



НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 158–169
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 158–169
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-2-158-169>

Научная статья
УДК 621-039-419:620.22-419:537.868

О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля

И. В. Злобина, Н. В. Бекренев 

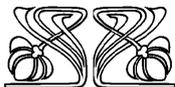
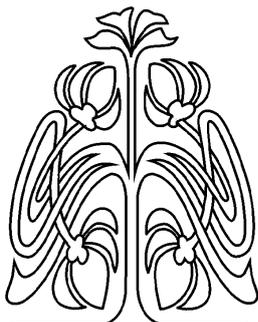
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

Злобина Ирина Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры технической механики и мехатроники, irinka_7@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2331-7444>

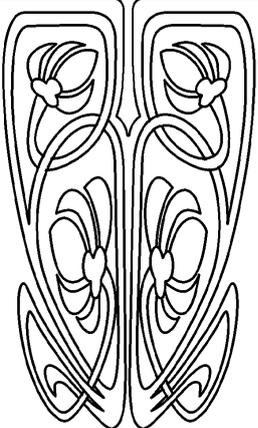
Бекренев Николай Валерьевич, доктор технических наук, профессор кафедры технической механики и мехатроники, nikolaj.bekrenev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7457-1020>

Аннотация. На основе комплексных экспериментальных исследований микроструктуры отвержденных полимерных композиционных материалов на эпоксидной матрице установлено, что в матрице и межфазном слое при взаимодействии со сверхвысокочастотным электромагнитным полем, энергетические параметры которого не достигают значений, вызывающих деструкцию матричного материала, происходят изменения, способствующие увеличению количества областей контактного взаимодействия «матрица – волокно». В результате повышается связанность армирующих компонентов и равномерность перераспределения внешних нагрузок, что позволяет значительно повысить механические характеристики материала в составе конечного изделия. Показано, что энергетические параметры и время воздействия оказывают значимое, а при определенных соотношениях – экстремальное влияние на механические характеристики полимерных композиционных материалов. Установлено, что на рациональных режимах обработки углепластика обеспечивается повышение предельных напряжений трехточечного изгиба в среднем на 25–42%, межслоевого сдвига – на 14–16%, растяжения – на 7–8%. Показано, что общий независимо от вида наполнителя механизм структурных изменений, способствующих упрочнению отвержденных полимерных композиционных материалов, заключается в совместном действии термического и волнового процессов, в результате которых матрица под действием диэлектрического нагрева до температур 40–70°C временно переходит в высокоэластичное состояние. При этих условиях под действием волновых колебательных процессов, стимулированных электромагнитным полем, повышается вероятность конформационных поворотов звеньев макромолекул и релаксации остаточных напряжений, увеличиваются степень кристалличности и количество упорядоченных надмолекулярных образований в процессе повторного отверждения.
Ключевые слова: отвержденные полимерные композиционные материалы, область контактного взаимодействия, микроструктура, сверхвысокочастотное электромагнитное поле, плотность потока энергии

Благодарности: Исследования выполнены в рамках проекта СП-5946.2021.3 «Метод повышения функциональных характеристик элементов космических аппаратов из отвержденных полимерных композиционных материалов в условиях воздействия температурного градиента».



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Для цитирования: Злобина И. В., Бекренев Н. В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 158–169. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-2-158-169>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

On the mechanism of increasing the mechanical characteristics of cured polymer composite materials under the action of a microwave electromagnetic field

I. V. Zlobina, N. V. Bekrenev✉

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Polytekhnikeskaya St., Saratov 410054, Russia

Irina V. Zlobina, irinka_7_@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2331-7444>

Nikolaj V. Bekrenev, nikolaj.bekrenev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7457-1020>

Abstract. Background and Objectives: The aim of the research is to identify the general mechanism of the processes occurring in the microstructure of polymer composite materials when exposed to an ultrahigh-frequency electromagnetic field in the cured state, contributing to an increase in strength characteristics, based on the analysis of the structural features of the matrix and the interfacial layer of cured carbon fiber and the physical foundations of dielectric heating. **Materials and Methods:** Finite element modeling of the effect of changes in the number of contact interaction surfaces on the elastic-strength properties of an elementary two-dimensional and three-dimensional cell of a polymer composite material and calculations in the Comsol software environment are performed. In the experiments, carbon fiber samples were used in the form of plane-parallel plates with dimensions of $70 \times (10.0-10.2) \times (4.9-5.1)$ mm. Processing in an ultrahigh-frequency electromagnetic field was carried out on experimental equipment, with a beam-type camera at a frequency of 2450 MHz and an energy flux density of $(10-12) \times 10^4$, $(17-18) \times 10^4$ and $(45-50) \times 10^4$ MW/cm² for 30, 60 and 120 s. The characteristics of the microstructure were studied using the MIRA II LMU Tescan scanning electron microscope and the SMM-2000 atomic force microscope. The ultimate strength, modulus of elasticity and elongation under tension were determined on a Zwick/Roell Z100 breaking machine, the ultimate strength at three-point bending and interlayer shear was determined on an upgraded computer laboratory complex with LabView software. The kinetics of cracking was evaluated under static loading by acoustic emission method using a computer complex consisting of acoustic emission sensors ZET-601, ZET-7140E, ZET-7191, ZET-7174. Phase changes were evaluated by the DSC method using a differential scanning calorimeter with a high-pressure cell DSC Q20P V24.11. The heating temperature of the samples was determined by thermograms using a FLIR E40 thermal imager and a Testo 830-T1 digital pyrometer. **Results:** It has been established that in the matrix and the interfacial layer cured polymer composite materials, when interacting with an ultrahigh-frequency electromagnetic field, the energy parameters of which do not reach the values that cause the destruction of the matrix material, changes occur that contribute to an increase in the number of areas of matrix – fiber contact interaction, as a result of which the connectivity of reinforcing components and the uniformity of the redistribution of external loads increases, which significantly increases the mechanical characteristics of the material in the composition of the final product. It is shown that the energy parameters and the exposure time have a significant, and at certain ratios – an extreme effect on the mechanical characteristics of polymer composite materials. It has been established that in rational carbon fiber processing modes, an increase in the limiting stresses of three-point bending is provided by an average of 25–42%, interlayer shear – by 14–16%, stretching – by 7–8%. **Conclusion:** It has been shown that the general mechanism of structural changes, regardless of the type of filler, contributing to the hardening of cured polymer composite materials, consists in the combined action of thermal and wave processes, as a result of which the matrix under the action of dielectric heating to temperatures 40–70°C temporarily passes into a highly elastic state, contributing under the action of wave oscillatory processes stimulated by an electromagnetic field, conformational rotations of macromolecule links and relaxation of residual stresses, an increase in the degree of crystallinity and the formation of an increased number of ordered supramolecular formations during the re-curing process.

