

Submitted: November 25, 2023

Revised: December 14, 2023

Accepted: February 22, 2024

Комплексное исследование вязкоупругопластических свойств нанокомпозитов с повышенной износостойкостью на основе Фторопласта-4. Часть 1

А.В. Хохлов ¹⁻³ , А.А. Охлопкова ² , С.А. Слепцова ² , Н.Н. Лазарева ² ,

П.Н. Тарасова ² , А.В. Бабайцев ⁴ , А.В. Шапорев ³, В.В. Гулин ¹⁻³ 

¹ НИИ механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт естественных наук, СВФУ им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

³ Московский центр фундаментальной и прикладной математики, Москва, Россия

⁴ Московский авиационный институт (НИУ), Москва, Россия

✉ andrey-khokhlov@ya.ru

АННОТАЦИЯ

Приведены описание технологии изготовления композитов с повышенной износостойкостью на основе фторопласта-4 (ПТФЭ), полученных введением в качестве наполнителей механоактивированных слоистых силикатов (каолинит, серпентин, бентонит) и шпинели магния, основные результаты по исследованию износостойкости, структуры и химического состава поверхности трения методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии, и данные механических испытаний: семейства кривых растяжения с разными скоростями до разрушения, кривых нагрузления и разгрузки с разными скоростями и кривых ползучести и восстановления для разных уровней напряжения, полученные в испытаниях ПТФЭ и шести композитов, дисперсно-наполненных серпентином и шпинелью магния с массовой долей от 1 до 5 %. В первой части статьи описаны цели и система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов для всестороннего изучения их вязкоупругопластических свойств (совокупности всех наблюдаемых в испытаниях эффектов), возможности их описания с помощью нескольких физически нелинейных определяющих соотношений вязкоупругопластичности (одно из которых учитывает взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования) и методология анализа данных испытаний и выбора адекватных определяющих соотношений для их моделирования. В частности, рассмотрены признаки физической нелинейности поведения материалов, т.е. индикаторы неприменимости линейного интегрального соотношения вязкоупругости Больцмана-Вольтерры, которые можно обнаружить в испытаниях по разным программам нагружения, способы очертить диапазон линейности поведения вязкоупругого материала. Описаны испытания для предварительной диагностики типа поведения материала, если характеризовать его категориями упругий, вязкоупругий, вязкопластичный, упруговязкопластичный, и методология выбора адекватной модели для описания поведения конкретного материала. Во второй части статьи проведен первичный анализ выраженности наследственных свойств материалов, в частности скоростной чувствительности, способности к течению при постоянном напряжении, ползучести и восстановлению после разгрузки, и влияния на них состава, состояния и доли наполнителей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

политетрафторэтилен • нанокомпозиты • эффекты и модели вязкоупругопластичности • квазистатические испытания диаграммы деформирования • кривые нагрузки-разгрузки • кривые ползучести и восстановления кривые релаксации • скоростная чувствительность •

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20056).

Citation: Хохлов АВ, Охлопкова АА, Слепцова СА, Лазарева НН, Тарасова ПН, Бабайцев АВ, Шапорев АВ, Гулин ВВ. Комплексное исследование вязкоупругопластических свойств нанокомпозитов с повышенной износостойкостью на основе Фторопласта-4. Часть 1. *Materials Physics and Mechanics*. 2025;53(3): 177–218.
http://dx.doi.org/10.18149/MPM.5332025_14



Systematic all-round examination of the viscoelastoplastic properties of nanocomposites with increased wear resistance based on polytetrafluoroethylene. Part 1

A.V. Khokhlov ¹⁻³✉ , A.A. Okhlopkova ² , S.A. Sleptsova ² , N.N. Lazareva ² ,

P.N. Tarasova ² , A.V. Babaytsev ⁴ , A.V. Shaporev ³, V.V. Gulin ¹⁻³ 

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

³ Moscow Center of Fundamental and Applied Mathematics, Moscow, Russia

⁴ Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

✉ andrey-khokhlov@ya.ru

ABSTRACT

A description of the technology for manufacturing composites with increased wear resistance based on polytetrafluoroethylene is given. The composites were obtained by introducing mechanically activated layered silicates (kaolinite, serpentine, bentonite) and magnesium spinel as fillers. The main results of the study on wear resistance, structure and chemical composition of friction surface using electronic microscopy and infrared spectroscopy and mechanical test data are presented, including families of tensile-to-failure curves at different strain rates, loading and unloading curves at different rates, and creep and recovery curves for different stress levels obtained in tests of pure PTFE and six PTFE composites particulate-filled with serpentine and magnesium spinel with a mass fraction ranging from 1 to 5 %. The first part of the article describes the objectives and system of quasi-static testing programs for polymers and composites for a comprehensive study of their viscoelastoplastic properties (a set of all effects observed in tests), the possibilities of describing them using several physically nonlinear constitutive relations of viscoelastoplasticity (one of which takes into account the mutual influence of structure evolution and the deformation process), and the methodology for analyzing test data and selecting adequate constitutive relations for their modeling. In particular, the signs of physical nonlinearity of material behavior are considered, i.e. indicators of inapplicability of the linear integral Boltzmann-Volterra viscoelasticity relation that can be detected in tests using different loading programs, and methods for outlining the range of linearity of viscoelastic material behavior. The tests for preliminary diagnostics of the type of material behavior are described, if we characterize it by the categories elastic, viscoelastic, viscoplastic, elastic-viscoplastic, and the methodology for selecting an adequate model to describe the behavior of a particular material. In the second part of the article, a primary analysis of the expression of hereditary properties of materials is carried out, in particular, speed sensitivity, the ability to flow under constant stress, creep and recovery after unloading, and the influence of the composition, state and proportion of fillers on them.

KEYWORDS

polytetrafluoroethylene • nanocomposites • wear resistance • viscoelastoplastic properties • stress-strain curves family
strain rate sensitivity • failure strains • loading and unloading curves • creep and recovery curves

Funding. The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation, No. Russian Science Foundation (Grant No. 22-13-20056).

Citation: Khokhlov AV, Okhlopkova AA, Sleptsova SA, Lazareva NN, Tarasova PN, Babaytsev AV, Shaporev AV, Gulin VV. Systematic all-round examination of the viscoelastoplastic properties of nanocomposites with increased wear resistance based on polytetrafluoroethylene. Part 1. *Materials Physics and Mechanics*. 2025;53(3): 177–218. (In Russian)

http://dx.doi.org/10.18149/MPM.5332025_14

Введение

Задачи всестороннего экспериментального изучения вязкоупругопластических свойств материалов (полимеров, металлов и сплавов, керамик, композитов с разными типами матриц и наполнителей) при разных температурах и режимах нагружения, создания (удобного для пользователей) банка этих свойств в виде наборов кривых испытаний по разным базовым и специальным программам нагружения и наблюдаемых эффектов, а не только нескольких простейших скалярных характеристик (модуль упругости, предел прочности при растяжении, сжатии или изгибе, деформация при разрушении), проблема выбора адекватного определяющего соотношения (ОС) и надежного моделирования процессов деформирования и разрушения, длительной прочности и долговечности вязкоупругопластичных материалов и элементов конструкций с учётом физической и геометрической нелинейностей, наследственности и скоростной чувствительности по-прежнему остаются актуальными в механике, материаловедении и практике инженерных расчётов.

Из-за быстрого роста количества новых материалов и моделей для описания их поведения и повышения требований к весу, размерам, удельной прочности, долговечности, надежности и экономичности элементов конструкций и механизмов, первостепенную роль играют вопросы построения или выбора (из сотни существующих) адекватных ОС, анализа и паспортизации их свойств, возможностей и области применимости, сфер влияния их материальных функции (МФ) и феноменологических ограничений на них. С этим вопросами тесно связаны задачи разработки информативных, но экономичных комплексных программ испытаний образцов материала (желательно не слишком длительных и многочисленных), методик определения материальных параметров и функций ОС по их результатам (идентификации) и верификации ОС. Эти темы исследуются в статьях [1–13] и др., посвященных анализу, аттестации и идентификации линейного ОС вязкоупругости Больцмана-Вольтерры:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t \Pi(t-\tau) d\sigma(\tau), \quad \sigma(t) = \int_0^t R(t-\tau) d\varepsilon(\tau), \quad t \geq 0, \quad (1)$$

и пяти более общих нелинейных ОС вязкоупругопластичности с широкими областями применимости [1–4, 9–13], одно из которых учитывает взаимное влияние эволюции структуры материала и процесса деформирования [11, 12]. Линейное ОС (1) описывает одномерные изотермические процессы деформирования структурно-стабильных (нестареющих) материалов, связывая истории напряжения $\sigma(t)$ и деформации $\varepsilon(t)$ в точке тела линейными интегральными операторами; оно содержит лишь одну независимую материальную функцию (МФ), т.к. функции ползучести и релаксации $\Pi(t)$ и $R(t)$ связаны условием взаимной обратности операторов (1) в виде интегрального уравнения Вольтерры [4, 9].

В силу своей фундаментальной сложности, большого количества испытаний, необходимых для исследования вязкоупругопластических (а не только упругих) свойств материалов, сложности анализа данных испытаний в виде семейств кривых и многочисленности разнообразных ОС, предложенных в научной литературе для описания тех или иных конкретных материалов (при конкретных видах нагружений), многие из упомянутых тем недостаточно разработаны, а порой просто игнорируются и подменяются слабо наполненными физикой, химией и механикой вычислительными схемами. Это нередко приводит к недостоверности результатов моделирования (и

модных ныне "цифровых двойников"), опирающихся на малое количество простейших испытаний определенного типа и не способных описать комплекс основных эффектов, и укоренению неверных представлений как в научной литературе, так и в инженерной практике.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4) – широко используемый во всем мире полимер, он обладает большим набором полезных (и во многом уникальных) химических и физико-механических свойств [14–86]: 1) очень низкий коэффициент трения, 2) гидрофобность и отсутствие налипания других материалов, включая и адгезивы, к поверхности изделий из ПТФЭ, 3) низкие водопоглощение и газопроницаемость, высокая стойкость к агрессивным средам, к воздействию воды, света, УФ-излучения, природных загрязнений, 4) высокие деформативность и пластичность (обеспечивающие широкое применение ПТФЭ в качестве материала для уплотнений и герметиков [14–22,26,27]), 5) физиологическая нейтральность, 6) сохранение многих ценных физико-механических свойств и возможность эксплуатации при низких и криогенных температурах (от -260 до +260 °C) [20,22,24,27]. Благодаря этим свойствам ПТФЭ имеет широкий спектр приложений в разных отраслях промышленности и техники: машиностроении, транспорте углеводородов, строительстве, электротехнике, медицине, пищевой, швейной, химической промышленности, военной и аэрокосмической технике. ПТФЭ особенно эффективен в качестве уплотнительного и триботехнического материала [14–22,26,27,31–86].

Из-за низкого коэффициента трения ПТФЭ широко применяется в качестве основы композитов для изготовления деталей самых ответственных узлов трения (подшипников, опор мостов и т.п.). [14,17,20,22,31–86]. Он не заменим в узлах "сухого" трения, поскольку не только имеет низкий коэффициент трения по стали, но и обладает самосмазывающими свойствами. Одно из основных преимуществ ПТФЭ и КМ на его основе перед другими полимерами – обеспечение работоспособности узла трения без применения смазки в условиях циклического образования и удаления пленки переноса [85]. Детали, изготовленные на основе таких КМ, имеют меньшую массу и снижают транспортные расходы, не боятся низких температур и агрессивных сред, работают практически бесшумно, обладают демпфирующей способностью, повышают надежность и долговечность (хорошо спроектированных) узлов машин.

Однако у ПТФЭ есть и недостатки: он обладает низкой износостойкостью, большим коэффициентом линейного термического расширения, высокой деформативностью (это свойство полезно в применениях ПТФЭ в качестве уплотнений и герметиков, но вредно во многих других областях применения) и быстро накапливает пластическую деформацию как при постоянной, так и при циклической нагрузках: подвержен ползучести (хладотекучести) и рэтчетингу даже при небольших нагрузках в нормальных условиях. Для улучшения свойств и расширения области применения в ПТФЭ вводят разные наполнители [17–86]: углеродные и стеклянные волокна, оксиды металлов, силикаты, детонационные наноалмазы, порошки бронзы, дисульфида молибдена, графита, кокса, слюды, меди, нитрида бора. Большинство промышленно выпускаемых материалов на основе ПТФЭ – композиции с высокой долей наполнителей (более 15–30 %), что приводит к избыточному повышению жесткости и хрупкости материала. На рынке России широко представлены следующие марки КМ на основе ПТФЭ: Ф-4К20, Ф-4К20М5, Ф4С15, Флубон-15 и Флубон-20

[22,26,32]. Эти высоконаполненные КМ обладают повышенными износостойкостью (до 1000 раз по сравнению с исходным ПТФЭ) и модулем упругости, но значительно меньшей податливостью и ресурсом деформативности, что снижает их эффективность в уплотнениях.

В работах [34,36,65–81] показано, что заметное повышение износостойкости достигается при введении малого количества (до 5 %) наполнителей (серпентин, каолинит, вермикулит, бентонит, цеолит, оксид алюминия, оксид магния, оксид кремния, базальтовое волокно, углеродное волокно) при этом деформационно-прочностные характеристики получаемого КМ сохраняются на уровне чистого ПТФЭ или повышаются (см. ниже). В работах [65–70,73,74,76–80] показано, что введение минеральных слоистых силикатов в ПТФЭ приводит к снижению износа в 700–2000 раз.

Волокнистые наполнители придают КМ на основе ПТФЭ прочность, жесткость и износостойкость [51]. В работах [70–72,77] установлено, что введение 5 % коротких углеродных волокон повышает износостойкость КМ в 70–80 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Основной недостаток углеродного волокна – его высокая цена (в зависимости от типа и качества углеродного волокна, от спроса на него в разных сегментах рынка его цена может существенно различаться). А сырье для производства может быть в 5–25 раз дороже, чем у стекловолокна. Возможный более дешевый наполнитель для ПТФЭ – базальтовые волокна [50,81]: они обладают высокими механическими характеристиками и термической и химической стойкостью, но технология их производства значительно проще и менее энергоемка, сырье (природного происхождения) не ограничено и значительно дешевле, а отработавшие волокна не загрязняют окружающую среду. Первые испытания показали [81], что введении 5 % коротких базальтовых волокон (диаметром 8–10 мкм) снижает износ КМ в 55 раз по сравнению с ПТФЭ.

Необходимость освоения регионов Арктики рождает повышенный спрос на разработку и применение в технических устройствах морозостойких материалов с длительным сроком службы. ПТФЭ и разрабатываемые КМ на его основе очень перспективны для решения этих задач. Перспективным представляется и сочетание указанных наполнителей с методом радиационной модификации ПТФЭ облучением малыми дозами в расплаве (чуть выше температуры плавления кристаллитов 327 °C), которое изменяет надмолекулярную структуру ПТФЭ [42,46,82]; работа в этом направлении ведется в сотрудничестве с С.А. Хатиповым. Таким образом, создание КМ на основе ПТФЭ с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств представляет большой научный и практический интерес. Исследования КМ на основе ПТФЭ, применение новых наполнителей для повышения физико-механических свойств и развитие технологий изготовления КМ – важные задачи, решение которых требует комплексного подхода, включающего материаловедческие, технологические, механико-математические и экономические аспекты.

Эта работа – вводная статья цикла статей, посвященных всестороннему экспериментальному исследованию вязкоупругопластических свойств и моделированию поведения фторопласта-4 и нескольких семейств КМ с повышенной износостойкостью на его основе, полученных в последние 20 лет в лабораториях "Технологии полимерных нанокомпозитов" и "Полимерные композиты для Севера" Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова введением в

качестве наполнителей слоистых силикатов (механоактивированные каолинит и серпентин, шпинель магния) и коротких базальтовых или углеродных волокон [34,36,65–81]. В данном цикле из 8–10 статей внимание будет сосредоточено на системном исследовании всего комплекса вязкоупругопластических свойств ПТФЭ и указанных нанокомпозитов (а не их отдельных характеристик) и разработке системы программ квазистатических термомеханических испытаний, позволяющих получить максимально полную информацию о реологических свойствах исследуемых материалов (которые в дальнейшем будут использованы для паспортизации КМ и подбора определяющего соотношения и моделирования их деформирования и разрушения [1–13]). После механических испытаний проводятся исследования изменений микроструктуры ПТФЭ и КМ на сканирующем электронном микроскопе.

В статье будут описаны разработанные материалы и технологии их получения, основные результаты по исследованию структуры и химического состава поверхности трения методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии и по повышению износстойкости этих материалов (за счет образования пленки переноса и вторичных структур в результате трибоокислительных процессов). Будет описана система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов (по базовым и специальным программам нагружения) для комплексного изучения их вязкоупругопластических свойств (всей совокупности наблюдаемых эффектов) и методология анализа данных испытаний и выбора подходящих ОС для их моделирования. В частности, будут рассмотрены признаки физической нелинейности поведения материалов, т.е. индикаторы неприменимости линейного интегрального ОС вязкоупругости Больцмана-Вольтерры, которые можно обнаружить в испытаниях по разным программам нагружения, способы очертить диапазон линейности поведения вязкоупругого материала [87–92].

Будет приведена часть полученных за последние два года данных испытаний образцов ПТФЭ и КМ на его основе: семейства диаграмм растяжения с разными скоростями до разрушения, кривых нагрузления и разгрузки с разными скоростями, кривых ползучести и восстановления для разных уровней напряжения. Будут исследована выраженность наследственных свойств материалов (скоростная чувствительность, способность к течению при постоянном напряжении, ресурс деформативности и способность к восстановлению после разгрузки), определены мгновенный модуль, предел текучести, напряжение и деформация при разрыве в зависимости от скорости нагружения, начат анализ влияния на них состава, доли и состояния наполнителей.

В дальнейшем будет подробно представлен весь накопленный объем данных испытаний и обнаруженных эффектов, будут детально проанализированы семейства диаграмм деформирования при растяжении (до разрушения) нескольких КМ, кривые нагрузления и разгрузки, их скоростная чувствительность и зависимость от температуры, кривые ползучести и восстановления при разных уровнях напряжения и температуры и проведен сравнительный анализ структурных изменений исследуемых КМ под действием разных программ нагружения. По семействам построенных диаграмм деформирования, кривых нагрузления и разгрузки и кривых ползучести и восстановления будет осуществляться выбор и проверка индикаторов применимости к описанию деформирования исследуемых материалов пяти

физически нелинейных ОС вязкоупругопластичности, построенных и детально изученных ранее в цикле статей [1–13] и др. Одна из важных задач всего цикла статей – комплексная характеристизация и системное описание свойств ПТФЭ и КМ, проведение и анализ испытаний одних и тех же материалов по разным информативным программам: даже по чистому ПТФЭ (да и другим материалам) в научной литературе представлены только разрозненные данные испытаний по отдельным программам образцов ПТФЭ, изготовленных из разного сырья в разных условиях по разным технологиям, которые нельзя использовать вместе для выбора, идентификации и всесторонней верификации ОС для описания всего комплекса реологических свойств ПТФЭ.

Исходные материалы и технология получения КМ на основе ПТФЭ

За основу разрабатываемых и исследуемых КМ взят порошок ПТФЭ ПН-90 производимый ОАО "Галополимер Пермь" (средний размер частиц: 46–135 мкм). В качестве сырья для наполнителей в данной работе были выбраны: 1) каолинит, глинистый минерал из группы водных силикатов с общей формулой $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ (из каолина Алтайского месторождения, средние размеры частиц до измельчения – 170 мкм); 2) серпентин ($\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) Хамеловского месторождения Мурманской области в виде крупнодисперсного порошка со средним размером частиц 3 мм; 3) шпинель магния (сложный оксид, общая химическая формула MgAl_2O_4) в виде нанопорошка с размером частиц 75 нм, синтезированного в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск).

Наполнители просушивали в печи ПЭ-0041 при 120 °C в течение 4 ч. Измельчение (механоактивацию) каолинита и серпентина проводили в планетарной мельнице "Активатор – 2S" (1356 об/мин, время обработки 2 мин); в результате средний диаметр частиц каолинита и серпентина составлял 100 нм, т.е. в 1700 и 30000 раз меньше, чем до активации.

ПТФЭ просушивали в печи ПЭ-0041 при 180 °C в течение 4 ч. Высушенный и охлажденный в печи ПТФЭ помещался в эксикатор (стеклянный сосуд, в котором поддерживается определенная влажность воздуха). Высушенный полимер измельчался на мельнице и просеивался через сито (№1 К). Для совмещения компонентов КМ использовался метод сухого смешения с использованием высокоскоростного лопастного смесителя (1200 об/мин).

Далее производились формование образцов КМ и спекание. Механические испытания проводились на отпрессованных образцах в форме лопаток, соответствующей ГОСТ (испытания на растяжение по разным программам) и цилиндров (столбиков), высотой 20 мм и диаметром 10 мм (испытания на износостойкость и на сжатие). Для изготовления лопаток требуется 11 г ПТФЭ, а для изготовления столбиков – 3.5 г. Образцы изготавливались по технологии холодного формования в пресс-форме в гидравлическом прессе GT-7014-H10C под давлением 50 МПа (скорость нагружения 0.45 МПа/с, время выдержки под давлением 50 МПа – 2 мин). Спекание производили в печи SNOL при температуре 375 °C в течение 90 мин, нагревание от начальной температуры 25 ± 5 °C производили со скоростью 2 °C/мин с выдержкой 30 мин при температуре 300 °C. Переход ПТФЭ из твердого состояния в

вязкотекучее происходит скачкообразно, а не плавно как у многих других термопластичных полимеров. При температуре 327 °C все кристаллиты переходят в аморфное состояние (теряют ламеллярную структуру, но сохраняют фибрillярную), но материал еще не плавится, а размягчается, становится желеобразным. При достижении температуры 350–380 °C частицы КМ "сплавляются" и получается монолитный блок. После спекания и остывания образцы-столбики для исследования триботехнических характеристик подвергались калибровке: образцы помещали в печь ES-4610 и нагревали до 180 °C, после выдержки при 180 °C в течение 30 мин, образцы прессовали под давлением 50 МПа и оставляли остывать под давлением в пресс-форме до комнатной температуры.

Влияние наполнителей на коэффициент трения и скорость износа композитов и процессы на поверхности трения

Проведены триботехнические испытания образцов ПТФЭ и шести КМ на его основе с шестью разными содержаниями наполнителей: материалы КМс-1, КМс-2, КМс-5 содержали 1, 2 или 5 % серпентина (по массе), а в образцы материалов КМсш-1, КМсш-2, КМсш-5 была добавлена еще шпинель магния (суммарная доля наполнителей – 1, 2 и 5 %) и они имели следующий состав: КМсш-1: ПТФЭ + С 0.9% + ШМ 0.1% (ШМ – шпинель магния, С – серпентин); КМсш-2: ПТФЭ + С 1.5% + ШМ 0.5%; КМсш-3: ПТФЭ + С 3.8% + ШМ 1.2%. Степень кристалличности ПТФЭ, определенная методом рентгеноструктурного анализа (на дифрактометре ARL X'TRA, Швейцария) составила 66 %, а у КМ – немного выше: от 67 до 75 % (и росла с увеличением доли наполнителей).

