

Submitted: November 25, 2023

Revised: December 14, 2023

Accepted: February 22, 2024

Комплексное исследование вязкоупругопластических свойств нанокompозитов с повышенной износостойкостью на основе Фторопласта-4. Часть 2

А.В. Хохлов¹⁻³ , А.А. Охлопкова² , С.А. Слепцова² , Н.Н. Лазарева² ,П.Н. Тарасова² , А.В. Бабайцев⁴ , О.С. Вотинова², А.В. Шапоров³, В.В. Гулин¹⁻³ ¹ НИИ механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Институт естественных наук, СВФУ им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия³ Московский центр фундаментальной и прикладной математики, Москва, Россия⁴ Московский авиационный институт (НИУ), Москва, Россия

✉ andrey-khokhlov@ya.ru

АННОТАЦИЯ

Описаны 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 нагружения 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 %. 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. Определены базовые характеристики материалов: мгновенный модуль, предел текучести, напряжение и деформация при разрыве в зависимости от скорости нагружения. После механических испытаний на сканирующем электронном микроскопе исследованы изменения микроструктуры ПТФЭ и композитов с разным содержанием наполнителей в зонах разрушения образцов (по сравнению с исходной структурой). При анализе накопленного объема данных испытаний обнаружены высокая деформативность материалов, выраженные наследственные свойства, способность материалов ползти (течь) при постоянной нагрузке и накапливать необратимую (пластическую) деформацию, очень высокая скоростная чувствительность, сильное влияние малых долей наполнителей на структуру и механические свойства. Хотя износостойкость полученных композитов значительно выше, чем ПТФЭ (в 2000 раз), их кривые деформирования качественно мало отличаются от кривых ПТФЭ: на всех кривых есть длинная площадка текучести и стадия упрочнения после нее, напряжения растут с ростом скорости растяжения, причем предел прочности гораздо слабее зависит от скорости, чем предел текучести и деформация при разрушении. В испытаниях на нагрузку-разгрузку обнаружен интересный физический эффект: на кривых разгрузки при достаточно больших максимальных напряжениях продолжается заметный рост деформации и на начальном этапе разгрузки, максимум деформации запаздывает по сравнению с пиком нагружения. Этот "инерционный" эффект свидетельствует о сильно выраженной памяти истории нагружения и наблюдается как у чистого ПТФЭ, так и у всех испытанных композитов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

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

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, Вотинова ОС, Шапоров АВ, Гулин ВВ. Комплексное исследование вязкоупругопластических свойств нанокompозитов с повышенной износостойкостью на основе Фторопласта-4. Часть 2. *Materials Physics and Mechanics*. 2025;53(4): 131–168.

http://dx.doi.org/10.18149/MPM.5342025_11

Systematic all-round examination of the viscoelastoplastic properties of nanocomposites with increased wear resistance based on polytetrafluoroethylene. Part 2

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 , O.S. Votina ², 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 (PTFE) 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 the 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 %. A primary analysis of materials loading history dependence was carried out, in particular: strain rate sensitivity, ability to flow under constant stress, deformability resource and ability to recover after unloading, and the influence of the composition, condition and proportion of fillers. The basic characteristics of materials have been determined: instantaneous modulus, yield strength, stress and strain at failure depending on the loading rate, etc. After examination using a scanning electron microscope, changes in the microstructure of PTFE and composites with different filler contents in the destruction zones of the samples were studied (compared to the original structure). When analyzing the accumulated volume of experimental data, high deformability of materials, pronounced loading history dependence, the ability of materials to creep (flow) under constant load and accumulate irreversible (plastic) strain, very high strain rate sensitivity, and a strong influence of small amounts of fillers on the structure and mechanical properties were discovered. Although the wear resistance of the studied composites is significantly higher than pure polytetrafluoroethylene (about 2000 times), their stress-strain curves are qualitatively little different from the PTFE curves: all curves have a long yield plateau and a hardening stage after it, stress increases with increasing tensile speed, and the tensile strength much less dependent on strain rate than the yield strength and strain at failure. An interesting physical effect is observed in load-unloading tests for sufficiently large given upper stress: a noticeable increase in strain continues at the initial stage of unloading and the maximum strain lags behind the loading peak. This "inertial" effect indicates a pronounced memory of the loading history and is observed both in pure PTFE and in all tested composites based on it.

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, Okhlopova AA, Sleptsova SA, Lazareva NN, Tarasova PN, Babaytsev AV, Votinova OS, Shaporev AV, Gulín VV. Systematic all-round examination of the viscoelastoplastic properties of nanocomposites with increased wear resistance based on polytetrafluoroethylene. Part 2. *Materials Physics and Mechanics*. 2025;53(4): 131–168. (In Russian)

http://dx.doi.org/10.18149/MPM.5342025_11

Введение

Данная статья – прямое продолжение (вторая часть) статьи [1]. В [1] описаны технологии изготовления композитов с повышенной износостойкостью на основе ПТФЭ с разными мелкодисперсными наполнителями 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 линейного определяющего соотношения (ОС) вязкоупругости $\varepsilon(t) = \int_0^t P(t - \tau) d\sigma(\tau)$, $\sigma(t) = \int_0^t R(t - \tau) d\varepsilon(\tau)$, $t \geq 0$ (1) и четырех более общих физически нелинейных ОС вязкоупругопластичности с широкими областями применимости [2–13] (одно из которых учитывает взаимное влияние эволюции структуры материала и процесса деформирования [11,12]) по описанию указанных эффектов и методология анализа данных испытаний и выбора адекватных определяющих соотношений для их моделирования. В частности, в [1] рассмотрены признаки физической нелинейности поведения материалов, т.е. индикаторы неприменимости линейного ОС (1) с произвольными функциями ползучести и релаксации $P(t)$ и $R(t)$ (эти материальные функции не независимы, а связаны условием взаимной обратности операторов (1) в виде интегрального уравнения Вольтерры [4,9]), которые можно обнаружить в испытаниях по разным программам нагружения, способы очертить диапазон линейности поведения вязкоупругого материала. Описаны испытания для экспресс-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 приводятся данные испытаний на растяжение по разным программам нагружения образцов ПТФЭ и композитов на его основе: семейства диаграмм растяжения с разными скоростями до разрушения, кривых нагружения и разгрузки с разными скоростями, кривых ползучести и восстановления для разных уровней напряжения. Будет исследована выраженность наследственных свойств материалов (скоростная чувствительность, способность к течению при постоянном напряжении, ресурс деформативности и способность к восстановлению после

разгрузки, особенности кривой разгрузки), определены мгновенный модуль, предел текучести, напряжение и деформация при разрыве в зависимости от скорости нагружения, начат анализ влияния на них состава, доли и размеров частиц наполнителей. Экспериментальные кривые будут сопоставлены с модельными кривыми [1, Рис. 5–16], порождаемыми разными ОС [2–13] при нагружениях по тем же программам.

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 вязкоупругопластических 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, надёжности 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 вопросом 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 (см. статьи [2–13] и др., посвященные анализу, аттестации и идентификации линейного ОС (1) и пяти более общих физически нелинейных ОС вязкоупругопластичности с произвольными материальными функциями (МФ).

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 С) [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 (хладотеку) 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 °С), которое изменяет надмолекулярную структуру ПТФЭ [41,42,46,83]; работа в этом направлении ведется в сотрудничестве с С.А. Хатиновым. 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 нанокompозитов" 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 нанокompозитов (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 [2–13,87–93]). В данной статье, составляющей с [1] единое целое, приведена часть полученных за последние три года данных испытаний образцов ПТФЭ и КМ на его основе: семейства диаграмм растяжения с разными скоростями до разрушения, кривых нагружения и разгрузки с разными скоростями, кривых ползучести и восстановления для разных уровней напряжения. В дальнейшем будет подробно представлен весь накопленный объем данных испытаний и обнаруженных эффектов, будут детально проанализированы и сопоставлены семейства кривых

деформирования при растяжении нескольких семейств КМ, кривые нагружения 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 кривых деформирования, нагружения и разгрузки и 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 [2–13,91,92] и др.

Результаты испытаний образцов ПТФЭ на растяжение до разрыва

Целесообразно начать экспериментальные исследования с испытаний ПТФЭ и КМ на растяжение по программе $\varepsilon(t) = at$ до разрушения образца и построения ДД с постоянными скоростями, точнее – с разными постоянными скоростями движения траверсы, поскольку (минимальные и максимальные) напряжения и деформации при разрушении 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. Рис. 6–16 статьи [1]). По результатам этих испытаний можно исследовать наличие площадки текучести, оценить жесткость, прочность, ресурс пластичности материала и его скоростную чувствительность [88]: выраженность зависимости диаграмм, мгновенного и касательного модуля, предела текучести, напряжения и деформации при разрушении от скорости деформирования (скорости движения захвата) при фиксированных величинах температуры; исследовать существование (ненулевой) равновесной диаграммы (предельной при скорости деформирования, стремящейся к нулю) [1,88,90,92].

В 2022–2023 гг. А.В. Хохловым, А.В. Бабайцевым и О.С. Вотиновой проведены нескольких серий квазистатических испытаний на растяжение с постоянными скоростями движения траверсы (до разрушения) образцов из чистого ПТФЭ и девяти композитов на его основе с повышенной износостойкостью, полученных в последние годы в СВФУ им. М.К. Аммосова введением в качестве наполнителей слоистых силикатов (механоактивированные каолинит и серпентин), шпинели магния и коротких углеродных или базальтовых волокон [34,36,65–81]. Образцы имели форму лопаток с длиной рабочей части 70 мм, толщиной 3 ± 0.1 мм и (средней) площадью поперечного сечения 31.8 ± 0.8 мм². Испытания проводились на универсальной электромеханической машине Instron 5969, снабженной программным обеспечением Bluehill, контактным экстензометром Instron 2620-602 SN:3301 и видеоэкстензометром (2663-821 SN:5478) с полем обзора 60×500 мм². Использовался датчик нагрузки с 50kN 2210-920 Expansion Channel Module, по измеренному усилию вычислялось номинальное напряжение σ делением на начальную площадь сечения. Применялись пневматические захваты бокового действия с губками 25×25 мм² с прорезиненной поверхностью. Нагружение проводилось с постоянными скоростями движения траверсы $V = 0.6; 6; 60; 600$ мм/мин и

$V = 1; 15; 150; 300; 450; 600$ мм/мин. Для измерения деформации видео-экстензометром на образце ставились метки по стандартному трафарету с базой равной 20 мм. Перед испытанием осуществлялось предварительное нагружение до 7 Н, при этой нагрузке проводилась балансировка всех средств измерений (ASTM E4, DIN 51221, ISO 75001).

Результаты испытаний ПТФЭ со скоростями $V = 0.6; 6; 60; 600$ мм/мин (средние по времени и рабочей части образца скорости деформации: $a = 0.143; 1.43; 14.3; 143 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), приведены на Рис. 1: начальные участки графиков номинального напряжения от времени $\sigma(t, a)$ (Рис. 1(а)) и зависимости напряжения от деформации, т.е. диаграммы деформирования (ДД) $\sigma(\epsilon, a)$, которые получаются исключением параметра $t = \epsilon/a$ в зависимостях $\sigma(t, a)$ с Рис. 1(а). На всех ДД есть длинная площадка текучести и стадия упрочнения после нее. С увеличением скорости растяжения графики $\sigma(t, a)$ и ДД $\sigma(\epsilon, a)$ смещаются вверх (напряжения растут), значительно уменьшается абсолютное удлинение при разрыве и время при разрыве. Деформации и напряжения в момент разрыва ϵ_* и σ_* и пределы текучести видны на Рис. 1: $\sigma_*(a)$ практически не зависит от a и лежит в диапазоне $18 \div 20$ МПа, предел текучести сильно зависит и монотонно возрастает по a (на 70 %), а $\epsilon_*(a)$ убывает по a (почти в 2 раза). Время до разрыва при $V = 0.6$ мм/мин (черная кривая) составило 27600 с, при $V = 6$ мм/мин (голубая кривая) – 2108 с, при $V = 60$ мм/мин (красная кривая) – 172 с, а при $V = 600$ мм/мин (зеленая кривая) – 14.7 с.