Keywords: cured polymer composite materials, contact interaction area, microstructure, ultrahigh frequency electromagnetic field, energy flux density

Acknowledgements: The research was carried out in the framework of the project SP-5946.2021.3 “Method for improving the functional characteristics of spacecraft elements made of cured polymer composite materials under the influence of a temperature gradient”.

For citation: Zlobina I. V., Bekrenev N. V. On the mechanism of increasing the mechanical characteristics of cured polymer composite materials under the action of a microwave electromagnetic field. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 158–169 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-2-158-169>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

В современных технических системах различного назначения получили широкое распространение армированные тканями на основе волокон различной природы полимерные композиционные материалы (ПКМ). Это обосновано их более высокими удельной прочностью и корро-

зионной стойкостью по сравнению с известными металлами и сплавами. Перед однокомпонентными полимерами ПКМ имеют неоспоримые преимущества [1–5]. Различными аналитическими организациями прогнозируется рост объема потребления ПКМ с 12.3 млн т в 2020 г. до 14 млн т в 2024 г. При этом ПКМ на терморепаративной мат-



рице занимают примерно 2/3 от всего объема [6], что определяется лучшей смачиваемостью терморезактивными смолами армирующих волокон и повышенной термостойкостью. В то же время на работоспособность конструкций из ПКМ оказывают отрицательное влияние такие особенности их свойств, отличающие от металлических материалов, как анизотропия, зависимость прочности и жесткости от факторов внешней среды, направления действия эксплуатационных нагрузок, хрупкость, пониженная ударная вязкость. Указанные недостатки устраняются конструкторскими и технологическими методами [7–13]. При этом наибольшее значение имеют технологические, поскольку применение конструктивных решений не всегда возможно по условиям эксплуатации изделия или по причине снижения его технологичности. Из известных технологических методов представляется целесообразным применение физического модифицирования ПКМ [14], которое, как правило, проводится на стадии отверждения связующего, что снижает воспроизводимость результатов и полученные положительные эффекты в результате воздействия последующих операций обработки и сборки изделия. Из методов физического модифицирования одним из эффективных является применение сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного поля [15–17]. При этом наибольший объем исследований российских и зарубежных ученых в данном направлении касается воздействия на исходные материалы: армирующие волокна и ткани, а также полимеры в жидком и вязком состоянии на стадии отверждения. В то же время связь характеристик СВЧ воздействия с механическими свойствами конечного изделия однозначно не определена. Авторы данной статьи и некоторые другие исследователи [18–25] считают, что минимизация изложенных выше недостатков физического модифицирования ПКМ возможна при использовании СВЧ воздействия на финишной технологической операции при воздействии на окончательно отвержденный ПКМ в составе изделия.

Постановка задачи

Известны результаты ряда исследований, свидетельствующие о положительном влиянии воздействия СВЧ электромагнитного поля на механические свойства полимеров и ПКМ в отвержденном состоянии [18–22]. Авторами данной статьи, в частности, экспериментально установлено увеличение прочностных свойств

отвержденных угле- и стеклопластиков после воздействия на них в течение 1–2 минут СВЧ электромагнитного поля частотой 2450 МГц: при растяжении – на 7–13%, межслоевом сдвиге – на 14–16%, трехточечном изгибе – до 18% [23–25]. Однако к настоящему времени проведен лишь предварительный анализ возможных причин повышения ряда механических свойств ПКМ при воздействии на них в отвержденном состоянии СВЧ электромагнитного поля, физические механизмы возникновения указанных эффектов окончательно не выявлены и не проанализированы.

Целью исследования является выявление на основе анализа особенностей структуры матрицы и межфазного слоя (МФС) отвержденных ПКМ и физических основ воздействия СВЧ электромагнитного поля с диэлектрическими материалами общего механизма явлений, способствующих увеличению прочностных характеристик указанных материалов.

Известны два основных механизма взаимодействия СВЧ электромагнитного поля с веществом. Если в конденсированной фазе существуют свободные заряженные частицы, то они будут двигаться в соответствии с изменением электрического поля, создавая электрический ток. Этот механизм характерен для металлов, графита и других проводников, где в качестве подвижных заряженных частиц выступают электроны, а также для растворов электролитов, где носителями заряда являются ионы. При поглощении электромагнитной энергии диэлектрическими материалами в них возникают объемные источники энергии, обусловленные поляризационными процессами. В диэлектрических средах главную роль играет диэлектрическая поляризация (атомная, электронная, ориентационная и структурная). Ориентационная поляризация вызывается перераспределением зарядов в полярных молекулах или других молекулах, обладающих дипольным моментом в веществе. Данный вид поляризации оказывает наиболее существенное влияние на процесс СВЧ нагрева, так как время релаксации ориентационной поляризации равно периоду колебаний СВЧ диапазона. Если вещество содержит полярные молекулы, то они будут ориентироваться по линиям электрической составляющей поля и переориентироваться при его колебаниях. Колебания диполей (полярных молекул) приводит к внутреннему трению и выделению теплоты, величина которого зависит от диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических



потерь. СВЧ диэлектрический нагрев в отличие от конвекционного или лучистого является объемным, тепло не распространяется от поверхности в объем материала. При этом процессом не затрагиваются неполярные молекулы [15–17].

Основными факторами, определяющими межфазное взаимодействие в ПКМ, являются значения поверхностных энергий матрицы и наполнителя, и связанная с размерами и формой дисперсных частиц удельная поверхность границы раздела фаз. Введение в полимер наполнителя приводит к возникновению активных центров структурообразования. Вблизи его поверхности формируется отличная от матричной структура МФС. Первичными факторами, влияющими на свойства микроструктуры МФС, являются: адсорбционное взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя, число возможных конформаций цепей в граничном слое в результате этого взаимодействия. Наряду с глобулами в матрице и МФС присутствуют в том или ином количестве ассиметричные структурные элементы, представляющие собой ассоциаты из глобул [7, 11–13, 26]. При отверждении терморезактивного (например, эпоксидного) связующего в процессе формирования композиционных материалов вследствие различных коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя происходит усадка, приводящая к возникновению остаточных внутренних напряжений и образованию пустот в области контакта «матрица – волокно», что уменьшает связанность компонентов и ухудшает перераспределение внешней нагрузки между волокнами наполнителя в ПКМ [27]. Особенностью терморезактивной матрицы в ПКМ является необратимый характер изменений в ней при повторном нагревании, что определяет повышенную температурную стойкость данных материалов по сравнению с ПКМ на термопластичной матрице. При значительном нагреве до температур определенного для каждого типа связующего значения возможна деградация и повреждение конструкции. В то же время известно [26, 28], что при нагреве отвержденной эпоксидной матрицы до температуры порядка 40–60°C повышается ее пластичность без деструктивных изменений, а минимальная плотность достигается при температуре 80°C.