Коэффициент трения ПТФЭ и КМ по стали и скорость массового изнашивания определяли на универсальном высокотемпературном трибометре CETR UMT-3 (США) по схеме трения "палец-диск" (стальное контртело), при нагрузке 160 Н и скорости

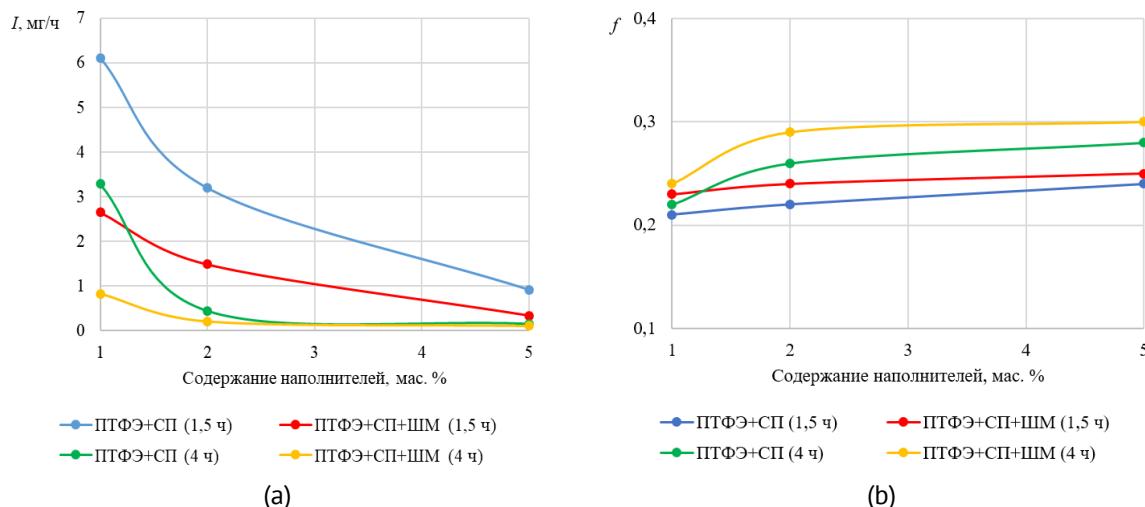


Рис. 1. Средняя скорость изнашивания I (а) и коэффициент трения f (б) композитов на основе ПТФЭ по стали в стадии приработки (длительностью 1.5 ч) и на второй стадии (4 ч) в зависимости от доли наполнителей (серпентина и шпинели магния)

[**Fig. 1.** Average wear rate I (a) and friction coefficient f (b) of PTFE-based composites against steel during the running-in stage (lasting for 1.5 h) and the second stage (4 h) depending on the filler content (serpentine and magnesium spinel – s or Msp)]

скольжения 0.25 м/с (частота вращения диска 96 об/мин). Испытание образцов в форме столбиков (высотой 20 мм и диаметром 10 мм) состояло из двух стадий длительностью $T_1 = 1.5$ ч (стадия приработки) и $T_2 = 4$ ч в конце каждой из которых производилось взвешивание образца и измерение потери массы Δm . Среднюю скорость изнашивания на каждой стадии оценивали по потере массы образцов Δm за время T_i : $I_i = \Delta m/T_i$ (мг/ч). Данные измерений скоростей изнашивания I и коэффициента трения f КМ по стали в зависимости от содержания наполнителей (серпентин и шпинель магния в количестве 1, 2 и 5 %) приведены на Рис. 1: синим и зеленым цветами – кривые для образцов КМс, красные и желтые – для образцов КМш; синие и красные кривые относятся к стадии приработки ($T_1 = 1.5$ ч), зеленые и желтые – ко второй стадии ($T_2 = 4$ ч).

Одновременное введение серпентина и шпинели магния позволило повысить износостойкость материала в 1100 раз по сравнению с чистым ПТФЭ. С увеличением содержания наполнителя скорость износа заметно уменьшается, хотя коэффициент трения немного растет (кривые на Рис. 1(b) лежат в обратном порядке по сравнению с Рис. 1(a)). Рисунок 1(a) показывает, что введение шпинели магния повышает износостойкость КМ в 2–3 раза по сравнению с КМ, наполненным лишь серпентином. Известно, что повышение износостойкости может быть обусловлено усилением адгезионного взаимодействия компонентов в композите вследствие участия наполнителей в формировании граничного слоя на границе раздела "полимер-наполнитель" [67]. Идея использования шпинели магния в качестве функциональной добавки основана на способности структурно-активного наполнителя способствовать процессу упорядоченности и ориентации при трении, участвуя в процессах трибодеструкции полимера и последующего структурирования [34].

Для более детального исследования процесса изнашивания проведены структурные исследования поверхностей трения образцов методами сканирующей электронной микроскопии (Рис. 2) и ИК-спектроскопии (Рис. 3 и 4). Их осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7800F (JEOL, Япония) в режиме вторичных электронов, а также на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием 7000 FT-IR (Varian, США). ИК-спектры до и после трения получали с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 500–4000 см⁻¹. На Рис. 2 представлены микрофотографии (с увеличением в 500 раз) поверхностей трения ПТФЭ (a) и шести КМ на его основе (b–g): в левом столбце – КМс-1, КМс-2, КМс-5 с разной долей серпентина. А в правом – КМш-1, КМш-2, КМш-3 с добавлением серпентина и шпинели магния. Поверхность трения композитов по сравнению с исходным ПТФЭ отличается большей шероховатостью и наличием фрагментированных структурных элементов в виде чешуек размером 5–40 мкм (Рис. 2(c–g)). Вторичные структуры образуются в результате протекания трибоокислительных процессов при участии матрицы, частиц наполнителей и стального контртела [73,74,76]. В процессе трения механическое и тепловое воздействия ускоряют сегментальное движение макромолекул ПТФЭ при этом разрываются межмолекулярные и даже химические связи (в точках локального перегрева), которые приводят к образованию активных центров. В дальнейшем, образованные активные центры, взаимодействуя с частицами наполнителей, образуют так называемый вторичный защитный слой [22].

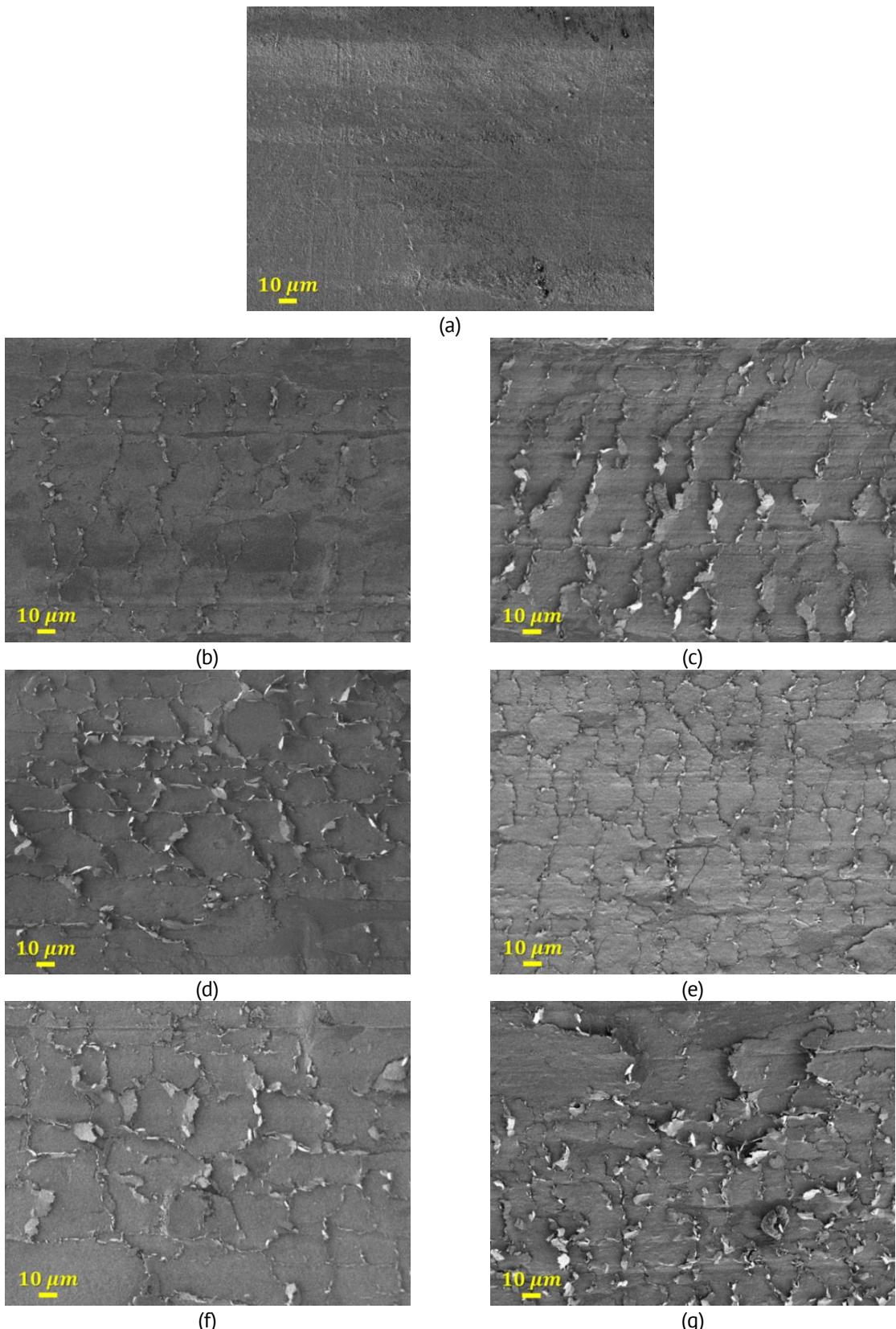


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей трения ПТФЭ (а) и КМ на его основе: (б,д,ф) КМс-1, КМс-2, КМс-5 с наполнением серпентином в 1, 2 или 5%; (с,е,г) КМсш-1, КМсш-2, КМсш-5 с наполнением серпентином и шпинелем магния (составы: ПТФЭ + С 0.9% + ШМ 0.1%; ПТФЭ + С 1.5% + ШМ 0.5%; ПТФЭ + С 3.8% + ШМ 1.2%)

[**Fig. 2.** Microphotographs of the friction surfaces of PTFE (a) and its composites (CM): (b,d,f) CMs-1, CMs-2, CMs-5 with serpentine (s) filling of 1, 2, or 5%; (c,e,g) CMsMsp-1, CMsMsp-2, CMsMsp-5 with serpentine and magnesium spinel (Msp) filling (compositions: PTFE + s 0.9% + Msp 0.1%; PTFE + s 1.5% + Msp 0.5%; PTFE + s 3.8% + Msp 1.2%)]

На Рис. 3 представлены ИК-спектры ПТФЭ и композитов КМс-1, КМс-2, КМс-5 и КМсш-1, КМсш-2, КМсш-5 с разным содержанием наполнителей до и после трения. Во всех ИК-спектрах самые интенсивные – полосы, относящиеся к валентным колебаниям CF_2 -групп (1200 и 1146 cm^{-1}). В области низких волновых чисел (в окрестности 650 cm^{-1}) располагаются веерные (640 cm^{-1}) и деформационные (552 cm^{-1}) колебания CF_2 -групп. Полосы в области 800–700 cm^{-1} относят к колебаниям молекулярных цепей в аморфной фазе ПТФЭ [39]. После 5.5 ч трения во всех ИК-спектрах появляются новые полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям О-Н связей в области 3600–2600 cm^{-1} и антисимметричным и симметричным колебаниям карбоксилат-анионов: 1655, 1435, 1350, 1315 и 1310 cm^{-1} . Появление этих пиков подтверждает окисление концевых групп фрагментов макромолекул ПТФЭ в процессе трения (в присутствии наполнителей) [74,76]. Пики (разница в интенсивностях спектров) становятся более выраженными с ростом доли наполнителей, т.е. процессы трибоокисления ускоряются. ИК-спектры чистого ПТФЭ (черные штриховые линии) показывают, что истирание ПТФЭ (в течение 5.5 ч) не приводит к образованию кислородсодержащих групп.

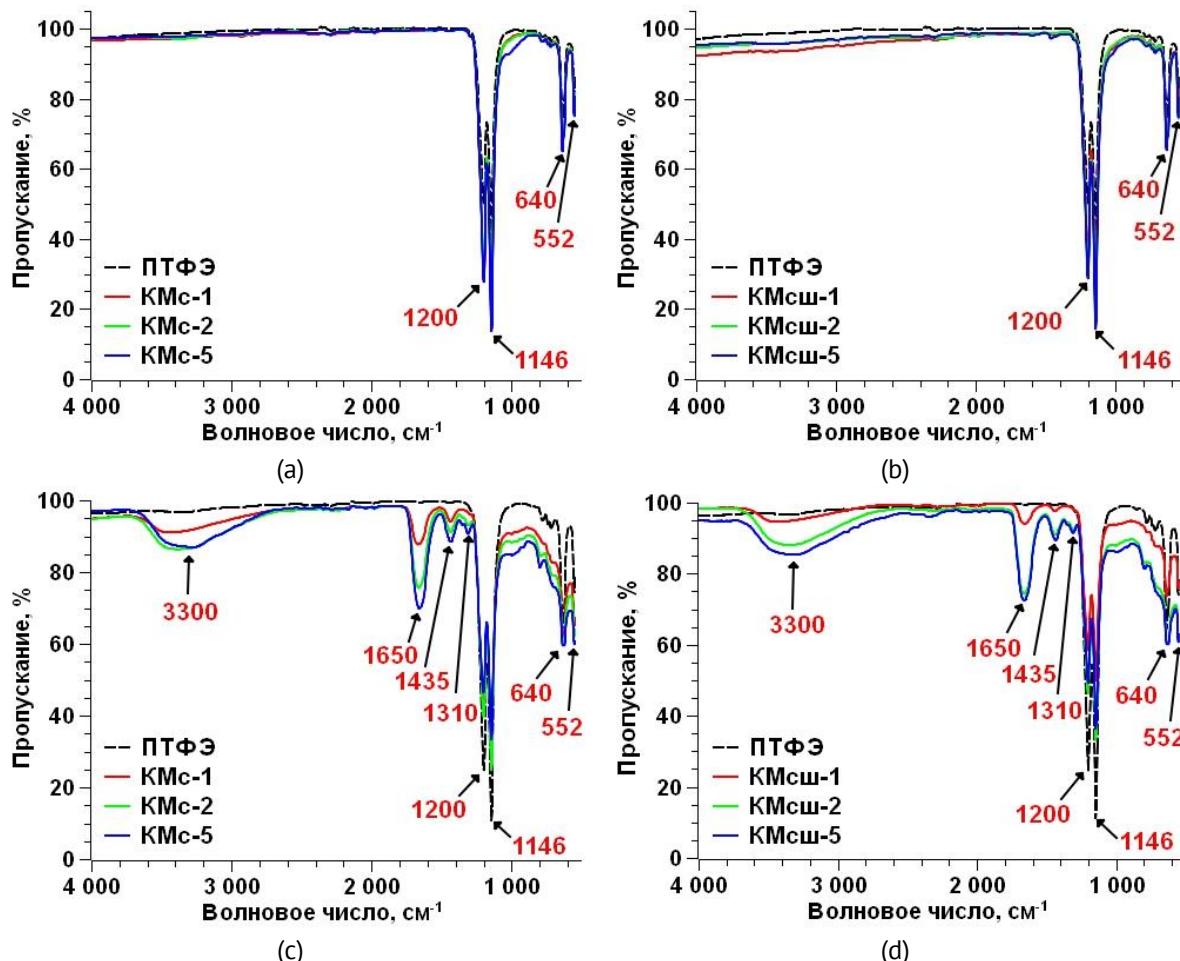


Рис. 3. ИК-спектры ПТФЭ и КМ на его основе в зависимости от содержаний наполнителей:
 (а,б) КМс и КМсш до трения; (с,д) КМс и КМсш после 5.5 ч трения
 [Fig. 3. IR spectra of PTFE and its composites depending on the filler content: (a,b) Ms and CMsMsp before friction; (c,d) – CMs and CMsMsp after 5.5 h of friction]

Рисунок 4 иллюстрирует влияние добавок шпинели магния на ИК-спектры КМ с серпентином (при сохранении суммарной массовой доли наполнителя) после трения. Замена части серпентина на шпинель магния (переход от КМс к КМсш) приводит к росту интенсивностей пиков кислородсодержащих групп в дорожках трения КМсш-2 и КМсш-5, содержащих не менее 0.5 % шпинели магния, по сравнению с КМс-2 и КМс-5. Возможно, шпинель магния выступает как активный катализатор трибоокислительных процессов, что и обеспечивает значительное снижение износа композитов [73,76,79,80].

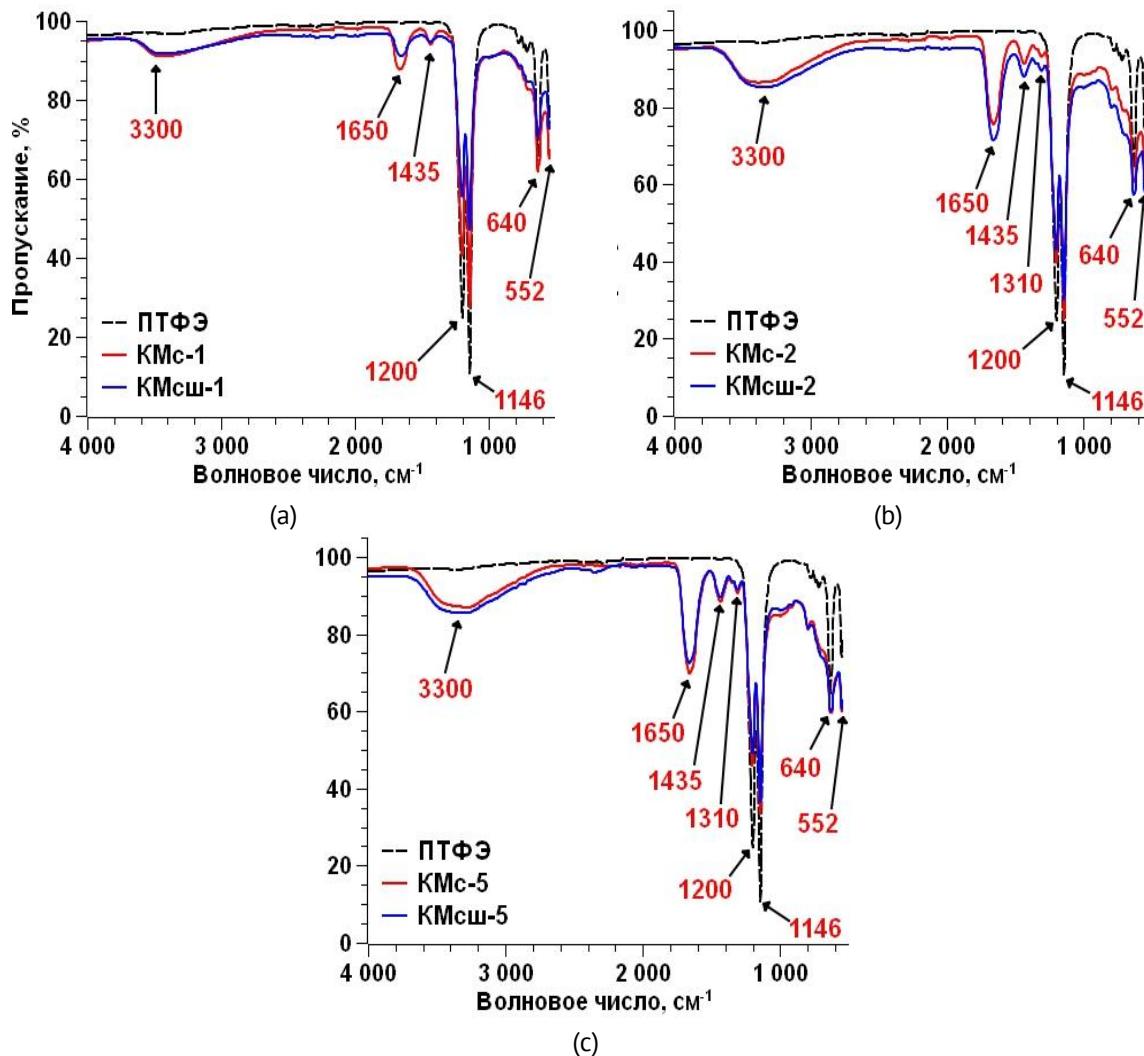


Рис. 4. Влияние добавок шпинели магния на ИК-спектры КМ с серпентином после трения:
(а) сравнение КМс-1 и КМсш-1, (б) КМс-2 и КМсш-2, (в) КМс-5 и КМсш-5

[Fig. 4. The effect of magnesium spinel additives on the IR spectra of CMs with serpentine after friction:
(a) comparison of CMs-1 and CMsMsp-1, (b) CMs-2 and CMsMsp-2, (c) CMs-5 and CMsMsp-5]

Таким образом, основной механизм повышения износостойкости КМ на основе ПТФЭ – это формирование в зоне трения защитной вторичной структуры, играющей роль твердой смазки.

Методология и система программ квазистатических испытаний полимеров и ПКМ для комплексного изучения их реономных свойств, выбора и идентификации модели

Моделирование механического поведения полимеров и ПКМ в рамках линейной (анизотропной) теории упругости (или термоупругости) допустимо лишь в области достаточно малых напряжений, деформаций и невысоких температур (ниже температуры стеклования полимера или аналогичных характерных температур для матриц иного состава). Даже в этой области механическое поведение КМ осложняется такими явлениями как анизотропия упругих и прочностных свойств и разноопротивляемость (при одноосных испытаниях на растяжение и сжатие она может проявляться как разномодульность или как различие кривых деформирования или ползучести при растяжении и сжатии не на начальном участке, а при более длительном деформировании). Полимеры и ПКМ нельзя считать упругими, если деформации не очень малы, скорости деформации не слишком высоки, а температура не гораздо ниже температуры стеклования полимера. Даже при невысоких температурах и нагрузках полимеры (особенно термопласти) и композиты на их основе проявляют не только упругие свойства, но и упругопластические, вязкоупругие, вязкопластические и вязкоупругопластические, они проявляют выраженную зависимость свойств от времени, скорости нагружения, предыстории деформирования [92–113]. Для их поведения свойственны такие эффекты как ползучесть и обратная ползучесть, длительная прочность, релаксация напряжений, скоростная чувствительность кривых деформирования и нагружения, существенное отклонение ветви разгрузки от прямолинейности и наличие у нее точки перегиба, остаточная деформация после разгрузки и ее накопление при циклических нагружениях, зависимость коэффициента поперечной деформации при растяжении от времени и программы нагружения, выраженная нелинейность поведения (нелинейность зависимостей семейств кривых нагружения, ползучести и релаксации от скорости нагружения и уровней нагрузки), сильное влияние небольших изменений температуры на механическое поведение (на выраженность и скорость протекания всех упомянутых эффектов) и др. [1–13, 89–114].

