УДК 539.3

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО НА УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

[1]Василевич Ю.В., [2]Скворцов К.Г. [1]Сахоненко С.В., [2]Сахоненко В.М.

[1]УО «Белорусский национальный технический университет», Минск
[2]ОАО «Авангард» Сафоново

На протяжении всех технологических процессов создания композита происходит существенное изменение его физико-механических свойств. Если свойства в направлении армирования волокон остаются линейными и практически неизменными, то податливость в поперечном направлении существенно нелинейна на стадиях намотки, разогрева, отверждения, готового изделия и может меняться на три порядка. Применение к такому материалу единой реологической модели практически невозможно. Инженерный метод решения заключался в том, что для каждого этапа механическое поведение описывается своим законом. При этом на стыках стадий имеет место существенное изменение характеристик. В этой связи рассмотрим влияние процесса отверждения эпоксидного связующего на остаточные напряжения в намоточных изделиях. Для разработки технической теории примем следующие гипотезы:

1) химическая усадка завершается на стадии отверждения эпоксидного связующего [1];

2) для эпоксидных связующих химическая и термическая усадки связующего заканчиваются одновременно при температуре 160ºC;

3) во время полимеризации происходит незначительная фильтрация связующего, которая практически не влияет на изменение напряженного состояния в препреге.

Поставленную задачу будем решать с помощью уравнений, которые получены из условий равновесия и совместности деформаций наполнителя и связующего [2, 3], когда связующее находится в неотвержденном состоянии. Это означает, что давление сжатия связующего распространяется одинаково во все стороны.

Рассмотрим круглое поперечное сечение композита и исследуем деформацию всех семейств нитей в трансверсальном направлении. Предположим, что действующие усилия к нитям и связующему одинаковы, так как они последовательно передаются от одного материала к другому. В кольцевом направлении наблюдается параллельная деформация материалов.

В результате с учетом принятых гипотез имеем

$$\begin{gathered}
\varepsilon_r = \left(m + 3\bullet\varepsilon_c\right)\varepsilon_{rc} + \left(1-m\right)\left(\varepsilon_{rH} + \varepsilon_{TH}\right), \\
\sigma_\theta = m\sigma_{\theta c} + \left(1-m\right)\sigma_{\theta H}, \\
\varepsilon_\theta = \varepsilon_{\theta H} + \varepsilon_{TH}, \\
\sigma_{rH} = \sigma_r = \sigma_{rc} = \sigma_{\theta c}
\end{gathered} \tag{1}$$

В этих формулах ε_r – усредненная деформация препрега в трансверсальном направлении; σ_r и σ_θ – усредненные напряжения в трансверсальном и кольцевом направлениях соответственно; ε_{rc} и ε_{rH} – деформации связующего и наполнителя в трансверсальном направлении; $\varepsilon_{\theta c}$ – деформация связующего в осевом направлении; ε_c - суммарная химическая и термическая деформация связующего; σ_{rH} и $\sigma_{\theta H}$ – напряжения в наполнителе в трансверсальном и кольцевом направлениях; m – относительное содержание связующего в препреге; $\varepsilon_{TH} = \alpha_H \cdot \Delta T$ – термическое расширение наполнителя; ΔT – температурный градиент; α_H – термический коэффициент линейного расширения.

Первое уравнение составлено в предположении, что связующее находится в неотвержденном состоянии. Поэтому химическая и термическая усадки влияют только на изменение объема связующего. Однако, учитывая, что $3\varepsilon_c$ намного меньше m, в формулах (1) слагаемые $3\varepsilon_c$ можно приравнять к нулю. По результатам проведенных испытаний установлено, что деформация в радиальном направлении состоит практически из деформации связующего. Деформация нитей при этом на два порядка меньше деформации связующего. Таким образом, в правой части первого уравнения системы (1) вторым слагаемым тоже можно пренебречь.

Предполагается, что материал наполнителя (нити) является изотропным и подчиняется закону Гука

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rH} &= \frac{1}{E_H}\left(\sigma_{rH} - \nu_H \sigma_{\theta H}\right) + \varepsilon_{tH} = \frac{1}{E_H}\left(\sigma_r - \nu_H \sigma_{\theta H}\right), \\ \varepsilon_{\theta H} &= \frac{1}{E_H}\left(\sigma_{\theta H} - \nu_H \sigma_{rH}\right) + \varepsilon_{tH} = \frac{1}{E_H}\left(\sigma_{\theta H} - \nu_H \sigma_r\right), \end{aligned} \tag{2}$$

где E_H и ν_H – модуль упругости и коэффициент Пуассона наполнителя.