На основе данного анализа физико-химических свойств компонентов ПКМ на терморезактивной матрице и известных эффектов, сопровождающих воздействие СВЧ электромагнитного поля на диэлектрические материалы, может

быть предложена следующая гипотеза о механизме процессов в отвержденной структуре ПКМ под воздействием СВЧ электромагнитного поля, которые могут способствовать повышению их механических свойств в составе конечного изделия (рис. 1). При этом одним из механизмов можно считать увеличение областей контактного взаимодействия «матрица – волокно», за счет которого повышается связанность армирующих структур и улучшается перераспределение нагрузки в изделии.

Для проверки данного предположения выполнено моделирование методом конечных элементов влияния изменения количества поверхностей контактного взаимодействия на упругопрочностные свойства элементарной двумерной и трехмерной ячейки ПКМ и компьютерные расчеты в программной среде Comsol, подтвердившие значимость данного фактора [25]. Результаты, полученные на двумерной модели, представлены в табл. 1.

Методика исследований. Оборудование и аппаратура

В экспериментах использовали образцы углепластика производства ООО «Еврокомплект» (г. Калуга) в виде плоскопараллельных пластин размерами $70 \times (10.0-10.2) \times (4.9-5.1)$ мм. В качестве матрицы в материалах использована эпоксидная смола ЭД-20 с отвердителем ПЭПА в пропорции 10 : 1. Образцы разделяли на контрольную и опытную группы. СВЧ обработку одновременно по три образца осуществляли на экспериментальном оборудовании, созданном на базе установки «Жук-2-02» (ООО НПП «АгроЭкоТех», г. Обнинск, Калужская обл.) с камерой лучевого типа с неограниченным объемом (излучение в открытое пространство) при частоте 2450 МГц и плотности потока энергии (ППЭ), равной $(10-12) \times 10^4$, $(17-18) \times 10^4$ и $(45-50) \times 10^4$ мкВт/см² в течение 30, 60 и 120 с.

Характеристики микроструктуры исследовали при помощи растрового электронного микроскопа MIRA II LMU Tescan (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия) и атомно-силового микроскопа СММ-2000 (ОАО «Завод ПРОТОН-МИЭТ», г. Москва). Количественная оценка изменений микроструктуры проводилась в программной среде Metallograph на компьютерном анализаторе изображений микроструктур АГПИМ-6М (ОАО ЦНИИИА, г. Саратов).

Предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении определяли

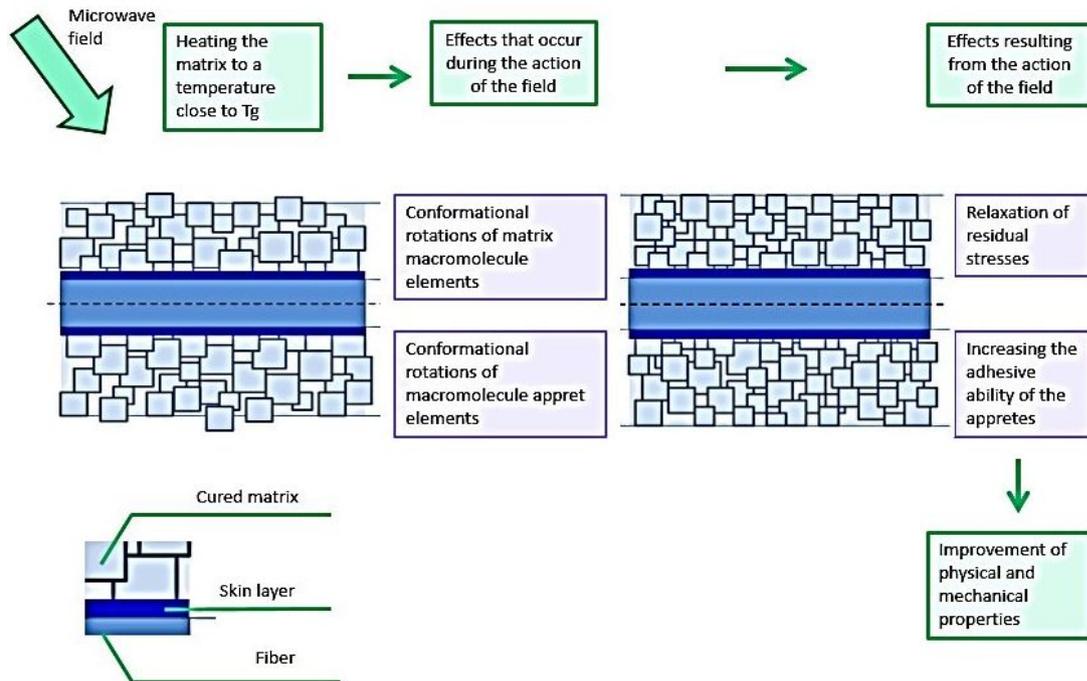


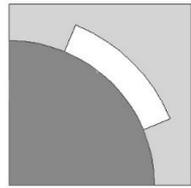
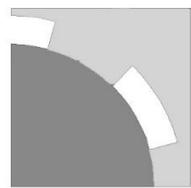
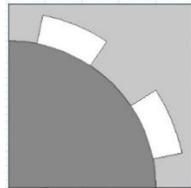
Рис. 1. Предполагаемые механизмы повышения механических свойств отвержденных ПКМ на термореактивной матрице после воздействия СВЧ электромагнитного поля

Fig. 1. Proposed mechanisms for increasing the mechanical properties of cured PCM on a thermosetting matrix after exposure to a microwave electromagnetic field

Таблица 1 / Table 1

Расчетная зависимость эффективного модуля сдвига G^e и эффективного объемного модуля K^e от относительной толщины МФС h/r_0 и количества областей контактного взаимодействия

The calculated dependence of the effective shear modulus G^e and the effective volumetric modulus K^e on the relative thickness of the MFS h/r_0 and the number of areas of contact interaction

Количество областей контакта «матрица – волокно» в МФС / The number of matrix – fiber contact areas in the MFS	Относительная толщина МФС h/r_0 / Relative thickness of the MFS h/r_0					
	0.1		0.15		0.2	
	G^e , GPa	K^e , GPa	G^e , GPa	K^e , GPa	G^e , GPa	K^e , GPa
 4	1.0173	2.2251	0.8921	2.1365	0.7709	2.0415
 6	1.1162	2.1994	1.0107	2.0813	0.9034	1.9648
 8	1.1667	2.2569	1.0572	2.1276	0.9478	2.0044

Примечание. r_0 – радиус волокна.
Note. r_0 is the radius of the fiber.



