С. Это значение T_g сохранилось с точностью до ± 1 °С при продолжении экспонирования до 12 лет [75].

Аналогичная тенденция к стабилизации механических показателей R наблюдается по результатам исследований длительного климатического старения ПКМ в работах [76—78] (рис. 2). Данные рисунка свидетельствуют о том, что при экспозиции материалов в различных климатических зонах в период с 5 до 10—12 лет показатели σ_t и σ_b изменяются в меньшей степени, чем на начальном этапе.

Показатели R от времени экспонирования (см. рис. 2) аппроксимируются зависимостью [9]

$$R = \eta(1 - e^{-\lambda t}) - \beta \ln(1 + \chi t) + R_\infty, \quad (10)$$

где η и β — параметры материала; λ и χ — характеристики материала и внешней среды.

При продолжительности экспонирования $t \rightarrow \infty$ показатель R в уравнении (10) стремится к своему предельному значению R_∞ . Возможной причиной этого является релаксация внутренних напряжений под действием суточного и сезонного циклирования температуры, влажности, солнечной радиации и других факторов в открытых климатических условиях.

Выводы

Результаты проведенного анализа позволяют сделать следующие выводы.

1. Внутренние напряжения образуются в ПКМ из-за различий модулей упругости и коэффициентов термического расширения полимерных матриц и армирующих наполнителей, а также из-за набухания при сорбции воды.

2. Термоциклирование создает периодические скачки внутренних напряжений, вызывающие старение ПКМ из-за образования микротрещин в полимерных матрицах.

3. В процессе термоциклирования происходит релаксация внутренних напряжений, вследствие чего старение ПКМ замедляется.

4. При моделировании старения ПКМ перспективно определение параметров уравнения (10) методами термоциклических испытаний.

5. Для повышения достоверности прогноза прочности ПКМ на длительные периоды эксплуатации необходимо знать начальный уровень внутренних напряжений и характер их релаксации, чтобы использовать эти сведения для нахождения параметров в уравнении (10).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18029.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roylance D., Roylance M.* Weathering of fiber-reinforced epoxy composites // *Polym. Eng. Sci.* — 1978. — Vol. 18, No 4. — P. 249—254.
2. *Collings T. A.* The effect of observed climatic conditions on the moisture equilibrium level of fibre-reinforced plastics // *Composites.* — 1986. — Vol. 17, No 1. — P. 33—41.
3. *Baker D. J.* Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program. — Nasa Technical Paper 3468. — 1994. — 54 p.
4. *Vodichka R.* Environmental exposure of boron-epoxy composite material. — DSTO Aeronautical and Maritime Res. Lab. — Melbourn, Australia. — DSTO-TN-0309. — 2000. — 23 p.
5. *Nishizaki I., Sakurada H., Tomiyama T.* Durability of pultruded GFPR through ten-year outdoor exposure test // *Polymers.* — 2015. — Vol. 7. — P. 2494—2503.
6. *Pochiraju K. V., Schoeppner G. A., Tandon G. P.* Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites / Ed. K. V. Pochiraju, G. P. Tandon, G. A. Schoeppner. — Boston, MA: Springer US. — 2012. — 677 p.
7. *Ageing of Composites* / Ed. R. Martin. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2008. — 544 p.
8. *Startsev O. V., Mashinskaya G. P., Yartsev V. A.* Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix 2. Effects of weathering in humid subtropical climate // *Mech. Compos. Mater.* — 1985. — Vol. 20, No 4. — P. 406—409.
9. *Булманис В. Н., Старцев О. В.* Прогнозирование изменения прочности полимерных волокнистых композитов в результате климатического воздействия. — Якутск: Якут. филиал СО АН СССР, Ин-т физ.-техн. проблем Севера. — 1988. — 32 с.