Для связующего при его сжатии запишем деформацию в виде

$$\varepsilon_{rc} = \varepsilon_{\theta c} = \frac{1-\nu_c}{E_c}\sigma_r , \tag{3}$$

где E_c и ν_c – модуль упругости и коэффициент Пуассона связующего, находящегося в условиях сжатия; зависимости (3) получены с учетом (1). При этом формулы (1) и (3) справедливы, если связующее находится в сжатом состоянии, т.е. когда $\sigma_r < 0$.

Связь между осредненными напряжениями и деформациями имеет вид, характерный для ортотропного тела [3, 4]

$$\begin{aligned} \varepsilon_\theta &= \frac{\sigma_\theta}{E_\theta} - \nu_{\theta r}\frac{\sigma_r}{E_r}, \\ \varepsilon_r &= \frac{\sigma_r}{E_r} - \nu_{r\theta}\frac{\sigma_\theta}{E_\theta}. \end{aligned} \tag{4}$$

К уравнениям (1) – (4) следует добавить уравнение равновесия [2]

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{1}{r}\left(\sigma_r - \sigma_\theta\right) = 0 . \tag{5}$$

Путем взаимной подстановки зависимостей (1) - (4) в первое уравнение из (1) получим

$$\frac{\sigma_r}{E_r} - \nu_{r\theta}\frac{\sigma_\theta}{E_\theta} = m\frac{1-\nu_c}{E_c}\sigma_r .$$

В результате получаем следующую зависимость

$$b_{11}\sigma_r + b_{12}\sigma_\theta = 0, \tag{6}$$

где

$$b_{11} = \frac{1}{E_r} - \frac{m\left(1-\nu_c\right)}{E_c};$$

$$b_{12} = -\frac{\nu_{r\theta}}{E_\theta} .$$

Аналогично второе уравнение из (1) превращается в

$$\sigma_\theta = m\sigma_r + (1-m)\left(E_H\varepsilon_\theta + \nu_H\sigma_r - E_H \cdot \varepsilon_{TH}\right) =$$

$$= \left[m - (1-m)\left(\nu_{\theta r}\frac{E_H}{E_r} - \nu_H \right) \right]\sigma_r + (1-m)\frac{E_H}{E_\theta}\sigma_\theta - E_H(1-m)\cdot\varepsilon_{TH} .$$

Предыдущее равенство эквивалентно

$$b_{21}\sigma_r + b_{22}\sigma_\theta = b_2, \tag{7}$$

где

$$b_{21} = m - (1-m)\left(\nu_{\theta r}\frac{E_H}{E_r} - \nu_H \right),$$

$$b_{22} = (1-m)\frac{E_H}{E_\theta} - 1,$$

$$b_2 = E_H(1-m)\cdot\varepsilon_{TH} .$$

Таким образом, решение системы уравнений (1) – (5) сводится к решению следующей системы

$$\begin{gathered} b_{11}\sigma_r + b_{12}\sigma_\theta = 0, \\ b_{21}\sigma_r + b_{22}\sigma_\theta = b_2, \\ \frac{\partial\sigma_r}{\partial r} + \frac{1}{r}(\sigma_r - \sigma_\theta) = 0. \end{gathered} \tag{8}$$

Если рассматривать первые два уравнения, то при отличном от нуля определителе

$$b_{11}b_{22} - b_{11}b_{21} \neq 0$$

получаем решение для σ_r и σ_θ в виде постоянных чисел. Третье уравнение при этом удовлетворяется, если $\sigma_r = \sigma_\theta$, что равносильно

$$b_{11} + b_{12} = 0.$$

В таком случае имеем

$$\sigma_r = \sigma_\theta = b_0 = \frac{b_2}{b_{21} + b_{22}}.$$

Из (4) найдем

$$\varepsilon_\theta = b_0\left(\frac{1}{E_\theta} - \frac{\nu_{\theta r}}{E_r} \right), \tag{9}$$

В условиях симметричной деформации с учетом (1) и зависимостей между радиальным перемещением u и компонентами деформации ε_r и ε_θ

$$\varepsilon_r = \frac{du}{dr}, \quad \varepsilon_\theta = \frac{u}{r} \tag{10}$$

получаем, что

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\theta + r\cdot\varepsilon_\theta' . \tag{11}$$

Перемещение u должно удовлетворять граничному условию

$$u\big|_{r=a} = 0. \tag{12}$$

На основании (9) и (11) придем к зависимостям

$$\varepsilon_\theta = \varepsilon_r = 0.$$

Однако, при отсутствии деформации напряжения в композите не равны нулю. Получили противоречие. Следовательно, определитель первых двух уравнений системы (8) должен быть равен нулю. Условие равенства нулю определителя и одновременно условие существования решения этой системы может быть только в трех случаях:

1) если $b_{11} = b_{12} = b_{22} = 0$;

2) если $b_{11} = b_{12} = b_{21} = 0$, $\dfrac{b_{12}}{b_{22}} = \dfrac{b_1}{b_2} = b_0$; (13)

3) если $\dfrac{b_{11}}{b_{21}} = \dfrac{b_{12}}{b_{22}} = \dfrac{b_1}{b_2} = b_0$.