на разрывной машине Zwick/Roell Z100, (Zwick Roell AG, Швейцария) предел прочности при трехточечном изгибе и межслоевом сдвиге – на модернизированном компьютерном лабораторном комплексе с программным обеспечением LabView (ИП «Майоров», г. Орел).

Твердость поверхности образцов определяли по Шору-Д при помощи цифрового дюрометра Novotest ТШ-Ц (ООО НТЦ «Промтехнологии», г. Санкт-Петербург). Кинетику трещинообразования оценивали при статическом нагружении методом акустической эмиссии с использованием компьютерного комплекса в составе датчиков акустической эмиссии ZET-601, ZET-7140E, ZET-7191, ZET-7174 (ЗАО «Электронные технологии и метрологические системы», г. Зеленоград, Московской обл.). Фазовые изменения оценивали по методу дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи дифференциального сканирующего калориметра с ячейкой высокого давления DSC Q20P V24.11 (TA Instruments, США). Температуру нагрева образцов в СВЧ электромагнитном поле определяли по термограммам при помощи тепловизора FLIR E40 (FLIR Systems Inc. Wilsonville, США) и при помощи цифрового пирометра Testo 830-T1 (Шварцвальд, Германия).

Определение интенсивности СВЧ воздействия на материалы проводили с использованием электронного измерителя плотности потока энергии ПЗ-33М (ООО «НТМ-Защита», г. Москва).

Результаты и их обсуждение

Выполнено исследование микроструктуры отвержденных ПКМ на примере углепластика, контрольных образцов и опытных после обработки в СВЧ электромагнитном поле с различной плотностью потока энергии при разном времени воздействия. Анализировали электронные микрофотографии матрицы и области контакта «матрица – волокно» при увеличении от $\times 5000$ до $\times 200000$. Значимые изменения констатированы при увеличении $\times 5000$ – $\times 25000$. Установлено, что воздействие СВЧ электромагнитного поля и временной фактор приводят к изменению объема пустот (пор) в матрице, уменьшению среднего размера элементов надмолекулярных структур, образовавшихся в процессе отверждения, и увеличению количества таких структур. Отмечено увеличение поверхности контакта единичного волокна с матричным материалом в опытных образцах. На рис. 2 приведены данные опытного

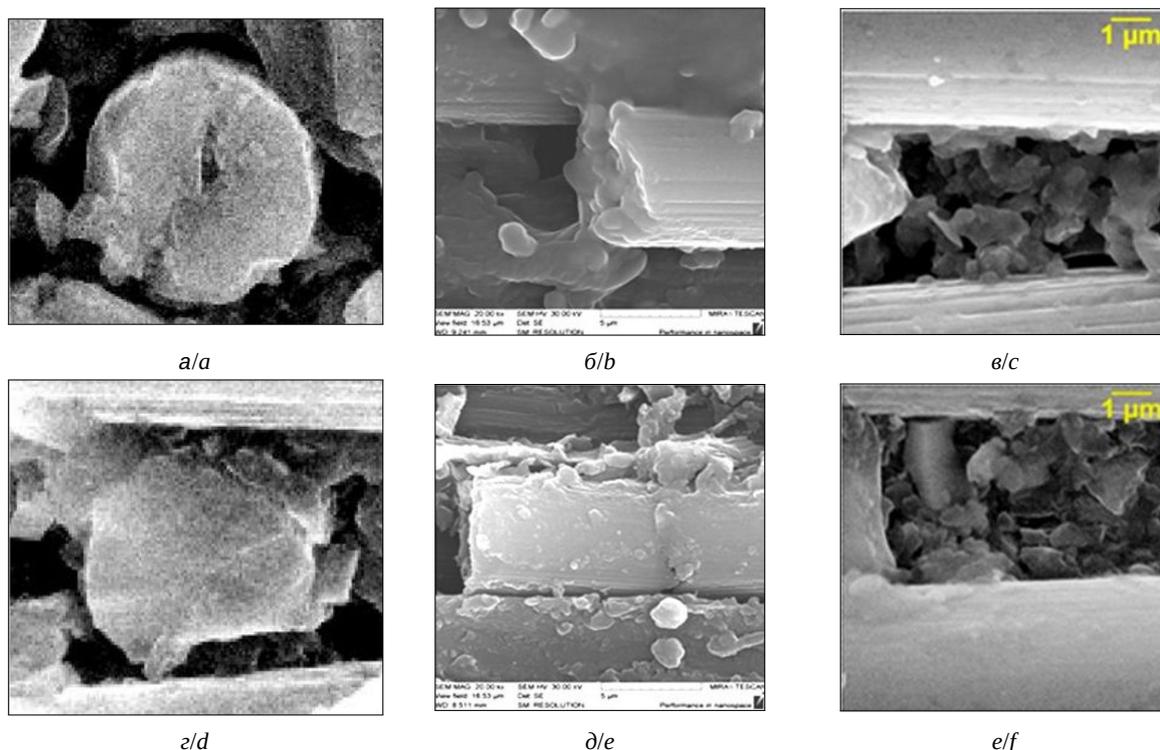


Рис. 2. Область контактного взаимодействия «матрица-волокно» контрольного (а, б, в) и опытного (г, д, е) образцов углепластика при увеличении $\times 25000$

Fig. 2. The area of the matrix-fiber contact interaction of the control (a, b, c) and experimental (d, e, f) carbon fiber samples at an increase of $\times 25000$



образца, обработанного при ППЭ = (17–18) × 10⁴ мкВт/см². Параметры микроструктуры области повреждения матрицы приведены в табл. 2.

Корреляционный анализ выявил слабую незначимую зависимость пористости матрицы от режимов СВЧ воздействия, хотя отмечена тенденция к ее снижению при увеличении значений ППЭ до среднего уровня с последующей стабилизацией или ростом.

Для размера надмолекулярных образований (глобул) существует средняя корреляция. Сильная корреляция наблюдается для количества указанных образований. Полученное уравнение связи данного параметра с плотностью потока энергии и временем воздействия имеет следующий вид:

$$N = 1129.4 - 58.51P - 122.86\tau + 62.65P^2 + 22.657\tau^2 - 344.25P\tau, \quad (1)$$

где P – плотность потока энергии, мкВт/см²; τ – время, с.