10. *Vapirova Y. M., Krivonos V. V., Startsev O. V.* Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KМУ-1u during aging in different climatic regions // *Mech. Compos. Mater.* — 1994. — Vol. 30, No 2. — P. 190—194.

11. *Kablov E. N., Startsev O. V., Krotov A. S., Kirillov V. N.* Climatic aging of composite materials: 1. Aging mechanisms // *Russ. Metallurgy (Metally).* — 2011. — No. 10. — P. 993—1000.

12. *Kablov E. N., Startsev O. V., Krotov A. S., Kirillov V. N.* Climatic aging of composite aviation materials: 2. Relaxation of the initial structural nonequilibrium and through thickness gradient of properties // *Russ. Metallurgy (Metally).* — 2011. — No. 10. — P. 1001—1007.

13. *Kablov E. N., Startsev O. V., Krotov A. S., Kirillov V. N.* Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // *Russ. Metallurgy (Metally).* — 2012. — No. 4. — P. 323—329.

14. *Старцев В. О., Славин А. В.* Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // *Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* — 2021. — № 5. — Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126

15. *Startseva L. T., Panin S. V., Startsev O. V., Krotov A. S.* Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic ageing // *Dokl. Phys. Chem.* — 2014. — Vol. 456, No. 1. — P. 77—81.

16. *Каблов Е. Н., Старцев В. О.* Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиац. материалы и технологии.* — 2018. — № 2. — С. 47—58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58

17. *Славин А. В., Старцев В. О.* Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* — 2018. — № 9 (69). — Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82

18. *Belec L., Nguyen T. H., Nguyen D. L., Chailan J. F.* Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties from nano- to macro-scale // *Composites: Part A.* — 2015. — Vol. 68, No. 1. — P. 235—241.

19. *Awaja F., Zhang S., Tripathi M., Nikiforov A., Pugno N.* Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair // *Progress in Mater. Sci.* — 2016. — Vol. 83. — P. 536—573.

20. *Fang H., Bai Y., Liu W., Qi Y., Wang J.* Connections and structural applications of fibre reinforced polymer composites for civil infrastructure in aggressive environments // *Composites: Part B.* — 2019. — Vol. 164. — P. 129—143.

21. *Каблов Е. Н., Старцев В. О.* Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия // *Деформация и разрушение материалов.* — 2019. — № 12. — С. 7—16.

22. *Каблов Е. Н., Старцев В. О.* Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 2. Развитие методов исследования ранних стадий старения // *Деформация и разрушение материалов.* — 2020. — № 1. — С. 15—21.

23. *Старцев В. О., Лебедев М. П., Кычкин А. К.* Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата // *Изв. Алтай. гос. ун-та.* — 2020. — № 1(111). — С. 41—51.

24. *Dutta P. K.* Structural fiber composite materials for cold regions // *J. Cold Regions Eng.* — 1988. — Vol. 2, No. 3. — P. 124—134.