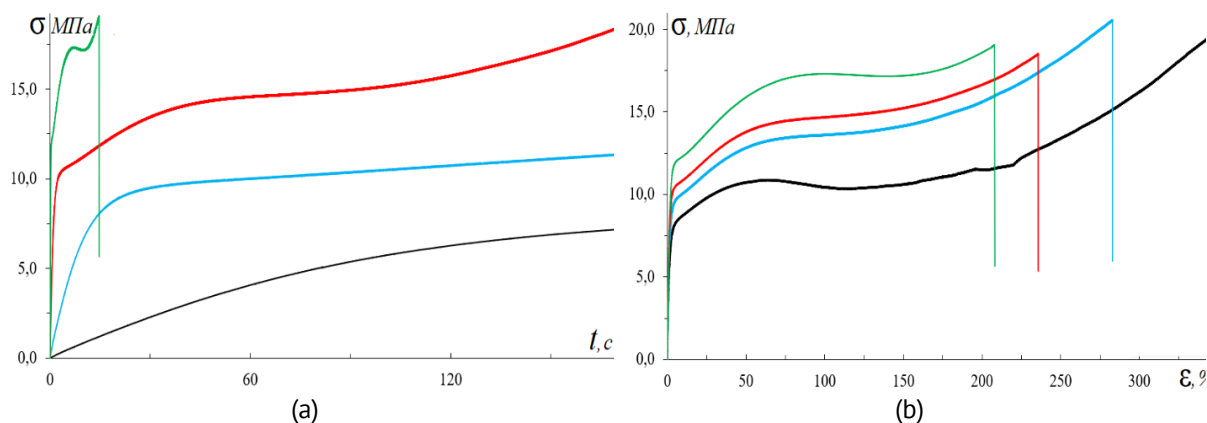


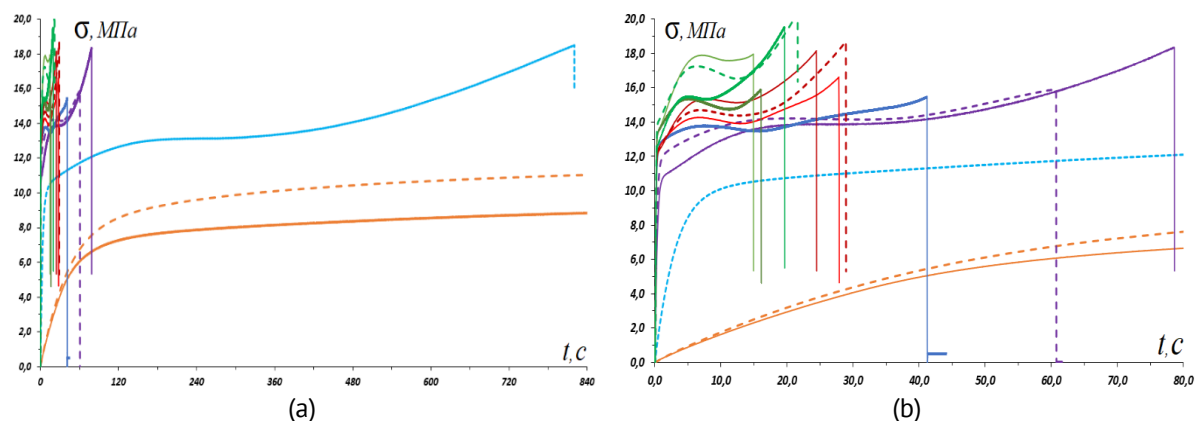
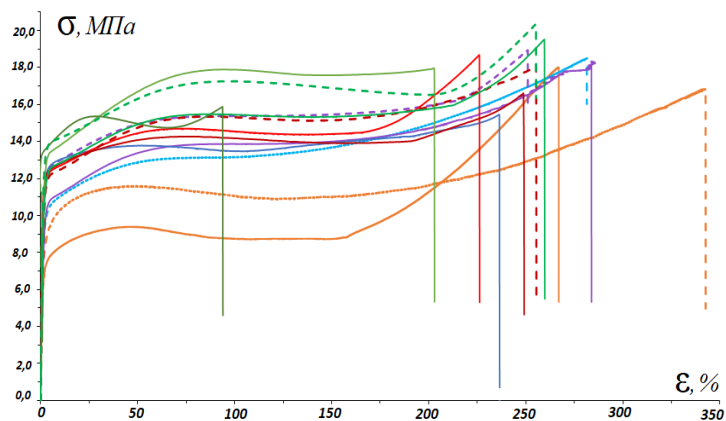
Рис. 1. Начальные участки графиков $\sigma(t, a)$ (а) и диаграммы деформирования $\sigma(\epsilon, a)$ (б) образцов ПТФЭ для скоростей траверсы $V = 0.6; 6; 60; 600$ мм/мин (черная, синяя, красная и зеленые кривые), т.е. для средних по времени и рабочей части образца скоростей деформации $a = 0.14; 1.4; 14; 143 \cdot 10^{-3} \text{ 1/с}$

Fig. 1. Initial sections of the graphs $\sigma(t, a)$ (a) and stress-strain curves $\sigma(\epsilon, a)$ (b) of PTFE samples at crosshead speeds $V = 0.6; 6; 60; 600$ mm/min (black, blue, red, and green curves), i.e., for average strain rates $a = 0.14; 1.4; 14; 143 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$

Проведены еще 14 испытаний образцов-лопаток ПТФЭ на растяжение до разрыва со скоростями траверсы $V = 0.6; 6; 60; 600$ мм/мин (соответствующие средние по времени и рабочей части образца скорости деформации: $a = 0.14; 1.4; 14; 143 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). По полученным данным были построены таблица всех размеров образцов до и после испытаний (не приводится в этой статье), Табл. 1 с временами, нормальными силами, деформациями, номинальными и истинными напряжениями в момент разрыва ($t_*, \epsilon_*, P_*, \sigma_*, s_*$) в зависимости от скорости траверсы V , графики напряжения $\sigma(t, a)$ (Рис. 2(а,б)) и ДД $\sigma(\epsilon, a)$ (Рис. 3).

Таблица 1. Времена, деформации и напряжения при разрыве образца ПТФЭ в зависимости от скорости V

№ испытания	V	t_*	Δl_*	P_*	σ_*	ϵ_*	s_*
	мм/мин	с	мм	Н	МПа	%	МПа
1	0.6	27600.0	276.0	614.0	19.5	344.0	86.6
2	1.0	17556.0	293.0	613.0	18.0	267.0	66.1
3	1.0	15125.0	252.0	515.0	16.4	343.0	72.7
4	6.0	2108.0	211.0	630.0	20.5	283.0	78.5
5	15.0	820.0	205.0	521.0	16.5	281.0	62.9
6	60.0	171.0	172.0	567.0	18.5	236.0	62.2
7	150.0	78.7	197.0	582.0	18.3	284.0	70.3
8	150.0	84.2	211.0	598.0	18.9	251.0	66.4
9	150.0	60.7	152.0	480.0	15.9	134.0	37.2
10	300.0	44.1	206.0	491.0	15.5	236.0	52.1
11	450.0	27.8	209.0	537.0	16.6	249.0	57.9
12	450.0	24.4	183.0	581.0	18.1	255.0	64.3
13	450.0	28.9	217.0	611.0	18.7	226.0	62.9
14	600.0	14.9	148.0	586.0	18.0	203.0	54.5
15	600.0	16.1	160.0	501.0	15.9	94.0	30.8
16	600.0	19.6	196.0	586.0	19.5	260.0	70.2
17	600.0	21.6	215.0	641.0	20.4	255.0	72.4
18	600.0	14.7	147.0	593.0	19.1	209.0	59.0

**Рис. 2.** График зависимостей $\sigma(t, a)$ в зависимости от скорости: (а) в интервале до 840 с (до разрушения образца при $V = 15$ мм/мин), (б) до 80 с (увеличены $\sigma(t, a)$ при больших скоростях)**Fig. 2.** Graph of the dependences $\sigma(t, a)$ with different strain rates: (a) in the interval up to 840 s (until the specimen failure at $V = 15$ mm/min), (b) – up to 80 s (magnified graphs $\sigma(t, a)$ at higher strain rates)**Рис. 3.** Диаграммы деформирования ПТФЭ $\sigma(\epsilon, a)$ со скоростями $a = 0.23; 3.6; 36; 71; 107; 143 \cdot 10^{-3} 1/s$ **Fig. 3.** Stress-strain curves of PTFE $\sigma(\epsilon, a)$ at strain rates $a = 0.23; 3.6; 36; 71; 107; 143 \cdot 10^{-3} 1/s$

У образцов ПТФЭ в опыте на одноосное растяжение до разрыва наблюдается большое относительное удлинение: от 200 до 340 % (см. Табл. 1 и Рис. 2, 3). С увеличением скорости растяжения графики $\sigma(t, a)$ и ДД $\sigma(\epsilon, a)$ смещаются вверх (напряжения растут, растет и предел текучести), значительно уменьшаются удлинение Δl_* , деформация $\epsilon_*(a)$ и время t_* при разрыве.

Номинальное напряжение $\sigma_*(a)$ при разрыве у всех испытанных образцов находится в диапазоне 15.5 ÷ 20.0 МПа (среднее значение равно 18 МПа), $\sigma_*(a)$ практически не зависит от a (Рис. 1, 3). Истинное напряжение при разрыве $s_* = (\epsilon_* + 1)\sigma_*$ изменяется в диапазоне 55–87 МПа (среднее по образцам убывает с ростом a и стабилизируется на уровне 60 МПа при $V \geq 15$ мм/мин, т.е. $a \geq 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). При малой скорости траверсы $V = 1$ мм/мин ($a \geq 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) время и деформация при разрушении очень велики: деформация при разрыве ($\epsilon_* \approx 340$ %) – почти в два раза больше, чем при $V = 600$ мм/мин ($\epsilon_* \approx 200$ %), а время при разрыве двух образцов равно 15125 с (более 4 ч) и 17556 с (около 5 ч), т.е. в 20 раз больше, чем для $V = 15$ мм/мин (голубая кривая), почти в 250 раз больше, чем для $V = 150$ мм/мин (фиолетовые кривые), в 850 раз больше, чем для $V = 450$ мм/мин (три красные кривые), и почти в 1000 раз больше, чем при $V = 600$ мм/мин ($a \geq 0.143 \text{ с}^{-1}$, зеленые кривые), когда оно лежит в диапазоне от 15 до 21 с (см. четыре последних строки Табл. 1). Поэтому на Рис. 2(а) две оранжевые кривые для $V = 1$ мм/мин обрезаны при $t = 840$ с (они качественно похожи на голубую кривую для $V = 15$ мм/мин с временем разрыва 820 с: после локального максимума и течения при почти постоянном напряжении наблюдается длинный участок упрочнения пред разрывом). На Рис. 2(б) приведены те же графики $\sigma(t, a)$, но на интервале до 80 с, чтобы увеличить графики при больших скоростях.

На Рис. 1(б) и Рис. 3 приведены диаграммы деформирования ПТФЭ $\sigma(\epsilon, a)$ (после исключения параметра t в зависимостях $\sigma(t, a)$ с Рис. 2). На них наблюдаются три характерных участка: возрастающий выпуклый вверх до локального максимума (вязкоупругий), длинный почти горизонтальный участок течения при постоянном напряжении (площадка текучести) при всех скоростях и возрастающий выпуклый вниз участок ускоренного упрочнения (особенно выраженный при малых скоростях). Отметим, что ДД, перестроенные в истинных напряжениях и деформациях $s = (\epsilon + 1)\sigma$, $p = \ln(\epsilon + 1)$ (они будут проанализированы в последующих статьях цикла), монотонно возрастают (не имеют локальных максимума и минимума), но сохраняют выраженную площадку текучести и точку перегиба в начале участка упрочнения.

Таким образом, в испытаниях первой серии установлена высокая деформативность ПТФЭ во всем диапазоне квазистатических скоростей деформации (кратность растяжения до 4.5 при скоростях $a = 1.4 \cdot 10^{-4}$ и $a = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, кратность растяжения около 3 при $a = 0.143 \text{ с}^{-1}$), выраженные наследственные свойства, способность к течению при постоянной нагрузке и накоплению большой необратимой (пластической) деформации и очень высокая скоростная чувствительность материалов: при увеличении скорости растяжения ПТФЭ в 600 раз измеряемые напряжения (в частности, пределы текучести) увеличились примерно на 70–80 % (при одинаковых деформациях), а деформация при разрушении ϵ_* уменьшилась почти в два раза (с 340 до 200 %). Высокая скоростная чувствительность тормозит и останавливает локализацию деформации, задерживает и останавливает развитие

шейки и обеспечивает выраженную площадку текучести, довольно длительный участок упрочнения за ней и, в итоге, большой ресурс пластичности (большую деформацию при разрушении). Структурные корни этих свойств (и накопления необратимой деформации при ползучести и циклическом нагружении с малыми нагрузками – см. ниже) – ламеллярное строение кристаллитов ПТФЭ и низкая прочность кристаллитов на сдвиг (и растяжение), из-за которой кристаллиты не могут препятствовать развитию деформации (скольжению и перестройкам фибрилл). Деформативность материалов является преимуществом при использовании в уплотнениях, но это недостаток, если применять ПТФЭ в узлах трения скольжения, где необходимы достаточная жесткость и высокая износостойкость. Измеренные в этой серии испытаний напряжение и деформация при разрыве (диапазоны их изменения в зависимости скорости растяжения – см. Табл. 1) служат важными ориентирами при задании параметров более сложных программ нагружений в последующих сериях испытаний (испытания на ползучесть и восстановление, на нагрузку-разгрузку-восстановление и др. – см. ниже).

Результаты испытаний композитов на основе ПТФЭ на растяжение до разрыва

Проведены испытания на растяжение с разными скоростями до разрыва образцов-лопаток из шести КМ на основе ПТФЭ с шестью разными содержаниями наполнителей: образцы материалов 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 (суммарное содержание наполнителей – 1, 2 и 5 %) и они имели состав: КМсш-1: ПТФЭ + С 0.9% + ШМ 0.1%; КМсш-2: ПТФЭ + С 1.5% + ШМ 0.5%; КМсш-3: ПТФЭ + С 3.8% + ШМ 1.2% (ШМ – шпинель магния, С – серпентин). Исходные материалы и технология изготовления этих дисперсно-наполненных КМ, исследование их коэффициентов трения, скоростей износа, структуры и химического состава поверхности трения методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии, влияния добавок микроскопии и ИК-спектроскопии, влияния добавок шпинели магния на ИК-спектры композитов с серпентином, на ускорение трибоокислительных процессов и значительное снижение износа композитов приведены в первой части статьи [1].