Поэтому, вместо характеристизации основных свойств материала только тензором его упругих модулей (и прочностных характеристик: пределы прочности и предельные деформации при растяжении, сжатии, сдвиге и более сложных программах), возникает необходимость изучения всего комплекса указанных явлений, проведение испытаний образцов материала по базовым и специально разработанным программам термомеханического нагружения или деформирования при разных параметрах нагружений (уровнях температуры, нагрузки, деформации, скоростей деформации или нагружения, длительностей стадий нагружения составных программ, скачков температуры или нагрузки и т.п.) [92], и внесение в «паспорт» материала всех семейств кривых-откликов на обязательные и дополнительные программы термомеханического нагружения, отражающих зависимость этих откликов от времени и параметров нагружения (а в «паспорт» любого ОС – результатов анализа качественных свойств этих кривых-откликов): кривых ползучести и восстановления, кривых релаксации, кривых деформирования с постоянными скоростями нагружения или деформации, кривых нагружения-разгрузки, кривых

циклического нагружения при разных параметрах циклов, кривых ползучести при ступенчатом нагружении (с кусочно-постоянной нагрузкой) и др.

При малых деформациях и скоростях деформирования линейное ОС вязкоупругости (1) хорошо описывает большинство наблюдаемых при деформировании структурно-стабильных материалов основных эффектов, связанных с диссилиацией энергии и наследственностью (памятью предыстории нагружения) [87–113]. С увеличением деформаций (напряжений) и амплитуд циклических нагрузок поведение материалов все ярче проявляет неупругость и геометрическую и физическую и нелинейности, в частности, зависимость от вида напряженно-деформированного состояния, структурные изменения и их влияние на термомеханические свойства материала. Изменение объема при нагружении, развитие разных видов дефектов и другие изменения структуры, объемная ползучесть и релаксация, влияние среднего напряжения (гидростатического давления) и его истории на осевые и сдвиговые деформации и связанные с ними термомеханические эффекты становятся все более существенными при описании деформирования, прочности и разрушения материалов [1–13, 92–114].

Исследование выраженности вязкоупругопластических свойств и их зависимости от параметров программ нагружения и температуры требует детальной разработки и проведения обширной программы испытаний для получения семейств кривых поведения материалов при базовых программах нагружения, позволяющих получить комплексную информацию о реологических свойствах исследуемых материалов и необходимые данные для разработки, идентификации и верификации моделей их поведения (для выбора ОС для описания поведения материала в зависимости от обнаруженных в испытаниях эффектов, разработки методик идентификации и верификации построенной модели по данным испытаний) [92]. Практически важная задача при этом – анализ возможностей сокращения необходимой программы испытаний без существенной потери в информативности и в адекватности моделирования.

На первом этапе исследования материала представляется необходимым провести испытания при одноосных квазистатических нагрузлениях (растяжение, сжатие или сдвиг) по разным программам (см. ниже) при фиксированных температурах из рабочего диапазона (с последующим анализом структуры испытанных образцов) для исследования наличия и особенностей проявления следующих важнейших эффектов (это базовая часть необходимого списка).

Скоростная чувствительность и особенности формы диаграмм деформирования (ДД) с постоянными скоростями до разрушения образца.

При нагружении по программам $\varepsilon(t) = at$ строятся семейства откликов $\sigma = \sigma(t, a)$ и ДД $\sigma = \sigma(\varepsilon, a)$ при разных скоростях деформирования a (или скоростях движения захвата, как часто бывает на практике), изучается выраженность зависимости семейства ДД $\sigma = \sigma(\varepsilon, a)$, мгновенного и касательного модуля, предела текучести (если он есть), напряжения и деформации при разрушении от скорости a при фиксированных величинах температуры; исследование существования равновесной диаграммы (пределной при скорости деформирования, стремящейся к нулю).

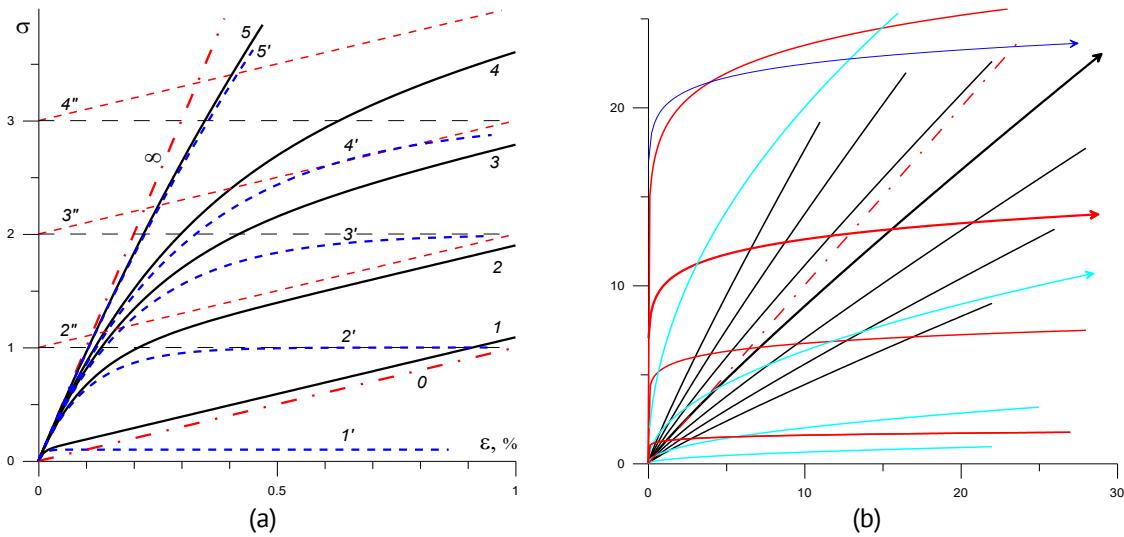


Рис. 5. Диаграммы деформирования с разными скоростями $\sigma = \sigma(\epsilon, a)$, порождаемые линейным ОС вязкоупругости (1) с разными функциями ползучести при разных скоростях деформирования a :
 (а) порождаемые моделями Кельвина, Максвелла и Фойгта;
 (б) порождаемые степенной функцией ползучести с показателями $n = 0.1$ (черные ДД), $n = 0.5$ (голубые) и $n = 0.9$ (красные)

[**Fig. 5.** Stress-strain curves at different strain rates $\sigma = \sigma(\epsilon, a)$, generated by linear viscoelastic constitutive equation (1) with different creep functions at various strain rates a : (a) generated by the Maxwell, Voigt, and standard linear solid models; (b) generated by the power-law creep function with exponents $n = 0.1$ (black curves), $n = 0.5$ (blue curves), and $n = 0.9$ (red curves)]

У большинства структурно-стабильных материалов семейства ДД $\sigma = \sigma(\epsilon, a)$ возрастают по a [1–3, 6, 7, 9, 13, 88, 92] но у материалов с изменяющейся в процессе деформирования структурой монотонность по a может нарушаться [12].

На Рис. 5 приведены семейства ДД $\sigma = \sigma(\epsilon, a)$, порождаемые линейным ОС вязкоупругости (1) с разными функциями ползучести, при разных скоростях деформирования: порождаемые моделями Максвелла, Фойгта и Кельвина (Рис. 5(а)), трехзвенная модель с двумя упругими элементами, "standard linear solid"), т.е. моделями с функцией ползучести (ФП) вида:

$$\Pi(t) = at + \beta - \gamma e^{-\lambda t}, \lambda > 0, \alpha, \beta \geq 0, \gamma \in [0, \beta], \quad (2)$$

и порождаемые степенной ФП $\Pi(t) = ct^n$, $n \in (0; 1)$, с показателями $n = 0.1$ (черные ДД), $n = 0.5$ (голубые) и $n = 0.9$ (красные) [88, 92].

На Рис. 6 приведены семейства ДД $\sigma = \sigma(\epsilon, a)$, порождаемые физически нелинейными ОС вязкоупругости Ю.Н. Работнова [93, 98]:

$$\varphi(\epsilon(t)) = \int_0^t \Pi(t - \tau) d\sigma(\tau), \sigma(t) = \int_0^t R(t - \tau) \varphi'(\epsilon(\tau)) d\epsilon(\tau), t \geq 0, \quad (3)$$

обобщая линейное ОС введением второй МФ ϕ (функции нелинейности) [7, 9] (Рис. 6(а)), нелинейным ОС вязкоупругопластичности типа Максвелла [3, 6] (Рис. 6(б)) и черные ДД на Рис. 6(с)):

$$\dot{\epsilon}(t) = E^{-1}F(\sigma(t)) + \eta^{-1} \int_0^t V(\sigma(\tau)) d\tau, \text{ или } \dot{\epsilon} = E^{-1}[F'(\sigma)\dot{\sigma} + \tau_r^{-1}V(\sigma)], t > 0, \quad (4)$$

где $F(x)$ и $V(x)$ – возрастающие МФ, управляющие зависимостью упругой и вязкопластической компонент деформации от напряжения и моделью течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающей взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования [11, 12] (Рис. 6(с,д)). Разные цвета ДД на Рис. 6(а) соответствуют разным парам МФ ОС Работнова: красные ДД для функции нелинейности [7, 9]:

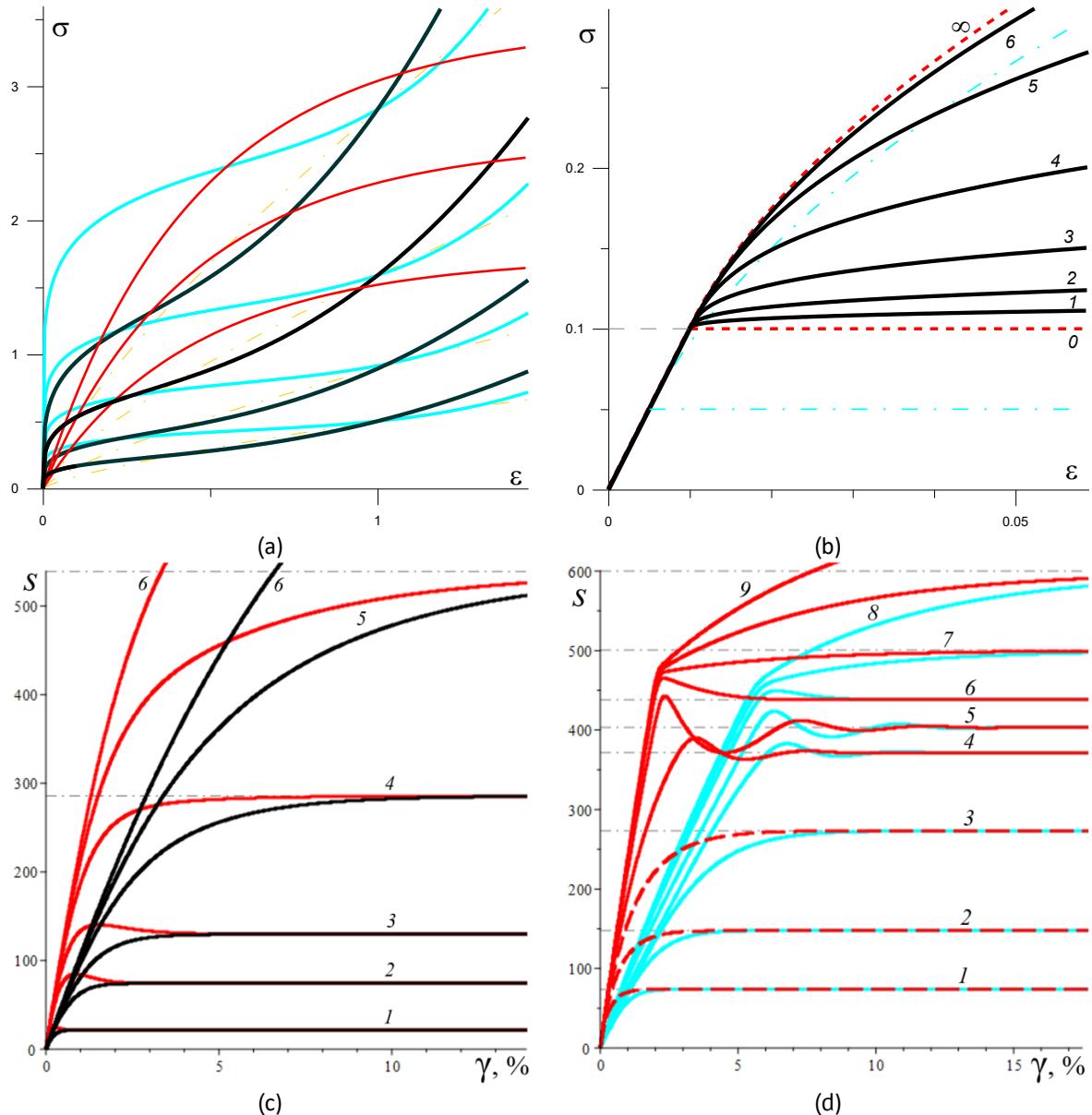


Рис. 6. Диаграммы деформирования с разными скоростями, порождаемые тремя физически нелинейными ОС для вязкоупругопластичных материалов при разных скоростях деформирования: ОС Работнова (3) с разными МФ (а), ОС типа Maxwella (4) ((б) и черные ДД на (с)) и ОС, учитывающим эволюцию структуры (с,д) [1–3,6,7,9,12]

[**Fig. 6.** Stress-strain curves at different strain rates $\sigma = \sigma(\epsilon, \dot{\epsilon})$, generated by physically nonlinear Rabotnov constitutive equation (3) (a), Maxwell-type constitutive equation (4) ((b) and black stress-strain curves in (c)), and the model of thixotropic viscoelastic-plastic media flow accounting for structure evolution (c,d)]

$$\varphi(u) = \sigma_*(1 - e^{-u/B}), u \geq 0, \Phi(x) = \varphi^{-1} = B \ln[\sigma_*/(\sigma_* - x)], x \in [0; \sigma_*], \quad (5)$$

имеют горизонтальные асимптоты, черные и голубые ДД соответствуют МФ:

$$\Phi(x) = 0.5C(x^m + x^{1/m}). \quad (6)$$

Красные и голубые ДД на Рис. 6(d) соответствуют одному набору скоростей сдвига, но отличаются начальным значением структурированности материала (одним из материальных параметров модели), от которой зависят модуль сдвига и вязкость (и время релаксации). Аналогичные по форме ДД наблюдаются в испытаниях разных материалов (см. семейства ДД ПТФЭ и КМ на его основе во второй части статьи).

По семейству откликов $\sigma = \sigma(t, a)$ (по его зависимости от a) можно оценить диапазон линейности поведения материала (применимости линейного ОС вязкоупругости (1)), т.е. диапазон скоростей, в котором отклик $\sigma = \sigma(t, a)$ пропорционален скорости a ($\sigma(t, a)/a$ не зависит от a). Подчеркнем, что это лишь необходимое условие линейности, и лучше использовать его нарушение как достаточное условие неприменимости линейной теории [87–90,92]: если зависимость отношения $\sigma(t, a)/a$ от a становится заметной (превышает заданный допуск в рабочем диапазоне времен), то использовать линейное ОС (1) нельзя. Отметим, что важно использовать именно отклик $\sigma = \sigma(t, a)$ как функцию времени, а не деформации, ибо ОС (1) порождает ДД вида $\sigma(\varepsilon, a) = P(\varepsilon/a)\varepsilon$, где $P(t)$ – осреднение функции релаксации [87,88,92], и эта функция не линейна по a ($\sigma(\varepsilon, a)/a$ зависит от a). Нельзя использовать линейное ОС (1) и в том случае, когда экспериментальные ДД имеют точки перегиба (Рис. 6(a)) и участки выпуклости вниз (линейное ОС при любых a порождает возрастающие выпуклые вверх ДД $\sigma(\varepsilon)$ [88,92] – см. Рис. 5).

По семейству откликов $\sigma = \sigma(t, a)$ (по его зависимости от a) можно оценить диапазон линейности поведения материала (применимости линейного ОС вязкоупругости (1)), т.е. диапазон скоростей, в котором отклик $\sigma = \sigma(t, a)$ пропорционален скорости a ($\sigma(t, a)/a$ не зависит от a). Подчеркнем, что это лишь необходимое условие линейности, и лучше использовать его нарушение как достаточное условие неприменимости линейной теории [87–90,92]: если зависимость отношения $\sigma(t, a)/a$ от a становится заметной (превышает заданный допуск в рабочем диапазоне времен), то использовать линейное ОС (1) нельзя. Отметим, что важно использовать именно отклик $\sigma = \sigma(t, a)$ как функцию времени, а не деформации, ибо ОС (1) порождает ДД вида $\sigma(\varepsilon, a) = P(\varepsilon/a)\varepsilon$, где $P(t)$ – осреднение функции релаксации [87,88,92], и эта функция не линейна по a ($\sigma(\varepsilon, a)/a$ зависит от a). Нельзя использовать линейное ОС (1) и в том случае, когда экспериментальные ДД имеют точки перегиба (Рис. 6(a)) и участки выпуклости вниз (линейное ОС при любых a порождает возрастающие выпуклые вверх ДД $\sigma(\varepsilon)$ [88,92] – см. Рис. 5).

Целесообразно начать с испытаний на деформирование с постоянными скоростями *до разрушения образца*, поскольку (минимальные и максимальные) напряжения и деформации при разрушении σ_* и ε_* (как и пределы упругости и текучести) послужат важными ориентирами при планировании испытаний без разрушения образца, при выборе параметров более сложных программ нагружений (на нагрузку-разгрузку, ползучесть и восстановление, ступенчатое и циклическое нагружение и др. – см. ниже и вторую часть статьи).

Аналогично при нагружении $\sigma(t) = bt$ с постоянной скоростью $b > 0$ строятся и изучаются семейства откликов $\varepsilon(t, b)$ и ДД $\varepsilon(\sigma, b)$ (или $\sigma = \sigma(\varepsilon, b)$) при разных скоростях нагружения [6,9,90]. Линейное ОС (1) при любом b порождает возрастающие выпуклые вверх кривые нагружения $\sigma = \sigma(\varepsilon, b)$ [90], качественно близкие по форме к ДД на Рис. 5. Нельзя использовать линейное ОС (1) в том случае, когда экспериментальные кривые нагружения имеют точки перегиба и участки выпуклости вниз (Рис. 6). Все нелинейные ОС, рассмотренные выше [1–13], способны описывать самые разные формы кривых нагружения и для проверки их применимости нужны более тонкие количественные индикаторы [1–13,92,114,115].

Зависимость диаграмм деформирования от температуры

Построение ДД при фиксированных скоростях деформирования, но при разных температурах из рабочего диапазона, определение минимальной температуры, при которой на диаграмме появляется выраженная площадка текучести (горизонтальный участок), исследование зависимости мгновенного модуля, пределов пропорциональности и текучести, напряжения и деформации при разрушении и показателя скоростной чувствительности материала от температуры и т.п.

В квазистатических испытаниях большинства стабильных материалов (в которых не происходят химические, фазовые и структурные превращения) с ростом температуры наблюдается смещение вниз кривых релаксации и смещение вверх кривых ползучести, увеличение скоростей ползучести и релаксации, смещение вниз всех ДД $\sigma = \sigma(\varepsilon, a)$ и $\sigma = \sigma(\varepsilon, b)$ с постоянными скоростями деформирования или нагружения, уменьшение мгновенного модуля и предела текучести (если есть площадка текучести на ДД). В статье [3] этот вопрос изучен для нелинейного ОС типа Максвелла (4) с произвольными МФ и зависимостями модуля упругости и вязкости $E = E(T)$ и $\eta = \eta(T)$ от температуры и доказан критерий: чтобы теоретические кривые деформирования, релаксации и ползучести ОС (4) вели себя при изменении температуры так же, как и кривые изотермических испытаний большинства стабильных вязкоупругопластичных материалов, необходимо и достаточно, чтобы E и η , а также время релаксации $\tau_r = \eta/E$, были убывающими функциями T (или гомологической температуры, или отношения к температуре стеклования для полимеров). Для обеспечения убывания $E(T)$, $\eta(T)$ и $\tau_r(T)$ можно, например, задать их в виде $\eta = \eta_0 \exp(\alpha/T)$, $E = E_0 \exp(\beta/T)$, $\alpha > \beta > 0$.

Особенности кривых нагружения-разгрузки-восстановления материала

Эти кривые (КНР) строятся по результатам испытаний по трехстадийным программам нагружения:

$\sigma(t) = bt$ при $t \in [0; t_1]$, $\sigma(t) = -bt + 2bt_1$ при $t \in (t_1; 2t_1)$, $\sigma(t) \equiv 0$ при $t > 2t_1$, (7) где $t_1 = T/2 > 0$ – длительность полуцикла нагружения с постоянной скоростью $b > 0$ (Рис. 7(a)). Исследуются криволинейность или прямолинейность ветви разгрузки на кривой нагружения-разгрузки, зависимость максимальной и остаточной деформации от температуры и скорости нагружения и разгрузки, скорость и полнота восстановления после снятия нагрузки [6,114]. Нагружения проводятся с разными скоростями b_i до величин максимального напряжения $\hat{\sigma}_i = b_i t_1$ (например, $\hat{\sigma} = i\sigma_*/10$, где σ_* – минимальное напряжение при разрушении, найденное в серии 1). На Рис. 7(a) третья стадия с $\sigma(t) \equiv 0$ обрезана: она намного длительнее.

