

УДК 539.3

PACS 76.60.Gv, 83.80.Ab

## Исследование процесса релаксации напряжений в деформированном композите с эпоксидной матрицей

А. А. Перминов<sup>а</sup>, Т. М. Сарварова<sup>а</sup>, Н. К. Шестакова<sup>б</sup>, А. С. Ажеганов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет

614990, Пермь, ул. Букирева, 15

email: azheganov@psu.ru

<sup>б</sup> Пермский государственный аграрно-технологический университет

614990, Пермь, ул. Петропавловская, 23

Эпоксидные связующие являются основой многих композиционных материалов. Диапазон температур применения изделий из таких материалов ограничен температурой возникновения ползучести, т.е. температурой, при которой время релаксации напряжений становится сравнимо со временем их воздействия. В данной работе приведены результаты исследования процессов развития и релаксации напряжений в деформированном образце эпоксидного композита при изменении температуры. Проведена интерпретация экспериментальных данных с помощью модели релаксационных процессов в зернистых композитах. Были исследованы цилиндрические образцы из эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной полиэтиленполиамином. Смола была наполнена порошком окиси меди в концентрации от 0.064 до 0.34 объемных долей. В качестве метода измерения величины внутренних напряжений в композиционном материале использован метод ядерного квадрупольного резонанса на наполнителях. Напряжения в матрице регистрируются по изменению частоты ЯКР ядер <sup>63</sup>Сu в кристалликах Cu<sub>2</sub>O. При температуре 303 К близкой к комнатной проведено продольное сжатие цилиндрических образцов с эпоксидной матрицей горячего отверждения. Деформация образцов привела к увеличению частоты линии ЯКР. С ростом температуры сдвиг частоты и соответствующие ему напряжения в матрице уменьшаются. Однако при температуре на 30 К ниже температуры стеклования зависимость сдвига частоты от температуры становится нелинейной, что свидетельствует о начале релаксационного процесса в матрице. Показано, что процесс релаксации напряжений, вызванных деформацией образца, хорошо описывается экспоненциальной зависимостью. Энергия активации этого процесса составила 105 кДж/моль, что существенно меньше значения энергии активации  $U = 115$  кДж/моль процесса релаксации напряжений, вызванных всесторонним сжатием материала. Были проведены аналогичные эксперименты с образцами, имеющими эпоксидную матрицу холодного отверждения. Релаксация напряжений прошла в районе 333 – 343 К, что только на 40–50 ° выше комнатной температуры. Энергия активации процесса  $U = 96$  кДж/моль. Это значение ниже, чем у смолы горячего отверждения. Кроме того, резкий спад напряжений происходил в узком (менее 10 К) интервале температур. Наблюдаемый спад напряжений при постоянной деформации образца свидетельствует о явлении «ползучести» в застеклованных композитах с эпоксидной матрицей.

**Ключевые слова:** композиционные материалы; внутренние напряжения; ядерный квадрупольный резонанс

Поступила в редакцию 19.05.2019; принята к опубликованию 12.07.2019

# Stress relaxation processes survey in strain composite with an epoxy matrix

A. A. Perminov<sup>a</sup>, T. M. Sarvarova<sup>a</sup>, N. K. Shestakova<sup>b</sup>, A. S. Azheganov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm

email: azheganov@psu.ru

<sup>b</sup> Perm State Agro-Technological University, Petropavlovskaya St. 23, 614990, Perm

The present paper gives results from a study of the relaxation of internal stresses in a granular composite with an epoxy matrix. We studied samples of ED-20 epoxy resins cured by polyethylene polyamine. As the filler we used powdered copper oxide with a volumetric concentration 0.064–0.35. The samples had the shape of cylinders of diameter 8 mm and height 30 mm. The experiments are performed with the use of nuclear quadrupole resonance (NQR). Measurements are made of the <sup>63</sup>-Cu NQR-frequencies in samples as of epoxy resin containing cuprous oxide powder as control sample – pure cuprous oxide powder. In the description of the results of the NQR experiments, the value of internal stresses is given in frequency units. We held experimental research on cylindrical samples of granular composite with epoxy matrix hardened at high temperature. These samples were subjected to uniaxial compression at room temperature. Deformation of the samples led to an increase NQR frequency of the filler. The change in the value of internal stresses during heating of deformed samples of a granular composite was experimentally investigated. Measurements were made of the frequency difference for copper oxide in the polymer and control samples in the temperature range 393–293 K at 10 K intervals. Stresses in the matrix and the frequency difference decreases with increasing temperature. The observed nonlinearity of the temperature dependences of the NQR frequencies for the filler indicates the presence of relaxation processes in the stressed matrix of the samples at temperatures below the glass transition temperature. It is shown that the process of relaxation of stresses caused by the deformation of the sample is well described by an exponential dependence. The activation energy of this process was 105 kJ / mol. Comparison of the calculation results with the experimental data has shown their satisfactory comparability. Similar experiments were conducted with samples having an epoxy matrix cured at room temperature. It was found that stress relaxation occurs at temperatures well below the glass-transition temperatures.

