

УДК 53.096:67.017

## АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ В ВЕРШИНЕ ТРЕЩИНЫ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ВЛАГОНАСЫЩЕННОГО КОМПОЗИТА

© 2020 г. О. В. Старцев<sup>1,\*</sup>, В. В. Поляков<sup>2</sup>, Д. С. Салита<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН М. П. Лебедев<sup>1,3</sup>

Поступило 07.05.2020 г.

После доработки 24.06.2020 г.

Принято к публикации 04.08.2020 г.

Методом акустической эмиссии исследовано влияние низкой температуры на свойства водонасыщенного стеклотекстолита КАСТ-В. Для всех высушенных образцов и водонасыщенных образцов с поверхностными дефектами при понижении температуры среднее квадратичное напряжение и скорость счета акустической эмиссии остаются в пределах фонового шума. Впервые было установлено, что, если вода локализуется в трещине текстолита, то при его охлаждении наблюдается интенсивное акустическое излучение. Предполагается, что это излучение вызвано локальными повреждениями полимерной матрицы из-за роста внутренних напряжений при переходе воды в лед.

*Ключевые слова:* композит, влагонасыщение, акустическая эмиссия, внутренние напряжения, трещина, микрповреждения

**DOI:** 10.31857/S2686953520040111

Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных матриц и стекло-, органо-, углеродных волокнистых наполнителей используются для изготовления разнообразных элементов авиационной техники, работающей в самых сложных климатических условиях, в том числе, в регионах с экстремально холодным климатом [1].

Создание новых ПКМ с улучшенными механическими свойствами сопровождается решением задачи об увеличении их долговечности в сложных условиях эксплуатации. Однако, для ряда углепластиков, стеклопластиков и других армированных полимеров до настоящего времени не выявлены причины, вызывающие неожиданно быстрое ухудшение их прочности под воздействием факторов холодного климата, соизмеримое или даже превосходящее снижение механических показателей в тропических условиях.

Известно, что при понижении температуры процессы гидролиза и фотоокислительной деструкции полимеров и ПКМ протекают менее интенсивно [2]. В регионах с холодным клима-

том, например, в Якутске, в течение полугодия температура сохраняется ниже 0°C. В этих условиях старение ПКМ должно происходить медленнее, однако имеются случаи нарушения этой закономерности [2]. По данным [3] прочностные показатели нескольких марок углепластиков и органопластиков, экспонированных до 10 лет в климате Аляски, ухудшились в большей степени, чем после воздействия влажных субтропиков. В аналогичном примере [4] пределы прочности при сжатии и изгибе 8 марок ПКМ после 1–5 лет экспонирования в открытых климатических условиях Якутска уменьшились значительно (на 10–15% и более), чем после экспонирования в условиях более теплых регионов (Батуми, Сочи, Геленджик, Москва).

Главной причиной старения ПКМ в холодном климате принято считать [4] повреждающее действие внутренних напряжений, вызванных неодинаковым термическим расширением армирующих волокон и полимерных матриц при понижении температуры. Эти внутренние напряжения при сезонных и суточных термоциклах вызывают появление микротрещин, их слияние и формирование макроповреждений в объеме связующего или на границе с волокнами. По этой причине прочность ПКМ уменьшается [5]. Однако в ряде случаев механические показатели ПКМ не ухудшаются или изменяются незначительно даже после термоциклирования с большими амплитудами термоциклов. Например, в работе [6] исследовались однонаправленные углепластики (УП),

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр “Якутский научный центр СО РАН”, Якутск, Россия

<sup>2</sup> Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

<sup>3</sup> Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

\*e-mail: startsevov@gmail.com

стеклопластики (СП), базальтопластики (БП) на основе эпоксидной смолы Tufo S (США), снабженные оптоволоконными датчиками для контроля развивающихся внутренних напряжений. Образцы этих ПКМ были подвержены 90 термоциклам в интервале температур от  $-27$  до  $33^\circ\text{C}$ . При термоциклировании в полимерной матрице развивались напряжения вдоль волокон на уровне 4 МПа (растяжение) при  $30^\circ\text{C}$  и 9–10 МПа при  $-27^\circ\text{C}$  (сжатие). Эти циклические напряжения не оказали значимого влияния на изменение предела прочности при растяжении в СП и БП и лишь на 16% уменьшили этот показатель в УП.