Здесь предполагаем, что $b_2 \neq 0$.

В первом случае получаем, что

$$\sigma_r = \frac{b_2}{b_{21}} .$$

В результате из третьего уравнения системы (8) находим

$$\sigma_\theta = \sigma_r .$$

Получили вариант, рассмотренный выше.

Во втором случае из второго уравнения системы (8) находим

$$\sigma_\theta = \frac{b_2}{b_{22}} .$$

Подставим это значение в третье уравнение. В результате получим, что

$$\sigma_r = \frac{c_3}{r} + \frac{b_2}{b_{22}}.$$

Полученные выражения для σ_θ и σ_r должны преобразовать уравнение (11) в тождество относительно переменной *r*. Это условие будет выполнено, если c_3 =0. Следовательно,

$$\sigma_\theta = \sigma_r = \frac{b_2}{b_{22}}.$$

Как показано выше, такое решение приводит к противоречию.

Рассмотрим теперь третий случай. Заметим, что система уравнений (8) превращается в два уравнения. После преобразований получим

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + k_1 \frac{\sigma_r}{r} = \frac{k_2}{r} ,$$

$$\sigma_\theta = \frac{1}{b_{22}}\left(b_2 - b_{21}\sigma_r\right), \tag{14}$$

где

$$k_1 = 1 + \frac{b_{21}}{b_{22}} ,$$

$$k_2 = \frac{b_2}{b_{22}}.$$

Решение дифференциального уравнения (14) имеет вид

$$\sigma_r = cr^{-k_1} + \frac{k_2}{k_1},$$

$$\sigma_\theta = -c\frac{b_{21}}{b_{22}} r^{-k_1} - \frac{k_2}{k_1}\frac{b_{21}}{b_{22}} + k_2. \tag{15}$$

Теперь с учетом полученного решения (15) должна быть согласована система (10). Для этого заметим, что с учетом (1) – (4) можно записать

$$\varepsilon_r = \frac{m(1-\nu_c)}{E_c}\sigma_r,$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{1}{E_H(1-m)}\left\{\sigma_\theta - \left[m + (1-m)\nu_H\right]\sigma_r\right\} + \varepsilon_{TH}.$$

Подставим эти значения в (11). В результате полученное равенство с учетом (15) должно превратиться в тождество относительно переменной r. Следовательно, предположение будет выполнено, если принять во внимание, что

$$(k_1-1)^2 + d_1(k_1-1) = D,$$

$$1 - d_1 + k_1 \cdot b_{22} = D, \tag{16}$$

где

$$D = m(1-m)(1-\nu_c)\frac{E_H}{E_c},$$

$$d_1 = m + (1-m)\nu_H.$$

Обратим внимание на то, что параметры m и ν_H ограничены единицей, а

$$E_H \gg E_c.$$

На этом основании из (16) найдем

$$k_1 - 1 \approx b_{22} \approx \sqrt{D}. \tag{17}$$

Приближенные равенства (17) можно обратить в равенства, так как модуль E_H больше модуля E_c практически в тысячу раз.

Учитывая, что

$$k_1 - 1 = \frac{b_{21}}{b_{22}}; b_{22} = (1-m)\frac{E_H}{E_\theta} - 1,$$

найдем

$$b_{21} = D; E_\theta = \frac{1-m}{\sqrt{D}+1}E_H. \tag{18}$$

Из того, что $b_{11} = b_{12} = 0$ следует равенство

$$E_r = \frac{E_c}{m(1-\nu_c)};\ \nu_{r\theta} = 0. \tag{19}$$

Коэффициент Пуассона $\nu_{\theta r}$ найдем из зависимости

$$b_{21} = m - (1-m)\left(\nu_{\theta r}\frac{E_H}{E_r} - \nu_H\right) = D.$$

Таким образом, для препрега

$$\nu_{\theta r} \approx -1. \tag{20}$$

Здесь приближенное равенство можно считать точным, если будем руководствоваться замечанием, сделанным выше. Отрицательное значение для $\nu_{\theta r}$ и равенство нулю для $\nu_{r\theta}$ получены в связи с тем, что композиция связующего с армирующим материалом не имеет физической связи. При этом сжатие связующего сопровождается уменьшением его объема из-за ликвидации в нем содержащихся пузырьков воздуха.