**Keywords:** composition matter; internal stress; nuclear quadrupole resonance

Received 19.05.2019; accepted 12.07.2019

doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-55-62

## 1. Введение

Изделия из отвержденных эпоксидных смол и композиционных материалов с эпоксидным связующим используются в широком диапазоне температур.

Композиты после горячего отверждения охлаждаются до комнатной температуры или температуры эксплуатации изделий. Температуры стеклования  $T_g$  смол находятся в пределах 100 – 150 °C и зависят от типа смолы, вида отвердителя, режима отверждения и наличия пластификаторов. Ниже температуры стеклования материал находится в твердом состоянии [1].

Наблюдаемые термодинамические свойства материала являются следствием процессов, протекающих на микроуровне межкомпонентного взаимодействия.

Из-за разности коэффициентов теплового расширения эпоксидной матрицы и наполнителя или армирующего материала в композите появляются

внутренние или термоусадочные напряжения. Частицы наполнителя испытывают давление со стороны матрицы при ее усадке.

Времена релаксации термоусадочных напряжений оказываются очень большими. Например, при 300 К они доходят до десятков лет и на эксплуатации изделий обычно не сказываются [2]. Времена релаксации напряжений, вызванных одноосным сжатием материала, оказываются значительно меньше. Например, при испытании образца зернистого композита с эпоксидной матрицей, отвержденной ПЭПА, релаксация напряжений во время эксперимента была замечена при 353 К, что на 30 – 40 К ниже  $T_g$  [3].

Величины времен релаксации ограничивают диапазон температур или область применения изделий из этих материалов.

Задачами данной работы являются:

– экспериментальное исследование процессов развития и релаксации напряжений в системе матрица-наполнитель при нагреве деформированных

образцов эпоксидного композита с различной степенью наполнения;

– интерпретация экспериментальных данных с помощью модели релаксационных процессов в зернистых композитах.

## 2. Исследованные образцы и методика проведения эксперимента

В данной работе были использованы образцы зернистого композиционного материала, представленные С.Н.Лысенко (ИТХ УрО РАН). Связующее – эпоксидная смола ЭД-20. В качестве наполнителя в смолу замешан мелкокристаллический порошок закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  с размером частиц около 10 мкм. Образцы отлиты во фторопластовых формах в виде цилиндров диаметром 8,0 мм и длиной 30 мм. Смола в образцах отверждена полиэтиленполиамином при комнатной температуре. Концентрация наполнителя в долях объема в сериях образцов приведена в таблице. Объемная концентрация наполнителя ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )  $c_f = V_f/V_c$  определена как отношение суммарного объема частиц наполнителя  $V_f = m_f/\rho_f$  к суммарному объему композиции  $V_c$ .

Состав образцов с эпоксидной матрицей и наполнителем – порошком закиси меди

Связующее $m_p$ , массовых долей	Наполнитель $m_i$ , массовых долей	Концентрация наполнителя $c_f$ , объемных долей
1	0,40	0,064
1	0,80	0,12
1	1,6	0,22
1	3,2	0,35

Подвергаемые испытаниям образцы можно рассматривать как модели изделий из эпоксидных композитов, работающих в условиях механических нагрузок в диапазоне температур от комнатной и выше.

Структурная схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Исследуемый 1 и контрольный 2 образцы располагались внутри высокочастотных катушек датчика ЯКР-спектрометра. При этом исследуемый образец находился между пуансонами винтового пресса 3. Вся конструкция помещалась в масляную ванну термостата 4. Благодаря этому обеспечивалось равенство температур исследуемого образца и контрольного образца, представляющего собой открытую ампулу с порошком закиси меди, смешанным с маслом. Погрешность установки заданных значений температуры не превышала  $\pm 0.5$  К; нестабильность установленных значений температуры была менее  $\pm 0.05$  К.

Для регистрации сигнала ЯКР от ядер  $^{63}\text{Cu}$  в закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  использован автоматизирован-

ный импульсный спектрометр ЯКР. После Фурье-преобразования сигналов спинового эха получены значения частот ЯКР кристалликов  $\text{Cu}_2\text{O}$  в контрольном образце  $\nu_c$  и кристалликов наполнителя в исследуемом образце  $\nu_f$ .