Было предположено, что циклы “охлаждение–нагрев” мало влияют на механические свойства ПКМ, если действуют на сухие образцы ПКМ [7, 8]. Однако присутствие влаги в ПКМ не является достаточной причиной, чтобы вызвать снижение прочностных показателей ПКМ. По данным [9] уменьшение предела прочности при растяжении влагонасыщенных образцов составило 20% в СП и 27% в органопластике (ОП), которое не изменилось при воздействии термоциклов с амплитудой от  $-60$  до  $60^\circ\text{C}$ . Действие 250 циклов с изменением температуры от  $-20$  до  $20^\circ\text{C}$  на сухие и водонаполненные образцы клеевого соединения УП–сталь не оказало дополнительного повреждающего воздействия [10].

Для понимания этих результатов необходимо учитывать состояние воды в ПКМ. В композитах с малой пористостью вода пребывает в молекулярно-распределенном связанном незамерзающем состоянии. В пустотах и капиллярах вода может находиться в свободном и связанном состояниях и превращаться в лед [11]. При понижении температуры свободная вода формирует гексагональную кристаллическую структуру. Плотность льда при  $0^\circ\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении составляет  $0.92 \text{ г/см}^3$ . В капиллярах, порах и микропустотах при низких температурах вода не кристаллизуется, а переходит в аморфное состояние, так как из-за малого расстояния между цепями полимера недостаточно места, чтобы сформировать кристаллическую структуру льда. Для превращения воды в лед в объеме ПКМ в зависимости от количества содержащейся влаги и размера пор требуется снижать температуру до  $-18^\circ\text{C}$  и более [12].

Переход воды в стекловидное состояние увеличивает уровень внутренних напряжений [4]. В капиллярах диаметром менее 0.1 мкм вода стеклется при температурах ниже  $-20^\circ\text{C}$  и формирует напряжения, величина которых оценивается соотношением

$$\frac{QdT}{T} = -\frac{V}{dP},$$

где  $Q = 3.35 \times 10^5 \text{ Дж/кг}$  – скрытая теплота плавления льда,  $T$  – абсолютная температура замерзания воды,  $V$  – удельный объем льда,  $P$  – давление, создаваемое льдом. При понижении температуры на  $1^\circ\text{C}$  давление возрастает на 1.13 МПа. Таким образом, понижение температуры воздуха до  $-60^\circ\text{C}$  в условиях Якутска может повысить внутренние напряжения в ПКМ с капиллярно конденсированной влагой до 68 МПа, что превышает уровень прочности при межслойном сдвиге для ряда ПКМ [4] и является наиболее вероятной причиной роста микроповреждений.

Для обоснования значимой роли низкотемпературного циклирования на рост дефектности влагонасыщенных композитов необходимы прямые экспериментальные доказательства, которые могут быть получены методом акустической эмиссии (АЭ) аналогично тому, как это было обнаружено при термоциклировании цементных влагонасыщенных структур [13]. Можно ожидать, что рост внутренних напряжений при замерзании воды окажется причиной микроповреждений в полимерной матрице и на границе ее раздела и будет сопровождаться акустическим излучением. Таким образом, целью данной работы является обоснование АЭ для исследования и диагностики свойств влагонасыщенного ПКМ при его охлаждении.

Для исследований был выбран широко распространенный конструкционный и теплоизоляционный стеклотестолит КАСТ-В (Россия) на основе фенолформальдегидного связующего ВФБ-1 (ГОСТ 10292-93, Россия). Образцы размером  $130 \times 30 \text{ мм}$  вырезались из пластины толщиной 2.5 мм.