Таким образом, можно сделать вывод, что исследование микроструктуры ПКМ после СВЧ воздействия подтверждает изменение микроструктуры, заключающееся в увеличении количества надмолекулярных образований, степень которого зависит от его энергетических параметров.

Методом ДСК исследован фазовый состав контрольных и опытных образцов ПКМ. На основе анализа результатов ДСК установлено, что воздействие СВЧ электромагнитного поля способствует увеличению содержания кристаллической фазы в МФС отвержденного углепластика на 42%. Это связано с тем, что углеродные волокна являются значительно более термостойкими

по сравнению с материалом матрицы и основные процессы при воздействии на ПКМ СВЧ электромагнитного поля проходят в объеме матрицы, практически не затрагивая армирующие волокна. Основными факторами, определяющими межфазное взаимодействие в ПКМ, являются значения поверхностных энергий матрицы и наполнителя и удельная поверхность границы раздела фаз. Воздействие СВЧ излучения приводит к возникновению активных центров структурообразования за счет активации аппаратов. Такими центрами становятся также поверхности взаимодействия «матрица – волокно», количество которых, как показали микроскопические исследования, увеличивается при снижении размеров надмолекулярных образований. Данный факт является подтверждением повышения упорядоченности структуры и косвенно доказывает увеличение количества надмолекулярных образований и, соответственно, количества областей контактного взаимодействия «матрица – волокно».

Таким образом, исследование особенностей микроструктуры ПКМ различными методами выявило повышение ее однородности (упорядоченности) и плотности, увеличение количества надмолекулярных образований, имеющих в среднем меньшие размеры, что подтверждает наши предположения об эффектах изменения структуры, происходящих под действием СВЧ электромагнитного поля.

Энергетические параметры и время СВЧ воздействия оказывают значимое, а при определенных соотношениях – экстремальное влияние на механические характеристики углепластика (рис. 3).

Таблица 2 / Table 2

Анализ зависимостей параметров микроструктуры углепластика от режимов СВЧ воздействия
Analysis of dependencies of carbon fiber microstructure parameters on microwave exposure modes

Параметры микроструктуры / Microstructure parameters	Контрольный образец / Control sample	ППЭ, мкВт/см ² / PPE, mW/cm ²								
		(10–12) × 10 ⁴			(17–18) × 10 ⁴			(45–50) × 10 ⁴		
		τ, с			τ, с			τ, с		
	0	30	60	120	30	60	120	30	60	120
Пористость / Porosity, %	63	54	59	56	56	58	59	55	55	56
Размер образования / Size of formations, мкм/μm	9.77	9.59	6.49	8.02	7.0	6.86	7.45	8.07	6.54	6.76
Дисперсия / Dispersion	80.3	60.37	47.35	44.85	50.4	34.13	53.24	35.96	59.9	73.5
Число образований в поле зрения 460 мкм, ед. / The number of formations in the field of view is 460 μm N, units	316	271	521	540	330	421	520	342	485	314

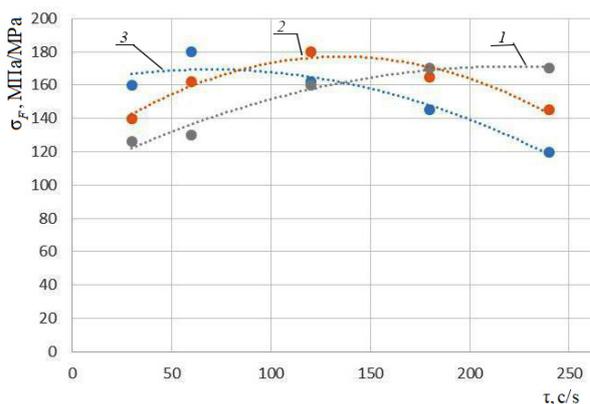


Рис. 3. Зависимость предела прочности углепластика при трехточечном изгибе от плотности потока энергии и времени СВЧ воздействия, мкВт/см²: 1 – (10–12)×10⁴, 2 – (17–18)×10⁴, 3 – (45–50)×10⁴

Fig. 3. Dependence of the strength limit of the carbon fiber at three-point bending on the energy flux density and the time of microwave exposure, мкВт/см²: 1 – (10–12)×10⁴, 2 – (17–18)×10⁴, 3 – (45–50)×10⁴

Установлено, что на рациональных режимах обеспечивается повышение предельных напряжений трехточечного изгиба в среднем на 25–42%, межслоевого сдвига – на 14–16%, растяжения – на 7–8%. Сопоставление зависимостей параметров микроструктуры углепластика и механических характеристик от параметров СВЧ воздействия позволило установить корреляционную связь между особенностями структуры и прочностными свойствами ПКМ (рис. 4). Средняя и сильная корреляция установлены соответственно между размерами надмолекулярных образований в МФС и их количеством. Корреляционный анализ показал, что с увеличением среднего размера элементов надмолекулярной структуры механические свойства снижаются, а увеличение количества надмолекулярных образований способствует повышению механических характеристик.

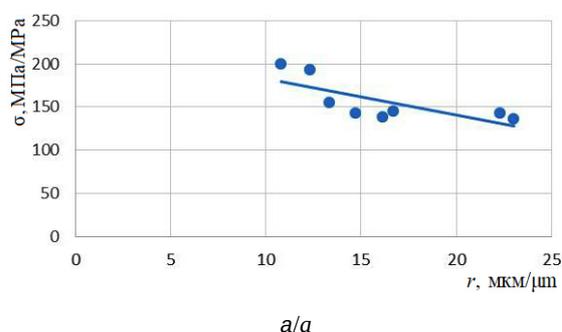


Рис. 4. Корреляция предельных напряжений межслоевого сдвига углепластика со средним размером (а) и количеством (б) надмолекулярных образований

Fig. 4. Correlation of the limiting stresses of interlayer shear of the carbon fiber with the average size (a) and number (b) of supramolecular formations

В первом случае коэффициент корреляции равен –0.75, во втором – равен или несколько превышает 0.9 для напряжений межслоевого сдвига и изгиба и поперечного модуля.

Корреляционные уравнения предела прочности при межслоевом сдвиге и поперечного модуля имеют следующий вид:

$$\sigma = 0.0533N + 94.051, \quad (2)$$

$$E = 0.0068N + 16.479, \quad (3)$$

где N – количество надмолекулярных образований в области повреждения углепластика, выявленных в поле зрения на электронной микрофотографии.