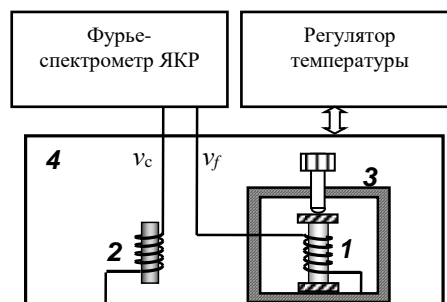


Рис.1. Структурная схема экспериментальной установки

В работе исследовались образцы смолы холодного и горячего отверждения. После горячего отверждения образец был охлажден до комнатной температуры. Коэффициент теплового расширения смолы больше, чем у частиц наполнителя. Охлаждающаяся смола сжимает частицы наполнителя. Давление на частицу  $p_f = -\sigma_T$  численно равно нормальной к ее поверхности компоненте напряжения. Давление вызывает увеличение частоты ЯКР частиц наполнителя  $\nu_f$  относительно частоты кристалликов  $\text{Cu}_2\text{O}$  в контрольном образце  $\nu_c$  при той же температуре:

$$\nu_f - \nu_c = \Delta\nu_T = \left(\frac{\partial\nu}{\partial p}\right)_T p_f, \quad (1)$$

где величина  $(\partial\nu/\partial p)_T = 369 \pm 2$  Гц/МПа называется барическим коэффициентом частоты ЯКР [4].

Если при некоторой температуре в композиционном материале создать деформацию продольного сжатия, напряжения в матрице увеличатся, что приведет к увеличению давления на частицы наполнителя и, соответственно, увеличению частоты ЯКР  $\nu_f$ . Полагая вклады в изменения частоты со стороны термоусадочных напряжений в матрице  $\Delta\nu_T$  и напряжений сжатия  $\Delta\nu_s$  аддитивными, можно написать

$$\nu_f - \nu_c = \Delta\nu_{Ts} = \Delta\nu_T + \Delta\nu_s, \quad (2)$$

$$\Delta\nu_s = \alpha \sigma_s,$$

где  $\sigma_s$  – напряжения в матрице, вызванные деформацией материала.

Для нахождения сдвига частоты частиц наполнителя, вызванного напряжениями сжатия  $\sigma_s$ , нужно при одной и той же температуре провести измерения сдвига частоты в деформированном  $\Delta\nu_{Ts}$  и недеформированном  $\Delta\nu_T$  материалах относительно частоты в контрольном образце

$$\Delta\nu_s = \Delta\nu_{Ts} - \Delta\nu_T. \quad (3)$$

Таким образом, напряжения в деформированной матрице регистрируются в эксперименте как

разница частот ЯКР наполнителя в деформированном и недеформированном материалах.

### 3. Наблюдение процесса релаксации напряжений в продольно деформированных образцах

#### 3.1. Исследование температурных изменений внутренних напряжений в образцах с эпоксидной матрицей горячего отверждения

Ниже приводятся результаты эксперимента с цилиндрическим образцом из отвержденной эпоксидной смолы, наполненной мелкокристаллическим порошком окиси меди в концентрации  $c_f = 0.22$  объемных долей.

При температуре в термостате 303 К (30°C) частота ЯКР  $\text{Cu}_2\text{O}$  в контрольном образце составляет  $\nu_c = 25978.58 \pm 0.05$  кГц, при этом сдвиг частоты в исследуемом образце относительно контрольного  $\Delta\nu_T = 6.59 \pm 0.05$  кГц, что соответствует давлению матрицы на частицы наполнителя  $p_f = \Delta\nu_T / (\partial\nu/\partial p)_T = 17.9 \pm 0.1$  МПа.

При помощи винтового пресса проведено продольное сжатие исследуемого образца. Сдвиг частоты увеличился до  $\Delta\nu_{T_s} = 12.08$  кГц, а давление возросло до  $p_f = 32.7$  МПа. С интервалами от 10 до 15 мин был проведен ступенчатый нагрев деформированного образца с шагом в 10 К. В конце каждого температурного интервала были измерены сдвиги частоты  $\Delta\nu_{T_s}$  относительно контрольного образца. Полученные результаты показаны на графике рис. 2, а (верхняя кривая).

В диапазоне 303–353 К сдвиг частоты  $\Delta\nu_{T_s}$  и соответственно контактное давление линейно уменьшаются. Выше 353 К зависимость  $\Delta\nu_{T_s}$  от температуры становится нелинейной, и при 393 К величина сдвига частоты приближается к нулю.

Нелинейность зависимости  $\Delta\nu_{T_s}(T)$  свидетельствует о развитии релаксационных процессов в эпоксидной матрице при температуре существенно ниже температуры стеклования  $T_g = 382$  К [2].

При достижении  $T = 403$  К образец был разгружен и так же ступенчато охлажден до 303 К (нижняя кривая на рис. 2, а). Ниже температуры стеклования сдвиг частоты ЯКР наполнителя  $\Delta\nu_T$  линейно возрастает с понижением температуры. Линейность  $\Delta\nu_T(T)$  свидетельствует о том, что времена релаксации термоусадочных напряжений много больше 15 минут – длительности шагов изменения температуры. Разгруженный образец был повторно нагрет до 403 К. Температурные зависимости  $\Delta\nu_T(T)$  в циклах охлаждения и нагрева совпадают в пределах погрешности измерений.