По результатам испытания (7) строятся отклики – зависимость деформации от времени $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ при разных $\hat{\sigma}_i = b_i t_1$ (Рис. 8(a,c)), по которым (после исключения параметра времени) строятся КНР $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ при разных скоростях b_i (Рис. 8(b,d)). Необходимо построить и КНР при разных длительностях нагружения t_1 (см. ниже и [6,114]). На Рис. 8(a,b) приведены отклики $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ и КНР $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ образцов композита на основе ПТФЭ с 5 % мелкодисперсного серпентина при растяжении по программам (7) (Рис. 7(a)) с $t_1 = 300$ с, $\hat{\sigma} = i\sigma_*/10$, $i = 1, \dots, 5$, $\sigma_* = 16$ МПа, т.е. $\hat{\sigma} = 1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0$ МПа (на Рис. 8(a) показана только четверть стадии восстановления). На Рис. 8(c,d) – отклики $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ и $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ нелинейного ОС типа

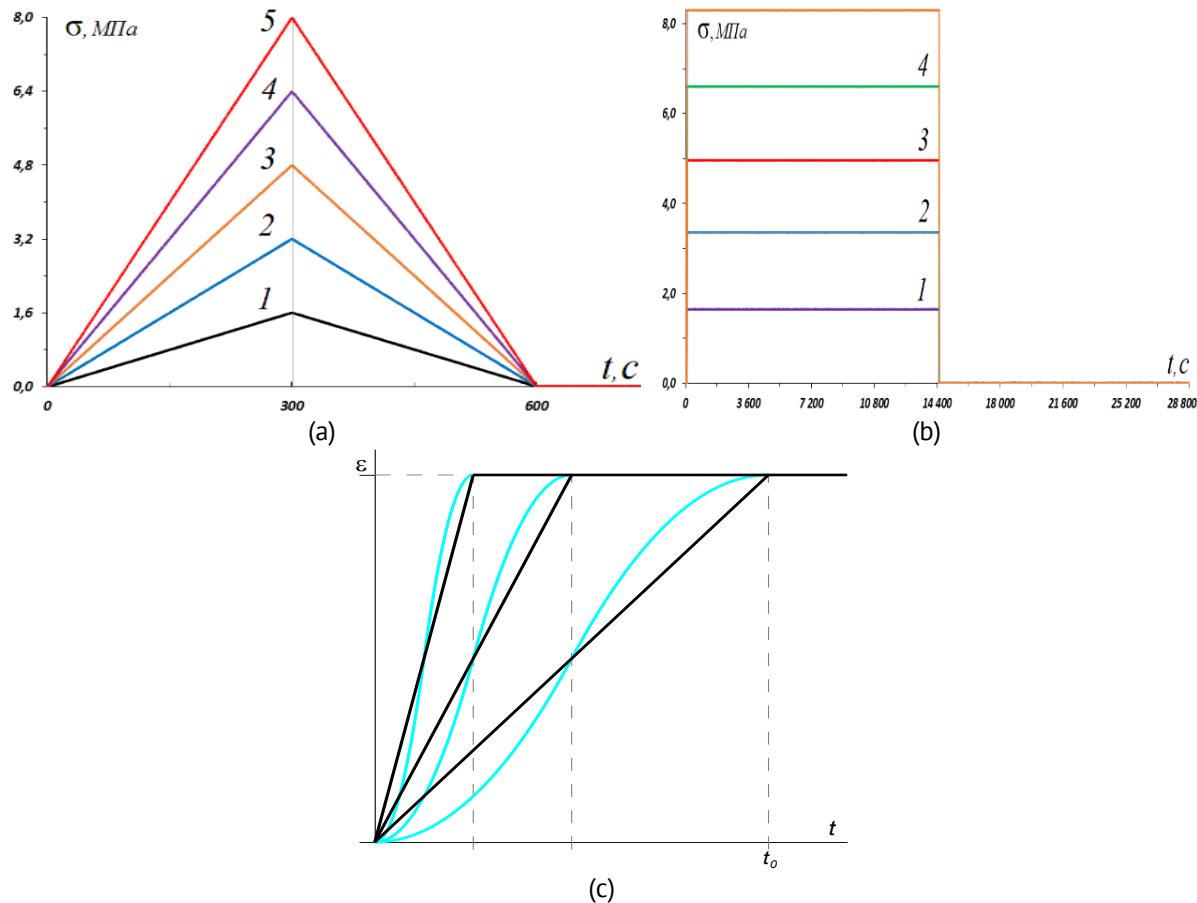


Рис. 7. Программы нагружения (7), (8), (9) в испытаниях на нагрузку-разгрузку- восстановление, на ползучесть и восстановление и на релаксацию напряжений с учетом начальной стадии с разными параметрами нагружения

Fig. 7. Loading programs (7), (8), (9) for loading-unloading-recovery tests, creep and recovery tests, and stress relaxation tests taking into account the initial stage with different loading parameters

Максвелла (4) (с временем релаксации $\tau_r = 1$) на нагрузжение (7) с фиксированным $t_1 = 5$ и разными скоростями $b = 0.01i$, $i = 1, \dots, 8$ [6].

Отклики образцов ПТФЭ на треугольный импульс нагрузки (7) (Рис. 8(a,b)) с деформацией, продолжающейся в начале разгрузки, и с большими остаточными деформациями качественно весьма сходны с наблюдаемыми в испытаниях асфальтобетонов, твёрдых топлив и других материалов. В испытаниях комплексных полиэфирных нитей [114] он не проявлялся. Этот эффект не связан с нелинейностью поведения материала: его описывает даже линейное ОС (1), даже простейшая линейная модель Максвелла [6]. КНР, порождаемые нелинейным ОС типа Максвелла (4) (Рис. 8(c,d)) и нелинейным ОС для тиксотропных сред, учитывающим эволюцию структуры [11,12], качественно схожи по форме с КНР ПТФЭ и композитов на его основе на Рис. 7(a,b), поэтому (после проверки системы индикаторов по КНР и по кривым ползучести) эти ОС можно применить к описанию поведения ПТФЭ [6,114].

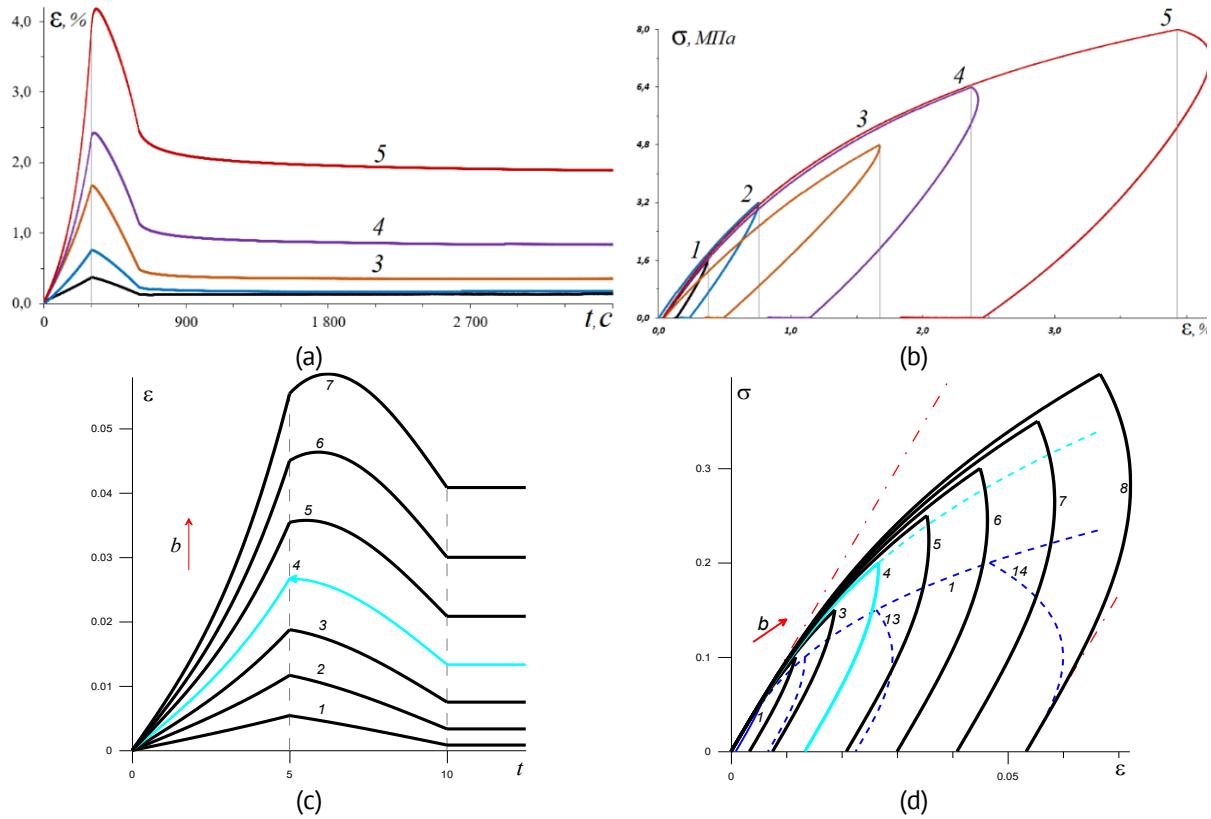


Рис. 8. Отклики на программу нагружения-разгрузки-восстановления (7): (а,б) экспериментальные отклики $\varepsilon(t, b)$ и $\sigma(\varepsilon, b)$ образца КМ на основе ПТФЭ при $t_1 = 300$ с, $\hat{\sigma} = i\sigma_* / 10$, $i = 1, \dots, 5$; (с,д) отклики $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ и $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ нелинейного ОС типа Максвелла (4) (с временем релаксации $\tau_r = 1$ для фиксированного $t_1 = 5$ и разных скоростей $b = 0.1i$, $i = 1, \dots, 8$)

Fig. 8. Responses to the load-unload-recovery program (7): (a,b) experimental responses $\varepsilon(t,b)$ and $\sigma(\varepsilon,b)$ of the PTFE-based composite samples at $t_1 = 300$ s, $\hat{\sigma} = i\sigma_* / 10$, $i = 1, \dots, 5$; (c,d) – responses $\varepsilon(t_1, b_i)$ and $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ of the nonlinear Maxwell-type constitutive equation (4) (with a relaxation time $\tau_r = 1$ for a fixed $t_1 = 5$ and different strain rates $b = 0.01i$, $i = 1, \dots, 8$)

Ползучесть при постоянной нагрузке

Быстрое нагружение на начальной стадии до заданного уровня напряжения, можно считать мгновенным при математической обработке для ее упрощения: $\sigma(t) = \bar{\sigma} h(t)$, $t > 0$, где $h(t)$ – функция Хевисайда (Рис. 7(b), первая стадия). Измеряется развитие деформации во времени и строится семейство кривых ползучести (КП) $\varepsilon(t; \bar{\sigma})$ при разных уровнях напряжения $\bar{\sigma}$ (Рис. 9), изучается зависимость средней и минимальной скорости ползучести от уровня напряжения $\bar{\sigma}$ и от температуры, склонность материала к ограниченной ползучести (наличие горизонтальных асимптот у кривых ползучести) или к установившейся ползучести и течению при достаточно высоких температурах (ищется нижняя граница температур, при которых ползучесть не замедляется с течением времени вплоть до разрушения) [1–4, 8, 89, 115]. Первый случай моделируется, например, линейным ОС вязкоупругости ОС (1) или нелинейным ОС Работнова (3) с ограниченной функцией ползучести [4, 89, 90], а второй – этими же ОС с функцией ползучести, имеющей наклонную асимптоту, или нелинейным ОС вязкоупругопластичности типа Максвелла [5, 8] и его обобщениями [10, 13]. По зависимости экспериментальных кривых ползучести от напряжения $\bar{\sigma}$ определяется диапазон линейности поведения материала (диапазон напряжений, в котором

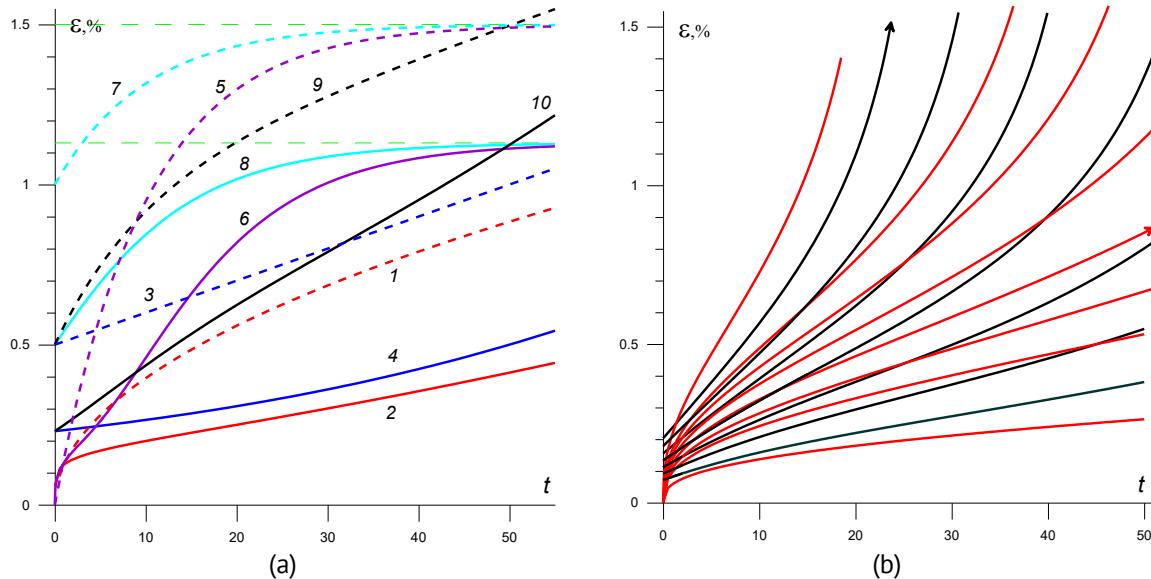


Рис. 9. Кривые ползучести, порожденные ОС Работнова (3) и линейным ОС (1) с разными МФ: (а) КП пяти линейных моделей с разными ФП (степенной ФП – КП 1 или ФП вида (2) – штриховые КП 3,5,7,9) и пятью нелинейными моделями с МФ (6) и теми же пятью ФП (КП 2,4,6,8,10) для $\bar{\sigma} = 1$; (б) КП для разных напряжений $\bar{\sigma}$, порожденные двумя вариантами ОС Работнова (3) с МФ (5) с $B = \sigma_* = 1.5$, и разными ФП: степенной ФП с показателем $n = 1/3$ (красные КП) или ФП (2) с $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0.02$, $\beta = 1$, $\gamma = 0.5$

[**Fig. 9.**Creep curves generated by the nonlinear Rabotnov constitutive equation (3) and the linear constitutive equation (1) with different creep functions: (a) creep curves of five linear models with different creep functions (power-law function – creep curve 1 or function of the form (2) – dashed creep curves 3,5,7,9) and five nonlinear models with a material function (6) and the same five creep functions (creep curves 2,4,6,8,10) for $\bar{\sigma} = 1$; (b) creep curves for different stresses $\bar{\sigma}$ generated by two variants of the Rabotnov constitutive equation (3) with material function (5) with $B = 0.005$, $\sigma_* = 1.5$, and different creep functions: power-law function with exponent $n = 1/3$ (red curves) or function (2) with $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0.02$, $\beta = 1$, $\gamma = 0.5$]

податливость $\varepsilon(t; \bar{\sigma})/\bar{\sigma}$ не зависит от уровня напряжения), точнее, диапазон (не)применимости линейной вязкоупругости). Подчеркнем, что это лишь необходимое условие линейности и лучше использовать его нарушение как достаточное условие нелинейности: если зависимость податливости $\varepsilon(t; \bar{\sigma})/\bar{\sigma}$ от $\bar{\sigma}$ становится заметной (превышает допуск), то использовать линейное ОС вязкоупругости нельзя.

На Рис. 9 приведены КП, порожденные линейным ОС (1) и ОС Работнова (3) с разными МФ. На Рис. 9(а) приведены КП $\varepsilon(t; \bar{\sigma}) = \bar{\sigma}\Pi(t)$ (с $\bar{\sigma} = 1$) пяти линейных моделей: с ФП $\Pi = t^{0.5}/800$ (кривая 1) и с четырьмя ФП вида(2): с $\gamma = 0$, $\alpha = 0.0001$, $\beta = 0.01$ (модель Максвелла), с $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = 0.015$, $\lambda = 0.1$ (Фойгта), с $\alpha = 0$, $\beta = 0.01$, $\gamma = 0.005$, $\lambda = 0.1$ (модель Кельвина с тем же временем ретардации $\tau = 1/\lambda = 10$), модель Бюргерса (последовательное соединение моделей Максвелла и Фойгта) с $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0.0001$, $\beta = 0.01$, $\gamma = 0.005$ (штриховые кривые 3,5,7,9), а также – КП 2,4,6,8,10 пяти вариантов ОС Работнова (3) с теми же пятью ФП и МФ (6) с $C = 0.5$, $m = 3$. У КП 2,4,6,10 есть участки выпуклости вниз, КП 2 (модели со степенной ФП) содержит все три типичные стадии ползучести (замедленной, установившейся и ускоренной ползучести), КП 6,8 обладают горизонтальными асимптотами (как и 5,7). Примечательно, что КП 6 модели Фойгта с МФ (6) имеет две точки перегиба. У степенной ФП $\Pi(0) = 0$, как и у модели Фойгта, но ещё и $\dot{\Pi}(0) = \infty$, и у КП нет горизонтальной асимптоты (т.к. $\Pi(\infty) = \infty$). КП 3 линейной модели Максвелла прямолинейна, а КП 2 и 10

нелинейных моделей (для степенной ФП и для модели Бюргерса) имеют выраженный участок установившейся ползучести (близки к прямолинейным). На Рис. 9(b) приведены КП $\varepsilon(t, \bar{\sigma}) = \Phi(\bar{\sigma}\Pi(t))$ с разными уровнями напряжения $\bar{\sigma}$ двух вариантов ОС Работнова с МФ (5) с $B = 0.005$, $\sigma_* = 1.5$ и двумя ФП: ФП (2) с $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0.02$, $\beta = 1$, $\gamma = 0.5$ или степенной ФП $\Pi = t^{1/3}/3$. Для степенной ФП – $\bar{\sigma} = 0.5; 0.8; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2; 1.3; 1.7$ (красные КП), для ФП модели Бюргерса – $\bar{\sigma} = 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1$ (чёрные КП); стрелками помечены КП с $\bar{\sigma} = 1$. Все эти КП имеют точку перегиба и все три типичные стадии ползучести. Т.к. МФ $\Phi(x)$ из (5) обладает асимптотой $x = \sigma_*$, то КП $\varepsilon(t) = A \ln[\sigma_*/(\sigma_* - \bar{\sigma}\Pi(t))]$ неограниченно растут при $\Pi(t) \rightarrow \sigma_*/\bar{\sigma}$, если только $\bar{\sigma} > \sigma_*/\Pi(\infty)$ (для указанных ФП это выполнено при всех $\bar{\sigma} > 0$, т.к. $\Pi(\infty) = \infty$), т.е. КП имеют вертикальную асимптоту $t = t_*(\bar{\sigma})$, где $\Pi(t_*) = \sigma_*/\bar{\sigma}$ (можно трактовать t_* как время до разрушения, а $t_*(\bar{\sigma})$ как кривую длительной прочности [1,4,91]).

Если исследуется длительная прочность при ползучести [1–3,91], то надо проводить испытание до разрушения, чтобы определить зависимость времени разрушения при ползучести от напряжения, т.е. построить кривую длительной прочности при данной температуре или несколько кривых при разных температурах, чтобы исследовать зависимость длительной прочности от температуры. По данным испытаний образцов на ползучесть при фиксированном уровне напряжения и при разных постоянных температурах можно построить семейство кривых ползучести и для каждого напряжения и построить (спрогнозировать) единую кривую ползучести на существенно большем интервале времени, чем время испытаний (на основе температурно-временной аналогии, если она справедлива для исследуемого материала).

Восстановление (обратная ползучесть) при полной разгрузке после ползучести

Восстановление изучается в испытаниях из двух длительных стадий: стадии ползучести при достаточно низких нагрузках $\bar{\sigma}$, как правило, не превышающих 0.5...0.7 предела прочности σ_* , и не слишком большом времени их приложения T (чтобы исключить разрушение) и стадии восстановления после полной разгрузки (оно может продолжаться долго и потому надежно оценить необратимую часть деформации можно только в длительных испытаниях) [4,8,13,89,115]. Если нагрузка и разгрузка проводятся быстро, можно считать их мгновенными и считать, что программа нагружения состоит из двух стадий (а не четырех) и описывается формулой:

$$\sigma(t) = \bar{\sigma}[h(t) - h(t - T)], \bar{\sigma} > 0, T > 0, \quad (8)$$

(прямоугольный импульс нагрузки длительности T). По данным испытания строится семейство кривых ползучести и восстановления (КПВ) $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ при разных напряжениях $\bar{\sigma}$ (Рис. 10) и разных длительностях стадий ползучести и восстановления после снятия нагрузки. Изучается скорость и глубина восстановления, стабилизация и величина остаточной деформации (к концу испытания) в зависимости от уровня нагрузки и длительности нагружения (и температуры).

На Рис. 10(a) приведены экспериментальные КПВ образцов композитов на основе ПТФЭ с 5 % серпентина, модифицированных дозой облучения 80 кГр в расплаве по технологии [41,42,46,82], измеренные в испытаниях по программе Рис. 7(a): длительности стадий ползучести и восстановления – по 4 ч, $\bar{\sigma} = i\sigma_*/10$,

$i = 1, \dots, 5$, $\sigma_* = 16$ МПа, т.е. $\bar{\sigma} = 1.6; 3.2; 4.8; 6.4; 8.0$ МПа. На Рис. 10(b) приведены КПВ, порожденные тремя ОС [13]: 1) линейным ОС вязкоупругости (1) с функцией ползучести $\Pi = At^u$, $u = 1/3$, $A = 0.03$, – красные штриховые кривые без скачка в момент $t = T$; 2) нелинейным ОС типа Максвелла (4) [8] – голубые штриховые кривые; 3) нелинейным ОС, полученным их скрещиванием [13] – черные КПВ.