По данным испытаний на растяжение были построены таблица всех размеров образцов до и после испытаний, таблица с временами, нормальными силами, деформациями, номинальными и истинными напряжениями в момент разрыва ($t_*, \epsilon_*, P_*, \sigma_*, S_*$) в зависимости от скорости траверсы V , аналогичная Табл. 1 (они не приводятся в этой статье для краткости), и графики напряжения от времени $\sigma(t, a)$ (Рис. 4, 6) и ДД $\sigma(\epsilon, a)$ (Рис. 4–7).

На Рис. 4 приведены начальные участки графиков $\sigma(t, a)$ (Рис. 4 (а,с,е)) и ДД $\sigma(\epsilon, a)$ (Рис. 4(b,d,f)) материалов КМс-1, КМс-2, КМс-5 для скоростей $V = 0.6; 6; 60; 600$ мм/мин (черная, синяя, красная и зеленая кривые – как на Рис. 1), т.е. для средних по времени и рабочей части образца скоростей деформации $a = 0.143; 1.43; 14.3; 143 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$: (а,б) КМс-1, (с,д) КМс-2, (е,ф) КМс-5 (на этих рис. приведены две черные кривые по результатам двух испытаний с минимальной скоростью).

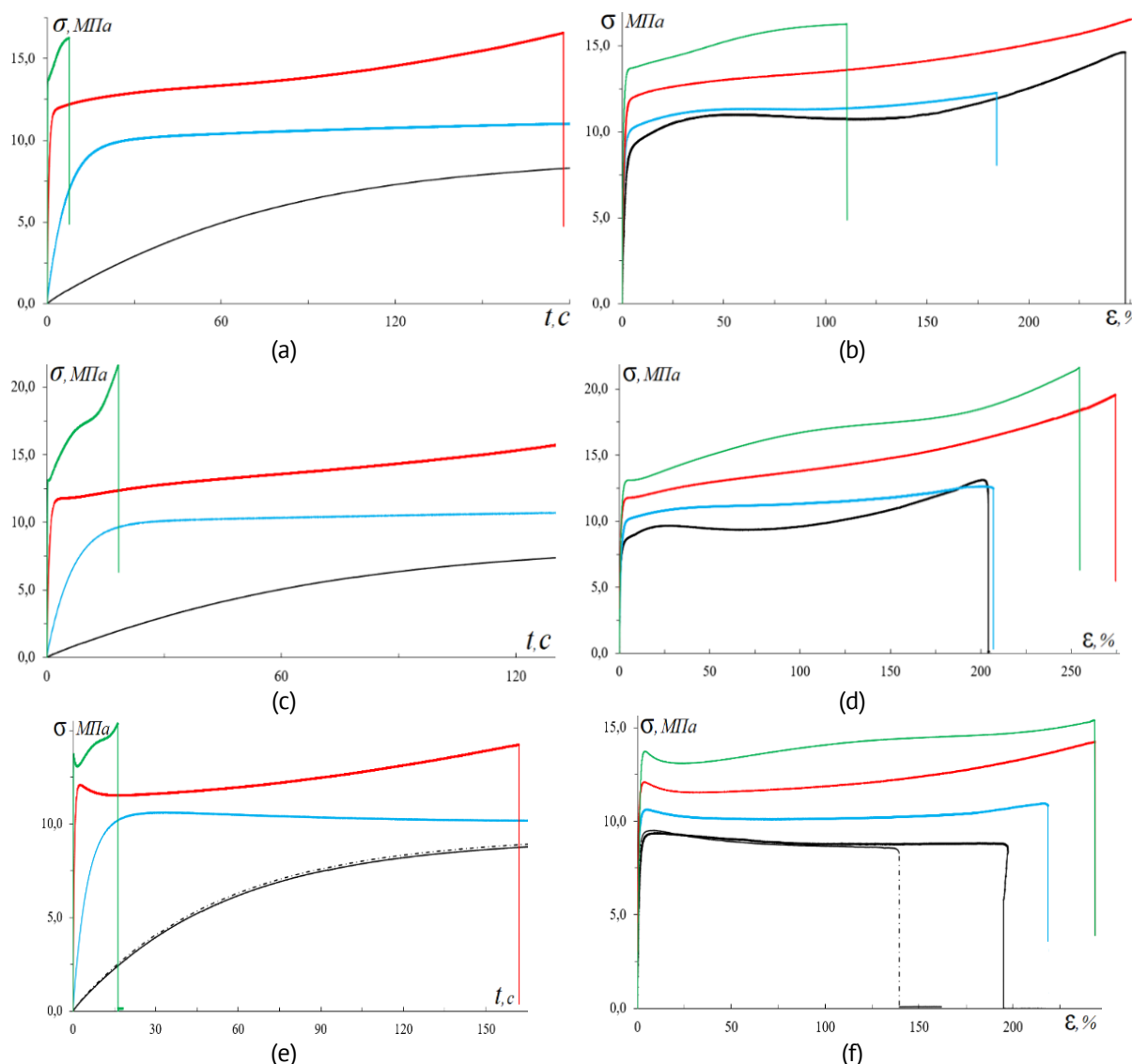


Рис. 4. Начальные участки графиков $\sigma(t,a)$ (a,c,e) и диаграммы деформирования $\sigma(\epsilon,a)$ (b,d,f) композитов с серпентином КМс-1, КМс-2, КМс-5 для 4 скоростей траверсы

$V = 0.6, 6, 60, 600$ мм/мин (черная, синяя, красная и зеленые кривые), т.е. для средних скоростей деформации $a = 0.14; 1.4; 14; 143 \cdot 10^{-3}$ 1/с: (a,b) КМс-1, (c,d) КМс-2, (e,f) КМс-5

Fig. 4. Initial sections of the graphs $\sigma(t,a)$ (a,c,e) and stress-strain curves $\sigma(\epsilon,a)$ (b,d,f) of composite CMs-1, CMs-2, CMs-5 samples (PTFE filled with 1, 2 or 5% of serpentine) at crosshead speeds $V = 0.6, 6, 60, 600$ mm/min (black, blue, red, and green curves), i.e., for average strain rates $a = 0.14; 1.4; 14; 143 \cdot 10^{-3}$ 1/s: (a,b) CMs-1, (c,d) CMs-2, (e,f) CMs-5

На всех ДД есть длинная площадка текучести и стадия упрочнения после нее, как и у ПТФЭ (Рис. 3). С увеличением скорости растяжения графики $\sigma(t,a)$ и ДД $\sigma(\epsilon,a)$ смещаются вверх (напряжения растут, жесткость материалов повышается, растет предел текучести), значительно уменьшается время при разрыве (как у чистого ПТФЭ).

Деформации и напряжения в момент разрыва $\epsilon_*(a)$ и $\sigma_*(a)$ видны на Рис. 4(b,d,f) и Рис. 5. Предел прочности $\sigma_*(a)$ у всех КМ при всех скоростях немного ниже, чем у ПТФЭ, и демонстрирует тенденцию к повышению с ростом a (у КМс-1 наблюдается немонотонность $\sigma_*(a)$) особенно ярко выраженную у КМс-5, у которого $\sigma_*(a)$ возрастает от 9 до 15 МПа (у чистого ПТФЭ он слабо зависит от a и у всех образцов

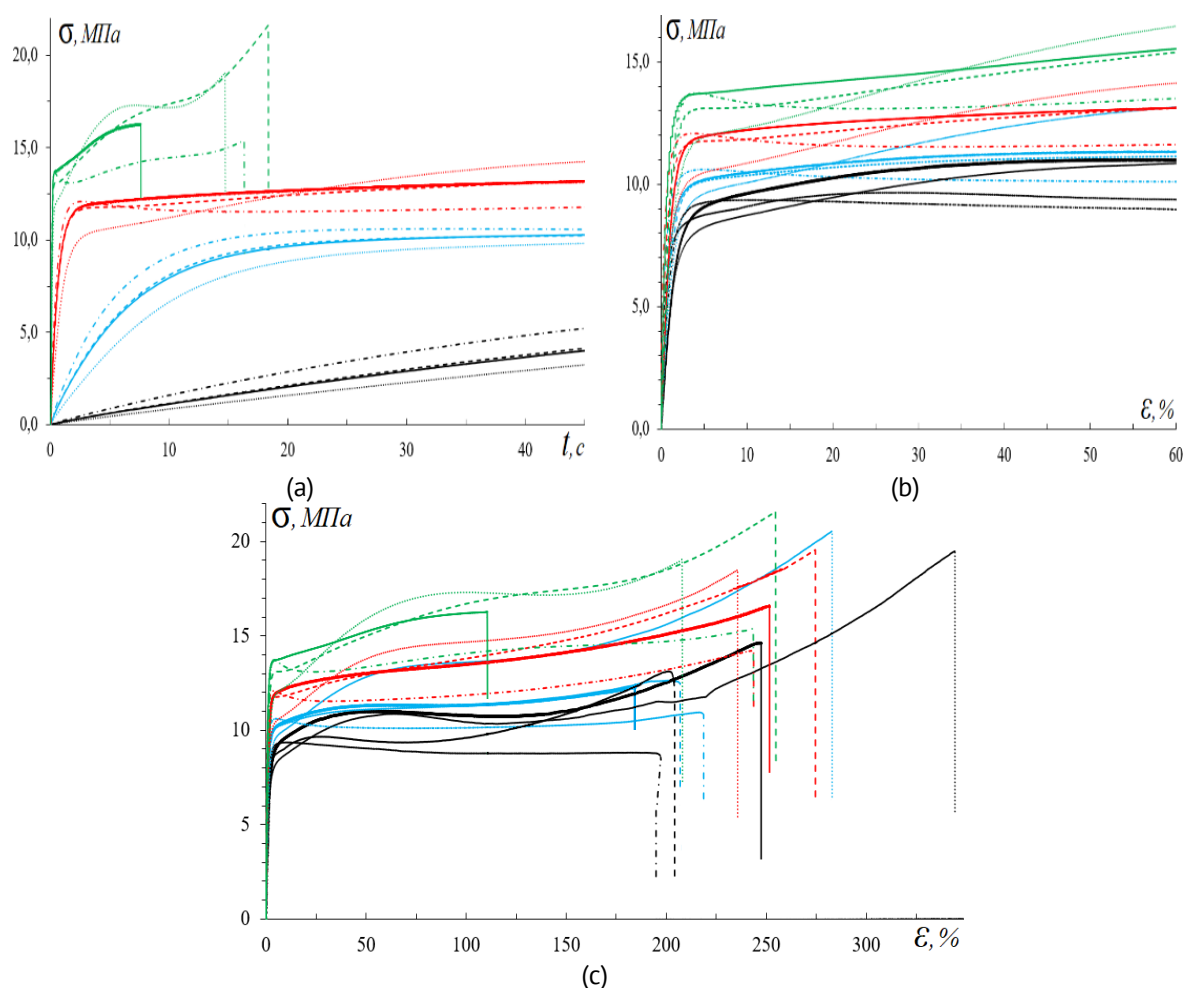


Рис. 5. Сравнение начальных участков графиков $\sigma(t,a)$ (a) и диаграмм деформирования $\sigma(\epsilon,a)$ (b,c) чистого ПТФЭ (пунктирные линии) и композитов КМс-1, КМс-2 и КМс-5 (сплошные, штриховые и штрих-пунктирные линии) с разными долями серпентина для 4 скоростей траверсы $V = 0.6, 6, 60, 600$ мм/мин (черные, синие, красные и зеленые кривые)

Fig. 5. Comparison of initial sections of the graphs $\sigma(t,a)$ (a) and stress-strain curves $\sigma(\epsilon,a)$ (b,c) of pure PTFE (dot lines) and composites CMs-1, CMs-2, and CMs-5 (solid, dashed, and dash-dotted lines) at crosshead speeds $V = 0.6, 6, 60, 600$ mm/min

находится в диапазоне $15 \div 20$ МПа – Рис. 1, 3). При этом предел текучести у ПТФЭ и всех КМ монотонно возрастает с увеличением a на 40–60 % (Рис. 4, 5). Деформация при разрыве $\epsilon_*(a)$ ведет себя по разному с ростом скорости растяжения, в зависимости от содержания серпентина: у чистого ПТФЭ $\epsilon_*(a)$ убывает по a от 340 до 220 % (см. Рис. 1, 3 и Табл. 1), у КМс-2 и КМс-5 – наоборот возрастает от 200 до 250 % (Рис. 4(d,f)), а у КМс-1 функция $\epsilon_*(a)$ немонотонна (ныряет вниз при $a = 0.0014 \cdot \text{с}^{-1}$ и при $a = 14 \cdot \text{с}^{-1}$ – см. Рис. 4(b)). Зависимость $\epsilon_*(a)$ КМ и влияние на нее доли наполнителя требует изучения в большем количестве опытов, сбора и обработки статистики. Время до разрыва при $V = 0.6$ мм/мин составило 21700 с для образца КМс-1 (на 20 % меньше, чем у чистого ПТФЭ: 27600 с), 22880 с для образца КМс-2, 9140 с для образца КМс-5. Времена до разрыва при $V = 6$ мм/мин (голубые ДД) для КМс-1, КМс-2 и КМс-5 составили 1050, 1543 и 1406 с, т.е. на 25–50 % меньше, чем у ПТФЭ (2108 с), а при $V = 60$ мм/мин – 178, 206 и 162 с, что почти совпадает с