Эксперимент был повторен с образцами, содержащими наполнитель в концентрации  $c_f = 0.064$  и  $c_f = 0.35$  объемных долей (рис. 2, б, в). Ход температурных зависимостей на рис. 2 и рис. 9 в работе [3] качественно совпадает. Имеются отличия

только в крутизне наклона зависимостей  $\Delta\nu_T(T)$  и  $\Delta\nu_{T_s}(T)$ . Температуры стеклования их эпоксидных матриц находятся в интервале 380–390 К. Близки и значения температуры (350–370 К), при которой появляется нелинейность в температурной зависимости сдвига частоты  $\Delta\nu_{T_s}(T)$  в нагруженных образцах.

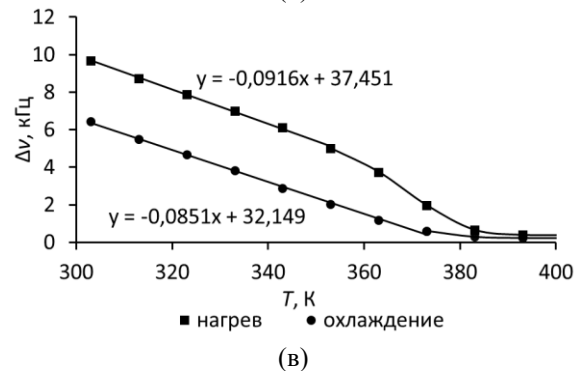
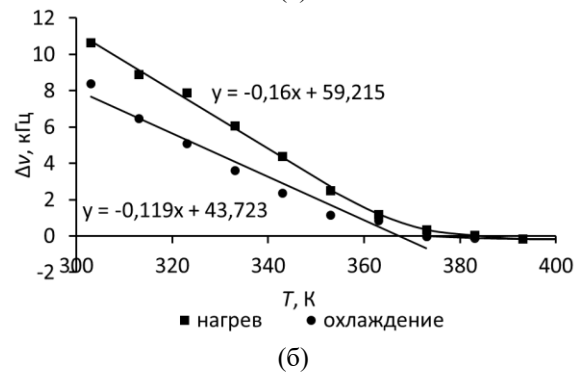
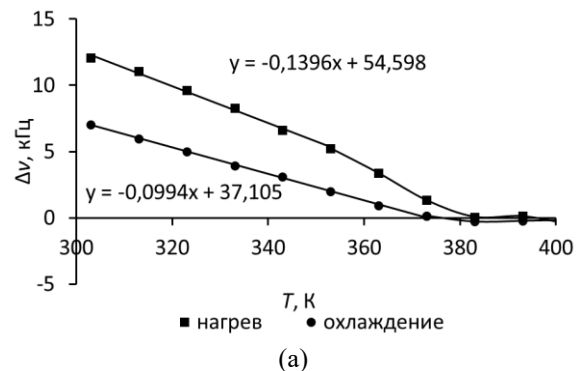


Рис. 2. Температурные зависимости сдвига частоты ЯКР наполнителя  $\Delta\nu_{T_s}$  в образце с концентрацией наполнителя, объемных долей: а –  $c_f = 0.22$ ; б –  $c_f = 0.064$ ; в –  $c_f = 0.35$

#### 3.2. Исследование температурных изменений внутренних напряжений в образцах с эпоксидной матрицей холодного отверждения

Аминные отвердители (в частности ПЭПА) используются в основном для «холодного» отверждения эпоксидных смол. При температуре отверждения, близкой к комнатной, смола из вязкотекучего состояния переходит в высокоэластическое и затем в стеклообразное состояние.

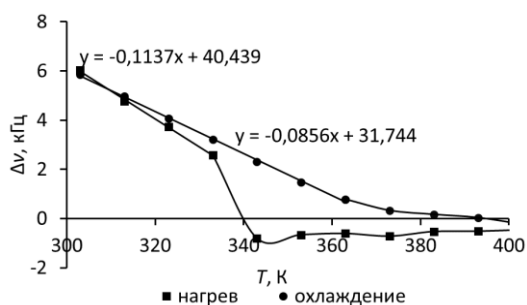
Благодаря её малой химической усадке внутренние напряжения в композиционном материале с эпоксидной матрицей оказываются близкими к нулю [2].