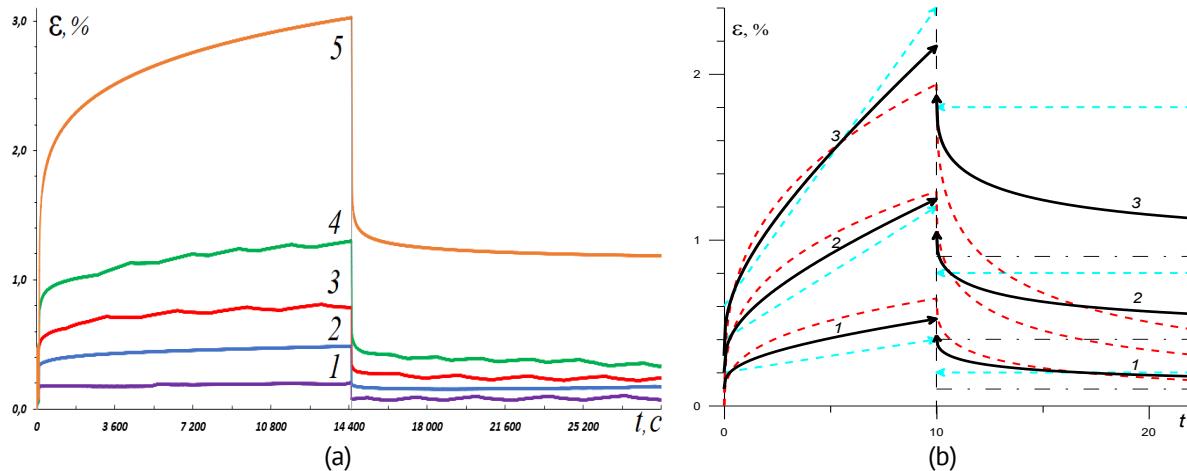


Рис. 10. Кривые ползучести и восстановления $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ в испытаниях по программе (8): (а) КПВ образцов композитов на основе ПТФЭ с 5 % серпентина, модифицированных дозой облучения 80 кГр в расплаве по технологии [41,42]; (б) КПВ, порожденные тремя ОС [13]: линейным ОС (1) с функцией ползучести $\Pi = At^u$, $u = 1/3$, $A = 0.03$ (красные штриховые кривые), нелинейным ОС типа Максвелла (4) (голубые штриховые кривые) и нелинейным ОС, полученным их скрещиванием [13] (черные КПВ)

Fig. 10. Creep and recovery curves $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ in tests according to the program (8): (a) experimental creep and recovery curves of PTFE-based composite samples with 5 % serpentine, modified by irradiation (the dose of 80 kGy) in melt according to technology [41,42]; (b) creep and recovery curves generated by three constitutive equations [13]: a linear viscoelasticity model (1) with creep function $\Pi = At^u$, $u = 1/3$, $A = 0.03$ (red dashed curves), the nonlinear Maxwell-type model (4) (blue dashed curves), and the nonlinear model obtained by their hybridization [13] (black creep and recovery curves)

Релаксация напряжений при постоянной деформации

Деформирование с высокой скоростью на начальной стадии до заданного уровня деформации, можно считать мгновенным при математической обработке для ее упрощения: $\varepsilon(t) = \bar{\varepsilon}h(t)$, $\bar{\varepsilon} > 0$. Отклики материала или ОС на такие процессы – семейство кривых релаксации (КР) $\sigma(t; \bar{\varepsilon})$. Изучаются зависимость КР от времени (выпуклость вниз, горизонтальная асимптота, спектр времен релаксации и т.п.) и от заданного уровня деформации $\bar{\varepsilon}$, определяется диапазон (не)применимости линейной вязкоупругости по независимости экспериментального модуля релаксации $\rho = \sigma(t; \bar{\varepsilon})/\bar{\varepsilon}$ от $\bar{\varepsilon}$ (в линейной вязкоупругости $\rho(t; \bar{\varepsilon})$ не зависит от $\bar{\varepsilon}$ и совпадает с функцией релаксации) [4,7]. Подчеркнем, что независимость $\rho(t; \bar{\varepsilon})$ от $\bar{\varepsilon}$ – лишь необходимое условие линейности и лучше использовать его нарушение как достаточное условие нелинейности. Следует заметить также, что подобие КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon})$ (т.е. свойство $\sigma(t; C\bar{\varepsilon}) = C\sigma(t; \bar{\varepsilon})$) совсем не гарантирует линейность поведения материала: например, физически нелинейное ОС Работнова порождает подобные кривые релаксации $\sigma(t, \bar{\varepsilon}) = \varphi(\bar{\varepsilon})R(t)$ при мгновенном нагружении и способно моделировать любой тип зависимости модуля релаксации $\rho(t; \bar{\varepsilon})$ от уровня

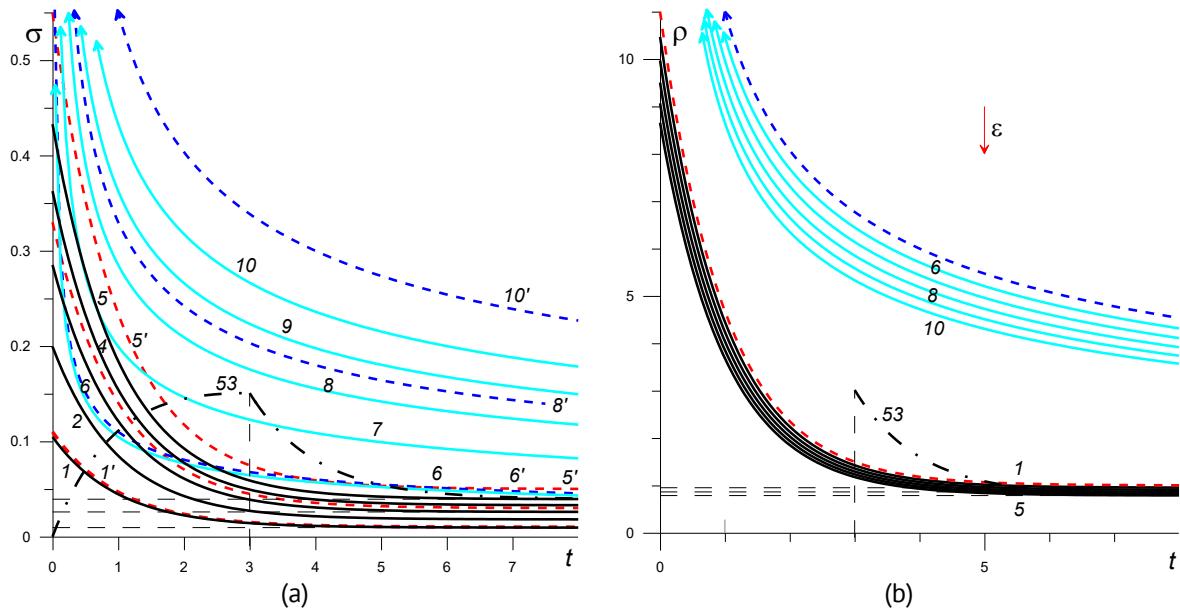


Рис. 11. (а) Кривые релаксации и (б) модули релаксации $\rho(t; \bar{\varepsilon}) = \frac{\sigma(t; \bar{\varepsilon})}{\bar{\varepsilon}} = \frac{\sigma(t; \bar{\varepsilon})}{\bar{\varepsilon}} = \frac{\sigma(t; \bar{\varepsilon})}{\bar{\varepsilon}}$ для $\bar{\varepsilon} = 0.01i, i = 1, \dots, 5$, порождаемые двумя нелинейными ОС Работнова (3) с МФ (5) с $B = \sigma_* = 0.1$ и разными ФР: с регулярной ФР $R = A(e^{-t/\tau} + r)$, $A = 10$, $\tau = 1$, $r = 0.1$ (кривые 1–5) и неограниченной ФР $R = A(t^{-\alpha} + r)$, $A = 10$, $\alpha = 0.5$, $r = 0.1$ (кривые 6–10). Штриховые линии 1', 3', 5' (красные) и 6', 8', 10' (синие) – КР линейных моделей с теми же ФР для $\bar{\varepsilon} = 0.01; 0.03; 0.05$

Fig. 11. Relaxation curves (a) and relaxation moduli $\rho(t; \bar{\varepsilon}) = \sigma(t; \bar{\varepsilon})/\bar{\varepsilon}$ (b) for $\bar{\varepsilon} = 0.01i, i = 1, \dots, 5$, generated by two versions of nonlinear Rabotnov constitutive equations (3) with the material function (5) with $B = \sigma_* = 0.1$ and different relaxation functions: the regular relaxation function $R = A(e^{-t/\tau} + r)$, $A = 10$, $\tau = 1$, $r = 0.1$ (curves 1–5) and the unbounded relaxation function $R = A(t^{-\alpha} + r)$, $A = 10$, $\alpha = 0.5$, $r = 0.1$ (curves 6–10). The dashed lines 1', 3', 5' (red) and 6', 8', 10' (blue) represent the relaxation curves of the linear models with the same relaxation functions for $\bar{\varepsilon} = 0.01; 0.03; 0.05$

деформации (убывание, возрастание, немонотонность) при надлежащем выборе МФ (Рис. 11(б)) [7]. Другие примеры соблюдения подобия КР, порожденных нелинейным ОС, дают нелинейное ОС, предложенное в статье [1] и ОС течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред [11,12]. По испытаниям при разных температурах исследуется зависимость семейства КР (скорости и полноты релаксации) от температуры [3].

На Рис. 11(а) приведены КР для $\bar{\varepsilon} = 0.01i, i = 1, \dots, 5$, порождаемые двумя нелинейными моделями Работнова (3) с МФ (5) с $B = \sigma_* = 0.1$, и разными функциями релаксации (ФР): с ФР (модели Кельвина) $R = A(e^{-t/\tau} + r)$, $A = 10$, $\tau = 1$, $r = 0.1$ (черные КР 1–5) и с неограниченной ФР $R = A(t^{-\alpha} + r)$, $A = 10$, $r = 0.1$, $\alpha = 0.5$ (голубые КР 6–10). У обеих моделей $R(\infty) = 0.1$ (одинаковый длительный модуль) и потому их КР с одинаковым $\bar{\varepsilon}$ имеют общую асимптоту $\sigma = 0.1\bar{\varepsilon}$. Штриховые линии 1', 3', 5' (красные) и 6', 8', 10' (синие) – КР линейных моделей (1) с теми же ФР для $\bar{\varepsilon} = 0.01; 0.03; 0.05$. Кривая 53 – КР ОС Работнова с ФР модели Кельвина при ramp-деформировании с $\bar{\varepsilon} = 0.05$ и $t_* = 1$ (см. ниже).

На Рис. 11(б) приведены графики модулей релаксации $\rho(t; \bar{\varepsilon}) = \sigma(t; \bar{\varepsilon})/\bar{\varepsilon}$ тех же двух моделей для $\bar{\varepsilon} = 0.01i, i = 1, \dots, 5$ (кривые 1–5 и 6–10); $\rho(\bar{\varepsilon})$ убывает по $\bar{\varepsilon}$. Штриховые линии – графики модулей релаксации двух линейных моделей: для ОС (1) $\rho(t) = R(t)$ (не зависит от $\bar{\varepsilon}$).

При любых МФ семейство КР ОС Работнова $\sigma(t, \bar{\varepsilon}) = \varphi(\bar{\varepsilon})R(t)$ (и линейного ОС(1)) возрастает по параметру $\bar{\varepsilon}$ (КР сдвигаются вверх с ростом уровня деформации), а каждая КР убывает по времени (это необходимые индикаторы их применимости). Для ОС, учитывающего взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования [11,12], второе свойство сохраняется, а первое нарушается из-за изменения структурированности в процессе релаксации.

Влияние длительности начальной стадии нагружения или деформирования на кривые ползучести или релаксации

Нагружение на испытательных машинах не может быть мгновенным в отличие от идеализации и следует изучить погрешность и пределы допустимости такой идеализации, исследование наличия (и скорости) затухания памяти в зависимости от скорости и уровня нагружения [5,7,87] и температуры [3]. Например, испытания с произвольными монотонными начальными стадиями деформирования (Рис. 7(с)) или по программам с постоянной скоростью деформирования на начальной стадии (ramp tests) с несколькими разными длительностями начальной стадии t_0 (rise time), т.е. с разными скоростями деформирования $a = \bar{\varepsilon}/t_0$ при фиксированном целевом уровне деформации $\bar{\varepsilon}$ [7,87]:

$$\varepsilon(t) = at \text{ при } t \in [0; t_0], \varepsilon(t) = \bar{\varepsilon} = \text{const при } t \geq t_0. \quad (9)$$

Такие испытания включены в европейские и американские стандарты. Начальную стадию деформирования и влияние ее длительности t_0 на экспериментальные и теоретические КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$, на их отклонение от КР при мгновенном нагружении $\sigma(t; \bar{\varepsilon})$ и на "окно наблюдения" релаксации $t > kt_0$, $k > 1$, следует учитывать при обработке КР, получаемых в испытаниях материалов, при идентификации ОС и при определении области линейности поведения материала (ибо идентификации ОС и при определении области линейности поведения материала

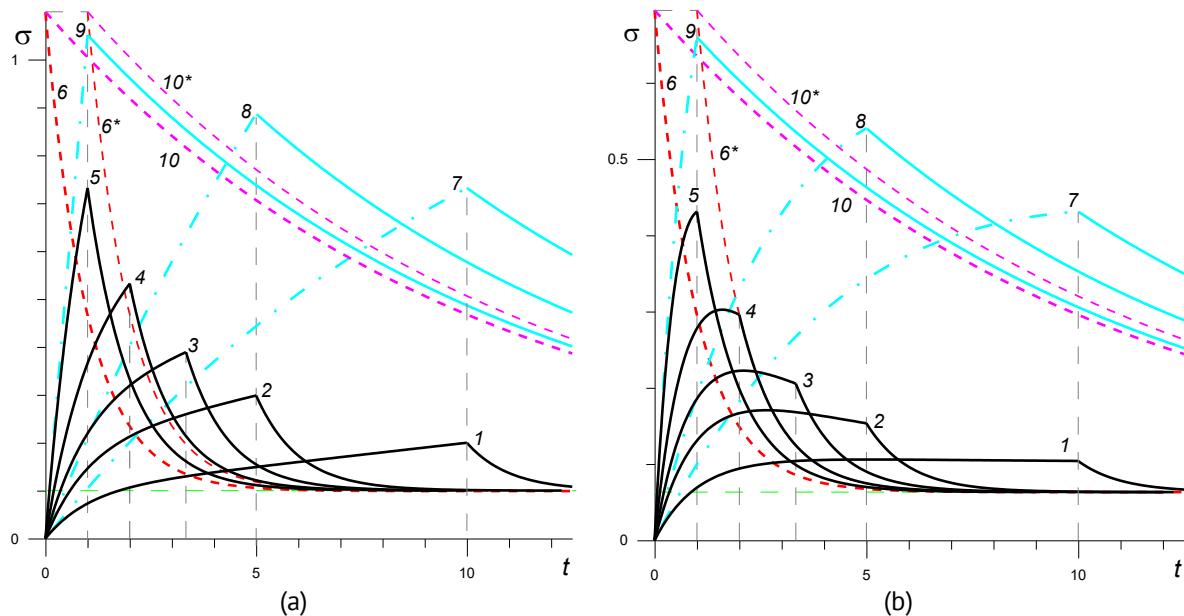


Рис. 12. Кривые релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$ при нагружении (9) с $\bar{\varepsilon} = 0.1$ и $t_0/\tau = 10; 5; 10/3; 2; 1$, порождаемые линейным ОС (1) (а) и нелинейным ОС Работнова (3) с функцией нелинейности (5) (б) [7,87]

[Fig. 12. Relaxation curves $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$ generated by the linear constitutive equation (1) (namely, the Standard linear solid model) (a) and the nonlinear Rabotnov constitutive equation (3) with the nonlinearity function (5) (b) under the ramp loading (9) with $\bar{\varepsilon} = 0.1$ and $t_0/\tau = 10; 5; 10/3; 2; 1$]

(ибо t_0 влияет на модуль релаксации $\rho(t; \bar{\varepsilon}, t_0) = \sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)/\bar{\varepsilon}$) [7,87]. Типичные КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$, т.е. отклики на процессы (9), показаны на Рис. 12.

На Рис. 12(а) приведены КР 1–5, порожденные линейной моделью Кельвина с временем релаксации $\tau = 1$ при деформировании по программе (9) с $\bar{\varepsilon} = 0.1$ и $t_0/\tau = 10; 5; 10/3; 2; 1$, т.е. со скоростями $a = 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.10$; красная КР 6 – идеальная КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon})$ при мгновенном нагружении $\varepsilon(t) = \bar{\varepsilon}h(t)$ (предельная кривая семейства КР при $t_0 \rightarrow 0$) [87]. Общая асимптота всех КР при $t \rightarrow \infty$ – прямая $\sigma = \bar{\varepsilon}Ar = 0.1$. Для сравнения штрих-пунктиром намечены КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$ модели Кельвина с увеличенным в 10 раз временем релаксации для $t_0 = 10; 5; 1$ (кривые 7–9) и идеальная КР 10. На Рис. 12(б) приведены КР, порожденные нелинейным ОС Работнова (3) с функцией нелинейности (5) с $B = 0.1$, для тех же программ деформирования (9) [7].

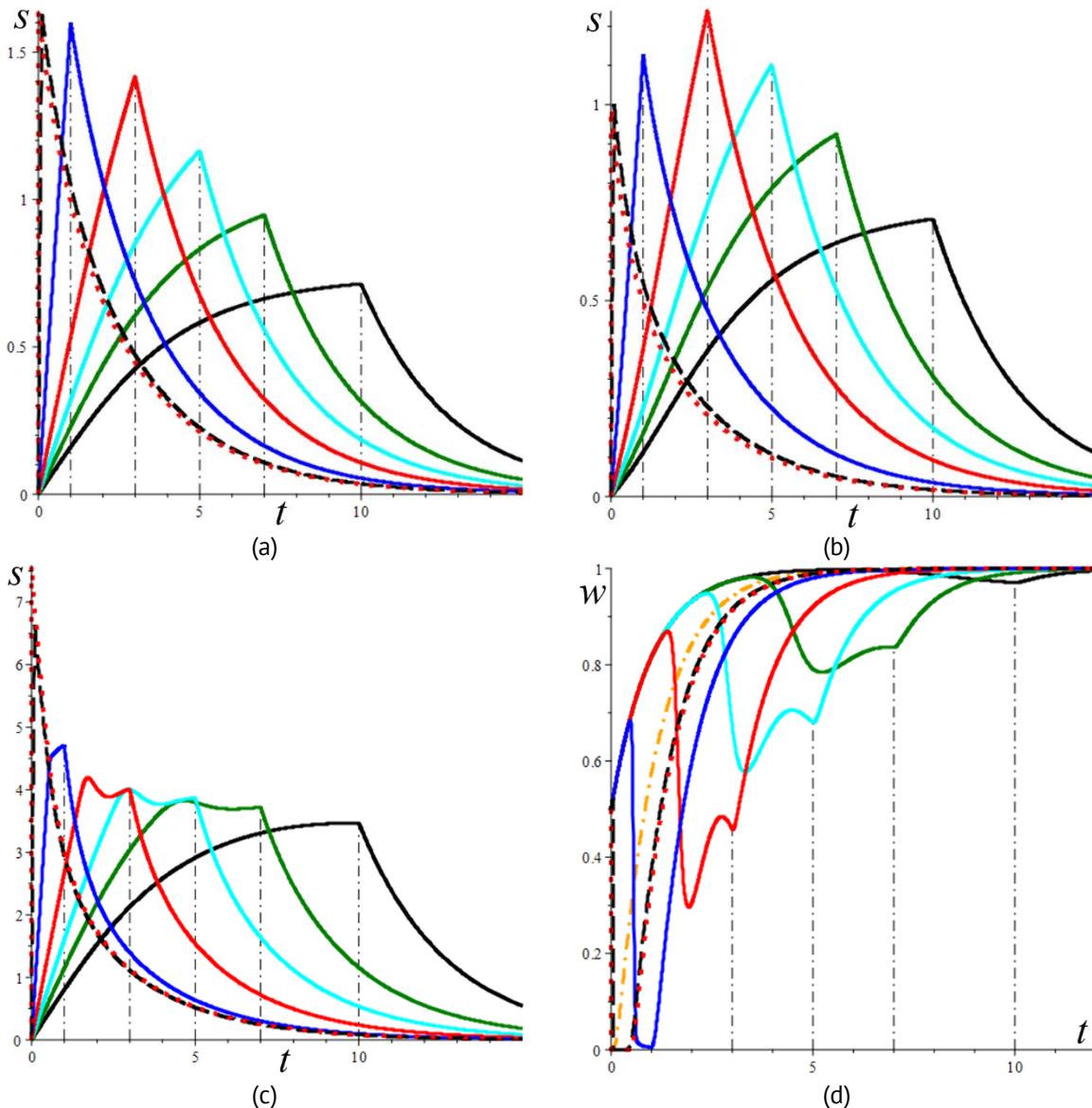


Рис. 13. Зависимость КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$, порождаемых ОС, учитывающим эволюцию структуры, при гамп-нагружении (9) с $\bar{\varepsilon} = 1\%$ (для $w_0 = 0.5$ (а) и $w_0 = 0$ (б)) и $\bar{\varepsilon} = 5\%$ (с,д) от длительности начальной стадии $t_0/\tau = 0.1; 1; 3; 5; 7; 10$

Fig. 13. Dependence of the relaxation curves $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ generated by the constitutive equation that accounts for structural evolution under ramp loading (9) with $\bar{\varepsilon} = 1\%$ (a) for $w_0 = 0.5$, (b) for $w_0 = 0$) and $\bar{\varepsilon} = 5\%$ (c,d) on the duration of the initial stage $t_0/\tau = 0.1; 1; 3; 5; 7; 10$

На Рис. 13(a,b) приведены КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$, порождаемые ОС, учитывающим взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования [11,12], с временем релаксации $\tau = 1$ и МФ $g = e^{7s}$, при деформировании по программе (9) для $\bar{\varepsilon} = 1\%$, и длительностей начальной стадии $t_0/\tau = 0.1; 1; 3; 5; 7; 10$. Рисунок 13(a,b) отличаются только начальным занчением структурированности материала: $w_0 = 0.5$ (Рис. 13(a)) или $w_0 = 0$ (Рис. 13(b)). Красная пунктирная КР – для $t_0 = 0$; на всех рисунках КР с $t_0/\tau = 0.1$ (черная штриховая КР) близка к ней. При $w_0 = 0.5$ КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ имеют примерно такой же вид как и КР, порожденные линейным ОС (1) (Рис. 12(a)), поскольку структурированность быстро выходит на стационарное значение ($w_* = 0.98 \approx 1$ для рассматриваемой модели) и меняется не сильно (увеличивается в 2 раза к моменту $t = 5$). Но при $w_0 = 0$ (Рис. 13(b)) значение напряжения в конце начальной стадии $\hat{\sigma}(t_0; \bar{\varepsilon}; w_0) = \sigma(t_0; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ уже не убывает монотонно с ростом длит НС, а достигает максимальной величины при $t_0/\tau = 3$ (красная кривая) и только потом убывает по t_0 . Это происходит из-за того, что структурированность (см. желтую штрих-пунктирную кривую на Рис. 13(d), с ней сливаются графики $w(t; 1, t_0; 0)$ при всех t_0 , когда $\bar{\varepsilon} = 1\%$) очень быстро растет к стационарному значению и быстро меняется от 0 до 1: более низкая скорость в значительно более структурированном и жестком материале вызывает большие напряжения. На Рис. 13(c,d) приведены КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ и графики структурированности $w(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ для $\bar{\varepsilon} = 5\%$ и $w_0 = 0.5$. На этих КР напряжение $\hat{\sigma}$ уже не является наибольшим, ибо из-за высокой скорости деформирования на начальной стадии с $t_0/\tau = 0.1; 1; 3; 5; 7$ (в 5 раз выше, чем на Рис. 13(a,b)) структурированность успевает значительно упасть (Рис. 13(d)).