Поверхность части образцов была подвергнута повреждениям в виде царапин. На плоские внешние поверхности были нанесены надрезы глубиной до 0.2 мм. Для исследования влияния механического повреждения внутренних слоев для отдельных образцов КАСТ-В проводилось расщепление кромки со стороны торцов. Размеры острых трещин составляли 12.2–17.7 мм.

Все образцы перед испытаниями были высушены в термостате при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение 72 ч. Затем часть высушенных образцов выдерживалась в воде в течение 24 ч при температуре  $60^\circ\text{C}$ . При высушивании и последующем водонасыщении масса образцов измерялась на аналитических весах с точностью до  $1 \times 10^{-3} \text{ г}$ .

Затем в подготовленных образцах была измерена акустическая эмиссия при понижении температуры. Измерения АЭ проводились по методике, примененной в работе [14]. Использовался широкополосный преобразователь акустической эмиссии GT301 фирмы ГлобалТест (Россия) с рабочим диапазоном частот 50–500 кГц и резонансной частотой 251 кГц. В качестве информативного

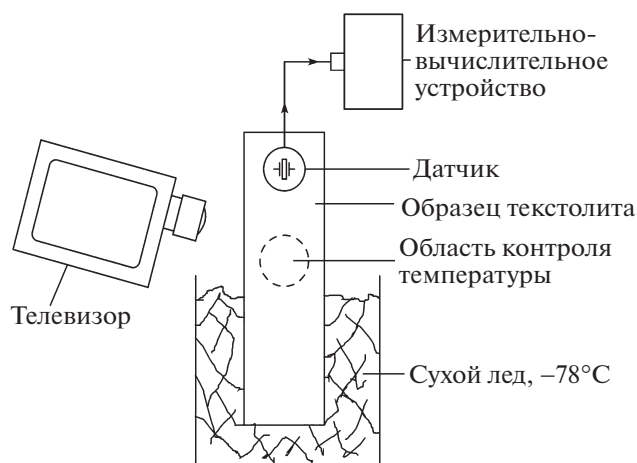


Рис. 1. Схема измерения АЭ при охлаждении текстолита.

параметра, характеризующего акустико-эмиссионные сигналы, использовалось среднеквадратичное напряжение акустической эмиссии  $U$ . Для повышения достоверности результатов наряду с энергетической характеристикой акустического излучения  $U$  дополнительно регистрировался еще один распространенный информативный параметр — скорость счета акустической эмиссии  $\dot{N}$ , характеризующий число зарегистрированных импульсов. Регистрация АЭ сигнала проводилась в диапазоне частот от 50 до 500 кГц. Запись сигнала осуществлялась с частотой дискретизации в 2.5 МГц.

Схема экспериментов приведена на рис. 1. Образец КАСТ-В помещался в теплоизолированный контейнер с твердым диоксидом углерода  $\text{CO}_2$  (сухим льдом), имевшим температуру  $-78^{\circ}\text{C}$ . К верхней части образца прикреплялся датчик, соединенный с измерительно-вычислительным устройством.

Результаты измерений представлялись в виде зависимостей величин  $U$  и  $\dot{N}$  от времени охлаждения  $t$ . Температура образца контролировалась бесконтактным способом с помощью тепловизора по прилегающему к сухому льду участку поверхности образца.

Прирост массы влагонасыщения первоначально высушенных образцов КАСТ-В за 24 ч выдержки в воде составил  $0.96 \pm 0.10\%$ , причем незначительный разброс не зависел от наличия или отсутствия механических повреждений на поверхности и в объеме текстолита. По данным [15] на начальном этапе сорбции вода проникает только в поверхностный слой композита и заполняет доступные поры и капилляры.