По изложенной выше методике проведен эксперимент с образцом смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА при комнатной температуре. Концентрация наполнителя – порошка  $\text{Si}_2\text{O}$  составляет  $c_f = 0.35$  объемных долей. Результаты проведенных измерений показаны на рис. 3, а. После деформации при 303 К сдвиг частоты составил  $\Delta\nu_{Ts} = 6.04$  кГц. При нагреве до 333 К сдвиг частоты уменьшился более чем в два раза (до 2.59 кГц). В области 333–343 К происходит резкое падение величины сдвига частоты (до  $-0.80$  кГц). При дальнейшем нагреве сдвиг частоты практически не изменяется.

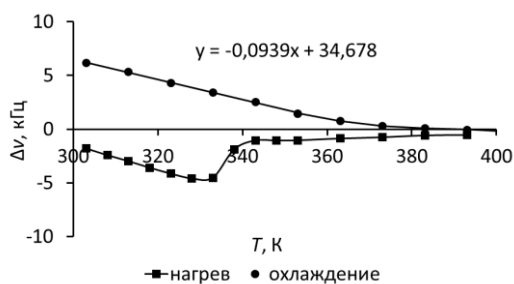
Кривая охлаждения разгруженного образца (верхняя кривая на рис. 3, а) совпадает с кривой охлаждения образца «горячего» отверждения (рис. 2, в).

Причина резкого падения величины  $\Delta\nu_{Ts}$  в деформированном образце становится понятной, если сравнить ход температурных зависимостей сдвига частоты в деформированном  $\Delta\nu_{Ts}(T)$  и недеформированном  $\Delta\nu_T(T)$  образцах.

Образец с концентрацией наполнителя  $c_f = 0.35$  и отвержденный при комнатной температуре нагревался в масляной ванне термостата от 303К



(а)



(б)

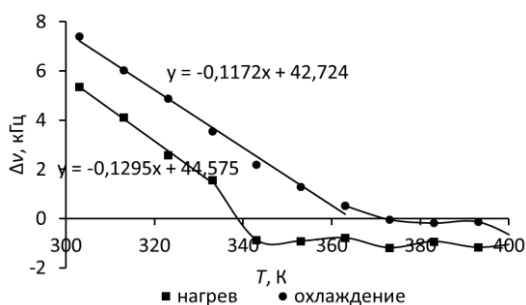
**Рис. 3.** Температурные изменения сдвига частоты ЯКР наполнителя в образце с эпоксидной матрицей холодного отверждения (концентрация наполнителя  $c_f = 0.35$  объемных долей): а – деформированный образец; б – недеформированный образец

до 403 К с шагом по 5 К (нижняя кривая на рис. 3, б).

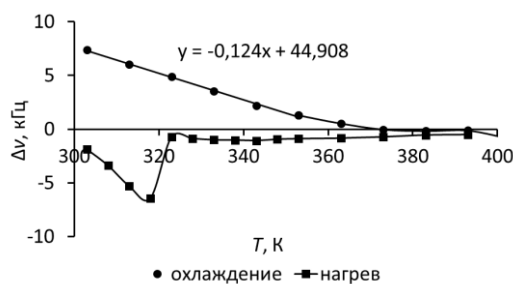
При нагреве материала связующее расширяется, и на частицы наполнителя действуют растягивающие напряжения, которые регистрируются в эксперименте как уменьшение частоты ЯКР наполнителя относительно контрольного образца. При 303 К сдвиг частоты частиц наполнителя  $\Delta\nu_T = -1.76$  кГц отрицателен по причине растягивающих напряжений, вызванных химической усадкой связующего. При нагреве образца от 303 К до 333 К (60 °С) связующее расширяется и растягивающие напряжения растут.

При холодном отверждении процесс отверждения прекращается со стеклованием смолы. Вследствие малой подвижности молекул не возникают новые межмолекулярные связи. Таким образом, плотность межмолекулярных связей в смоле холодного отверждения меньше, чем в смоле горячего отверждения. Смола с меньшей плотностью межмолекулярных связей имеет и более низкую температуру стеклования.

В области 333–338 К смола переходит в высокоэластическое состояние, времена релаксации, напряжения в матрице и сдвиг частоты падают практически до нуля. При последующем нагреве выше 340 К идет процесс дополимеризации. Сетка межмолекулярных связей выстраивается с мини-



(а)



(б)

**Рис. 4.** Температурные изменения сдвига частоты ЯКР наполнителя в образце с эпоксидной матрицей холодного отверждения (концентрация наполнителя  $c_f = 0.064$  объемных долей): а – деформированный образец; б – недеформированный образец

мумом потенциальной энергии, что соответствует минимальным напряжениям в матрице.

Кривая охлаждения (верхняя кривая на рис. 3, б) близка к кривой охлаждения разгруженного образца (верхняя кривая на рис. 2, а).

Аналогичные температурные изменения сдвига частоты ЯКР наполнителя получены при исследовании образца с эпоксидной матрицей холодного отверждения и концентрацией наполнителя  $c_f = 0.064$  объемных долей (рис. 4).