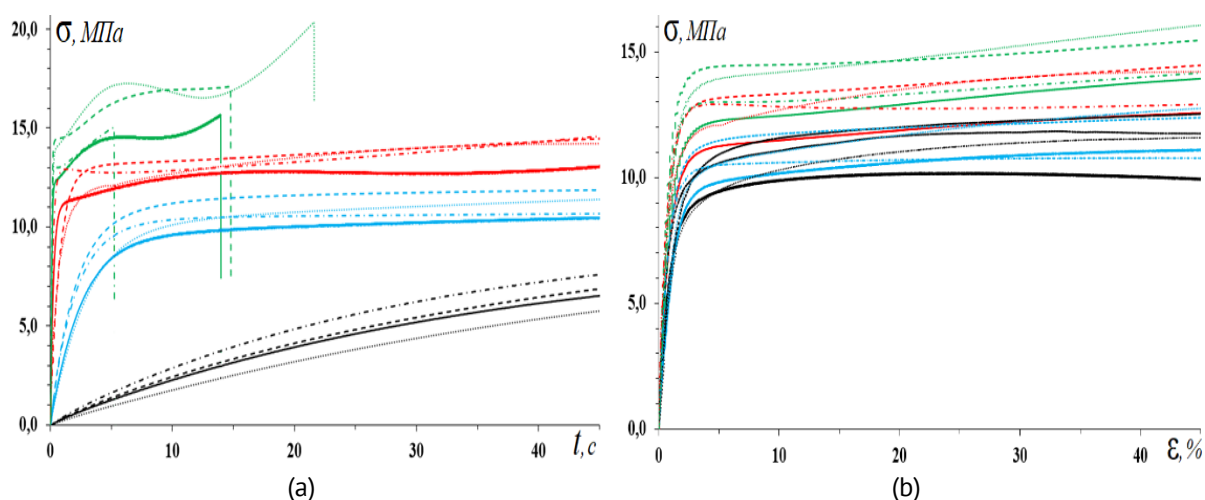


Рис. 6. Сравнение начальных участков графиков $\sigma(t,a)$ (а) и диаграмм деформирования $\sigma(\epsilon,a)$ (б) ПТФЭ и композитов КМсш-1, КМсш-2, КМсш-5 с разным содержанием серпентина и шпинели магния для 4 скоростей траверсы $V = 1, 15, 150, 600$ мм/мин (черная, синяя, красная и зеленые кривые), т.е. для средних скоростей деформации $a = 0.14, 1.4, 14, 143 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$

Fig. 6. Comparison of initial sections of the graphs $\sigma(t,a)$ (a) and stress-strain curves $\sigma(\epsilon,a)$ (b) of PTFE and composites CMsMsp-1, CM-2sMsp, and CMsMsp-5 with different contents of serpentine and magnesium spinel (0.9+0.1%, 1.5+0.5% or 3.8+1.2%) for four crosshead speeds $V = 1, 15, 150, 600$ mm/min (black, blue, red, and green curves), i.e., for average strain rates $a = 0.14, 1.4, 14, 143 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$

временем разрыва ПТФЭ, равным 172 с (соответственно близки и деформации при разрыве: 252, 259, 244 и 246 %). При $V = 600$ мм/мин времена до разрыва 7.6, 18.4, 16.3 и 14.7 с, а деформации – 111, 255, 245 и 209 %.

На сводном Рис. 5 совмещены для сравнения начальные участки графиков $\sigma(t,a)$ (а) и ДД $\sigma(\epsilon,a)$ (Рис. 5(б,с)) при скоростях $V = 0.6; 6; 60; 600$ мм/мин (черные, синие, красные и зеленые кривые – как и на Рис. 1 и 4) для образцов из четырех материалов с разной долей серпентина: чистого ПТФЭ (пунктирные линии), КМс-1, (сплошные линии), КМс-2 (штриховые), КМс-5 (штрих-пунктирные линии). На Рис. 5(с) приведены полные ДД до разрушения, а на Рис. 5(б) увеличены их начальные участки (по ним можно качественно оценить зависимость мгновенного модуля и предела текучести от скорости и от содержания наполнителя).

Композиты КМс-1, КМс-2 и КМс-5 с серпентином не уступают ПТФЭ в деформативности при скоростях деформации, больших $a = 0.014 \text{ c}^{-1}$ (красные и зеленые ДД на Рис. 5), но проигрывают по величине $\epsilon_*(a)$ 20–50 % в диапазоне скоростей $a \leq 0.0014 \text{ c}^{-1}$ (черные и синие ДД на Рис. 5). Все КМ уступают ПТФЭ по прочности в диапазоне скоростей $a \leq 0.0014 \text{ c}^{-1}$, где у них $\sigma_*(a) < 12$ МПа, что примерно на 30–40 % ниже, чем у ПТФЭ. В диапазоне $a \leq 0.0014 \text{ c}^{-1}$ отличие по величине $\sigma_*(a)$ не превосходит 20–25 %. Самыми прочными оказались образцы КМс-2 (Рис. 4(д)), в диапазоне скоростей $a \leq 0.0014 \text{ c}^{-1}$ они даже превосходили ПТФЭ как по $\epsilon_*(a)$, так и по $\sigma_*(a)$. При увеличении доли серпентина до 5 % $\epsilon_*(a)$ практически не изменилась (Рис. 5(с)), предел прочности $\sigma_*(a)$ понизился на 20–30 % при всех скоростях растяжения, а на ДД появился "зуб текучести" (Рис. 4(ф) и 5(б)), которого не было у ПТФЭ и остальных КМ. Деформации и напряжения в момент разрыва $\epsilon_*(a)$ и $\sigma_*(a)$ образцов КМсш-1, КМсш-2, КМсш-5 видны на Рис. 7. Они меняются примерно в том же диапазоне, как и у КМс-1, КМс-2 и КМс-5 (таблица всех величин не приводится, чтобы не увеличивать объем

статьи). Условный предел прочности $\sigma_*(a)$ при всех скоростях у большинства КМ на Рис. 7 немного ниже, чем у ПТФЭ (на 10–15 %) и немного выше (на 10–15 %), чем у большинства образцов КМс-1 и КМс-5 (Рис. 5); напряжение $\sigma_*(a)$ у КМсш, как и у чистого ПТФЭ (Табл. 1) практически не зависит от a (различие для каждого КМ не превышает 10 %) и у всех испытанных образцов КМ находится в диапазоне 13...18 МПа. При этом предел текучести существенно возрастает с увеличением a (примерно на 50 % у ПТФЭ и КМсш-1 и на 30 % у КМсш-2, КМсш-5 – Рис. 6(b), 7). Деформация при разрыве $\varepsilon_*(a)$ у КМсш-2 и КМсш-5 ниже, чем у ПТФЭ и КМсш-1, и вообще говоря, понижается с увеличением доли наполнителей и с ростом a (см. сплошные ДД КМсш-1 на Рис. 7). Только у КМсш-2 $\varepsilon_*(a)$ оказалась не зависящей от скорости: $\varepsilon_*(a)=145 \pm 7$ % (штриховые ДД на Рис. 7), но результатов единичных испытаний пока недостаточно для определенного вывода – проводятся повторные испытания. КМсш-1 (сплошные ДД) не уступает ПТФЭ по величине $\varepsilon_*(a)$ во всем диапазоне скоростей. КМсш-2 и КМсш-5 проигрывают ПТФЭ по деформативности во всем диапазоне скоростей 40–60 и 35–75 % соответственно.

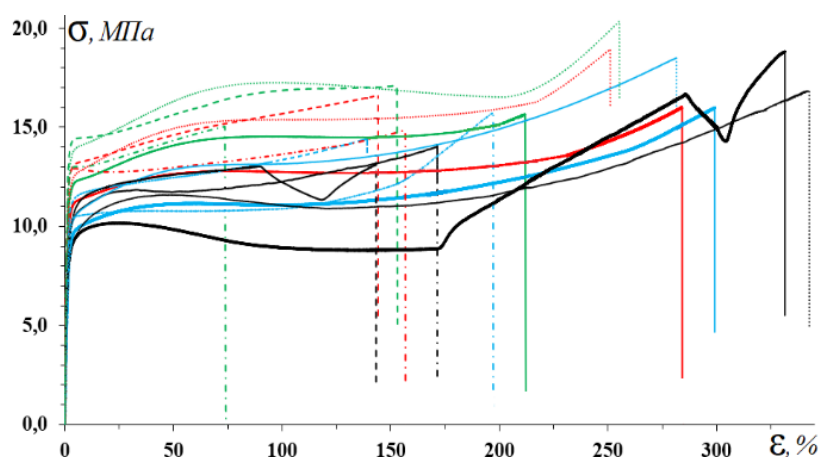


Рис. 7. Диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ до разрыва ПТФЭ и композитов КМсш-1, КМсш-2, КМсш-5 для 4 скоростей траверсы $V = 1; 15; 150; 600$ мм/мин (как на Рис. 6)

Fig. 7. Stress-strain curves $\sigma(\varepsilon, a)$ until failure of PTFE and composites CMsMsp-1, CMsMsp-2, CMsMsp-5 at crosshead speeds $V = 1; 15; 150; 600$ mm/min (black, blue, red, and green curves), i.e., for average strain rates $a = 0.23; 3.6; 36; 143 \cdot 10^{-3}$ 1/s (as at the Fig. 6)

Более подробное представление всего объема данных испытаний на растяжение до разрыва (в частности ДД в истинных напряжениях и деформациях, таблицы основных механических характеристик в зависимости от доли наполнителей и скоростей растяжения), системное исследование вязкоупругопластических свойств этих и других КМ с разным содержанием наполнителей (скоростной чувствительности, зависимостей модуля упругости, напряжения течения, напряжения и деформации при разрыве от скорости растяжения и от вида и содержания наполнителя, особенностей локализации и делокализации деформации и разрушения) и изменений микроструктуры КМ в зонах разрушения образцов на сканирующем электронном микроскопе, а также их детальный сравнительный анализ и обнаружение корреляций с износостойкостью – темы последующих статей цикла в 2024–2025 гг.

Первичный анализ показал, что свойства ДД композитов КМс-1, КМс-2 и КМс-5 и КМсш-1, КМсш-2 и КМсш-5 качественно не отличаются и количественно близки к ДД чистого ПТФЭ (Рис. 3–7), хотя износостойкость КМ значительно выше. Предел прочности $\sigma_*(a)$ при всех скоростях у большинства КМ немного ниже (на 10–30 %), чем у ПТФЭ (кроме КМс-2, у которого выше). С увеличением доли наполнителей до 5 % наблюдается снижение величины $\varepsilon_*(a)$ на 20–50%, но многие КМ не уступают ПТФЭ в деформативности в определенных диапазонах скоростей деформации. Таким образом, разработанные технологии получения КМ ведут к изменению свойств КМ в нужном для триботехнических приложений направлении и следует их совершенствовать и определять оптимальные содержания наполнителей и режимы термомеханической обработки КМ на стадии получения.

Испытания ПТФЭ на нагрузку-разгрузку-восстановление

Программы испытаний имеют вид по трехстадийным программам нагружения:

$$\sigma(t) = bt \text{ при } t \in [0; t_1], \sigma(t) = -bt + 2bt_1 \text{ при } t \in (t_1; 2t_1), \sigma(t) \equiv 0 \text{ при } t > 2t_1, \quad (2)$$

и состоят из трех стадий: нагружение со скоростью $b = b_i$ (длительность нагружения t_1) до максимального напряжения $\hat{\sigma}_i = b_i t_1$, полная разгрузка с той же скоростью, восстановление при нулевом напряжении (в течение 3 ч). Заданные параметры нагружения t_1 и $\hat{\sigma}_i$ (Рис. 8(а)): длительности стадии нагружения $t_1 = 300; 900; 1500$ с; $\hat{\sigma}_i = i\sigma_*/10, i = 1, \dots, 6, \sigma_* = 16$ МПа (минимальное напряжение при разрыве, найденное в испытаниях п.1), т.е. $\hat{\sigma}_i = 1.6; 3.2; 4.8; 6.4; 8.0; 9.6$ МПа (ломанные 1–6, 7–12 и 13–18). Использовались пневматические захваты бокового действия с губками 25×25 мм² с прорезиненной поверхностью. Деформация образцов измерялась контактным экстензометром Instron 2620-602 SN:3301, отвечающий требованиям ISO 9513, BS 3846 и ASTM E 83, с погрешностью измерений не более 0.15 %. Для фиксации деформаций на образце ставились метки по стандартному трафарету с базой 25 мм.

Испытаны образцы семи материалов: чистого ПТФЭ (Рис. 8, 9), ПТФЭ, наполненного серпентином до массовой доли 1, 2 или 5 % и ПТФЭ, наполненного коротким базальтовым волокном до 1, 2 или 5%. Для КМ с серпентином базальтовым волокном программ испытаний было меньше (Рис. 10(а)): длительности нагружения $t_1 = 300; 900; 1500$ с; $\hat{\sigma}_i = i\sigma_*/10, i = 1, \dots, 5 (\sigma_* = 16$ МПа – минимальное напряжение при разрыве, найденное ранее), т.е. $\hat{\sigma}_i = 1.6; 3.2; 4.8; 6.4; 8.0$ МПа для $t_1 = 300$ с (ломанные 1–5), $\hat{\sigma} = 4.8; 9.6$ для $t_1 = 900$ с (ломанные 11,12) и $\hat{\sigma} = 8.0$ для $t_1 = 1500$ с; скорость нагружения $b_1 = 5.33 \cdot 10^{-3}$ МПа/с одинакова для программ 1,11,15, а $b_2 = 10.67 \cdot 10^{-3}$ МПа/с – для программ 2 и 12).