25. *Bazli, Ashrafi, Jafari, Zhao, Raman, Bai*. Effect of fibers configuration and thickness on tensile behavior of GFRP laminates exposed to harsh environment // *Polymers*. — 2019. — Vol. 11, No. 9. — P. 1401.
26. *Dutta P. K., Hui D.* Low-temperature and freeze-thaw durability of thick composites // *Composites: Part B*. — 1996. — Vol. 27, Nos. 3—4. — P. 371—379.
27. *Startsev V. O.* Across-the-thickness gradient of the interlaminar shear strength of a cfrp after its long-term exposure to a marine climate // *Mech. Compos. Mater.* — 2016. — Vol. 52, No. 2. — P. 171—176.
28. *Baker A., Dutton S., Kelly D.* Composite materials for aircraft structures. — 2nd ed. — Reston, 2004. — 597 p.
29. *Hahn H. T.* Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates // *J. Compos. Mater.* — 1976. — Vol. 10, No. 4. — P. 266—278.
30. *Hancox N.* Thermal effects on polymer matrix composites: Part 1. Thermal cycling // *Mater. Des.* — 1998. — Vol. 19, No. 3. — P. 85—91.
31. *Nairn J. A.* Thermoelastic analysis of residual stresses in unidirectional, high-performance composites // *Polym. Compos.* — 1985. — Vol. 6, No. 2. — P. 123—130.
32. *Peterson E. C., Patil R. R., Kallmeyer A. R., Kellogg K. G.* A Micromechanical damage model for carbon fiber composites at reduced temperatures // *J. Compos. Mater.* — 2008. — Vol. 42, No. 19. — P. 2063—2082.
33. *Zhao L. G., Warrior N. A., Long A. C.* A micromechanical study of residual stress and its effect on transverse failure in polymer—matrix composites // *Int. J. Solids Struct.* — 2006. — Vol. 43, Nos. 18—19. — P. 5449—5467.
34. *Yang L., Yan Y., Ma J., Liu B.* Effects of inter-fiber spacing and thermal residual stress on transverse failure of fiber-reinforced polymer—matrix composites // *Comput. Mater. Sci.* — 2013. — Vol. 68. — P. 255—262.
35. *Shokrieh M. M., Daneshvar A., Akbari S.* Reduction of thermal residual stresses of laminated polymer composites by addition of carbon nanotubes // *Mater. Des.* — 2014. — Vol. 53. — P. 209—216.
36. *Umarfarooq M. A., Gouda P. S. S., Nandibewoor A., Banapurmath N. R., Kumar G. B. V.* Determination of residual stresses in GFRP composite using incremental slitting method by the aid of strain gauge // *AIP Conf. Proc.* — 2019. — Vol. 2057. — Article 020038.
37. *Jafarpour A., Safarabadi M., Haghghi-Yazdi M., Yousefi A.* Numerical study of curing thermal residual stresses in GF/CNF/epoxy nanocomposite using a random generator model // *Mech. Adv. Mater. Struct.* — 2020. — P. 1—11.
38. *Старцев О. В., Перепечко И. И., Старцева Л. Т., Машинская Г. П.* Структурные изменения в пластифицированном сетчатом аморфном полимере // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*. — 1983. — Т. 25, № 6. — С. 457—461.
39. *Adamson M. J.* Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials // *J. Mater. Sci.* — 1980. Vol. 15, No. 7. — P. 1736—1745.
40. *Komorowski J. P.* Hygrothermal effects in continuous fibre reinforced composites: part 2: Physical properties // *Nat. Res. Council Canada, Nat. Aeronautical Establishment, Structures and Mater. Lab.* — Aeronautical Note NAE-AN-10, NRC no 22700. — Ottawa, 1983. — 56 p.
41. *Harper B. D., Weitsman Y.* On the effects of environmental conditioning on residual stresses in composite laminates // *Int. J. Solids Struct.* — 1985. — Vol. 21, No. 8. — P. 907—926.