#### 4. Сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов по модели релаксационных процессов в зернистом композите

Для интерпретации экспериментально наблюдаемых эффектов в спектрах ЯКР наполнителя использована модель процессов релаксации напряжений, вызванных деформацией композиционного материала (рис. 5).

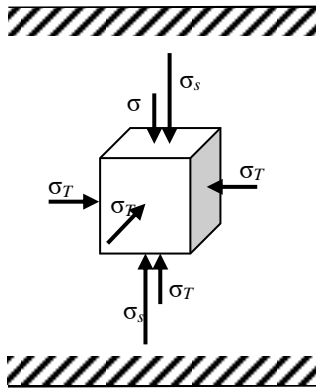


Рис. 5. Структурная модель зернистого композита

Согласно модели, частицы наполнителя равномерно распределены в объеме матрицы. Наполнитель – порошок кристаллического вещества, на котором наблюдается сигнал ЯКР. Давление, вызванное тепловой усадкой матрицы, является давлением всестороннего сжатия и одинаково на все частицы наполнителя:

$$p_T = -\sigma_T.$$

Давление  $p_T$  регистрируется в эксперименте как изменение частоты ЯКР кристалликов наполнителя [4]:

$$\Delta v_T = v_f - v_c = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T p_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T (-\sigma_T),$$

где  $v_f$  и  $v_c$  – частоты ЯКР кристалликов наполнителя в полимерной матрице и чистых кристалликов при той же температуре.

Время релаксации термоусадочных напряжений в застеклованной матрице велико и существенно больше времени эксперимента. Контакт-

ное давление  $p_T$  линейно растёт с понижением температуры [2].

Продольное сжатие  $\delta L$  цилиндрического образца вызывает появление напряжений в матрице  $\sigma_s = E(\delta L/L)$ , которые регистрируются как дополнительный сдвиг частоты

$$\Delta v_s = D_L \sigma_s.$$

Коэффициент в формуле приблизительно равен  $D_L \approx (1/3)(\partial v/\partial p)_T$ .

Если величина деформации постоянна, то напряжения  $\sigma_s$  спадают со временем по закону

$$\sigma_s(t) = \sigma_s(t_0) e^{-\frac{t-t_0}{\tau(T)}}. \quad (4)$$

Время релаксации при температуре  $T$  можно найти по формуле Аррениуса [5]:

$$\tau(T) = \tau_\infty e^{\frac{U}{RT}}, \quad (5)$$

где предэкспоненциальный множитель  $\tau_\infty \approx 10^{-12}$  с – характерное время для движений кинетических сегментов молекулярной цепи,  $U$  – энергия активации этих движений,  $R = 8.31$  кДж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$  – универсальная газовая постоянная.

В проведенных экспериментах образец подвергался ступенчатому нагреву после деформации.

Пусть напряжение и соответствующий сдвиг частоты в конце  $i$ -го температурного шага соответственно равны  $\sigma_{s(i)}$  и  $\delta v_{s(i)}$ . Тогда напряжение и сдвиг частоты в конце следующего  $(i+1)$  шага будут

$$\sigma_{s(i+1)} = \sigma_{s(i)} e^{-\frac{\delta t}{\tau(i+1)}}, \quad (6)$$

$$\Delta v_{sL(i+1)} = \Delta v_{s(i)} e^{-\frac{\delta t}{\tau(i+1)}}, \quad (7)$$

где  $\delta t$  – длительность шага.

Время релаксации при температуре  $T_{i+1}$  находится по формуле Аррениуса:

$$\tau_{(i+1)} = \tau_\infty e^{\frac{U}{RT_{(i+1)}}}. \quad (8)$$

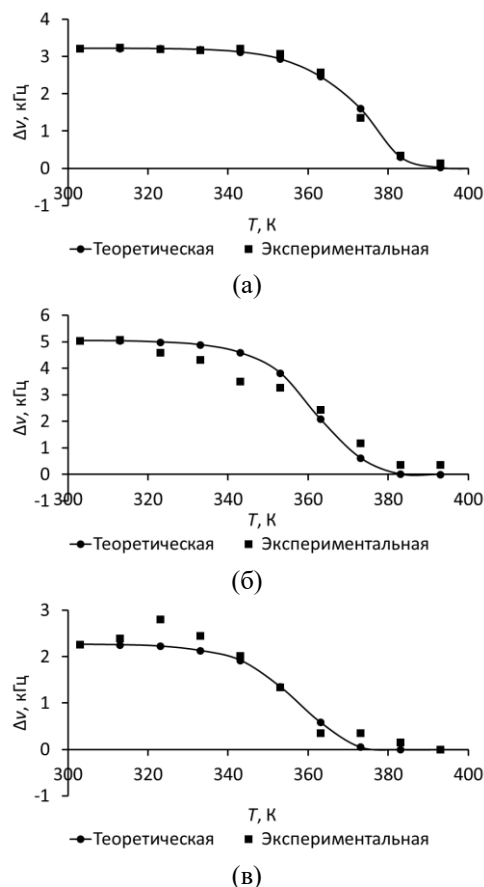
Экспериментально были измерены сдвиги частот в деформированном  $\Delta v_{Ts}$  и недеформированном  $\Delta v_T$  образцах относительно контрольного образца при ступенчатом росте температуры от 303 К до 403 К. Размер шага по температуре составлял 10 К при длительности шага  $\delta t$  от 10 до 15 мин.