На Рис. 8(а,б) приведены программы испытаний на нагружение-разгрузку и восстановление ПТФЭ при разных скоростях нагружения и разгрузки и графики измеренной деформации образцов от времени $\varepsilon(t; t_1, b_i)$: кривые 1–6 $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ соответствуют нагружениям (2) с $t_1 = 300$ с, кривые 7–12 – с $t_1 = 900$ с, кривые 13–18 – с $t_1 = 1500$ с. На Рис. 8(с) увеличены стадии нагрузки-разгрузки тех же графиков $\varepsilon(t; t_1, b_i)$, поместившиеся в диапазон $\varepsilon \leq 2$ %, $t \leq 3600$ с. После исключения параметра времени построены кривые нагружения-разгрузки и восстановления (КНР) $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ при разных t_1 и $\hat{\sigma}_i$: на Рис. 8(д) приведены КНР $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ 1–6 для нагружений с $t_1 = 300$ с,

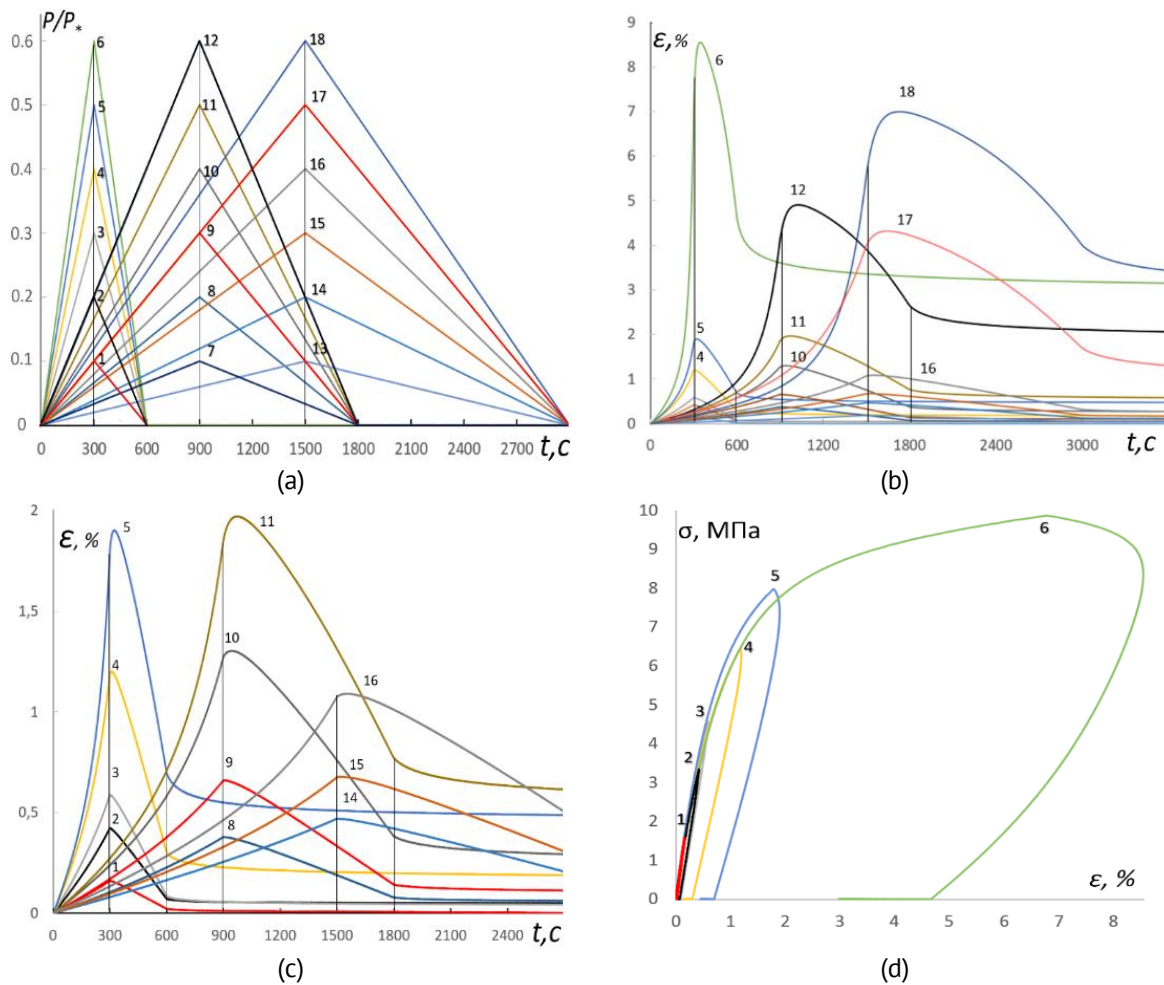


Рис. 8. Программы испытаний на нагружение-разгрузку-восстановление (2) при разных t_1 , $\hat{\sigma}_i$ (a), графики измеренной деформации образцов ПТФЭ от времени $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ (b,c) и кривые нагружения-разгрузки-восстановления $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ в испытаниях 1–6 (d)

Fig. 8. Loading programs for loading-unloading-recovery test (2) at different values of loading parameters t_1 , $\hat{\sigma}_i$ (a); measured strain of PTFE samples over time $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ (b,c), and loading-unloading-recovery curves $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ in tests 1–6 (d)

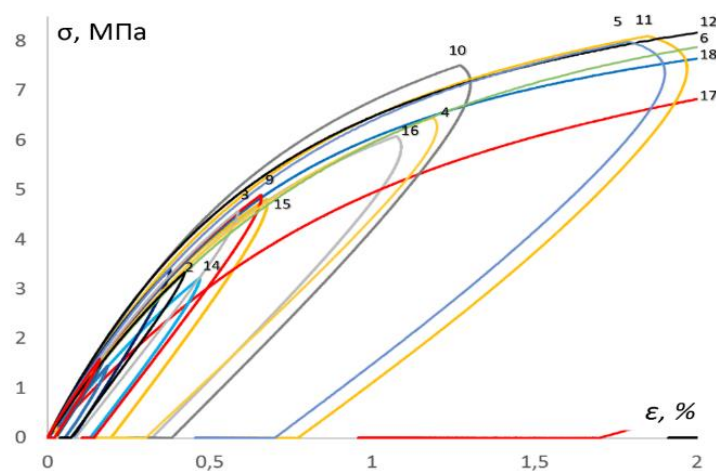


Рис. 9. Кривые нагружения-разгрузки-восстановления ПТФЭ $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ (испытания 1–18 на Рис. 8(a,b)) в диапазоне $\varepsilon \leq 2\%$, $\sigma \leq 8.5$ МПа

Fig. 9. Loading-unloading-recovery curves $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ of PTFE (tests 1–18 in Fig. 8(a,b)) in the range of $\varepsilon \leq 2\%$, $\sigma \leq 8.5$ МПа

а на сводном Рис. 9 приведены увеличенные КНР $\sigma(\epsilon; t_1, b_i)$ 1–18 при разных параметрах нагружения t_1 и $\hat{\sigma}_i$, поместившиеся в диапазон $\epsilon \leq 2\%$, $\sigma \leq 8.5$ МПа.

Рисунок 8(с,d) полезно сравнить с Рис. 8(с,d) и 16 статьи [1], на которых приведены кривые $\epsilon(t; t_1, b_i)$ и $\sigma(\epsilon; t_1, b_i)$, порождаемые нелинейным ОС типа Максвелла [6] и ОС, учитывающим взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования [11,12,93].

Отклики образцов ПТФЭ на треугольный импульс нагрузки (Рис. 8) с деформацией, продолжающей расти и в начале разгрузки, и с большими остаточными деформациями качественно весьма сходны с наблюдаемыми в испытаниях асфальтобетонов, твердых топлив и других материалов. 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 [1,6] и нелинейным ОС для тиксотропных сред, учитывающим эволюцию структуры [1,11,12,93], качественно схожи по форме с КНР ПТФЭ и композитов на его основе, поэтому (после проверки системы индикаторов по КНР и по кривым ползучести [6,91]) эти ОС можно примерить к описанию поведения ПТФЭ [1].

Испытания на нагрузку-разгрузку-восстановление ПТФЭ-композитов с серпентином

В этом разделе приведем данные испытаний на растяжение по программам вида (2) образцов-лопаток композитов КМс-1, КМс-2 и КМс-5, т.е. ПТФЭ, наполненного мелкодисперсным серпентином до массовой доли 1, 2 или 5 % [1]. Диаграммы деформирования до разрушения этих КМ приведены на Рис. 4, 5. Образцы каждого КМ испытывались по 8 программам нагружения (2) с разными при разными параметрами t_1 и $\hat{\sigma}_i = b_i t_1$ (теми же, что и в испытаниях ПТФЭ, но в меньшем количестве); они изображены на Рис. 10(а).

Измеренные зависимости деформации от времени $\epsilon(t; t_1, b_i)$ для ПТФЭ с 5 % серпентина в испытаниях по программам Рис. 10(а) приведены Рис. 10(б). На Рис. 10(с) увеличены кривые 1–5 для $t_1 = 300$ с на более узком интервале времени $4t_1 = 1200$ с. КНР $\sigma(\epsilon; t_1, b_i)$ этого композита при разных при разных t_1 и $\hat{\sigma}_i$ приведены на Рис. 10(д). На Рис. 8, 9 и 10(б-d) хорошо заметен интересный физический эффект на кривых разгрузки: при достаточно больших напряжениях $\hat{\sigma}$ продолжается заметный рост деформации и на начальном этапе разгрузки (кривые 4–6, 10–12, 15–18, на Рис. 8, 9 и кривые 4, 5, 12, 15 на Рис. 10, т.е. при $\hat{\sigma} \geq 0.4\sigma_*$), максимум $\epsilon(t)$ запаздывает по сравнению с пиком нагружения (эта "инерционность" материала свидетельствует о сильно выраженной памяти предыстории нагружения). Этот эффект наблюдается как у чистого ПТФЭ, так и у всех испытанных КМ на его основе (Рис. 11), причем запаздывание максимума деформации примерно одинаково для всех четырех материалов: оно составляет примерно 40 с для нагружений с $t_1 = 300$ с и примерно 120 с для нагружений с $t_1 = 900$ с. Этот эффект был ранее обнаружен у модельных кривых нагружения-разгрузки, порождаемых как физически нелинейным определяющим соотношением типа Максвелла [6], так и линейными моделями вязкоупругости при определенных ограничениях на материальные функции (Рис. 8(с,d) статьи [1]).

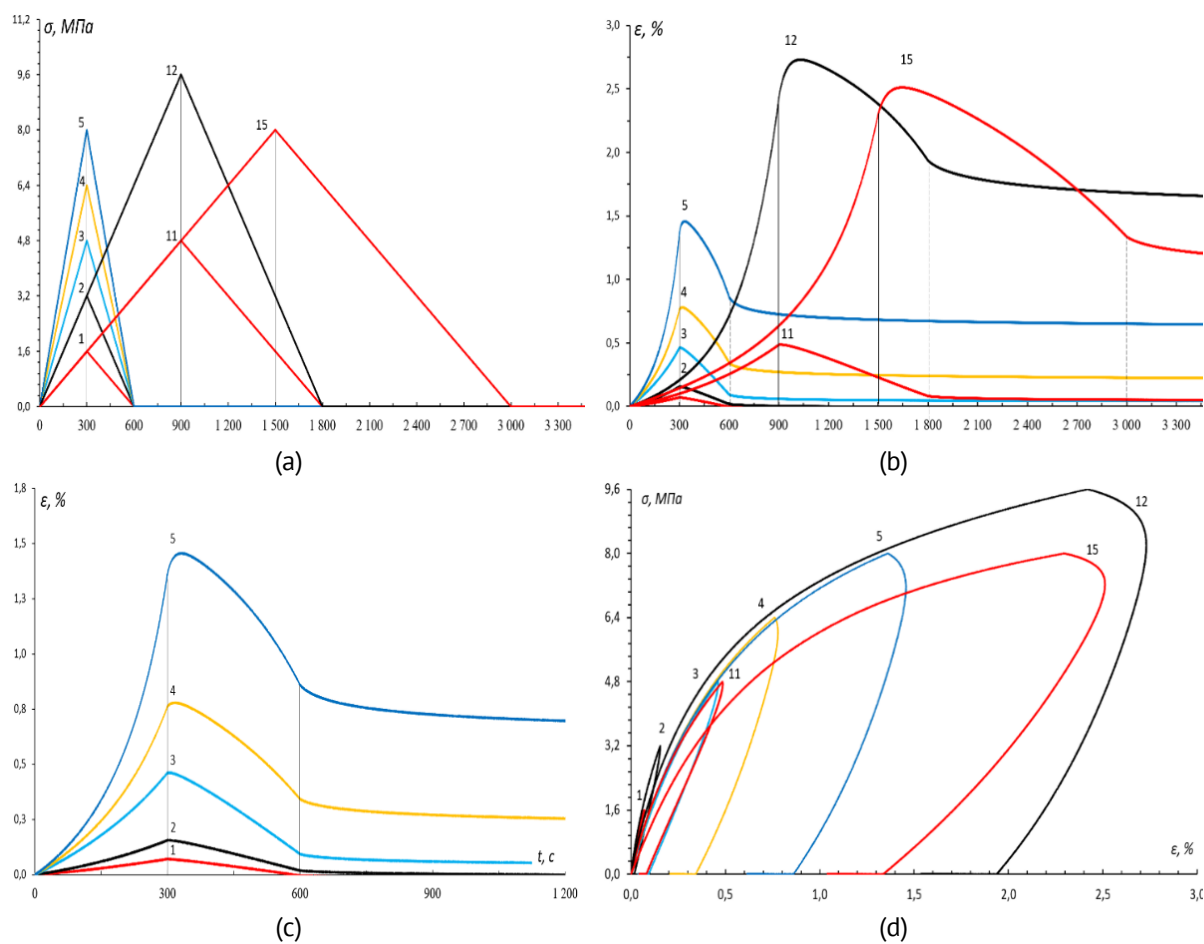


Рис. 10. Испытания на нагрузку-разгрузку и восстановление по программе (2): (а) нагрузки (1) с разными параметрами $t_1, b_i, \hat{\sigma}_i$; (б) измеренные зависимости $\epsilon(t; t_1, b_i)$ для ПТФЭ с 5 % серпентина при $t_1 = 300, 900, 1500$ с и $\hat{\sigma}_i = 1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0, 9.6$ МПа; (в) увеличенные кривые 1–5 для $t_1 = 300$ с; (д) кривые нагрузки-разгрузки и восстановления $\sigma(\epsilon; t_1, b_i)$ при $t_1 = 300, 900, 1500$ с и разных b_i