Выполненные измерения и анализ спектров АЭ образцов КАСТ-В показали следующую об-

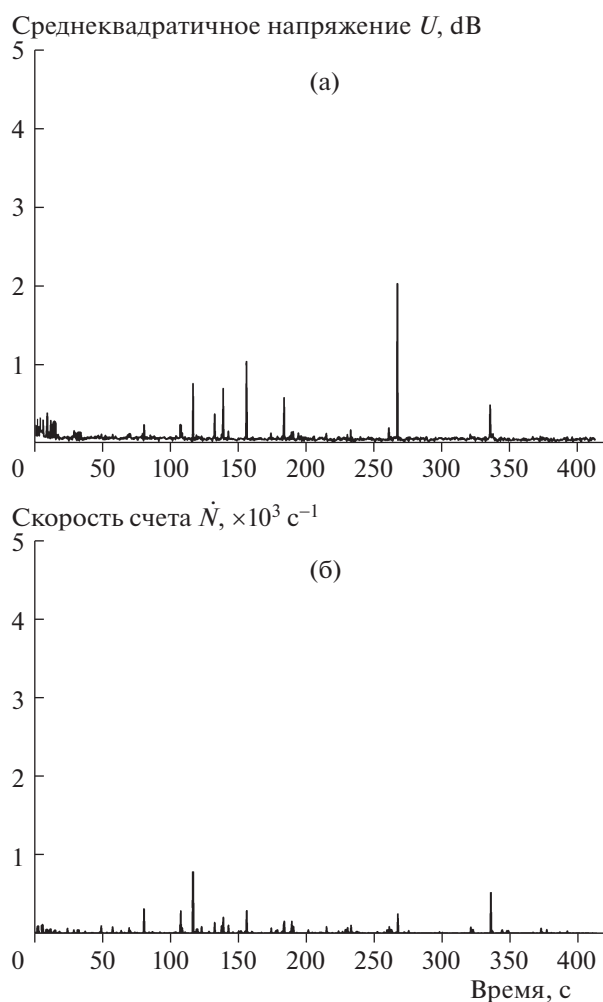


Рис. 2. АЭ высушенного образца КАСТ-В с трещиной длиной 15.7 мм: (а) — среднеквадратичное напряжение, (б) — скорость счета.

щую закономерность. Для всех высушенных образцов, а также для водонасыщенных образцов с поверхностными дефектами, при охлаждении АЭ находится в пределах фонового шума. Характерный пример для высушенного образца с трещиной длиной 15.7 мм показан на рис. 2.

Оба параметра АЭ  $U$  и  $\dot{N}$  характеризуются небольшими единичными выбросами, вызванными механическим шумом от перемещения гранул сухого льда после внедрения образца в контейнер.

Принципиально иной вид имеет АЭ в случае водонасыщенных образцов с расщепленными по кромке слоями. Как следует из рис. 3, для образцов с проникновением воды в трещину наблюдается акустическое излучение с амплитудой импульсов, более чем на два порядка превышающей фон.

Мощные акустические импульсы возникают после 40–45 секунд от момента помещения об-