Сдвиг частоты  $\Delta v_s$ , вызванный деформацией образца, находится путем вычитания из сдвига частоты деформированного образца сдвига частоты недеформированного образца (при каждом значении температуры)

$$\Delta v_s = \Delta v_{Ts} - \Delta v_T.$$

Полученные кривые температурной зависимости разности частот нагруженного и ненагруженного образцов  $\Delta v_s(T)$  показаны на рис. 6. Вблизи 353 К наблюдается активация релаксационных процессов.

На этих же графиках построены рассчитанные температурные зависимости сдвига частоты  $\Delta\nu_s$  в образцах. Значение  $\Delta\nu_s$  первой точки, соответствующее 303°K, взято равным экспериментальному, а все последующие рассчитаны по рекуррентным соотношениям (7, 8).



**Рис. 6.** Температурные зависимости разности частот ЯКР в нагруженном и ненагруженном образце в процессе нагревания: а –  $c_f = 0.35$  объемных долей; б –  $c_f = 0.22$  объемных долей; в –  $c_f = 0.064$  объемных долей

Энергия активации в формуле Аррениуса (8) была подобрана по минимуму суммы квадратов отклонений рассчитанных и экспериментальных значений  $\Delta\nu_s$ .

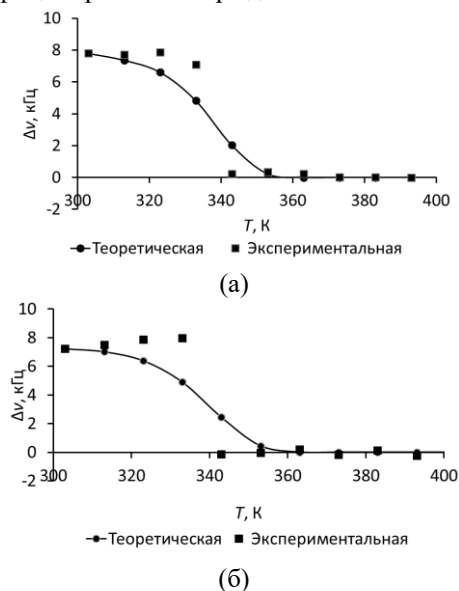
Полученное значение  $U = 105$  кДж соответствует значениям энергии активации релаксационных процессов в этой же смоле, полученным в экспериментах по релаксации напряжений при постоянной температуре вблизи температуры стеклования [6].

Из полученных графиков (рис. 6) видно, что наблюдается хорошее соответствие между теоретической и экспериментальной зависимостями.

По этой же методике построены экспериментальные и рассчитанные релаксационные кривые для образца с  $c_f = 0.35$  объемных долей (рис. 7, а) и образца с  $c_f = 0.064$  объемных долей (рис. 7, б), отвержденных при комнатной температуре. Значение

энергии активации в формуле (8) принято равным  $U = 96$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

В образцах с матрицей холодного отверждения хорошего соответствия между рассчитанными и экспериментальными зависимостями не наблюдается. Спад напряжений происходит в узком диапазоне температур (333–343 К). Это говорит о том, что релаксационные процессы, происходящие в матрице, отличаются от процессов, происходящих в матрице горячего отверждения.



**Рис. 7.** Температурные зависимости разности частот ЯКР в нагруженном и ненагруженном образцах с матрицей холодного отверждения в процессе нагревания: а –  $c_f = 0.35$  объемных долей; б –  $c_f = 0.064$  объемных долей

## 5. Заключение

В ходе экспериментальной работы были получены температурные зависимости сдвига центра линии ЯКР наполнителя в одноосно деформированных образцах зернистого композиционного материала с эпоксидной матрицей.

В температурных зависимостях сдвига центра линии ЯКР при нагревании недеформированных образцов наблюдается линейный спад напряжений вплоть до температуры стеклования; выше температуры стеклования напряжения минимальны и не меняются, а при охлаждении образцов ниже температуры стеклования напряжения также линейно возрастают.