В результате все искомые параметры найдены и определяются формулами (18) - (20).

Постоянную c найдем из условия

$$u\big|_{r=a} = 0. \tag{21}$$

На основании (10) следует, что

$$\varepsilon_\theta\big|_{r=a} = (\tag{22}$$

или

$$\left(\frac{\sigma_\theta}{E_\theta} - \nu_{\theta r} \frac{\sigma_r}{E_r} \right)\Bigg|_{r=a} = 0\ . \tag{23}$$

Таким образом,

$$c = \frac{b_2 \left(1 - m - \nu_H\right)}{b_{22} k_1 \left(k_1 - 1 + m + \nu_H\right)} a^{k_1}\ .$$

С учетом найденной зависимости для c решение (15) можно записать в виде

$$\sigma_r = d\left(\frac{a}{r}\right)^{k_1} + \frac{b_2}{b_{22}k_1}\ ,$$

$$\sigma_\theta = -d\left(k_1 - 1\right)\left(\frac{a}{r}\right)^{k_1} + \frac{b_2}{b_{22}k_1}\ , \tag{24}$$

где

$$d = \frac{b_2 \left(1 - m - \nu_H\right)}{b_{22} k_1 \left(k_1 - 1 + m + \nu_H\right)}\ .$$

Полученные соотношения (21) решают поставленную задачу о влиянии усадки связующего в неотвержденном состоянии при полимеризации на изменение напряженного состояния в материале изделия.

В отношении модуля упругости E_r необходимо проводить специальные экспериментальные исследования. Дело в том, что модуль E_r определяется по формуле (19) через модуль связующего E_c. Однако, связующее в составе полимерной массы в качестве компоненты содержит некоторое количество воздуха. Это сильно отражается на величине модуля E_c. Состав воздуха по мере прохождения полимеризации меняется. Таким образом, меняется и величина E_c. В результате, никаким другим способом, кроме пути экспериментальных исследований в составе изделия, определить величину E_c невозможно.

При достаточно высоких значениях степени наполнителя (порядка 70%) усадка связующего, находящегося в пространстве между частицами наполнителя, приводит к частичной потере контакта наполнителя с полимерной матрицей. Это подтверждается прямыми наблюдениями пустот как на границе полимерная матрица-наполнитель, так и в полимере между частицами наполнителя [5]. Наличие пустот свидетельствует о том, что усадочные напряжения, развивающиеся в композите при отверждении, хотя и относительно малы, но сравнимы с низкой адгезионной, а, возможно, и когезионной прочностью формирующегося материала. Однако, когда развиваются сжимающие усилия в наполнителе, то усадочные и температурные напряжения в полимере по этой причине тоже уменьшаются. Таким образом, усадочные и температурные напряжения в наполнителе способствуют повышению качества изготавливаемых изделий. С другой стороны, сжимающие усилия в наполнителе могут существенно увеличить остаточные напряжения в готовом изделии. Расчет напряжений, возникших в результате полимеризации, может быть проведен с учетом зависимостей (24) и это позволяет оценить их с адгезионной прочностью, и учесть их влияние на остаточные напряжения.

Выводы:

Предложенный метод расчета напряжений применительно к препрегам дает возможность правильно оценить порядок трансверсальных и кольцевых напряжений в стеклопластике, которые возникают при усадке связующего в результате разогрева и полимеризации. Полученные расчетные формулы позволяют учитывать влияние на напряженное состояние таких факторов как химическая усадка связующего, так и термическое расширение компонентов композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Молодцов Г.А. Структурные остаточные напряжения в ориентированных стеклопластиках // Механика полимеров. 1968. № 6. С. 1051-1058.*
2. *Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела. М. 1950. С.483.*
3. *Прочность, устойчивость, колебания. Справочник в трех томах. Том 2. Под ред. И.А.Биргера. Изд-во «Машиностроение». М. 1968. С.215-225.*
4. *Лехницкий С.Г. Обобщение задачи о плоской деформации на случай упругого тела с произвольной анизотропией // Уч.зап.Саратовск.гос.ун-та. Сер.физ.-мат.наук. Т.1. Вып.2. 1938. С.154-157.*
5. *Сиратовский С.Л., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. Усадочные напряжения в полимерных дисперсионно-армированных материалах // Механика композиционных материалов. 1980. №5. С.799-803.*