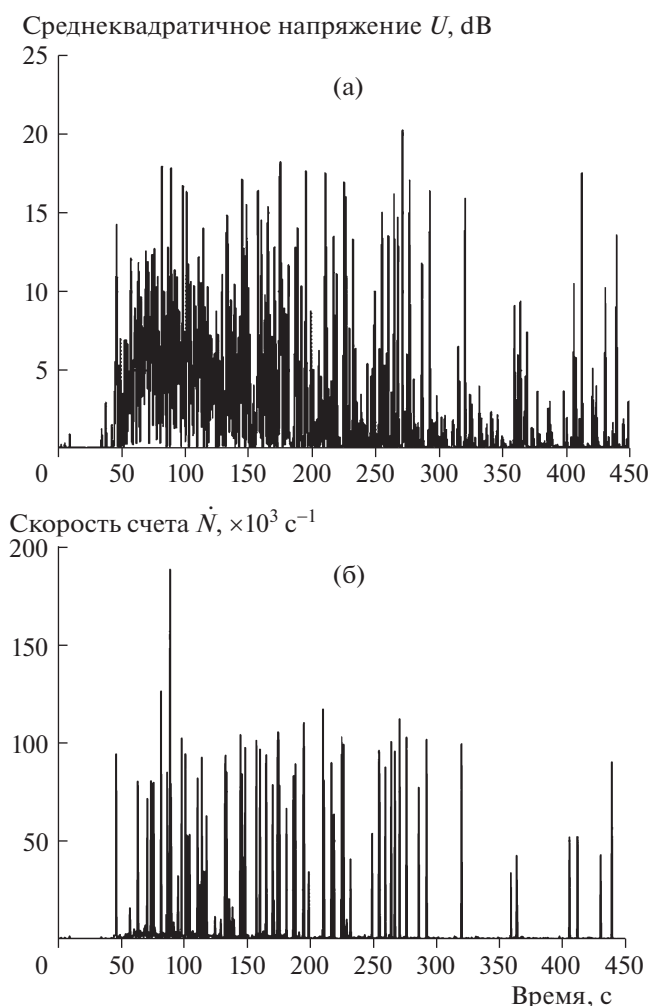


Рис. 3. АЭ образца КАСТ-В с трещиной длиной 15.7 мм и водонасыщением 0.98%: (а) — среднеквадратичное напряжение, (б) — скорость счета.

разцов в контейнер с твердым диоксидом углерода  $\text{CO}_2$ , то есть, сразу после перехода образца в область отрицательных температур. Это позволяет предположить, что акустические импульсы связаны с процессами кристаллизации льда и воздействием этой кристаллизации на структурные элементы композиционного материала. Обнаруженный максимум акустической эмиссии постепенно спадает в течение достаточно длительного времени по мере установления в системе “образец—сухой лед” температурного равновесия.

Возрастание внутренних напряжений при переходе воды в лед в вершине трещины вызывает множественные акты микроповреждений связующего, генерирующие акустические импульсы.

Наиболее вероятной причиной обнаруженного акустического излучения при охлаждении водонасыщенного образца с расщепленной кромкой выступают локальные процессы микроразру-

шений в области острой трещины текстолита. Понижение температуры сопровождается увеличением объема льда в межслойном пространстве и микропорах полимерного связующего по сравнению с объемом воды (молярный объем воды при  $0^\circ\text{C}$  составляет  $18.01 \text{ см}^3/\text{моль}$ , а молярный объем льда —  $19.65 \text{ см}^3/\text{моль}$ ). Это приводит к возникновению высоких упругих напряжений, которые релаксируют путем создания системы микротрещин на границах раздела между связующим и стекловолокном, между отдельными участками связующего и т.д. Динамика образования микротрещин и их скачкообразное распространение проявляется в виде акустических импульсов и регистрируется как мощное акустическое излучение. При этом длительность времени этого излучения может быть связана с постепенным возрастанием прочностных свойств льда при падении температуры [3] и, как следствие, с ростом формирующихся на границах раздела упругих напряжений. Такой вывод подтверждается результатами исследований АЭ цементных водонасыщенных структур [13], для которых наблюдались аналогичные скачки при температурах ниже  $-6^\circ\text{C}$ . Указанный механизм повреждений является физически обоснованным предположением, и этот механизм предполагается исследовать в отдельной работе.

Таким образом, мы впервые установили, что, если вода локализуется в макроповреждениях ПКМ (трещинах) в свободном или капиллярно конденсированном состоянии, то ее превращение в лед при понижении температуры вызывает рост внутренних напряжений, а индикаторами возникающих микроповреждений в полимерной матрице и на границе ее раздела с наполнителем являются среднеквадратичное напряжение и скорость счета акустической эмиссии. Результаты представленных прямых экспериментов открывают возможность использовать метод АЭ для более точного установления причин снижения прочности водонасыщенных ПКМ в условиях экстремально холодного климата и при разнообразных циклических температурных воздействиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Лебедев М.П., Старцев О.В., Голиков Н.И. Климатические испытания материалов, элементов конструкций, техники и оборудования в условиях экстремально низких температур / В сб.: Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата “EURASTRENCOLD — 2013”. 24–29 июня 2013. Якутск; 2013. С. 5–7.
2. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2. С. 47–58.