Продольное сжатие цилиндрического образца приводит к увеличению сдвига частоты линии ЯКР. С ростом температуры сдвиг частоты и соответствующие ему напряжения в матрице линейно уменьшаются. Однако при температуре на 30 К ниже температуры стеклования зависимость  $\delta\nu_{TS}(T)$  становится нелинейной, что свидетельствует о начале релаксационного процесса в матрице.

Показано, что процесс релаксации напряжений, вызванных деформацией образца, хорошо описывается экспоненциальной зависимостью.

Энергия активации этого процесса составила 105 кДж/моль, что существенно меньше значения энергии активации  $U = 115$  кДж/моль процесса релаксации напряжений, вызванных всесторонним сжатием материала [2].

С увеличением степени наполнения смолы кривая температурной зависимости напряжений сжатия смещается в сторону высоких температур (рис. 6). Напряжения уменьшаются в два раза при 350 К, 360 К и 370 К в образцах с концентрацией наполнителя 0.064, 0.22 и 0.35 объёмных долей, соответственно.

Проведены эксперименты с образцами, имеющими эпоксидную матрицу холодного отверждения. Релаксация напряжений прошла в районе 333–343 К, что только на 40–50° выше комнатной температуры. Энергия активации процесса  $U = 96$  кДж/моль ниже, чем у смолы горячего отверждения. Кроме того, резкий спад напряжений происходит в узком (менее 10 К) интервале температур.

Наблюдаемый спад напряжений при постоянной деформации образца свидетельствует о «ползучести» в застеклованных композитах с эпоксидной матрицей. Диапазон температур применения изделий из таких материалов ограничен температурой возникновения ползучести, т.е. температурой, при которой время релаксации напряжений становится сравнимо со временем их воздействия.

### Список литературы

1. Любин Дж. (ред.) Справочник по композиционным материалам: в 2 кн. М.: Машиностроение, 1988.
2. Ажеганов А. С., Бегисhev В. П., Горинов Д. А., Лысенко С. Н., Шардаков И. Н. Развитие и релаксация внутренних напряжений в зернистых композитах с полимерной матрицей // Прикладная механика и техническая физика. 2006. Т. 47. № 4. С. 104–114.
3. Ажеганов А. С., Гордеев Е. Н., Пьянков М. Ю. Эволюция напряженного состояния системы матрица–наполнитель в образце зернистого композита при продольном сжатии и изменении температуры // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2011. Вып. 2 (17). С. 46–51.

4. Айнбиндер Н. Е., Ажеганов А. С., Бегисhev В. П., Шестакова Н. К. Применение метода ядерного квадрупольного резонанса для измерения напряжений в системе матрица–наполнитель в композиционных материалах // Письма в Журнал технической физики. 1997. Т. 23, № 9. С. 14–18.
5. Бартнев Г. М., Зеленов Ю. В. (ред.) Релаксационные явления в полимерах. Ленинград: Химия, 1972. 375 с.
6. Ажеганов А. С., Гордеев Е. Н., Пьянков М. Ю. Исследование процессов релаксации напряжений в системе матрица–наполнитель при одноосном сжатии образцов композиционного материала // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2011. Вып. 1 (16). С. 76–81.

### References

1. Lubin G. (ed.), *Handbook of composites*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1982. 786 p.
2. Azheganov A. S., Begishev V. P., Gorinov D. A., Lysenko S. N., Shardakov I. N. Development and relaxation of internal stresses in granular composites with an epoxy matrix. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2006, vol. 47, no. 4, pp. 547–555.
3. Azheganov A. S., Gordeev E. N., Pyankov M. Y. The internal stresses evolution of the matrix–filler system granular composite samples under uniaxial compression and temperature variation. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2011, no. 2 (17), pp. 46–51 (In Russian).
4. Ainbinder N. E., Azheganov A. S., Begishev V. P., Shestakova N. K. Application of a nuclear quadrupole resonance method to measure stress in a matrix–tracer system in composites. *Technical Physics Letters*, 1997, vol. 23, no. 5, pp. 339–340.
5. Bartenev G. M., Zelenev Yu. V. (Eds.), *Relaxation Phenomena in Polymers*. Leningrad: Khimiya, 1972. 375 p. (In Russian).
6. Azheganov A. S., Gordeev E. N., Pyankov M. Y. Stress relaxation processes survey in mold–filler system under uniaxial compression of composition matter sample. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2011, no. 1 (16), pp. 76–81 (In Russian).

### Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Перминов А. А., Сарварова Т. М., Шестакова Н. К., Ажеганов А. С. Исследование процесса релаксации напряжений в деформированном композите с эпоксидной матрицей // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 2. С. 55–62. doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-55-62

### Please cite this article in English as:

Perminov A. A., Sarvarova T. M., Shestakova N. K., Azheganov A. S. Stress relaxation processes survey in strain composite with an epoxy matrix. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 2, pp. 55–62. doi:10.17072/1994-3598-2019-2-55-62