Fig. 10. Loading-unloading and recovery tests according to program (2): (a) loadings (1) with different parameters $t_1, b_i, \hat{\sigma}_i$; (b) measured strain $\epsilon(t; t_1, b_i)$ for the composite CMs-5 (PTFE filled with 5 % serpentine) at $t_1 = 300, 900, 1500$ s and $\hat{\sigma}_i = 1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0, 9.6$ MPa; (c) zoomed curves 1–5 for $t_1 = 300$ s; (d) loading-unloading-recovery curves $\sigma(\epsilon; t_1, b_i)$ at $t_1 = 300, 900, 1500$ s and different rates b_i

На сводном Рис. 11(а) приведены измеренные зависимости деформации от времени $\epsilon(t; t_1, b_i)$ для нагрузений (2) с $t_1 = 300$ с и пятью разными $\hat{\sigma}_i = 1.6; 3.2; 4.8; 6.4; 8.0$ МПа (по программам 1–5 с Рис. 11(а)) для образцов из четырех материалов: ПТФЭ (пунктирные линии), ПТФЭ с 1 % серпентина (сплошные линии), ПТФЭ с 2 % серпентина (штриховые), ПТФЭ с 5 % серпентина (штрих-пунктирные линии). Стадия восстановления (ее длительность – 3 ч) обрезана, чтобы увеличить начальный участок кривых нагрузки-разгрузки. На сводном Рис. 11(б) приведены аналогичные зависимости для нагрузений с $t_1 = 900$ с и $t_1 = 1500$ с (по программам 11, 12, 15). Видно насколько существенно различаются кривые $\epsilon(t)$ при разном содержании серпентина.

На сводном Рис. 12(а) приведены (соответствующие Рис. 8) КНР $\sigma(\epsilon; t_1, b_i)$ при разных скоростях b_i для нагрузений (2) с $t_1 = 300$ с и пятью разными $\hat{\sigma}_i = 1.6; 3.2; 4.8; 6.4; 8.0$ МПа (по программам 1–5 на Рис. 10(а)) для образцов из четырех материалов: ПТФЭ (пунктирные линии), ПТФЭ с 1 % серпентина (сплошные линии), ПТФЭ с 2 % серпентина (штриховые линии), ПТФЭ с 5 % серпентина (штрих-

пунктирные линии). На Рис. 12(b) приведены аналогичные зависимости для нагружений с $t_1 = 900$ с и $t_1 = 1500$ (по программам 11, 12, 15).

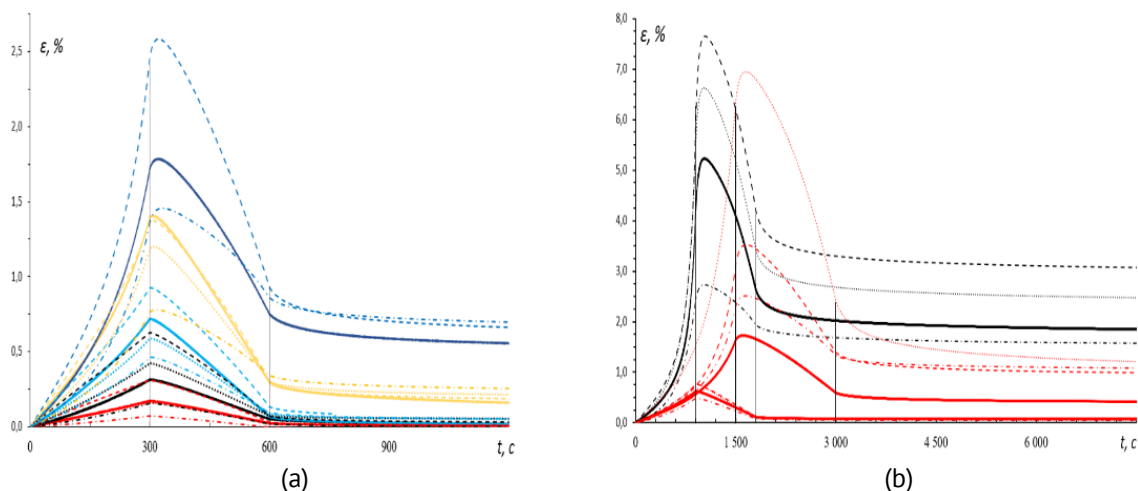


Рис. 11. Измеренные зависимости деформации от времени $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ для нагружений по программе (2) с $t_1 = 300$ с и пятью разными $\hat{\sigma}_i$ (а) и с $t_1 = 900$ с и $t_1 = 1500$ с (b) для образцов из четырех материалов: ПТФЭ (пунктирные линии), ПТФЭ с 1 % серпентина (сплошные линии), ПТФЭ с 2 % серпентина (штриховые линии), ПТФЭ с 5 % серпентина (штрих-пунктирные линии)

Fig. 11. Measured strain dependences on time $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ for loadings according to program (2) with $t_1 = 300$ s and five different values of maximal stress $\hat{\sigma}_i$ (a) and with $t_1 = 900$ s and $t_1 = 1500$ s (b) for PTFE (dot lines) and three composites with different contents of serpentine: CMs-1 (solid lines), CMs-2 (dashed lines), CMs-5 (dash-dot lines)

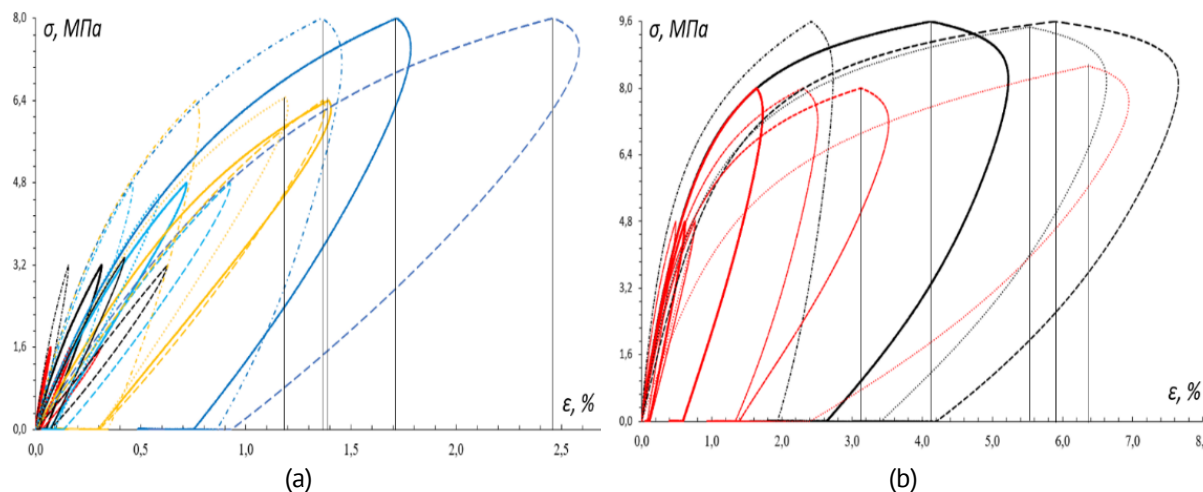


Рис. 12. КНР $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ при разных скоростях b_i для нагружений (2) с $t_1 = 300$ с и пятью разными $\hat{\sigma}_i$ (а) и с $t_1 = 900$ с и $t_1 = 1500$ с (b) для образцов из четырех материалов: ПТФЭ (пунктирные линии), ПТФЭ с 1 % серпентина (сплошные линии), ПТФЭ с 2 % серпентина (штриховые линии), ПТФЭ с 5 % серпентина (штрих-пунктирные линии)

Fig. 12. Loading-unloading curves $\sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ at different rates b_i for programs (2) with $t_1 = 300$ s and five different values of $\hat{\sigma}_i$ (a) and with $t_1 = 900$ s and $t_1 = 1500$ s (b) for PTFE (dot lines) and three composites with different contents of serpentine: CMs-1 (solid lines), CMs-2 (dashed lines), CMs-5 (dash-dot lines)

Подробный сравнительный анализ кривых нагружения-разгрузки и восстановления ПТФЭ и КМ на его основе – в последующих статьях.

Испытания образцов ПТФЭ на ползучесть и восстановление

Испытания образцов ПТФЭ и КМ на ползучесть и восстановление при растяжении с целью построения семейства кривых ползучести и восстановления (КПВ) $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ проводились (при комнатной температуре) на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 5969 по программам вида:

$$\sigma(t) = \bar{\sigma}[h(t) - h(t - T)], \bar{\sigma} > 0, T > 0, \quad (3)$$

с $T = 4$ ч и разными уровнями нагрузки: $\bar{\sigma} = i\sigma_*/10, i = 1, \dots, 7, \sigma_* = 16$ МПа для ПТФЭ, т.е. $\bar{\sigma}_i = 1.6; 3.2; 4.8; 6.4; 8.0; 9.6; 11.2$ МПа (продольные силы $P_i = iP_*/10, i = 1, \dots, 7, P_* = 500$ Н – минимальное усилие разрыва образца, определенное в серии испытаний до разрыва – см. Табл. 1 и Рис. 1, 3). Образцы имели форму лопаток с длиной рабочей части 70 мм, толщиной 3 ± 3 мм (средней) площадью поперечного сечения 31.8 ± 0.8 мм². Задавалась общая программа нагружения по растягивающей силе, а напряжение $\bar{\sigma}$ для каждого образца рассчитывалось по начальной площади его поперечного сечения, и потому их разброс составлял около 5–7 % от целевых величин $\bar{\sigma}$. Для уточнения поведения КПВ проведены испытания и для нагрузок $P = 175; 225; 275$ Н ($\bar{\sigma} \approx 0.35\sigma_*, 0.45\sigma_*, 0.55\sigma_*$). Длительности стадий ползучести при постоянном напряжении $\bar{\sigma}$ и стадии восстановления при нулевой нагрузке (при техническом нуле $0.01P_*$) – по 4 ч (длительность каждого испытания – чуть более 8 ч).

Испытания при каждом уровне нагрузки проводились по следующей программе (Рис. 13): 0. Пред-нагрузка 7 Н для выбора люфтов по ГОСТ 18197-2014 "Пластмассы. Метод определения ползучести при растяжении".

1. Три предварительных треугольных цикла нагружения с постоянной скоростью 10 Н/с (с примерной средней скоростью деформации 0.0001 с⁻¹) до заданной малой нагрузки P_c и полной разгрузки (до технического нуля) с той же скоростью (Рис. 13а)). Для образцов-лопаток из ПТФЭ было задано $P_c = 150$ Н в испытаниях с $P_i \geq 150$ (длительность каждого цикла – 30 с). В испытаниях при малых силах $P = 50; 100$ Н амплитуда $P_c = 25$ Н (нижняя кривая на Рис. 13а)). Эта стадия нагружения общая для всех испытаний серии с разными P , она позволяет набрать статистику для осреднения экспериментальных величин модуля упругости и оценить разброс свойств образцов из партии (контролировать их относительную

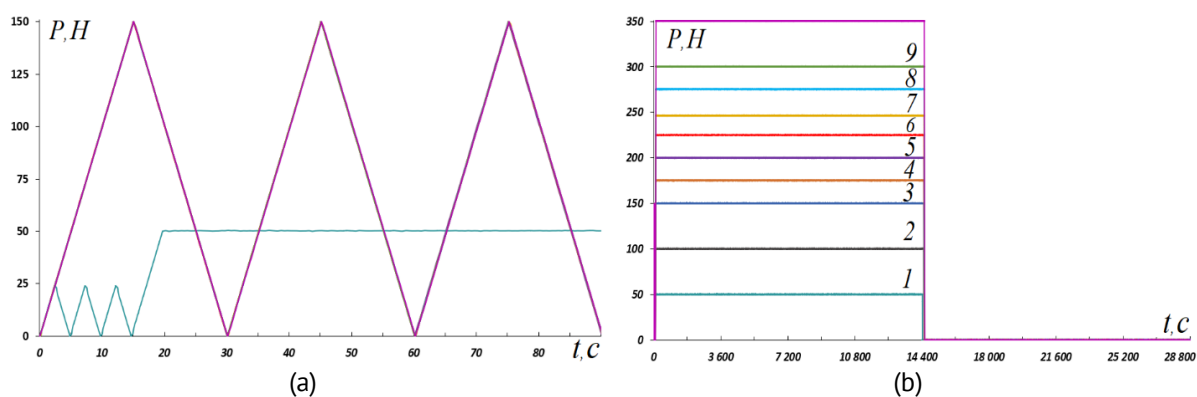


Рис. 13. Программы нагружения с заданием растягивающей силы как функции времени: (а) три цикла нагружения и разгрузки начальной стадии, (б) на стадиях ползучести и восстановления
Fig. 13. Loading programs specifying tensile force as a function of time: (a) three cycles of loading and unloading at the initial stage, (b) stages of creep and recovery

стабильность). Модуль упругости E каждого образца вычисляется как среднее значение по трем циклам нагружения, а модуль материала – еще и осреднением по всем испытанным образцам.