При фиксированной длительности начальной стадии семейство КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ может немонотонно зависеть от уровня деформации $\bar{\varepsilon}$ (что невозможно для линейного ОС (1)) и кривые с большим $\bar{\varepsilon}$ могут нырять ниже из-за заметного падения структурированности на начальной стадии и вызванного им увеличения скорости релаксации.

Диаграммы деформирования со скачками скорости деформации или нагружения

Исследуется влияние скачка скорости деформирования в некоторый момент времени на ДД $\sigma = \sigma(\varepsilon, a)$ в испытаниях из двух стадий с разными скоростями:

$$\varepsilon(t) = a_1 t \text{ при } t \in [0; t_1], \quad \varepsilon(t) = a_2(t - t_1) + a_1 t_1 \text{ при } t > t_1. \quad (10)$$

По ним строятся семейства откликов $\sigma = \sigma(t; a_1, t_1, a_2)$ и ДД $\sigma = \sigma(\varepsilon, a_1, a_2)$ при разных скоростях деформирования и сопоставляются с ДД $\sigma = \sigma(t, a_1)$ и $\sigma = \sigma(t, a_2)$ (см. Рис. 14(a) для титанового сплава ВТ-6 при температуре 900 °C из [116]). Такие испытания используются при исследовании металлов и сплавов в состоянии сверхпластичности [88,116–118], но они вполне информативны и для деформативных полимеров с высокой скоростной чувствительностью и КМ на их основе (и для гелей и расплавов полимеров в испытаниях на сдвиг): в них по зависимости величины скачка напряжения в момент t_1 от скачка скорости $a_2 - a_1$ и от скорости затухания памяти о первой стадии нагружения можно определить величину показателя скоростной чувствительности материала [88], особенности зависимости напряжения течения от скорости и другие характеристики материала. На Рис. 14(b) приведены ДД $\sigma = \sigma(t; a_1, t_1, a_2)$, порождаемые четырехзвенной линейной моделью вязкоупругости с

функцией релаксации $R(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$, т.е параллельным соединением двух моделей Максвелла с временами релаксации $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 10$, при нагружении (10) с $t_1 = 5; 10; 15$, $a_1 = 1$ (кривая 1 – ДД $\sigma = \sigma(t, a_1)$) и $a_2 = 0.5; 0.1; 0.01$ (ДД $\sigma = \sigma(t, a_2)$) – штриховые черные кривые 2–4, все они обладают горизонтальными асимптотами $\sigma = a_2(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$; ДД $\sigma = \sigma(\varepsilon, a_1, a_2)$ может иметь точку экстремума в интервале $\varepsilon > \varepsilon_1$, если $\tau_1 \ln 2 < t_1 < \tau_2 \ln 2$ (это иллюстрируют голубые ДД, соответствующие $t_1 = 1; 3; 5; 6.5$). Но нырок под ДД $\sigma = \sigma(\varepsilon, a_2)$ (как на Рис. 14(а)) линейное ОС (1) не моделирует. Однако его способно моделировать ОС, учитывающее эволюцию структуры при деформировании [11,12].

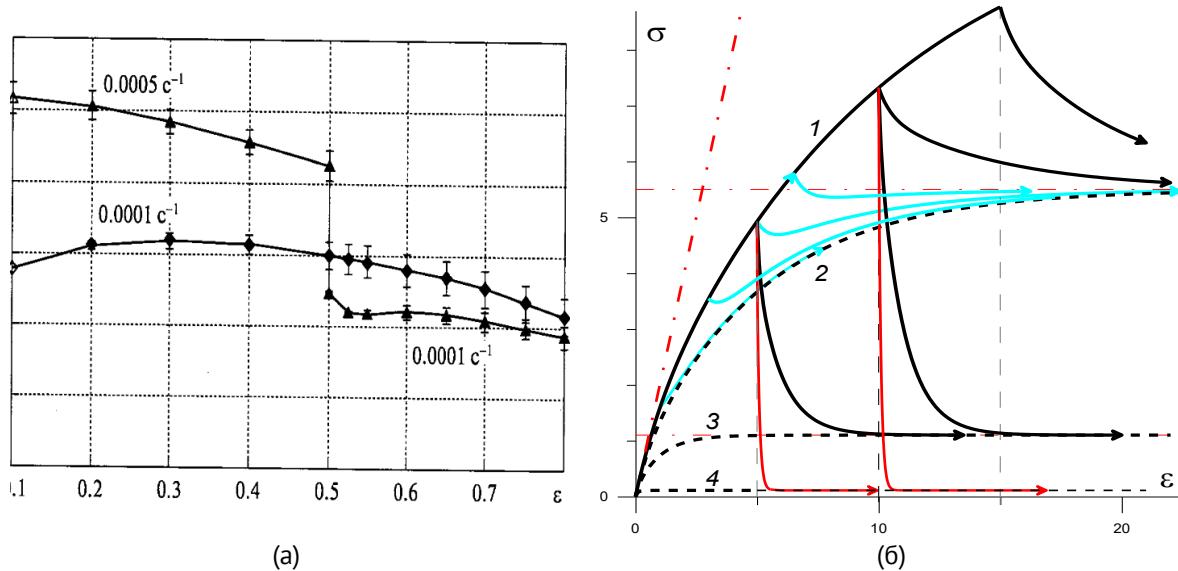


Рис. 14. ДД $\sigma = \sigma(t; a_1, t_1, a_2)$ со скачком скорости деформирования: (а) ДД титанового сплава ВТ-6 при температуре 900 °C [116]; (б) ДД порождаемые параллельным соединением двух линейных моделей Максвелла с временами релаксации $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 10$

Fig. 14. Stress-strain curves $\sigma = \sigma(t; a_1, t_1, a_2)$ with a jump in strain rate: (a) stress-strain curves of the VT-6 titanium alloy at temperature of 900 °C; (b) stress-strain curves generated by a parallel connection of two linear Maxwell models with relaxation times $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 10$

Ползучесть при ступенчатых нагрузлениях

Исследуются отклики материала или ОС на процессы нагружения с произвольным количеством ступеней при одноосном и неодносном нагружениях, эффекты при неполной разгрузке, при перестановке ступеней нагружения, скачки деформации при дозагрузке и разгрузке, наличие экстремумов деформации на отдельных ступенях, асимптотика, затухание памяти [1–4, 8, 89, 91, 92, 115, 119, 120]. Испытания на ползучесть (при растяжении-скатии, сдвиге, сложном НДС) при ступенчатых нагружениях позволяют уловить и обследовать разные аспекты поведения материала и детали реализации многих эффектов собрать более богатую информацию для выбора, идентификации и верификации определяющих соотношений по сравнению с КП при постоянном напряжении (такие КП все модели описывают адекватно при правильной настройке). В частности, они позволяют обнаружить признаки нелинейности в поведении материала, исследовать зависимость кривых ползучести от уровня напряжения и предыстории нагружения [1–4, 8, 89, 91, 92, 115, 119, 120], восстановление и остаточную деформацию при полной и частичной разгрузке [4, 8], влияние перестановки ступеней

нагружения [119] скорость затухания памяти, эффекты, сопровождающие скачок напряжения вниз или его быстрое убывание за малый промежуток времени (dip tests, non-monotonic creep behavior) [4,89,115], влияние скачков напряжения на длительную прочность и отклонение от правила линейного суммирования повреждённости (Miner's rule, linear damage rule, cumulative damage theory) [120].

Эффекты при циклических нагрузлениях с разной формой, амплитудой и коэффициентом асимметрии цикла

При мягких периодических нагрузлениях (когда задается программа по напряжению) исследуются накопление остаточной деформации, возрастание или убывание (возможно, стремление к нулю) скорости ее накопления с увеличением числа циклов, склонность к рэтчингу или приспособлению материала (в зависимости от температуры); строятся кривые малоциклового нагружения при разных параметрах циклов [4,6,89,92,115].

На Рис. 15(а) приведены КП для мягкого отнулевого ступенчатого циклического нагружения с полуциклом $T = 5$ и размахом $\bar{\sigma} = 1$, порождаемые четырьмя линейными моделями (1) с разными ФП: 1) модели со степенной ФП с показателем $n = 0.5$ (чёрная КП); 2) модели Бюргерса (2) с $\lambda = 0.1$ (время ретардации $\tau = 1/\lambda = 10$), $\alpha = 0.001$, $\beta = 0.015$, $\gamma = 0.01$ (голубая КП); 3) модели Фойгта (2) с $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = 0.01$ (красная КП); 4) модели Максвелла (синяя КП) с $\Pi = at + \beta$, $\alpha = 0.001$,

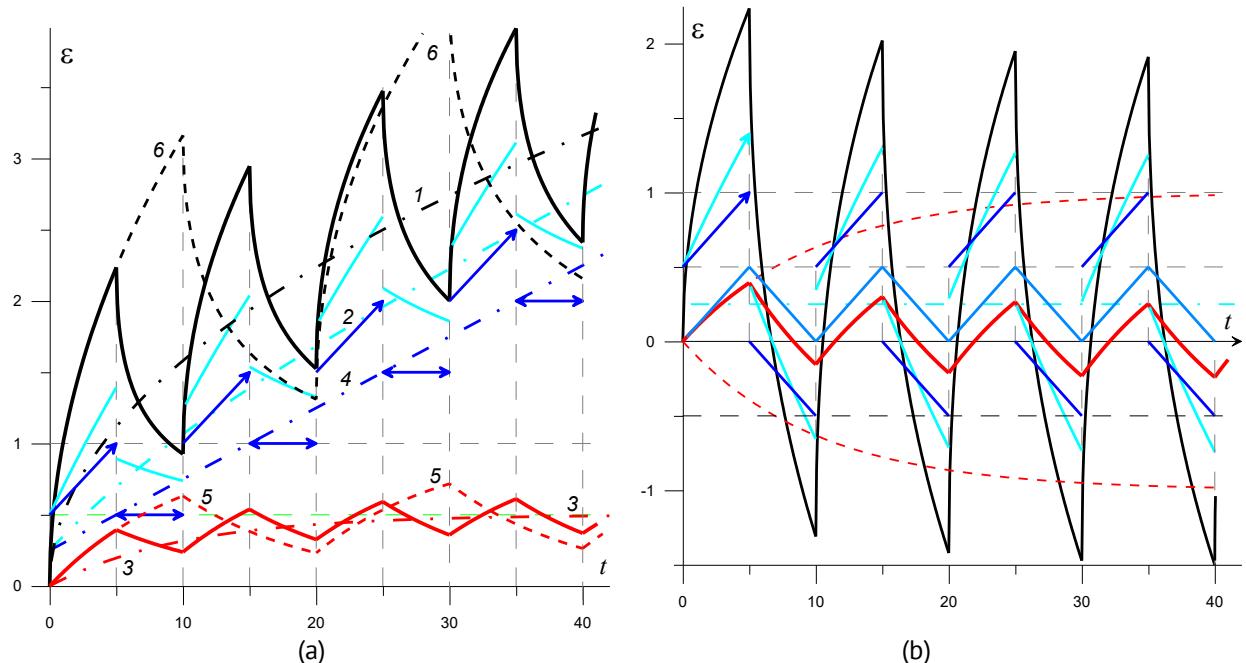


Рис. 15. Кривые циклического нагружения, порожденные пятью линейными моделями (1) со степенной ФП (чёрные КП) и ФП вида (2) (красные кривые – модели Фойгта, синие – модели Максвелла, голубые – модели Бюргерса): (а) для отнулевого ступенчатого цикла с отдыхом ($t_i = iT$, $T = 5$, $\sigma_{2k-1} = \bar{\sigma}$, $\sigma_{2k} = 0$), (б) для симметричного ступенчатого цикла ($\sigma_{2k-1} = \bar{\sigma}$, $\sigma_{2k} = -\bar{\sigma}$)

Fig. 15. Cyclic loading curves generated by five linear models (1) with the power-law creep function (black curves) and the creep functions of the form (2) (red curves – the Voigt model, blue curves – the Maxwell models, cyan curves – the Burgers models): (a) for a zero-to-tension step cycle with a relaxation period ($t_i = iT$, $T = 5$, $\sigma_{2k-1} = \bar{\sigma}$, $\sigma_{2k} = 0$); (b) for a symmetric step cycle ($\sigma_{2k-1} = \bar{\sigma}$, $\sigma_{2k} = -\bar{\sigma}$)

$\beta = 0.005$ (время релаксации $\tau = \beta/\alpha = 5$) [89]. Модели Бюргерса и Максвелла регулярны ($\Pi(0) \neq 0$), и потому их КП имеют в точках $t = kT$ разрывы со скачками $\pm\bar{\sigma}\Pi(0)$; свойство $\nu > 0$ вызывает накопление пластической деформации [4,89]. У модели Фойгта и степенной модели $\nu = 0$ и $\Pi(0) = 0$, и потому КП непрерывны при всех $t > 0$. Штрих-пунктирные кривые 1–4 – обычные КП этих моделей при постоянном напряжении $\sigma = 0.5\bar{\sigma}$ (среднем за цикл), при достаточно больших t КП моделей Максвелла и Бюргерса, имеющие наклонную асимптоту $\varepsilon = at + \beta$ лежат не ниже, а выше степенной КП 1. Для модели Фойгта и степенной модели дополнительно приведены КП с удвоенной длительностью цикла, т.е. $T = 10$ (штриховые кривые 5,6).

На Рис. 15(b) приведены КП тех же пяти линейных моделей (1), что и на Рис. 15(a), но для симметричного циклического ступенчатого нагружения, состоящего из одинаковых прямоугольных полуциклов растяжения и сжатия длительности T и амплитуды $\bar{\sigma}$. Все КП ограничены на луче $t \geq 0$, у всех КП участки возрастания и убывания чередуются, а последовательности максимальных и минимальных деформаций циклов $\{M_i\}$ и $\{m_i\}$ убывают, ограничены и имеют пределы, средняя деформация $\varepsilon_i = 0.5(M_i + m_i)$ убывает и $\varepsilon_i \rightarrow 0.5\bar{\sigma}\nu T$ при $i \rightarrow \infty$ [91]. Штрих-пунктирные красные кривые – обычные КП модели Фойгта при $\bar{\sigma} = \pm 1$ (при достаточно больших временах максимальные деформации M_i и $|m_i|$ при циклическом нагружении в 4 раза меньше, чем предельные деформации ползучести при $\bar{\sigma} = \pm 1$).

Проявления физической нелинейности в поведении материала

С увеличением деформаций (напряжений) и амплитуд циклических нагрузок поведение материалов все ярче проявляет неупругость и геометрическую и физическую и нелинейности, в частности зависимость от вида напряженно-деформированного состояния, структурные изменения и их влияние на термомеханические свойства материала. Изменение объема при нагружении, развитие разных видов дефектов и другие изменения структуры, объемная ползучесть и релаксация, влияние среднего напряжения (гидростатического давления) и его истории на осевые и сдвиговые деформации и связанные с ними термомеханические эффекты становятся все более существенными при описании деформирования, прочности и разрушения материалов [92]. Основные эффекты и признаки нелинейности обсуждались выше, а подробнее – в статьях [1–13,87–92,114,115,119,120].

Прежде всего следует изучать характер нелинейности зависимостей семейств кривых ползучести и релаксации от уровней нагрузки и деформации, а семейств диаграмм деформирования $\eta \geq 0$ и $\sigma = \sigma(\varepsilon, b)$ от скорости деформирования или нагружения [1–13,87–90,92,114]. Нередко случается, что нелинейности поведения материала приписывают эффекты, адекватно описываемые в рамках линейной теории, вытекающие лишь из наличия наследственности и присущие *всем* (почти всем) линейно вязкоупругим материалам (при достаточно малых деформациях и скоростях) [92]. Точное знание арсенала возможностей и границ области применимости линейного ОС вязкоупругости (1) и имманентных свойств порождаемых ею базовых теоретических кривых, вытекающих из постулатов наследственности, линейности и инвариантности относительно сдвигов по времени интегральных операторов (1), связывающих историю напряжений и деформаций,

необходимо для грамотного моделирования, для выбора или построения более сложных и точных моделей поведения реономных материалов, использующих линейную теорию вязкоупругости и обобщающих ее в определённых аспектах, для их идентификации, аттестации и сопоставления, и, в целом, – для совершенствования расчётных схем и методов расчёта конструкций.

Например, криволинейность диаграмм деформирования с постоянными скоростями $\sigma(\varepsilon, a)$ и $\sigma(\varepsilon, b)$ свидетельствует лишь о том, что материал не ведет себя линейно упруго, и еще не говорит о физической нелинейности: линейно вязкоупругие материалы имеют непрямолинейные диаграммы деформирования (Рис. 5), зависящие от скорости. Нельзя использовать линейное ОС вязкоупругости (1) в том случае, когда экспериментальные ДД $\sigma(\varepsilon, a)$ и $\sigma(\varepsilon, b)$ или кривые ползучести имеют точки перегиба и участки выпуклости вниз (Рис. 6 и 9), поскольку линейное ОС (1) при любой скорости нагружения порождает возрастающие выпуклые вверх и ДД $\sigma(\varepsilon, a)$ и $\sigma(\varepsilon, b)$ [88,90] (Рис. 5) и при любом уровне деформации – выпуклые вверх кривые ползучести [4,89]. Еще один пример индикатора нелинейности: немонотонность зависимости семейства экспериментальных КР материала $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$ при гарп-нагружении (9) от параметров t_0 и $\bar{\varepsilon}$ (при фиксированном t): ведь семейство КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$, порождаемое линейным ОС (1) монотонно по t_0 и $\bar{\varepsilon}$ [87]. Нелинейное ОС Работнова (3) [7] или ОС, учитывающее эволюцию структуры [12], способны моделировать как монотонную, так и немонотонную зависимость семейства КР $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$ от t_0 и $\bar{\varepsilon}$. Другие индикаторы (не)применимости линейного ОС (1) разобраны выше и в статьях [1–13,87–92,114,115,119,120].

Мониторинг и анализ изменения поперечной и объемной деформации образцов

В процессе всех указанных выше изотермических испытаний на растяжение-скатие изучаются наличие объемной ползучести, пластического разрыхления, поврежденности и структурных изменений, зависимость их морфологии и количественных мер от уровня температуры, эволюция коэффициента поперечной деформации со временем и в зависимости от программы нагружения, его (не)монотонность и возможность смены знака [90,121]. Наличие объемной деформации в испытаниях на сдвиг свидетельствует о том, что объемные деформации и деформации формоизменения не независимы и нельзя использовать ОС, в которых шаровые части и девиаторы тензоров напряжений и деформаций разделяются и связаны независимыми уравнениями.

Экспериментальное и теоретическое исследование особенностей поведения материалов при неодноосных нагрузлениях

В частности, исследование возможностей по моделированию влияния объемной ползучести и гидростатического давления и его скачков на механическое поведение (на кривые испытаний и эффективные свойства) КМ и способности разных версий ОС описывать влияние вида напряженно-деформированного состояния, в частности дилатацию и разносопротивляемость растяжению-скатию при ползучести и других видах нагружения. Анализ пределов применимости постулатов о независимости объемной деформации от касательных напряжений (от девиатора тензора напряжений), а сдвиговых деформаций – от среднего напряжения (давления), об упругой связи между объемной деформацией и средним напряжением в точке (т.е.

пренебрежения объемной ползучестью), постулата о постоянстве коэффициента Пуассона и постулата о несжимаемости материала в зависимости от диапазонов температур и нагрузок. Конечно, исследования анизотропии и поведения полимеров и КМ при неодноосных нагружениях требуют гораздо более обширного списка программ испытаний, чем одноосные программы предыдущих пунктов, с которых следует начинать исследование, но это темы последующих работ.

Самые информативные испытания на начальном этапе исследований и диагностика типа поведения материала

На начальном этапе исследований по проектированию и отработке программ испытаний, методик регистрации данных испытаний и их обработки можно ограничиться только сериями испытаний 3.1–3.5 по программам $\varepsilon(t) = at$ и (7), (8) (Рис. 7). Каждая из них требует проведения, как минимум, 5–7 испытаний при разных параметрах программ нагружения (их количество надо умножить на 3 ÷ 5 повторных испытаний для осреднения и оценки разброса). Если нужны свойства при разных температурах, то потребуется 15–30 испытаний при разных параметрах программ нагружения. Например, испытания на ползучесть следует проводить при 3–4 значениях температуры (на первом этапе – лишь при комнатной температуре) и при 4–5 уровнях напряжения (не выше 0.5...0.7 предела прочности при максимальной температуре). При этом длительность испытания T (еще один важный параметр) должна быть достаточно большой, чтобы все особенности развития ползучести проявились на кривых ползучести. В испытаниях на восстановление при нулевой нагрузке (8) появляется еще один параметр нагрузления – длительность стадии восстановления (или ее отношение к длительности стадии ползучести под нагрузкой T).

Одна из самых информативных программ испытаний (серия 3.3) – нагружение с последующей полной разгрузкой и наблюдением восстановления при нулевой нагрузке (7) для и построения кривой нагружения-разгрузки-восстановления (отклика образца на нагружение (7)) – см. Рис. 8 и детально – в [6,114].

На Рис. 16 приведены отклики ОС, учитывающего взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования [11,12,115], с временем релаксации $\tau = \eta_0/G_0 = 1$ и МФ $g = e^{7s}$ на программу нагружения-разгрузки-восстановления (7) с фиксированным $t_1 = 2$, разными максимальными напряжениями $s_i = 3; 4; 5; 6$ и скоростями нагружения $b_i = s_i/t_1$ (кривые 3,4,5,6) для начальных значений структурированности $w_0 = 0; 0.5; 1$ (голубые, синие и красные кривые 3',4',5',6'). На Рис. 16(a,b) – графики деформации $\gamma(t; t_1, b_i)$ и структурированности $w(t; t_1, b_i)$, на Рис. 16(c) – кривые нагружения-разгрузки-восстановления (КНР) $\sigma(\gamma; t_1, b_i)$. Очевидно, формы КНР, порожденных ОС учитывающего взаимное влияние эволюции структуры и нелинейного ОС типа Маквелла (Рис. 7(c,d)), сходны (и качественно похожи на КНР ПТФЭ, приведенные на (Рис. 7(a,b))), но с ростом напряжения может произойти обвал структурированности (кривые 5,6 и 5',6' на Рис. 16(b)), вызывающий "изломы" на кривых нагружения (кривые 5,6 и 5',6' на Рис. 16(c) похожи на двухзвенные ломаные, привычные в моделях упругопластичности с упрочнением) и усиливающий эффект возрастания деформации на стадии разгрузки. На кривых 3,4 и 3',4' (для малых напряжений) на Рис. 16(a,c) этих эффектов еще нет,

хотя немонотонность $w(t)$ появляется уже при $s_i = 4$ (Рис. 16(b)). На Рис. 16(d) приведены КНР для $s = 3$, но для начальных значений структурированности $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1$, показывающие, как с ростом w_0 выпуклость вниз кривой нагружения меняется на выпуклость вверх, как убывает деформация (для малого напряжения $w(t)$ монотонно возрастает при всех w_0 – см. кривые 3 и 3' на Рис. 16(b)) и как уменьшается площадь "петли" под КНР, равная удельной диссипации энергии в точке, и остаточная деформация после полной разгрузки.