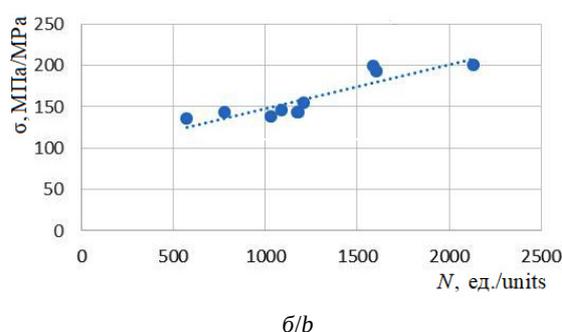
Меньший эффект, полученный при растяжении, по сравнению с испытаниями с приложением нагрузки перпендикулярно плоскости армирования связан с тем, что при продольном нагружении «работают» в основном армирующие волокна и увеличение их связанности с матрицей, в структуре которой происходят основные изменения, имеет меньшее значение.

С учетом ранее установленных зависимостей количества надмолекулярных образований от энергетических параметров СВЧ воздействия и времени обработки получены эмпирические модели в виде полиномов второго порядка, с погрешностью 6% и 13% описывающих связи в системе «режимы СВЧ обработки – параметры структуры – механические свойства» угле- и стеклопластика соответственно:

$$\sigma = 0.0533[1129.4 - 58.51P - 122.86\tau + 62.65P^2 + 22.657\tau^2 - 344.25P\tau] + 94.051, \quad (4)$$

где P – плотность потока энергии СВЧ электромагнитного поля, τ – время воздействия.

Тем самым подтверждается один из прогнозируемых механизмов повышения механических





свойств ПКМ, обработанных в отвержденном состоянии в СВЧ электромагнитном поле.

Акустико-эмиссионным (АЭ) методом исследована кинетика дефектообразования в углепластике при нагружении поперечными силами. Установлено, что средняя амплитуда сигнала АЭ при нагружении опытных образцов по сравнению с контрольными снижается на 44–47%. При этом максимумы амплитуд сигнала АЭ смещаются в область более высоких частот, а средняя энергия импульса повышается на 5–83%. Количество превышений порогового уровня сигнала АЭ снижается на 48–49%. Согласно теории генерации сигналов акустической эмиссии подобные изменения соответствуют снижению дефектности структуры при одновременном повышении прочности когезионных и адгезионных взаимодействий, что согласуется с нашей гипотезой о повышении упорядоченности структуры и увеличении количества мелких надмолекулярных образований. В результате возрастает площадь поверхности контактного взаимодействия «матрица – волокно».

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) выполнено исследование микрорельефа поверхности повреждения образцов ПКМ при разделении в плоскости армирования. На рис. 5 видно, что опытные образцы характеризуются большей высотой элементов микрорельефа и практически полным покрытием матричным материалом армирующих волокон.

Полученные результаты доказывают усиление адгезионного взаимодействия матрицы и наполнителя в опытных образцах, как еще одного механизма упрочнения ПКМ в СВЧ электромагнитном поле. Причиной данного эффекта может

быть активация аппретов и образование активных макрорадикалов в процессе тепловых и колебательных процессов в матрице. Как мы предполагаем, полученные результаты изменения микроструктуры, фазового состава и адгезионного взаимодействия в МФС, приводящие к повышению прочностных характеристик опытных образцов, определяются изменением состояния матричного материала вследствие его СВЧ нагрева. Данное предположение подтверждено экспериментами по определению температуры компонентов ПКМ, помещенных в СВЧ электромагнитное поле с различной плотностью потока энергии. Установлено, что воздействие СВЧ электромагнитного поля с плотностью потока энергии $(40-50) \times 10^4$, $(17-18) \times 10^4$, $(10-12) \times 10^4$ мкВт/см² в течение 120 с приводит к нагреву углеткани от исходной температуры 25°C до 87–42°C, стеклоткани – до 40–27°C. Эпоксидная матрица нагревается при аналогичных условиях воздействия до 40–32°C.

Анализ показывает, что при воздействии на ПКМ СВЧ электромагнитного поля матрица и армирующий компонент нагреваются при определенных условиях до значений температур, при которых согласно данным [28] возможно размягчение и повышение пластичности матричного материала и, соответственно, облегчение конформационных вращений звеньев макромолекул, заполнение пустот в структуре МФС и релаксация остаточных напряжений.

С целью оценки уровня повышения пластичности проведено исследование твердости по Шору-Д эпоксидной матрицы (ЭД-20+ПЭПА 10%) и изучение области индентирования в исходном состоянии после воздействия СВЧ электромагнитного поля и повторного отверждения.

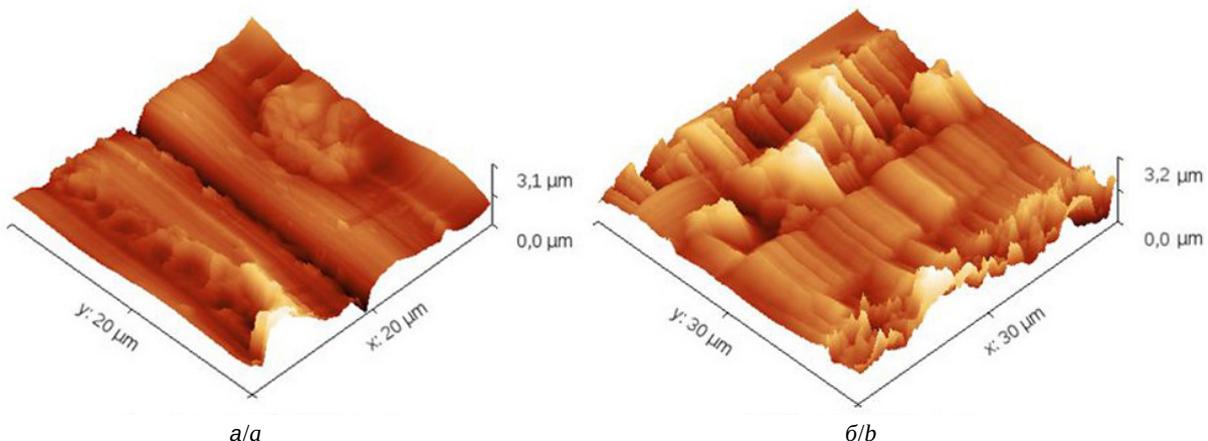


Рис. 5. АСМ поверхности разделения контрольного (а) и опытного (б) образцов углепластика
Fig. 5. AFM of the separation surface of the control (a) and experimental (b) carbon fiber samples



Выявлено снижение твердости непосредственно после СВЧ обработки на 43.2–57% в зависимости от плотности потока энергии. После повторного отверждения твердость образцов не достигает исходного значения и снижается на 9–10%. При этом твердость образца более равномерно распределена по поверхности (коэффициент вариации снижается на 60%). Анализ микрофотографий позволил установить, что в точке индентирования не наблюдается трещин и сколов, что свидетельствует о пластичном характере деформации и повреждения поверхности. Таким образом, можно считать подтвержденным повышение пластичности матрицы и ее структурирования при повторном отверждении, стимулированного колебаниями структурных образований под действием СВЧ электромагнитного поля как основного механизма структурных изменений в отвержденных ПКМ, приводящих к их упрочнению.