2. Быстрое нагружение (со скоростью 10 Н/с) до целевого уровня нагрузки P выдержка в течение 4 ч при постоянной нагрузке для исследования ползучести

3. Быстрая разгрузка (со скоростью 10 Н/с) до почти нулевой нагрузки (до технического нуля).

4. Выдержка в течение 4 ч при нулевой нагрузке (в 7 Н) для измерения деформации, т.е. для наблюдения эффекта восстановления (обратной ползучести).

5. Быстрое увеличение нагрузки с постоянной скоростью traversы 15 мм/мин до разрушения образца, чтобы сравнить, как восьмичасовое испытание на ползучесть и восстановление влияет на модуль Юнга, напряжение и деформацию при разрушении (сравнить с данными испытаний на нагружение с постоянной скоростью до разрыва из Табл. 1). Эта финальная стадия одинакова для всех образцов. После испытания проводились исследования изменений микроструктуры ПТФЭ и КМ в зонах разрушения образцов на сканирующем электронном микроскопе (см. ниже).

По полученным данным построены таблицы всех размеров образцов до и после испытаний и основных измеренных характеристик деформации (не приводятся в этой статье), и графики измеренной осевой деформации от времени, т.е. семейство КПВ $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ (Рис. 14). Во всех испытаниях даже при самых малых нагрузках в $\bar{\sigma} = 0.1\sigma_*$ наблюдалась ползучесть при постоянной нагрузке и накопление необратимых деформаций: быстрый рост деформаций без заметного замедления и выхода на асимптоту, неполное восстановление с выходом на ненулевую асимптоту (Рис. 14(а)). Структурные корни этих свойств – ламеллярное строение кристаллитов ПТФЭ и низкая прочность кристаллитов на сдвиг (и растяжение), из-за которой кристаллиты не могут препятствовать развитию деформации (скольжению, распрямлению и перестройкам фибрилл).

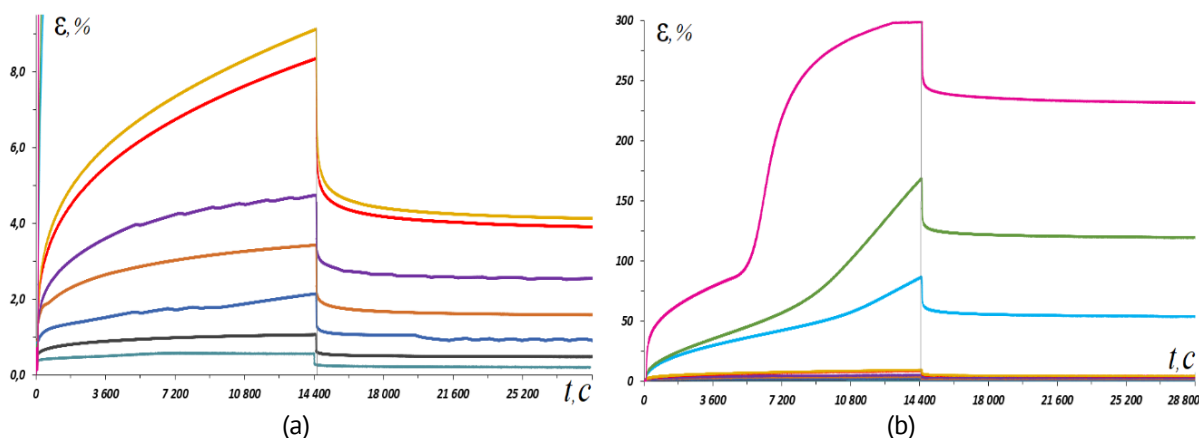


Рис. 14. Кривые ползучести и восстановления ПТФЭ: (а) при растягивающих усилиях $P \leq 0.5P_*$, т.е. $P = 50; 100; 150; 175; 200; 225; 250$ Н; (б) при больших усилиях $P = 275; 300; 350$ Н

Fig. 14. Creep and recovery curves of PTFE: (a) under tensile forces $P \leq 0.5P_*$, i.e., $P = 50; 100; 150; 175; 200; 225; 250$ N; (b) under greater forces $P = 275; 300; 350$ N

Как и следовало ожидать, семейство КПВ $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ монотонно возрастает по параметру $\bar{\sigma}$, причем особенно быстрый рост деформации (интенсификация

ползучести) начинается с нагрузки $P > 0.45P_* = 225$ Н (красная кривая); в частности, возрастают средняя скорость ползучести и остаточная (пластическая) деформация после снятия нагрузки и выдержки в течение 4 ч. КПВ приведены на двух Рис. 14, поскольку максимальные деформации при уровнях нагрузки $P \leq 0.5P_*$, т.е. $P \leq 250$ Н (Рис. 14(а)), не превосходят 9 % (и КПВ имеют обычную форму, типичную для большинства вязкоупругопластичных материалов) [1,4,8,92], а при больших усилиях $P > 0.5P_*$, т.е. $P = 275; 300; 350$ Н (Рис. 14(б)), превышают 80 % и достигают 300 % для $P = 0.7P_* = 350$ Н (верхняя кривая на Рис. 14(б)), а остаточная деформация после снятия нагрузки и выдержки в течение 4 ч превышает 60 % и достигает 230 %. Для $P \leq 0.4P_*$ остаточная деформация не превышает 3 % (фиолетовая кривая на Рис. 14(а) – для $P = 0.4P_*$).

По Рис. 14(а) хорошо видно, что уже при $P = 0.3P_* = 150$ Н наблюдается заметное отклонение от подобия кривых ползучести (их пропорциональности уровню напряжения и одной и той же функции времени); это означает, что ПТФЭ можно считать линейно вязкоупругим лишь при нагрузках, не превышающих $\bar{\sigma} = 0.2\sigma_*$ (или менее) и можно попытаться описывать зависимость деформации $\varepsilon(t)$ от истории нагружения $\sigma(t)$ линейным интегральным оператором (линейным ОС) вязкоупругости, а проявлениями физической нелинейности можно пренебречь (это гипотеза, которую требуется подтвердить значительно большим количеством испытаний). При больших напряжениях (усилиях) нельзя пренебрегать эффектами физической нелинейности при моделировании и надо выбирать физически нелинейное ОС.

При $P = 0.55P_* = 275$ Н кривые ползучести ПТФЭ меняют свою форму (Рис. 14(б)): появляется третья стадия ползучести с растущей скоростью (ее не было при нагрузках $P \leq 0.5P_*$) и деформации резко растут. Очень интересна форма кривых ползучести $P = 350$ Н (Рис. 14(б)): после третьей стадии ползучести снова наблюдается упрочнение, резкое понижение скорости ползучести (кривые ползучести такой формы встречаются крайне редко и свидетельствуют об очень высокой скоростной чувствительности и большом деформационном ресурсе материала). Отметим, что при больших нагрузках изменения размеров поперечного сечения при ползучести велики (толщина уменьшилась с 3 до 2 мм, ширина – с 10 до 6 мм, площадь с 30 до 12 мм²), т.е. истинное напряжение (при постоянстве усилия) заметно растет и в конце стадии ползучести превышает номинальное почти в три раза (но все же материал стабилизирует быстрое нарастание деформации и скорость ползучести уменьшается на последней стадии почти до нуля).

Отметим, что уже на предварительной стадии циклического нагружения с малой амплитудой цикла $P_c = 0.3P_* = 150$ Н, т.е. $\bar{\sigma}_c \approx 4.8$ МПа, и периодом в 30 с (Рис. 13(а)), явственно наблюдается накопление вязкопластических деформаций с каждым циклом у всех образцов (Рис. 15) и искривление ветви разгрузки (Рис. 15(б)). На Рис. 15(а) приведены начальные участки откликов $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$, $t \leq 240$ с, для нагружений с $P = 150; 175; 200; 225; 250; 275$ Н, включая отклик на три предварительных цикла нагружения с фиксированной амплитудой $P_c = 150$ Н, а на Рис. 15(б) – соответствующие кривые циклического нагружения $\sigma - \varepsilon$ для образцов №9 и №10 (отнулевой цикл, скорость нагружения и разгрузки равна 10 Н/с). *Даже при низкой нагрузке и малых скоростях деформирования наблюдаются ярко выраженные неупругие свойства ПТФЭ.* При этом после первого цикла нагрузки у всех десяти

образцов наблюдалось заметное увеличение жесткости (увеличение касательного модуля при $\sigma = 0$), уменьшение приращения остаточной деформации и сужение петли гистерезиса на каждом цикле (Рис. 15(b)).

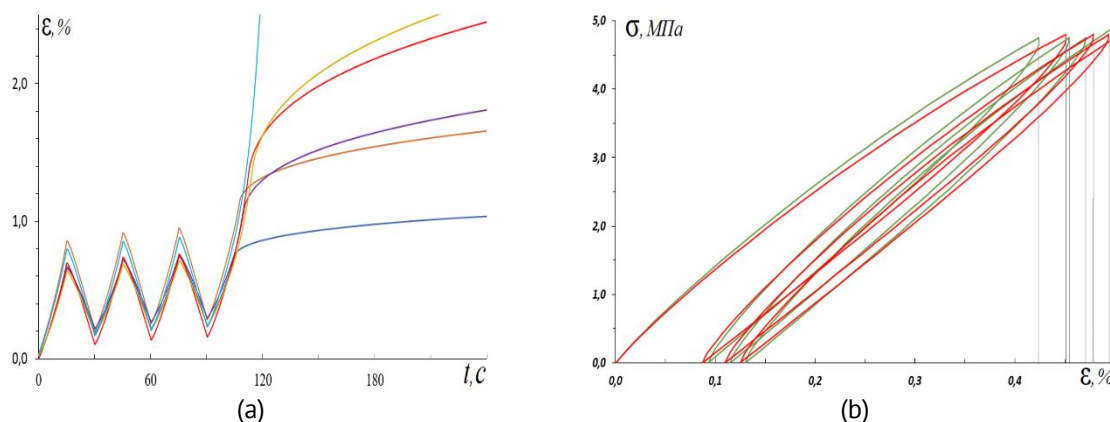


Рис. 15. (а) Начальные участки откликов $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$, $t \leq 240$ с, для нагружений с $P = 150; 175; 200; 225; 250$ Н, включая отклик на три предварительных цикла нагружения с амплитудой $P_c = 150$ Н ($\bar{\sigma}_c \approx 4.8$ МПа) и длительностью 30 с; (б) диаграммы мягкого циклического нагружения σ - ε образцов №9 и №10 (отнулевой цикл, скорость нагружения и разгрузки равна 10 Н/с)
Fig. 15. (a) Initial sections of responses $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$, $t \leq 240$ s, for loadings with $P = 150; 175; 200; 225; 250$ N, including the response to three preliminary loading cycles with the amplitude of $P_c = 150$ N ($\bar{\sigma}_c \approx 4.8$ МПа) and duration of 30 s; (b) stress-strain curves σ - ε under cyclic loading of samples No. 9 and No. 10 (zero-to-tension stress cycle, loading and unloading rates are equal to 10 N/s)

Обнаружение в испытаниях выраженных эффектов ползучести и восстановления показывает, что при комнатной температуре и нагрузках $\bar{\sigma} > 0.1\sigma_*$, $\sigma_* = 16$ МПа (даже достаточно малых по сравнению с пределом прочности при растяжении) ПТФЭ (и исследованные КМ на его основе) *нельзя считать упругим или упругопластическим, а необходимо учитывать наследственные свойства и эффекты* (память, зависимость от истории нагружения, скоростную чувствительность, способность к ползучести и релаксации), т.е. *моделировать ПТФЭ как вязкоупругопластический и учитывать физическую нелинейность его реологических свойств* [1,92].

Более подробное представление всего объема данных испытаний (в частности кривых ползучести ПТФЭ и КМ в истинных напряжениях и деформациях) и обнаруженных эффектов (зависимости средних скоростей ползучести и восстановления и остаточной деформации от уровня нагрузки и от вида и содержания наполнителя, особенностей локализации и делокализации деформации и др.), их детальный сравнительный анализ и обнаружение корреляций с износостойкостью – темы последующих статей цикла в 2025–2026 гг.

Микроскопия зон разрушения ПТФЭ и композитов на его основе при растяжении

После механических испытаний проводились исследования изменений микроструктуры ПТФЭ и КМ в зонах разрушения образцов на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-7800F (JEOL, Япония) в режиме вторичных электронов.

На Рис. 16 приведены фотографии (с увеличением в 1000 раз) зон разрушения образцов ПТФЭ в испытаниях на растяжение со скоростями движения траверсы $V=1; 15; 150; 600$ мм/мин (соответствующие средние по времени и рабочей части образца скорости деформации: $a = 0.23; 3.6; 107; 143 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$). Светлые пятна-выступы по всему рельефу – оборванные фибриллы, а красными кругами отмечены микропоры (их средний размер – 5...20 мкм).