42. *Liao K., Tan Y.-M.* Influence of moisture-induced stress on in situ fiber strength degradation of unidirectional polymer composite // *Composites: Part B.* — 2001. — Vol. 32, No 4. — С. 365—370.
43. *Residual Stresses in Composite Materials* / Ed. M. M. Shokrieh. — 2014. — 384 p.
44. *Ghaedamini R., Ghassemi A., Atrian A.* A comparative experimental study for determination of residual stress in laminated composites using ring core, incremental hole drilling, and slitting methods // *Mater. Res. Express.* — 2018. — Vol. 6, No. 2. — Article 025205.
45. *Mahato K. K., Shukla M. J., Kumar D. S., Ray B. C.* In- service performance of fiber reinforced polymer composite in different environmental conditions: A review // *J. Adv. Res. Manufacturing, Mater. Sci. Metall. Eng.* — 2014. — Vol. 1, No. 2. — P. 55—88.
46. *Liau W. B., Tseng F. P.* The effect of long-term ultraviolet light irradiation on polymer matrix composites // *Polym. Compos.* — 1998. — Vol. 19, No. 4. — P. 440—445.
47. *Cinquin J., Medda B.* Influence of laminate thickness on composite durability for long term utilisation at intermediate temperature (100—150°C) // *Compos. Sci. Technol.* — 2009. — Vol. 69, No. 9. — P. 1432—1436.
48. *Azimpour-Shishevan F., Akbulut H., Mohtadi-Bonab M. A.* Effect of thermal cycling on mechanical and thermal properties of basalt fibre-reinforced epoxy composites // *Bulletin Mater. Sci.* — 2020. — Vol. 43, No. 1. — P. 88.
49. *Herakovich C. T., Hyer M. W.* Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading // *Eng. Fracture Mech.* — 1986. — Vol. 25, Nos. 5—6. — P. 779—791.
50. *Fahmy A. A., Cunningham T. G.* Investigation of thermal fatigue in fiber composite materials // *NASA CR-2641.* — 1976. — 60 p.
51. *Lafarie-Frenot M., Rouquie S.* Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling // *Compos. Sci. Technol.* — 2004. — Vol. 64, No. 10—11. — P. 1725—1735.
52. *Lafarie-Frenot M. C., Rouquié S., Ho N. Q., Bellenger V.* Comparison of damage development in C/epoxy laminates during isothermal ageing or thermal cycling // *Composites: Part A.* — 2006. — Vol. 37, No. 4. — P. 662—671.
53. *Park S. Y., Choi H. S., Choi W. J., Kwon H.* Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications // *Composites: Part B.* — 2012. — Vol. 43, No. 2. — P. 726—738.
54. *Mahdavi S., Gupta S. K., Hojjati M.* Thermal cycling of composite laminates made of out-of-autoclave materials // *Sci. Eng. Compos. Mater.* — 2018. — Vol. 25, No. 6. — P. 1145—1156.
55. *Jafari A., Ashrafi H., Bazli M., Ozbakkaloglu T.* Effect of thermal cycles on mechanical response of pultruded glass fiber reinforced polymer profiles of different geometries // *Compos. Struct.* — 2019. — Vol. 223. — P. 110959.
56. *Grammatikos S. A., Jones R. G., Evernden M., Correia J. R.* Thermal cycling effects on the durability of a pultruded GFRP material for off-shore civil engineering structures // *Compos. Struct.* — 2016. — Vol. 153. — P. 297—310.
57. *Sousa J. M., Correia J. R., Cabral-Fonseca S., Diogo A. C.* Effects of thermal cycles on the mechanical response of pultruded GFRP profiles used in civil engineering applications // *Compos. Struct.* — 2014. — Vol. 116, No. 1. — P. 720—731.
58. *Tsotsis T. K.* Effects of sub-freezing temperatures on graphite/epoxy composite materials // *J. Eng. Mater. Techn.* — 1989. — Vol. 111, No. 4. — P. 438—439.
59. *Jones C. J., Dickson R. F., Adam T., Reiter H., Harris B.* The environmental fatigue behaviour of reinforced plastics // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* — 1984. — Vol. 396, No. 1811. — P. 315—338.