Заключение

Общий независимо от вида наполнителя механизм структурных изменений, способствующих упрочнению отвержденных ПКМ, заключается в совместном действии термического и колебательного процессов, в результате которых матрица под действием диэлектрического нагрева до температур 40–70°C временно переходит в высокоэластичное состояние и повышается вероятность конформационных поворотов звеньев макромолекул под действием гармонических сверхвысокочастотных колебаний, стимулированных электромагнитным полем. При этом происходит релаксация остаточных напряжений, повышается степень кристалличности матрицы и межфазного слоя и формируется большее количество упорядоченных надмолекулярных образований в процессе повторного отверждения после прекращения СВЧ воздействия.

Доказано, что между параметрами микроstructures ПКМ и прочностными свойствами существует функциональная связь, в наименьшей степени выраженная для пористости и в наибольшей – для количества надмолекулярных образований.

Список литературы

1. Каблов Е. Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82, № 6. С. 520–530. <https://doi.org/10.1134/S1019331612030069>
2. Shivi K. Polymer Composites in Aviation Sector. A Brief Review Article // International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT). 2017. Vol. 6, iss. 6. P. 518–525.
3. Колобков А. С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7. С. 38–44. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44>
4. Клименко О. Н., Валуева М. И., Рыбникова А. Н. Полимерные и полимерно-композиционные материалы в спорте (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 10. С. 81–89.
5. Ткачук А. И., Загора А. Г., Донецкий К. И., Евдокимов А. А. Связующие для полимерных композиционных материалов, применяемых при строительстве быстровозводимых мостовых сооружений // Труды ВИАМ. 2020. № 12. С. 67–74.
6. Дориомедов М. С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7. С. 29–37.
7. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб. : Научные основы и технологии, 2010. 822 с.
8. Сатдинов Р. А., Вешкин Е. А., Постнов В. И., Савин С. П., Куликов В. В. Конструктивно-технологические совершенствования в создании пространственно-сложных конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. 2020. № 9. С. 68–77.
9. Вешкин Е. А., Сатдинов Р. А., Савицкий Р. С. Подход к выбору технологического режима изготовления ПКМ // Труды ВИАМ. 2021. № 11. С. 103–111.
10. Старцев В. О., Славин А. В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно тепло-го климата // Труды ВИАМ. 2021. № 5. С. 114–126.
11. Osswald T., Baur E., Brinkmann S., Oberbach K., Schmachtenberg E. International Plastics Handbook : The Resource for Plastics Engineers. Munich ; Cincinnati : Hanser, 2006. 920 p. <https://doi.org/10.3139/9783446407923>
12. Razali N., Sultan M. T. H., Mustapha F., Yidris N., Ishak M. R. Impact Damage on Composite Structures – A Review // The International Journal of Engineering and Science (IJES). 2014. Vol. 3, iss. 7. P. 8–20.
13. Abrate S. Impact Ingeneering of Composite Structures. Wien ; New York : Springer, 2011. 409 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0523-8>
14. Studentsov V. N., Pyataev I. V. Effect of vibration in processes of structure formation in polymers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87, № 3. P. 352–354. <https://doi.org/10.1134/S1070427214030173>
15. Архангельский Ю. С. Справочная книга по СВЧ-электротермии : справочник. Саратов : Научная книга, 2011. 560 с.
16. Clark D., Sutton W. Microwave processing of materials. National Materials Advisory Board. Washington : National Academy Press, 1994. 150 p. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.MS.26.080196.001503>
17. Thuery J. Microwave : Industrial, Scientific, and Medical Applications. Boston : Artech House Publishers, 1992. 475 p.
18. Singh I., Bajpaia P. K., Malik D., Sharma A. K., Pradeep K. Feasibility study on microwave joining of