3. *Baker D.J.* Ten-year ground exposure of composite materials used on the Bell model 206L helicopter flight service program // NASA Technical Paper 3468, ARL Technical Report 480. Hampton, Virginia. 1994. 54 p.
4. *Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К.* Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата // Известия АГУ. 2020. № 1. С. 41–51.
5. *Dutta P.K.* Structural fiber composite materials for cold regions // J. Cold Reg. Eng. 1988. V. 2. P. 124–134.
6. *Li H., Xian G., Lin Q., Zhang H.* Freeze–thaw resistance of unidirectional-fiber-reinforced epoxy composites // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 123. P. 3781–3788.
7. *Grammatikos S.A., Jones R.G., Evernden M., Correia J.R.* Thermal cycling effects on the durability of a pultruded GFRP material for off-shore civil engineering structures // Compos. Struct. 2016. V. 153. P. 297–310.
8. *Hamidi Y.K., Aktas L., Altan M.C.* Thermal History Effects on Moisture Absorption in Fiber Reinforced Composites // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1914. Paper 030012.
9. *Bulmanis V.N., Popov N.S., Starzhenetskaya T.A., Kuz'min S.A., Milyutin G.I., Polyakov V.I.* Effect of alternating thermocycling and humidity on the strength of wound glass-fiber and organic-fiber plastics // Mech. Compos. mater. 1989. V. 24. P. 782–789.
10. *Heshmati M., Haghani R., Al-Emrani M.* Durability of CFRP/steel joints under cyclic wet-dry and freeze-thaw conditions // Composites Part B. 2017. V. 126. P. 211–226.
11. *Abdelmola F., Carlsson L.A.* State of water in void-free and void-containing epoxy specimens // J. Reinf. Plast. Compos. 2019. V. 38. P. 556–566.
12. *Tsotsis T.K.* Effects of Sub-Freezing Temperatures on Graphite/Epoxy Composite Materials // J. Eng. Mater. Technol. 1989. V. 111. P. 438–439.
13. *Farnam Y., Bentz D., Hampton A., Weiss W.J.* Acoustic emission and low temperature calorimetry study of freeze and thaw behavior in cementitious materials exposed to sodium chloride salt // Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board. 2014. V. 2441. P. 81–90.
14. *Лепендин А.А., Поляков В.В., Салита Д.С.* Эволюция статистических характеристик акустической эмиссии при разрушении стеклотекстолита // Письма в Журнал технической физики. 2015. Т. 41. С. 1–5.
15. *Filistovich D.V., Startsev O.V., Kuznetsov A.A., Krotov A.S., Anikhovskaya L.I., Dementeva L.A.* Effect of moisture on the anisotropy of the dynamic shear modulus of glass-reinforced plastics // Dokl. Phys. 2003. V. 48. № 6. P. 306–308.

## ACOUSTIC EMISSION IN THE CRACK TIP DURING COOLING OF MOISTURIZED COMPOSITE MATERIAL

**O. V. Startsev<sup>a,#</sup>, V. V. Polyakov<sup>b</sup>, D. S. Salita<sup>b</sup>, and Corresponding Member of the RAS M. P. Lebedev<sup>a,c</sup>**

<sup>a</sup> Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Yakutsk, Russian Federation

<sup>b</sup> Altai State University, Barnaul, Russian Federation

<sup>c</sup> M.K. Ammosov North-East Federal University, Yakutsk, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: startsevov@gmail.com

The influence of low temperature on the properties of moisturized glass-fiber reinforced plastic (GFRP) KAST-B was studied using acoustic emission. During cooling of the dried and moisturized samples with surface defects the acoustic potential root mean square and count rate does not exceed background noise. If water is localized in the GFRP's crack, during cooling of GFRP the intense acoustic emission is observed, which is caused by local resin damage due to an increase of internal stress by the water-ice transition.

*Keywords:* glass-fiber reinforced plastic, water, freezing, acoustic emission, internal stresses