60. Degrieck and J., Van Paeppegem W. Fatigue damage modeling of fibre-reinforced composite materials: Review // *Appl. Mech. Rev.* — 2001. — Vol. 54, No. 4. — P. 279—300.
61. Gomez J., Casto B. Freeze-thaw durability of composite materials // Report No. VTRC 96-R25. — 1996. — 13 p.
62. Alkhader M., Zhai X., Chiang F.-P. Experimental investigation of the synergistic effects of moisture and freeze-thaw cycles on carbon fiber vinyl-ester composites // *J. Compos. Mater.* — 2018. — Vol. 52, No. 7. — P. 919—930.
63. Karbhari V. M. Response of fiber reinforced polymer confined concrete exposed to freeze and freeze-thaw regimes // *J. Composit. Construction.* — 2002. Vol. 6, No. 1. — P. 35—40.
64. Katogi H., Takemura K., Iijima N. Residual flexural property of water absorbed CFRP during thermal cycling // *High Performance and Optimum Design of Structures and Materials II.* — 2016. — Vol. 1. — P. 277—286.
65. Li S., Lu Y. Y., Ren H. T. Durability of E-glass fiber reinforced polymer subjected to freeze-thaw cycle and sustained load // *Adv. Mater. Res.* — 2010. — Vol. 163—167. — P. 3219—3222.
66. Park S. Y., Choi W. J., Choi C. H., Choi H. S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption // *Compos. Struct.* — 2019. — Vol. 207. — P. 81—92.
67. Sorina T. G., Gunyaev G. M. Structural carbon-fibre-reinforced plastics and their properties // *Polymer Matrix Composites.* — Chapman&Hall., 1995. — P. 132—198.
68. Cowley K. D., Beaumont P. W. R. The measurement and prediction of residual stresses in carbon-fibre/polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* — 1997. — Vol. 57, No 11. — P. 1445—1455.
69. Startsev O. V., Prokopenko K. O., Litvinov A. A., Krotov A. S., Anikhovskaya L. I., Dement'eva L. A. Study of thermohumid aging of aircraft fiberglass plastic // *Polym. Sci. Ser. D.* — 2010. — Vol. 3, No. 1. — P. 58—61.
70. Aniskevich K., Korkhov V., Faitelson J., Jansons J. Mechanical properties of pultruded glass fiber reinforced plastic after freeze—thaw cycling // *J. Reinf. Plast. Compos.* — 2012. Vol. 31, No. 22. — P. 1554—1563.
71. Lord H. W., Dutta P. K. On the design of polymeric composite structures for cold regions applications // *J. Reinf. Plast. Compos.* — 1988. — Vol. 7, No. 5. — P. 435—458.
72. Startsev O. V., Nikishin E. F. Aging of polymer composite materials exposed to the conditions in outer space // *Mech. Compos. Mater.* — 1994. — Vol. 29, No. 4. — P. 338—346.
73. Reynolds T., McManus H. Accelerated tests of environmental degradation in composite materials // *Composite Structures: Theory and Practice / Ed. P. Grant and C. Rousseau.* — West Conshohocken, PA: ASTM Int. 2001. — P. 513-525.
74. Issouпов V., Startsev O. V., Lacabanne C., Demont P., Viel-Ingutmbert V., Dinguirard M., Nikishin E. F. Combined effect of thermal and mechanical stresses on the viscoelastic properties of a composite material for space structures // *Protection of Materials and Structures from Space Environment.* — Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2006. — P. 271—281.
75. Старцев О. В., Махоньков А. Ю., Деев И. С., Никитин Е. Ф. Исследование старения углепластика КМУ-4Л после 12 лет экспонирования на международной космической станции методом динамического механического анализа. 2. Влияние места расположения пластин в многослойных пачках // *Вопр. материаловедения.* — 2013. — № 4. — P. 69—76.

76. *Startsev O. V., Vapirova Y. M., Deev I. S., Yartsev V. A., Krivonos V. V., Mitrofanova E. A., Chubarova M. A.* Effect of prolonged atmospheric aging on the properties and structure of carbon plastic // *Mech. Compos. Mater.* — 1987. — Vol. 22, No. 4. — P. 444—449.

77. *Авиационные материалы: Справочник в 13 т. Т. 13. Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / Под ред. Е. Н. Каблова.* — М., 2015. — 270 с.

78. *Старцев В. О., Плотников В. И., Антипов Ю. В.* Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // *Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.06.2021). — 2018. — № 5. — Ст. 12. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118

Поступила в редакцию 28.06.2021

Received June 28, 2021