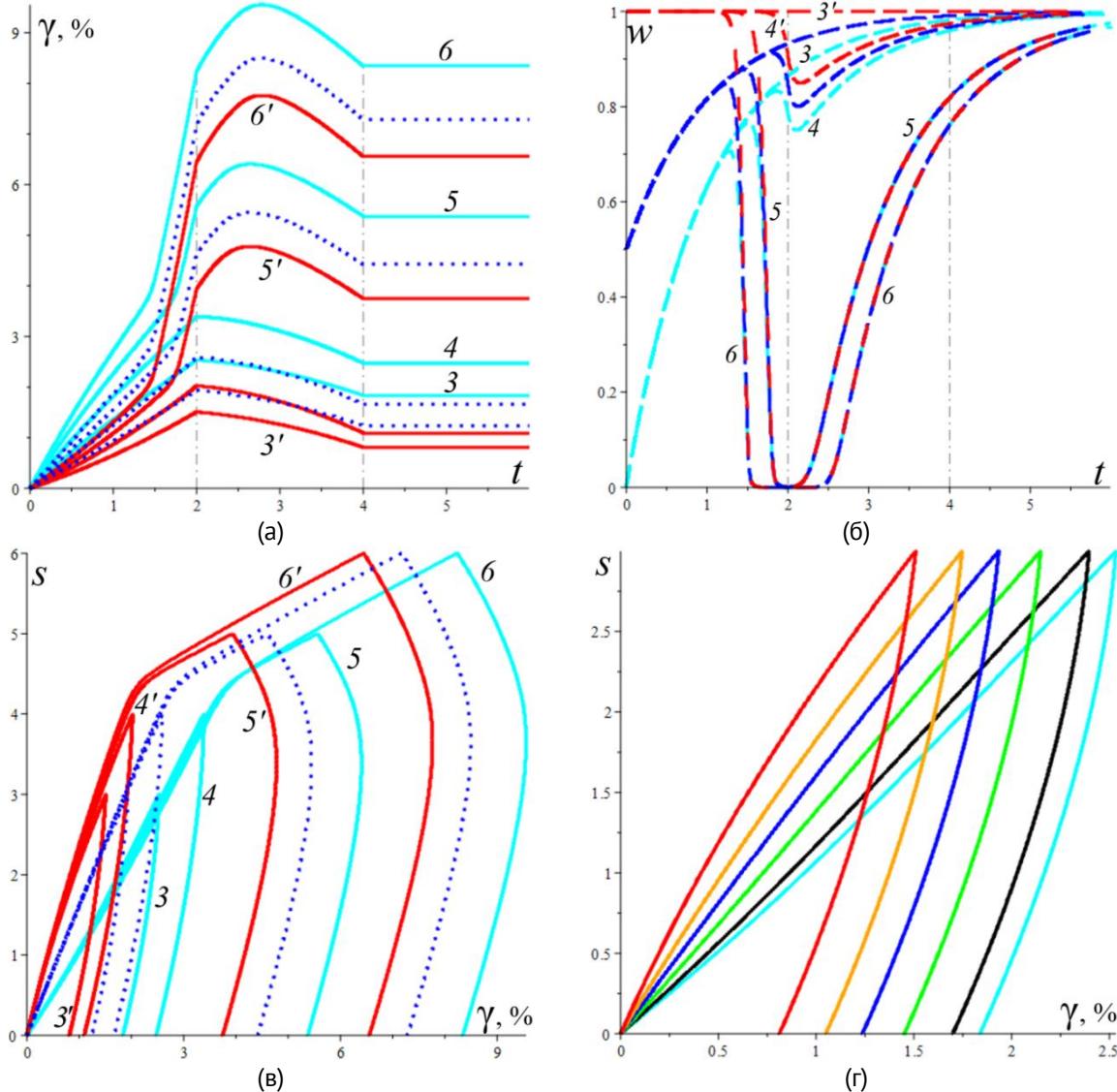


Рис. 16. Отклики ОС, учитывающего взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования, с временем релаксации $\tau = 1$ на программу нагружения-разгрузки-восстановления (7) с $t_1 = 2$ и различными максимальными напряжениями $s_i = 3; 4; 5; 6$ (кривые 3, 4, 5, 6) для разных начальных значений структурированности w_0 : (а–с) графики деформации $\gamma(t; t_1, b_i)$, структурированности $w(t; t_1, b_i)$ и кривые нагружения-разгрузки-восстановления $\sigma(\gamma; t_1, b_i)$ для $w_0 = 0; 0.5; 1$ (голубые, синие и красные кривые 3', 4', 5', 6'); (д) КНР $\gamma(t; t_1, b_i)$, для $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1$ при максимальном напряжении $s = 3$

Fig. 16. Responses of the constitutive equation that accounts for the mutual influence of deformation and structural evolution (with the relaxation time $\tau = 1$) to the loading-unloading-recovery program (7) with $t_1 = 2$ and different maximum stresses $s_i = 3; 4; 5; 6$ (curves 3, 4, 5, 6) for different initial structuredness values w_0 : (a–c) deformation graphs $\gamma(t; t_1, b_i)$, structuredness graphs $w(t; t_1, b_i)$ and loading-unloading-recovery curves $\sigma(\gamma; t_1, b_i)$ for $w_0 = 0; 0.5; 1$ (cyan, blue, and red curves 3', 4', 5', 6'); (d) loading-unloading-recovery curves $\sigma(\gamma; t_1, b_i)$ for $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1$ and maximum stress $s = 3$

С помощью испытаний вида (7) (лучше серии испытаний с разными максимальными напряжениями и скоростями нагружения и, возможно, при разных уровнях температуры, если требуется исследовать зависимость свойств от температуры) удобно провести предварительную диагностику типа поведения материала (в первом приближении), если характеризовать его категориями упругий, вязкоупругий, вязкопластичный, упруговязкопластичный:

- (1) если кривая разгрузки ложится на кривую нагрузки при достаточно низких скоростях деформирования (нет петли гистерезиса), то материал можно считать упругим (в исследованном диапазоне напряжений, деформаций, скоростей нагружения и температур);
- (2) если петля гистерезиса есть, но нет остаточной деформации (она достаточно быстро полностью исчезает после разгрузки, становится меньше допуска), то материал можно считать вязкоупругим;
- (3) если петля гистерезиса есть и сохраняется остаточная деформация (после полной разгрузки и длительной выдержки деформация стремится к ненулевой горизонтальной "асимптоте", восстановление "выдыхается"), то нельзя пренебрегать способностью материала накапливать необратимую деформацию и материал следует рассматривать как упруговязкопластичный (см. например, Рис. 8 и 16);
- (4) если выполняются условия п. 3, но кривая нагрузки (и разгрузки) не зависит от скорости нагружения (в исследованном диапазоне скоростей и температур), а остаточная деформация практически не релаксирует (восстановление заканчивается за малое время, например, равное длительности стадии нагружения-разгрузки, и далее деформация не меняется с течением времени), то материал можно считать упругопластичным.

Усложнение программы испытаний (7) введением дополнительной стадии выдержки при постоянной ненулевой нагрузке (после первой стадии нагрузки, перед стадией разгрузки) весьма полезно для уточнения "диагноза": если на этой стадии наблюдается рост деформации (ползучесть), то материал можно квалифицировать как упруговязкопластичный или вязкоупругий, а если деформация постоянна, то – как упругий или упругопластичный (различие между ними будет заметно на стадии разгрузки, как было описано выше).

В принципе для такого экспресс-анализа типа поведения материала можно провести серию испытаний на обратную ползучесть, т.е. нагружение прямоугольным импульсом напряжения, быструю ("мгновенную") разгрузку и последующую выдержку при нулевой (или почти нулевой) нагрузке. Но по сути испытания будут проводиться по той же программе нагружения, имеющей очертание трапеции, но нагрузка и разгрузка будут считаться "мгновенными" (это упрощение, схематизация программы нагружения при обработке результатов испытаний).

В сущности, перечисленные качественные свойства можно рассматривать как первичные индикаторы для *предварительного выбора класса ОС*, которые стоит использовать для описания поведения материала [92]. Этих грубых свойств не достаточно для выбора конкретного ОС и необходимы привлечение данных дополнительных испытаний и учет более тонких эффектов поведения материала, проявляющихся как при нагружениях (7), так и при других программах испытаний (при циклических нагрузлениях, при ступенчатой ползучести и т.п.).

Лучше не только провести испытания по программе (7) на сжатие, растяжение и сдвиг (многие материалы обладают разносопротивляемостью, выражаяющейся не только в разномодульности, но и разном виде кривых ползучести и деформирования при растяжении и сжатии), но и провести испытания еще и по программе, дополненной таким же циклом с изменением знака нагрузки, причем в двух версиях: сначала растяжение – потом сжатие и наоборот. Это естественные подход к программам циклического нагружения (серия испытаний 11 из списка п. 3) с симметричным циклом и с отнулевым циклом (Рис. 15); последние в ряде случаев удобно или целесообразно проводить по схеме трехточечного изгиба [122–127].

Заключение

Статья посвящена комплексному экспериментальному изучению вязкоупругопластических свойств политетрафторэтилена и нескольких семейств композитов (КМ) с повышенной (в 2000 раз) износостойкостью на его основе, полученных в последние годы в лабораториях Института естественных наук СВФУ им. М.К. Аммосова введением в качестве наполнителей слоистых силикатов (механоактивированные вермикулит, каолинит, серпентин, бентонит), шпинели магния и коротких базальтовых или углеродных волокон. Приведены описание технологии изготовления композитов и основные результаты работ по исследованию структуры и химического состава поверхности трения методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии и повышению износостойкости этих материалов за счет образования пленки переноса и вторичных структур в результате трибоокислительных процессов. Описаны цели и система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов для всестороннего изучения их вязкоупругопластических свойств (совокупности всех наблюдаемых в испытаниях эффектов), возможности нескольких физически нелинейных определяющих соотношений вязкоупругопластичности (одно из которых учитывает взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования) по их описанию и методология анализа данных испытаний и выбора адекватных определяющих соотношений для их моделирования. В частности, рассмотрены признаки физической нелинейности поведения материалов, т.е. индикаторы неприменимости линейного интегрального соотношения вязкоупругости Больцмана–Вольтерры, которые можно обнаружить в испытаниях по разным программам нагружения, способы очертировать диапазон линейности поведения вязкоупругого материала. Описаны испытания для предварительной диагностики типа поведения материала (в первом приближении), если характеризовать его категориями упругий, вязкоупругий, вязкопластичный, упруговязкопластичный, и методология выбора адекватной модели для описания поведения конкретного материала.

Во второй части статьи будут приведен и проанализирован большой объем данных испытаний на растяжение по разным программам образцов-лопаток из чистого ПТФЭ и шести КМ на его основе с наполнением серпентином или серпентином и шпинелью магния (до 5 % по массе): полученные семейства диаграмм растяжения $\sigma(\varepsilon, a)$ с разными скоростями до разрушения, кривых нагружения-разгрузки-восстановления $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ и $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ с разными скоростями и длительностями стадии нагружения и кривых ползучести и восстановления $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ для разных уровней постоянной нагрузки и

длительностей ее приложения. Будет проведен первичный анализ выраженности наследственных свойств материалов, в частности скоростной чувствительности, способности к течению при постоянном напряжении, ресурса деформативности и способности к восстановлению после разгрузки, и влияние на них состава и доли наполнителей. Будут определены базовые скалярные характеристики материалов: мгновенный модуль, предел текучести, напряжение и деформация при разрыве в зависимости от скорости нагружения и др. Будут приведены результаты исследования на сканирующем электронном микроскопе изменений микроструктуры испытанных образцов ПТФЭ и композитов с разным содержанием наполнителей в зонах разрушения образцов (по сравнению с исходной структурой). Будет исследовано влияние малых долей наполнителей на структуру и многие вязкоупругопластические свойства материалов.

Авторский вклад

Андрей Владимирович Хохлов  : разработка концепции, проведение исследования, курирование данных, написание рукописи и редактирование, научное руководство; **Айалина Алексеевна Охлопкова**  : разработка концепции, научное руководство; **Сардана Афанасьевна Слепцова**  : разработка концепции; **Надежда Nikolaevna Lazareva**  : проведение исследования, курирование данных; **Прасковья Nikolaevna Tarasova**  : проведение исследования; **Арсений Владимирович Бабайцев**  : проведение исследования; **Артемий Валерьевич Шапорев** : проведение исследования; **Вячеслав Владимирович Гулин** : проведение исследования.

CRediT authorship contribution statement

Andrew V. Khokhlov  : conceptualization, investigation, data curation, writing – original draft & editing, supervision; **Aitalina A. Okhlopkova**  : conceptualization, supervision; **Sardana A. Sleptsova**  : conceptualization; **Nadezhda N. Lazareva**  : investigation, data curation; **Praskovia N. Tarasova**  : investigation; **Arseny V. Babaytsev** : investigation; **Artemii V. Shaporev** : investigation; **Vyacheslav V. Gulin** : investigation.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Литература / References

- Khokhlov AV. Constitutive relation for rheological processes: Properties of theoretic creep curves and simulation of memory decay. *Mechanics of Solids*. 2007;42(2): 291–306.
- Khokhlov AV. Fracture criteria under creep with strain history taken into account, and long-term strength modeling. *Mechanics of Solids*. 2009;44(4): 596–607.

3. Хохлов АВ. Нелинейная модель вязкоупругопластичности типа Максвелла: моделирование влияния температуры на кривые деформирования, релаксации и ползучести. *Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки.* 2017;21(1): 160–179. (Khokhlov AV. The nonlinear Maxwell-type model for viscoelastoplastic materials: Simulation of temperature influence on creep, relaxation and strain-stress curves. *J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.* 2017;21(1): 160–179. (In Russian))
4. Khokhlov AV. Comparative analysis of properties of stress relaxation curves and creep curves under multi-step loadings generated by the Rabotnov quasi-linear relation and the Boltzmann-Volterra linear viscoelasticity relation. *Composites and Nanostructures.* 2024;16(1): 20–55. (In Russian)
5. Хохлов АВ. Идентификация нелинейной модели упруговязкопластичности типа Максвелла по кривым ползучести с начальной стадией нагружения. Часть 2. Методики. *Деформация и разрушение материалов.* 2017;10: 2–9. (Khokhlov AV. Identification methods of Maxwell-type nonlinear viscoelastoplastic model, based on creep curves with initial ramp loading. Part II. Methods. *Deformatsiya i razrushenie materialov.* 2017;(10): 2–9. (In Russian))
6. Khokhlov AV. Applicability indicators and identification techniques for a nonlinear Maxwell-type elastoviscoplastic model using loading-unloading curves. *Mechanics of Composite Materials.* 2019;55(2): 195–210.
7. Khokhlov AV. Analysis of Properties of Ramp Stress Relaxation Curves Produced by the Rabotnov Nonlinear Hereditary Theory. *Mechanics of Composite Materials.* 2018;54(4): 473–486.
8. Хохлов АВ. Индикаторы применимости и методики идентификации нелинейной модели типа Максвелла для реономных материалов по кривым ползучести при ступенчатых нагрузлениях. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки.* 2018;6: 92–112. (Khokhlov AV. Applicability Indicators and Identification Techniques for a Nonlinear Maxwell-Type Elasto-Viscoplastic Model using Multi-Step Creep Curves. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Natural Sciences.* 2018;(6): 92–112. (In Russian))
9. Khokhlov AV. Properties of the Set of Strain Diagrams Produced by Rabotnov Nonlinear Equation for Rheonomous Materials. *Mechanics of Solids.* 2019;54(3): 384–399.
10. Khokhlov AV. Generalization of a nonlinear Maxwell-type viscoelastoplastic model and the simulation of creep recovery curves. *Mechanics of Composite Materials.* 2023;59(3): 441–454.
11. Khokhlov AV, Gulin VV. Analysis of the Properties of a Nonlinear Model for Shear Flow of Thixotropic Media Taking into Account the Mutual Influence of Structural Evolution and Deformation. *Phys Mesomech.* 2023;26: 621–642.
12. Khokhlov AV, Gulin VV. Families of stress-strain, relaxation, and creep curves generated by a nonlinear model for thixotropic viscoelastic-plastic media accounting for structure evolution. Part 2. Relaxation and stress-strain curves. *Mechanics of Composite Materials.* 2024;60(2): 259–278.
13. Khokhlov AV. Hybrid of a nonlinear Maxwell-type viscoelastoplastic model with the linear viscoelasticity constitutive equation and properties of crossbred creep and stress-strain curves. *Materials Physics and Mechanics.* 2024;52(4): 114–140.
14. Черский ИН. Полимерные материалы в современной уплотнительной технике. Якутск: Якутское книжное изд-во, 1975. (Cherskiy IN. Polymer materials in modern sealing technology. Yakutsk: Yakutskoeknizhnoeizdatel'stvo; 1975. (In Russian))
15. Уолл Л. Фторополимеры. Москва: Мир; 1975. (Wall LA. Fluoropolymers. Moscow: Mir; 1975. (In Russian))
16. Паншин ЮА, Малкевич СГ, Дунаевская ЦС. Фторопласти. Ленинград: Химия; 1978. (Panshin YuA, Malkevich SG, Dunaevskaya CS. Fluoroplastics. Leningrad: Himiya; 1978. (In Russian))
17. Истомин НП, Семенов АП. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторополимеров. Москва: Наука; 1981. (Istomin NP, Semenov AP. Antifriction properties of composite materials based on fluoropolymers. Moscow: Nauka; 1981. (In Russian))
18. Пугачев АК, Росляков ОА. Переработка фторопластов в изделия. Ленинград: Химия; 1987. (Pugachev AK, Roslyakov OA. Processing of fluoroplastic into products. Leningrad: Himiya; 1987. (In Russian))
19. Булманис ВН. Рекомендации по применению фторопластовых композитов для уплотнительных устройств. Якутск: ЯФ СО АН СССР; 1988. (Bulmanis VN. Recommendations for the use of fluoroplastic composites for sealing devices. Yakutsk: YaF SO AN SSSR; 1988. (In Russian))
20. Машков ЮК, Полещенко КН, Поворознюк СН, Орлов ПВ. Трение и модификация материалов трибосистем. Москва: Наука; 2000. (Mashkov YuK, Poleschenko KN, Povoroznyuk SN, Orlov PV. Friction and modification of tribosystem materials. Moscow: Nauka; 2000. (In Russian))
21. Хрулев ВМ. Полимерсилicateные композиции в строительстве. УФА: ТАУ; 2002. (Hrulev VM. Polymer silicate compositions in construction. Ufa: TAU; 2002. (In Russian))
22. Машков ЮК, Овчар ЗН, Суриков ВИ, Калистратова ЛФ. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Москва: Машиностроение; 2005. (Mashkov YuK, Ovchar ZN, Surikov VI, Kalistratova LF. Composite materials based on polytetrafluoroethylene. Moscow: Mashinostroeniye; 2005. (In Russian))
23. Бузник ВМ, Фомин ВМ, Алхимов АП, Игнатьева ЛН. Металлополимерные нанокомпозиты.

- Новосибирск: Изд-во СО РАН; 2005. (Buznik VM, Fomin VM, Alhimov AP, Ignat'eva LN. *Metal-polymer nanocomposites*. Novosibirsk: Izdatel'stvo SO RAN; 2005. (In Russian))
24. Михайлин ЮА. *Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы*. СПб: Профессия; 2006. (Mihajlin YuA. *Heat-resistant polymers and polymer materials*. Saint Petersburg: Professiya; 2006. (In Russian))
25. Козлов ГВ, Заиков ГЕ, Стоянов ОВ, Kochnev AM. *Дисперсно-наполненные полимерные нанокомпозиты*. Казань: КНИТУ; 2012. (Kozlov GV, Zaikov GE, Stoyanov OV, Kochnev AM. *Dispersion-filled polymer nanocomposites*. Kazan: KNTU; 2012. (In Russian))
26. Авдейчик СВ. *Машиностроительные фторокомпозиты: структура, технология, применение*. Гродно; 2012. (Avdeychik SV. *Mechanical fluorocomposites: structure, technology, application*. Grodno: Grodnenskiy gosudarstvennyy universityet imeni Yanki Kupaly; 2012. (In Russian))
27. Логинов БА, Виллемсон Ал, Бузник ВМ. *Российский фторполимеры: история, технологии, перспективы*. Москва: Гиицветмет; 2013. (Loginov BA, Villemson AL, Buznik VM. *Russian fluoropolymers: history, technology, prospects*. Moscow: Giicvetmet; 2013. (In Russian))
28. Stan F, Fetecau C. Study of stress relaxation in polytetrafluoroethylene composites by cylindrical macroindentation. *Composites*. 2013;47(47): 298–307.
29. Полуэктов ВЛ, Баронин ГС, Бузник ВМ, Худяков ВВ, Полуэктова СЛ. Упрочняющая твердофазная технология получения профилированных изделий из нанокомпозитов на основе Ф-4 с использованием интенсивной пластической деформации. *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. 2016;21(5): 1250–1254. (Poluektov VL, Baronin GS, Buznik VM, Hudyakov VV, Poluektova SL. Strengthening solid-phase technology for producing profiled products from nanocomposites based on F-4 using severe plastic deformation. *Bulletin of Tambov University. Series: Natural and technical sciences*. 2016;21(3): 1250–1254. (In Russian))
30. Nikolaeva IP, Ogorodov LI, Yakovleva EL. Ползучесть модификаций политетрафторэтилена при различных режимах нагружения. *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2017;3(54): 7–17. (Nikolaeva IP, Ogorodov LI, Yakovleva EL. Creep of polytetrafluoroethylene modifications under various loading conditions. *Construction of unique buildings and structures*. 2017;54(3): 7–17. (In Russian))
31. Tanaka K, Kawakami S. Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites. *Wear*. 1982;79(2): 221–234.
32. Сиренко ГА. *Антифрикционные карбопластики*. Киев: Техника; 1985. (Sirenko GA. Anti-friction carboplastics. Kazan: Tekhnika; 1985. (In Russian))
33. Biswas SK, Vijayan K. Friction and wear of PTFE. *Wear*. 1992;158(1–2): 193–211.
34. Охлопкова АА. *Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик*. Дисс. д-ра техн. наук. Гомель; 2000. (Okhlopkova AA. *Physico-chemical principles of creating tribological materials based on polytetrafluoroethylene and ultradisperse ceramics*. Gomel; 2000. (In Russian))
35. Суриков ВИ. Повышение эксплуатационных свойств композитов на основе политетрафторэтилена путем структурной многоуровневой модификации: дис. д-ра техн. наук. Омск; 2001. (Surikov VI. Improving the performance properties of polytetrafluoroethylene-based composites through multi-level structural modification. Omsk; 2001. (In Russian))
36. Охлопкова АА, Адрианова ОА, Попов СН. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: Якутский филиал АН СО РАН; 2003. (Okhlopkova AA, Adrianova OA, Popov SN. *Modification of polymers with ultrafine compounds*. Yakutsk: Yakutskiy filial AN SO RAN; 2003. (In Russian))
37. Friedrich K, Zhang Z, Schlarb A. Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*. 2005;65(15–16):2329–2343.
38. Shi Y, Feng X, Wang H, Lu X. Tribological properties of PTFE composites filled with surface-treated carbon fiber. *J. Mater. Sci.*. 2007;42: 8465–8469.
39. Ignat'eva LN, Buznik VM. IR-spectroscopic examination of polytetrafluoroethylene and its modified forms. *Russ J Gen Chem*. 2009;79: 677–685.
40. Shi Y, Feng X, Wang H, Lu X. The effect of surface modification on the friction and wear behavior of carbon nanofiber-filled PTFE composites. *Wear*. 2008;264(11–12):934–939.
41. Ginzburg BM, Pozdnyakov AO, Tochil'nikov DG, Tuichiev S, Shepelevskii AA. Tribological characteristics of composites based on poly(tetrafluoroethylene) and fullerene carbon. *Polym. Sci. Ser. A*. 2008;50: 865–873.
42. Hatipov SA, Artamonov NA. A new antifriction and sealing material based on radiation-modified polytetrafluoroethylene. *Russ J Gen Chem*. 2009;79: 616–625.
43. Vail JR, Burris DL, Sawyer WG. Multifunctionality of single-walled carbon nanotube-polytetrafluoroethylene nanocomposites. *Wear*. 2009;267: 619–624.