- 'green' composites // *Akademeia*. 2011. Vol. 1, iss. 1. P. ea0101.
19. Menéndez J. A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E. G., Bermúdez J. M. Microwave heating processes involving carbon materials // *Fuel Processing Technology*. 2010. Vol. 91, iss. 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2009.08.021>
 20. Yiming W., Liuding W., Hongjing W. Enhanced Microwave Absorption Properties of α -F₂O₃-Filled Ordered Mesoporous Carbon Nanorods // *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 1520–1529. <https://doi.org/10.3390/ma6041520>
 21. Kim T., Jaegeun L., Kun-Hong L. Microwave heating of carbon-based solid materials // *Carbon Letters*. 2014. Vol. 15, № 1. P. 15–24.
 22. Kwak M. Microwave Curing of Carbon-Epoxy Composites : Process Development and Material Evaluation. A thesis submitted to Imperial College London for the degree of Doctor of Philosophy. Imperial College London Department of Aeronautics, 2016. 150 p. <https://doi.org/10.25560/39284>
 23. Zlobina I. V., Bekrenev N. V. The influence of electromagnetic field microwave on physical and mechanical characteristics of CFRP (carbon fiber reinforced polymer) structural // *Solid State Phenomena*. 2016. Vol. 870. P. 101–106.
 24. Zlobina I. V. The effect of processing in a SHF electromagnetic field on the parameters of vibro-wave processes generated by the impact of a solid body in cured polymer composite materials under influence of climate factors // *Journal of Physics : Conference Series*. 2020. Vol. 1515, № 4. Article number 042045. IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1515/4/042045>
 25. Злобина И. В., Бодягина К. С., Павлов С. П., Бекренев Н. В. Теоретико-экспериментальное исследование влияния изменений параметров межфазной зоны отвержденного полимерного композиционного материала под действием микроволнового излучения на его прочностные характеристики // *Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И. Я. Яковлева. Серия : Механика предельного состояния*. 2018. № 4 (38). С. 34–48.
 26. Гаврилов М. А. Особо плотные эпоксидные композиты на основе отходов производства. Пенза : ПГУАС, 2014. 132 с.
 27. Василевич Ю. В., Горелький К. А., Сахоненко С. В., Иванов С. Н. Влияние химической усадки связующего в процессе отверждения на образование остаточных напряжений в цилиндрических оболочках из композита // *Теоретическая и прикладная механика : межведомственный сборник научно-методических статей. Министерство образования Республики Беларусь, Белорусский национальный технический университет*, 2016. Вып. 31. С. 67–72.
 28. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив : Аркадия пресс ЛТД, 1995. 371 с.
 - Sciences, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 520–530 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1019331612030069>
 2. Shiva K. Polymer Composites in Aviation Sector. A Brief Review Article. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 2017, vol. 6, iss. 6, pp. 518–525.
 3. Kolobkov A. S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Proceedings of VIAM*, 2020, no. 6–7, pp. 38–44 (in Russian). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44>
 4. Klimenko O. N., Valueva M. I., Rybnikova A. N. Polymer and polymer-composite materials in sports (review). *Proceedings of VIAM*, 2020, no. 10, pp. 81–89 (in Russian).
 5. Tkachuk A. I., Zagora A. G., Donetskiy K. I., Evdokimov A. A. Binders for polymer composite materials used in the construction of prefabricated bridge structures. *Proceedings of VIAM*, 2020, no. 12, pp. 67–74 (in Russian).
 6. Doriomedov M. S. Russian and world market of polymer composites (review). *Proceedings of VIAM*, 2020, no. 6–7, pp. 29–37 (in Russian).
 7. Mihailin Yu. A. *Konstruksionniye polimerniye kompozitsionniye materialy. 2-e izd.* [Structural Polymer Composite Materials. 2nd ed.] St. Petersburg, Nauchniye osnovy i tehnologii Publ., 2010. 822 p. (in Russian).
 8. Satdinov R. A., Veshkin E. A., Postnov V. I., Savin S. P., Kulikov V. V. Structural and technological improvements in the creation of spatially complex structures from PCM. *Proceedings of VIAM*, 2020, no. 9, pp. 68–77 (in Russian).
 9. Veshkin E. A., Satdinov R. A., Savitsky R. S. Approach to the choice of the technological mode of manufacturing PCM. *Proceedings of VIAM*, 2021, no. 11, pp. 103–111 (in Russian).
 10. Startsev V. O., Slavin A. V. Resistance of carbon fiber and fiberglass based on molten binders to the effects of moderately cold and moderately warm climate. *Proceedings of VIAM*, 2021, no. 5, pp. 114–126 (in Russian).
 11. Osswald T., Baur E., Brinkmann S., Oberbach K., Schmachtenberg E. *International Plastics Handbook : The Resource for Plastics Engineers*. Munich, Cincinnati, Hanser, 2006. 920 p. <https://doi.org/10.3139/9783446407923>
 12. Razali N., Sultan M. T. H., Mustapha F., Yidris N., Ishak M. R. Impact Damage on Composite Structures – A Review. *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*, 2014, vol. 3, iss. 7, pp. 8–20.
 13. Abrate S. *Impact Engineering of Composite Structures*. Wien, New York, Springer, 2011. 409 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0523-8>
 14. Studentsov V. N., Pyataev I. V. Effect of vibration in processes of structure formation in polymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 3, pp. 352–354. <https://doi.org/10.1134/S1070427214030173>
 15. Arkhangelsky Yu. S. *Spravochnaya kniga po SVCH-elektrotermii : spravochnik* [Reference Book on Microwave Electrothermy : Handbook]. Saratov, Nauchnaya kniga Publ., 2011. 560 p. (in Russian).

References

1. Kablov E. N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering. *Bulletin of the Russian Academy of*



16. Clark D., Sutton W. *Microwave processing of materials*. National Materials Advisory Board. Washington, National Academy Press, 1994. 150 p. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.MS.26.080196.001503>
17. Thuery J. *Microwave : Industrial, Scientific, and Medical Applications*. Boston, Artech House Publishers, 1992. 475 p.
18. Singh I., Bajpaia P. K., Malik D., Sharma A. K., Pradeep K. Feasibility study on microwave joining of 'green' composites. *Akademeia*, 2011, vol. 1, iss. 1, pp. ea0101.
19. Menéndez J. A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E. G., Bermúdez J. M. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, iss. 1, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2009.08.021>
20. Yiming W., Liuding W., Hongjing W. Enhanced Microwave Absorption Properties of α -F₂O₃-Filled Ordered Mesoporous Carbon Nanorods. *Materials*, 2013, vol. 6, pp. 1520–1529. <https://doi.org/10.3390/ma6041520>
21. Kim T., Jaegeun L., Kun-Hong L. Microwave heating of carbon-based solid materials. *Carbon Letters*, 2014, vol. 15, no. 1, pp. 15–24.
22. Kwak M. *Microwave Curing of Carbon-Epoxy Composites : Process Development and Material Evaluation*. A thesis submitted to Imperial College London for the degree of Doctor of Philosophy. Imperial College London Department of Aeronautics, 2016. 150 p. <https://doi.org/10.25560/39284>
23. Zlobina I. V., Bekrennev N. V. The influence of electromagnetic field microwave on physical and mechanical characteristics of CFRP (carbon fiber reinforced polymer) structural. *Solid State Phenomena*, 2016, vol. 870, pp. 101–106.
24. Zlobina I. V. The effect of processing in a SHF electromagnetic field on the parameters of vibro-wave processes generated by the impact of a solid body in cured polymer composite materials under influence of climate factors. *Journal of Physics : Conference Series*, 2020, vol. 1515, no. 4, article no. 042045. IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1515/4/042045>
25. Zlobina I. V., Bodyagina K. S., Pavlov S. P., Bekrennev N. V. Theoretical and experimental study of the influence of changes in the parameters of the interphase zone of a cured polymer composite material under the action of microwave radiation on its strength characteristics. *Bulletin of the I. Ya. Yakovlev Chuvash State Pedagogical University. Series : Limit State Mechanics*, 2018, no. 4 (38), pp. 34–48 (in Russian).
26. Gavrilov M. A. *Osobo plotnyye epoksidnyye kompozity na osnove otkhodov proizvodstva* [Particularly Dense Epoxy Composites on the Basic of Industrial Waste]. Penza, PGUAS Publ., 2014. 132 p. (in Russian).
27. Vasilevich Yu. V., Gorely K. A., Sakhonenko S. V., Ivanov S. N. The effect of chemical shrinkage of the binder during curing on the formation of residual stresses in cylindrical composite shells. *Theoretical and Applied Mechanics : An interdepartmental collection of scientific and methodological articles. Ministry of Education of the Republic of Belarus, Belarusian National Technical University*, 2016, iss. 31, pp. 67–72 (in Russian).
28. Moshinsky L. *Epoksidnyye smoly i otverditeli* [Epoxy Resins and Hardeners]. Tel Aviv, Arcadia Press LTD, 1995. 371 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 28.12.2021; одобрена после рецензирования 10.01.2022; принята к публикации 01.02.2022
The article was submitted 28.12.2021; approved after reviewing 10.01.2022; accepted for publication 01.02.2022