44. Zhu J, Shi Y, Feng X, Wang H, Lu X. Prediction on tribological properties of carbon fiber and TiO₂ synergistic reinforced polytetrafluoroethylene composites with artificial neural networks. *Materials & Design*. 2009;30(4): 1042–1049.
45. Машков ЮК, Кропотин ОВ. *Трибофизика и структурная модификация материалов трибосистем*. Омск, 2009. (Mashkov YuK, Kropotin OV. *Tribophysics and structural modification of materials of tribosystems*. Omsk: Izdatel'stvo OmGTU; 2009. (In Russian))
46. Сытый ЮВ, Чурсова ЛВ, Хатипов СА, Сагамонова ВА. Свойства и применение радиационно-модифицированного фторопласта-4рм. *Авиационные материалы и технологии*. 2012;25(4): 48–55. (Sytij YuV, Chursova LV, Hatipov SA, Sagomonova VA. Properties and application of radiation-modified fluoroplastic F-4RM. *Aviation Materials and Technologies*. 2012;25(4): 48–55. (In Russian))
47. Chen B, Wang J, Yan F. Boston ivy-like clinging of dendritic polytetrafluoroethylene nano-ribbons to the surface of carbon fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012;43(7): 1028–1031.
48. Chen B, Wang J, Yan F. Synergism of carbon fiber and polyimide in polytetrafluoroethylene-based composites: Friction and wear behavior under sea water lubrication. *Materials & Design*. 2012;36: 366–371.
49. Ye J, Khare HS, Burris DL. Transfer film evolution and its role in promoting ultra-low wear of a PTFE nanocomposite. *Wear*. 2013;297(1-2): 1095–1102.
50. Wang J, Chen B, Liu N, Han G, Yan F. Combined effects of fiber/matrix interface and water absorption on the tribological behaviors of water-lubricated polytetrafluoroethylene-based composites reinforced with carbon and basalt fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014;59: 85–92.
51. Кропотин ОВ, Машков ЮК, Егорова ВА, Кургузова ОА. Влияние углеродных модификаторов на структуру и износостойкость полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена. *Журнал Технической Физики*. 2014;84(5): 66–70. (Kropotin OV, Mashkov YuK, Egorova VA, Kurguzova OA. The influence of carbon modifiers on the structure and wear resistance of polymer nanocomposites based on polytetrafluoroethylene. *Journal of Technical Physics*. 2014;84(5): 66–70. (In Russian))
52. Higaki Y, Ishige R, Takahara A. Fluoropolymer Surfaces/Interfaces. In: *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*. 2014. p.433–450.
53. Harris KL, Pitenis AA, Sawyer WG, Krick BA, Blackman GS, Kasprzak DJ, Junk CP. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films. *Macromolecules*. 2015;48(11): 3739–3745.
54. Kropotin OV, Mashkov YK, Egorova VA, Kurguzova OA. Effect of carbon modifiers on the structure and wear resistance of polytetrafluoroethylene-based polymer nanocomposites. *Technical Physics*. 2014;59: 696–700.
55. Ebnesajjad S. *Fluoroplastics, volume 2: Melt processible fluoropolymers-the definitive user's guide and data book*. Oxford; 2015.
56. Будник ОА. Структурные изменения матрицы ПТФЭ-композитов. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2015;(4): 104–112. (Budnik OA, Berladir KV, Budnik AF, Rudenko PV. Structural changes in the matrix of PTFE composites. *Bulletin of BSTU named after. V.G. Shukhova*. 2015;(4): 104–112. (In Russian))
57. Harris KL, Pitenis AA, Sawyer WG, Krick BA, Blackman GS, Kasprzak DJ, Junk CP. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films. *Macromolecules*. 2015;48(11): 3739–3745.
58. Кропотин О.В. *Износостойкие ПТФЭ-композиты для повышения надежности металлокомпозитных герметизирующих устройств изделий машиностроения*. Диссертация, к.т.н. Омск; 2016. (Kropotin OV. *Wear-resistant PTFE composites to improve the reliability of metal-polymer sealing devices for mechanical engineering products*. Omsk; 2016. (In Russian))
59. Son F, Wan Q, Wang T. Effects of glass fiber and molybdenum disulfide on tribological behaviors and PV limit of chopped carbon fiber reinforced polytetrafluoroethylene composites. *Tribology International*. 2016;104: 392–401.
60. Wang L, Wang S, Wen D, Wang G, Yang L. The study of the composite material Go/CF/PTFE tribological property. *MATEC Web of Conferences*. 2017;130: 09005.
61. Негров ДА, Еремин ЕН, Корусенко ПМ, Несов СН. Влияние ультразвуковой активации на структурообразование политетрафторэтилена, модифицированного нитридом бора. *Омский научн. вестник. Сер. Авиац.-ракетн. и энергетич. машиностроение*. 2017;1(2): 57–63. (Negrov DA, Eremin EN, Korusenko PM, Nesov SN. Effect of ultrasonic activation on the structure formation of polytetrafluoroethylene modified with boron nitride. *Omsk Scientific Bulletin. Aviation, missile and power engineering series*. 2017;1(2):57–63. (In Russian))
62. Машков ЮК, Рубан АС, Рогачев ЕА, Чемисенко ОВ. Изменение структуры и износостойкости ПТФЭ-нанокомпозитов при различных методах структурной модификации. *Динамика систем, механизмов и машин*. 2017;5(2): 188–193. (Mashkov YuK, Ruban AS, Rogachev EA, Chemisenko OV. Changes in the structure and wear resistance of PTFE nanocomposites with various methods of structural modification. *Dynamics of systems, mechanisms and machines*. 2017;5(2):188–193. (In Russian))

63. Машков ЮК, Кургузова ОА, Рубан АС. Разработка и исследование износостойких полимерных материалов. *Вестник СибАДИ*. 2018;15(1): 36–45. (Mashkov YuK, Kurguzova OA, Ruban AS. Development and research of wear-resistant polymer materials. *SibADI Bulletin*. 2018;15(1):36–45. (In Russian))
64. Чемисенко ОВ. Структура и свойства нанокомпозита на основе политетрафторэтилена, модифицированного диоксидом кремния и скрытоизоморфическим графитом. Диссертация, к.т.н. Омск; 2018. (Chemisenko OV. Structure and properties of a nanocomposite based on polytetrafluoroethylene modified with silicon dioxide and cryptocrystalline graphite. Omsk; 2018. (In Russian))
65. Okhlopkova AA, Sleptsova SA. Influence of Nanoceramics on the Properties of Polytetrafluoroethylene. *Mechanics of Composite Materials*. 2003;39: 123–128.
66. Okhlopkova AA, Sleptsova SA, Parnikova AG, Ul'yanova TM, Kalmychkova OY. Triboeengineering and physicomechanical properties of nanocomposites based on PTFE and aluminum oxide. *Journal of Friction and Wear*. 2008;29:466–469.
67. Sleptsova SA, Afanas'eva ES, Grigor'eva VP. Structure and tribological behavior of polytetrafluoroethylene modified with layered silicates. *J. Frict. Wear*. 2009;30: 431–437.
68. Gogoleva OV, Okhlopkova AA, Petrova PN. Development of self-lubricating antifriction materials based on polytetrafluoroethylene and modified zeolites. *Journal of Friction and Wear*. 2014;35: 383–388.
69. Kirillina YV, Lazareva NN, Sleptsova SA, Okhlopkova AA. Effect of organomodified layered silicates on the properties and structure of polytetrafluoroethylene. *Polym. Sci. Ser. A*. 2016;58: 95–101.
70. Охлопкова АА, Стручкова ТС, Алексеев АГ, Васильев АП. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей. *Вестник СВФУ*. 2015;4(48): 51–63. (Okhlopkova AA, Struchkova TS, Alekseev AG, Vasil'ev AP. Development and research of polymer composite materials based on the activation of polytetrafluoroethylene and carbon fillers. *NEFU Bulletin*. 2015;4(48): 51–63. (In Russian))
71. Okhlopkova AA, Struchkova TS, Vasilev AP, Alexeev AG. Studying the properties and structure of polytetrafluoroethylene filled with Belum modified carbon fibers. *Journal of Friction and Wear*. 2016;37: 529–534.
72. Васильев АП, Охлопкова АА, Стручкова ТС, Алексеев АГ, Иванова ЗС. Разработка антифрикционных материалов на основе политетрафторэтилена с углеродными волокнами. *Вестник СВФУ*. 2017;59(3): 39–47. (Vasil'ev AP, Okhlopkova AA, Struchkova TS, Alekseev AG, Ivanova ZS. Development of antifriction materials based on polytetrafluoroethylene with carbon fibers. *NEFU Bulletin*. 2017;59(3): 39–47. (In Russian))
73. Sleptsova SA, Kapitonova YV, Lazareva NN, Makarov MM. Wear-resistant polymer composites based on polytetrafluoroethylene and layered silicates. *KnE Materials Science*. 2016;2016: 149–154.
74. Sleptsova SA, Okhlopkova AA, Kapitonova IV, Lazareva NN, Makarov MM, Nikiforov LA. Spectroscopic study of tribooxidation processes in modified PTFE. *Journal of Friction and Wear*. 2016;37: 129–135.
75. Sleptsova SA, Lazareva NN, Fedoseeva VI, Kapitonova YV, Okhlopkova AA. The Influence of Metal Cations of Mechanoactivated Bentonite on Tribocochemical Processes in PTFE. *Journal of Friction and Wear*. 2018;39(6): 469–475.
76. Лазарева НН. Разработка триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и механоактивированных слоистых силикатов. Дис. канд. техн. наук. Якутск, 2019. (Lazareva NN. Development of tribological materials based on polytetrafluoroethylene and mechanically activated layered silicates. Yakutsk; 2019. (In Russian))
77. Vasilev AP, Struchkova TS, Nikiforov LA, Okhlopkova AA, Grakovitch PN, Shim EL, Cho JH. Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites with carbon fiber and layered silicate fillers. *Molecules*. 2019;24(2): 224.
78. Gladkina NP, Sleptsova SA, Fedoseeva VI, D'yakonov AA. Effect of Silica Modified with Aluminum Ions on the Structure and Properties of Composite Materials Based on Polytetrafluoroethylene. *Polymer Science, Series A*. 2022;64(3):187–193.
79. Kapitonova IV, Lazareva NN, Tarasova PN, Okhlopkova AA, Laukkonen S, Mukhin VV. Morphology analysis of friction surfaces of composites based on PTFE and layered silicates. *Polymers*. 2022;14(21): 4658.
80. Kapitonova IV, Tarasova PN, Okhlopkova AA, Lazareva NN, Khokhlov AV. Frictional Properties and Wear of Composites Based on PTFE/Layered Silicates. *Tribology Online*. 2023;18(2): 10–17.
81. Ushkanov AA, Sleptsova SA, Okhlopkova AA, Lazareva NN, Khokhlov AV, Gorohova SV, Ammosova AP. The influence of basalt fiber on the properties and structure of composites based on polytetrafluoroethylene. *Composites and Nanostructures*. 2022;14(2): 117–129.
82. Obvintsev AYu, Serov SA, Sadovskaya NV, Khatipov SA, Bouznik VM. Mechanism of the Effect of Gamma Irradiation on the Surface Properties of Polytetrafluoroethylene. *J. Surf. Investig.*. 2018;12: 988–993.
83. Campbell KL, Sidebottom MA, Atkinson CC, Babuska TF, Kolanovic CA, Boulden BJ, Junk CP, Krick BA. Ultralow Wear PTFE-Based Polymer Composites—The Role of Water. *Macromolecules*. 2019;52(14): 5268–5277.
84. Sedakova EB, Kozyrev YP. Estimation of the Tribotechnical Efficiency of Polytetrafluoroethylene Filling (review). *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. 2021;50(3): 236–242.

85. Barylski A, Swinarew AS, Aniołek K, Kaptacz S, Gabor J, Stanula A, Waśkiewicz Z, Knechtle B. Tribological and Mechanical Behavior of Graphite Composites of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Irradiated by the Electron Beam. *Polymers*. 2020;12(8):1676.
86. Luo C, Pei J, Zhuo W, Niu Y, Li G. Phase transition behavior and deformation mechanism of polytetrafluoroethylene under stretching. *RSC Advances*. 2021;11(63): 39813–39820.
87. Khokhlov AV. Two-sided estimates for the relaxation function of the linear theory of heredity via the relaxation curves during the ramp-deformation and the methodology of identification. *Mechanics of Solids*. 2018;53(3): 307–328.
88. Хохлов АВ. Общие свойства показателя скоростной чувствительности диаграмм деформирования, порождаемых линейной теорией вязкоупругости, и существование максимума у его зависимости от скорости. *Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. 2020;24(3): 469–505. (Khokhlov AV. Properties of the strain rate sensitivity function produced by the linear viscoelasticity theory and existence of its maximum with respect to strain and strain rate. *J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.* 2020;24(3): 469–505. (In Russian))
89. Хохлов АВ. Анализ общих свойств кривых ползучести при циклических ступенчатых нагрузлениях, порождаемых линейной теорией наследственности. *Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. 2017;21(2): 326–361. (Khokhlov AV. Analysis of creep curves produced by the linear viscoelasticity theory under cyclic stepwise loadings. *J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.* 2017; 21(2):326–361. (In Russian))
90. Хохлов АВ. Анализ влияния объемной ползучести на кривые нагружения с постоянной скоростью и эволюцию коэффициента Пуассона в рамках линейной теории вязкоупругости. *Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. 2019;23(4): 671–704. (Khokhlov AV. Analysis of the bulk creep influence on stress-strain curves under tensile loadings at constant rates and on Poisson's ratio evolution based on the linear viscoelasticity theory. *J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.* 2019; 23(4):671–704. (In Russian))
91. Khokhlov AV. Creep and long-term strength of a laminated thick-walled tube of nonlinear viscoelastic materials loaded by external and internal pressures. *Mechanics of Composite Materials*. 2021;57(6): 731–748.
92. Хохлов АВ. Особенности поведения вязкоупругопластических материалов, модели и система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов для комплексного изучения их свойств и выбора и идентификации определяющих соотношений. *Высокомолекулярные соединения*. 2024;66(3): 157–211. (Khokhlov AV. The Main Features of Viscoelastoplastic Materials Behavior, Models, and the System of Quasi-static Tests for Polymers and Composites aimed at All-round Study of Their Properties and Selection and Identification of Constitutive Relation. *Vysokomolekulârnye soedineniya. Seriâ C*. 2024;66(3): 157–211. (In Russian))
93. Работнов ЮН. *Ползучесть элементов конструкций*. Москва: Наука; 1966. (Rabotnov YN. *Creep of Structural Elements*. Moscow: Nauka; 1966. (In Russian))
94. Москвитин ВВ. Сопротивление вязкоупругих материалов (применительно к зарядам ракетных двигателей на твердом топливе). Москва: Наука; 1972. (Moskvitin VV. *Resistance of Viscoelastic Materials (with Applications to Solid Propellant Rocket Engine Charges)*. Moscow: Nauka; 1972. (In Russian))
95. Бугаков ИИ. *Ползучесть полимерных материалов*. Москва: Наука; 1973. (Bugakov II. *Creep of Polymer Materials*. Moscow: Nauka; 1973. (In Russian))
96. Findley WN, Lai JS, Onaran K. *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials*. Amsterdam: North Holland; 1976.
97. Виноградов ГВ, Малкин АЯ. *Реология полимеров*. Москва: Химия; 1977. (Vinogradov GV, Malkin AY. *Rheology of Polymers*. Moscow: Khimiya; 1977. (In Russian))
98. Работнов ЮН. *Элементы наследственной механики твердых тел*. Москва: Наука; 1977. (Rabotnov YN. *Elements of Hereditary Mechanics of Solids*. Moscow: Nauka; 1977. (In Russian))
99. Гольдман АЯ. *Объемная деформация пластмасс*. Ленинград: Машиностроение; 1984. (Goldman AY. *Bulk Deformation of Plastics*. Leningrad: Mashinostroenie; 1984. (In Russian))
100. Гольдман АЯ. *Прогнозирование деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов*. Ленинград: Химия; 1988. (Goldman AY. *Prediction of Deformation and Strength Properties of Polymer and Composite Materials*. Leningrad: Khimiya; 1988. (In Russian))
101. Tschoegl NW. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*. Heidelberg: Springer; 1989.
102. Drozdov AD. *Mechanics of Viscoelastic Solids*. New York: Wiley & Sons; 1998.
103. Strobl GR. *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Berlin: Springer; 2007.
104. Han CD. *Rheology and Processing of Polymeric Material, Vols. 1 – 2*. Oxford: Oxford University Press; 2007.
105. Betten J. *Creep Mechanics*. Berlin: Springer; 2008.
106. Brinson HF, Brinson LC. *Polymer engineering science and viscoelasticity*. New York: Springer; 2008.
107. Lakes RS. *Viscoelastic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press; 2009.
108. Leblanc JL. *Filled Polymers*. Boca Raton: CRC Press; 2010.
109. Malkin AY, Isayev AI. *Rheology: Concepts, Methods, Applications*. 2nd ed. Toronto: ChemTec Publishing; 2012.

110. Argon AS. *The Physics of Deformation and Fracture of Polymers*. Cambridge: Cambridge University Press; 2013.
111. Bergstrom JS. *Mechanics of Solid Polymers. Theory and Computational Modeling*. Elsevier; 2015.
112. Люкшин БА, Шилько СВ, Панин СВ. *Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения*. Новосибирск: Изд. СО РАН; 2017. (Lukshin BA, Shilko SV, Panin SV. *Dispersed-Filled Polymer Composites for Technical and Medical Applications*. Novosibirsk: SB RAS; 2017. (In Russian))
113. Grellmann W, Seidler S, editors. *Polymer Testing*. 3rd ed. Munich: Hanser; 2022.
114. Khokhlov AV, Shaprev AV, Stolyarov ON. Loading-unloading-recovery curves for polyester yarns and identification of the nonlinear Maxwell-type viscoelastoplastic model. *Mechanics of Composite Materials*. 2023;59(1): 129–146.
115. Khokhlov AV, Gulin VV. Influence of Structural Evolution and Load Level on the Properties of Creep and Recovery Curves Generated by a Nonlinear Model for Thixotropic Viscoelastoplastic Media. *Phys Mesomech*. 2025;28: 66–90.
116. Bhattacharya SS, Bylya OI, Vasin RA, Padmanabhan KA. Mechanical behavior of titanium alloy Ti-6Al-4V with unprepared microstructure under jumpwise variations of the strain rate in the superplastic state. *Mechanics of Solids*. 2009;44(6): 951–958.
117. Кайбышев ОА. *Сверхпластичность промышленных сплавов*. Москва: Металлургия; 1984. (Kaibyshev OA. *Superplasticity of Industrial Alloys*. Moscow: Metallurgiya; 1984. (In Russian))
118. Padmanabhan KA, Vasin RA, Enikeev FU. *Superplastic Flow: Phenomenology and Mechanics*. Berlin: Springer; 2001.
119. Khokhlov AV. Fading memory effect and asymptotic commutativity under multi-step loadings in the linear viscoelasticity theory. *Composites and Nanostructures*. 2022;15(4): 208–232.
120. Хохлов А.В. Кривые длительной прочности нелинейной модели вязкоупругопластичности типа Максвелла и правило суммирования повреждённости при ступенчатых нагрузлениях. *Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки*. 2016;20(3): 524–543. (Khokhlov AV. Long-term strength curves generated by the nonlinear Maxwell-type model for viscoelastoplastic materials and the linear damage rule under step loading. *J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.* 2016;20(3): 524–543. (In Russian))
121. Khokhlov AV. Hybridization of a Linear Viscoelastic Constitutive Equation and a Nonlinear Maxwell-Type Viscoelastoplastic Model, and Analysis of Poisson's Ratio Evolution Scenarios under Creep. *Physical Mesomechanics*. 2024;27(3): 229–255.
122. Алексенко ВО. *Износостойкие композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с армирующими волокнами для полимер-металлических трибосопряжений в машиностроении*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск: ТПУ; 2019. (Alekseenko VO. Wear-resistant composites based on ultra-high molecular weight polyethylene with reinforcing fibers for polymer-metal tribological interfaces in mechanical engineering. Tomsk; 2019. (In Russian))
123. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010). *Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб*. Москва: Стандартинформ; 2014. (Interstate council for standardization, metrology and certification. GOST 4648-2014 (ISO 178:2010). *Plastics. Method for determining the flexural properties*. Moscow: Standartinform; 2014. (In Russian))
124. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. ГОСТ Р 57866-2017 *Композиты полимерные. Метод определения характеристик при изгибе*. Москва: Стандартинформ; 2017. (Federal agency for technical regulation and metrology. GOST R 57866-2017. *Polymer composites. Method for determining flexural characteristics*. Moscow: Standartinform; 2017. (In Russian))
125. International Organization for Standardization. ISO 14125:1998. *Fibre-reinforced plastic composites. Determination of flexural properties*. 1998.
126. American Society for Testing and Materials. ASTM D7264/D7264M-2021. *Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials*. 2021.
127. Khokhlov AV, Galyshev SN, Atanov BI, Orlov VI. Effect of Delamination of Low Shear Strength Materials on Fracture and Test Results under Three-Point Bending. *Physical Mesomechanics*. 2025;28(4): 439–467.