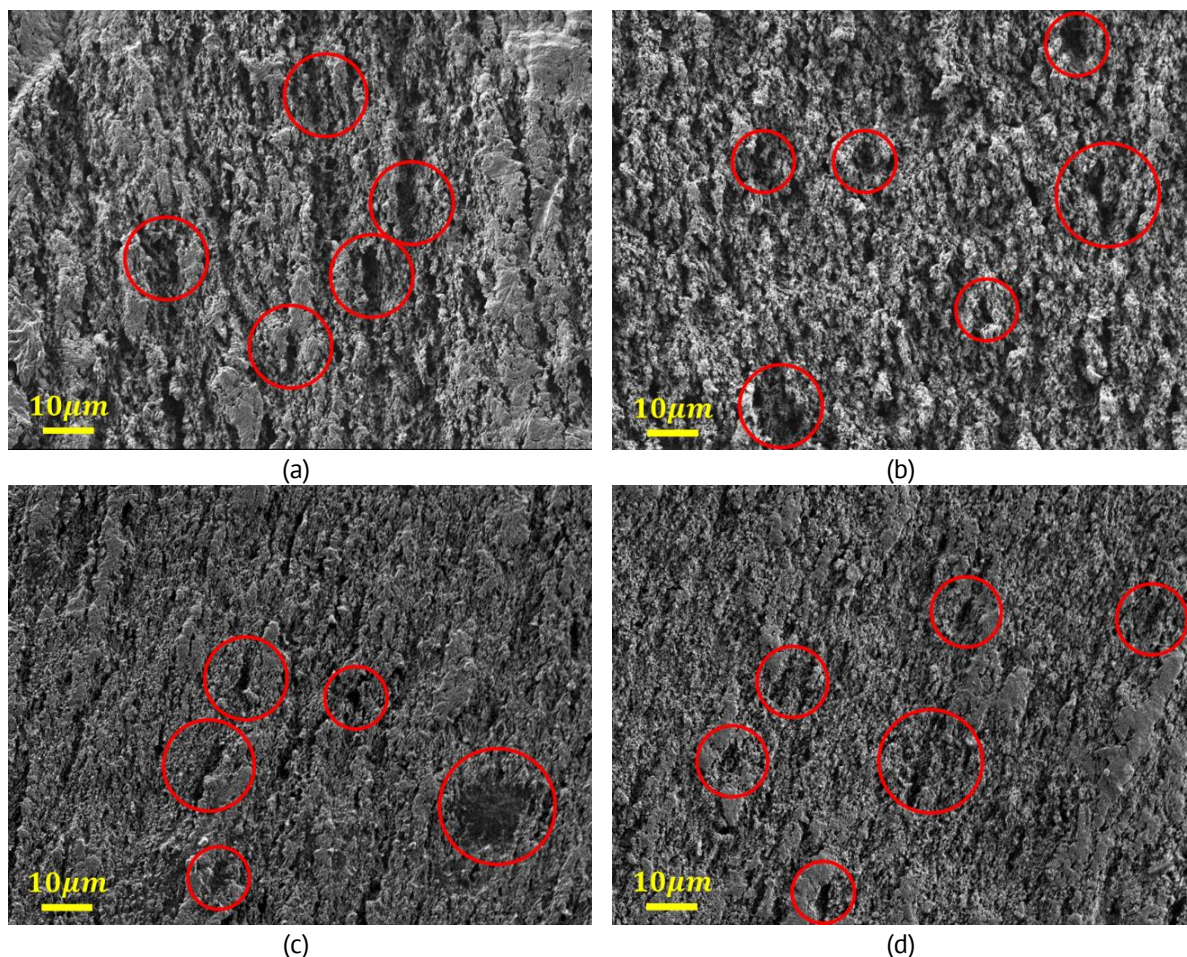


Рис. 16. Микрофотографии зон разрушения ПТФЭ при четырех разных скоростях деформирования $a = 0.23; 3.6; 107; 143 \cdot 10^{-3} \text{ 1/с}$ (a–d)

Fig. 16. Microphotographs of fracture zones of PTFE samples in four tests at different strain rates $a = 0.23; 3.6; 107; 143 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$ (a–d)

Разрушение образцов ПТФЭ при комнатной температуре и указанных (малых) скоростях деформации протекает по вязкому механизму, с накоплением больших пластических деформаций (Рис. 1, 3, Табл. 1). При растяжении образца по всему объему происходит образование множества микропор, которые постепенно растут, полимер между соседними порами вытягивается в направлении нагрузки, образуются фибриллярные мостики, обладающие повышенной жесткостью благодаря ориентированности цепей. Формирование фибрилл представляет собой процесс распутывания кристаллических доменов с образованием ориентированной лентовидной кристаллической структуры в направлении нагрузки [86,94]. С ростом нагрузки и локализации напряжения фибриллы все больше растягиваются и

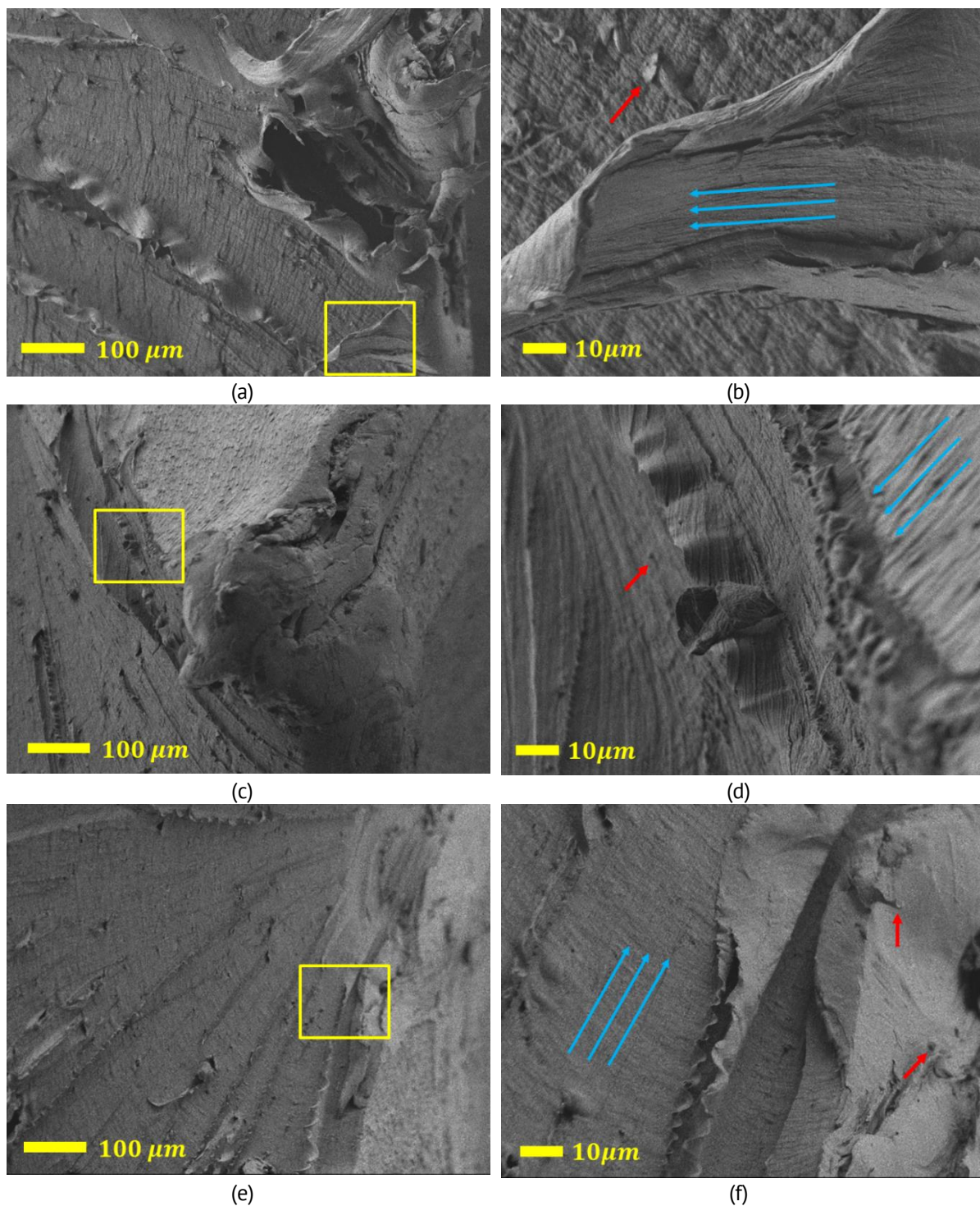


Рис. 17. Микрофотографии зон разрушения образцов из КМсш-1 (с наполнением 0.9 % серпентина и 0.1 % шпинели магния), доведенных до разрыва после испытаний на ползучесть и восстановление: (a,b) при нагрузке 100 Н (образец №42); (c,d) при нагрузке 150 Н (образец №43); (e,f) при нагрузке 250 Н (образец №45); увеличение в 150 раз на фрагментах (a,c,e) и в 1000 раз – на фрагментах (b,d,f)

Fig. 17. Microphotographs of the fracture zones of the composite CMsMsp-1 samples (with 0.9% serpentine and 0.1% magnesium spinel), loaded to failure after creep and recovery tests: (a,b) creep under a load of 100 N; (c,d) under a load of 150 N; (e,f) under a load of 250 N; magnification 150 times in (a,c,e) and 1000 times in (b,d,f)

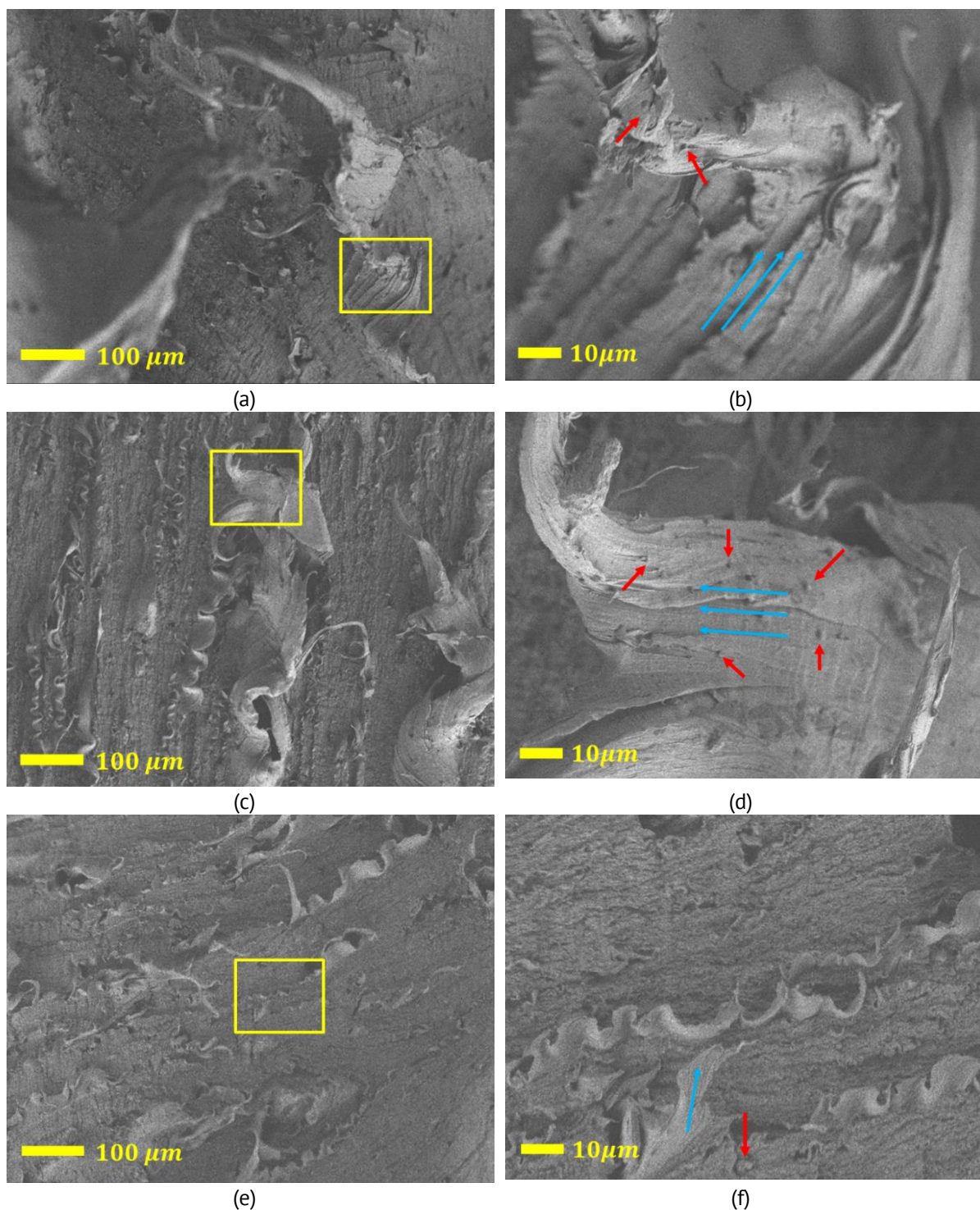


Рис. 18. Микрофотографии зон разрушения образцов из КМсш-2 с наполнением 1.5 % серпентина и 0.5 % шпинели магнезия, доведенных до разрыва после испытаний на ползучесть и восстановление: (a,b) при нагрузке 50 Н (образец №61); (c,d) при нагрузке 150 Н (образец №63); (д,е) при нагрузке 250 Н (образец №65); увеличение в 150 раз на фрагментах (a,c,e) и в 1000 раз – на фрагментах (b,d,f)]
Fig. 18. Microphotographs of the fracture zones of the composite CMsMsp-2 samples with 1.5 % serpentine and 0.5 % magnesium spinel, loaded to failure after creep and recovery tests: (a,b) creep under a load of 50 N; (c,d) under a load of 150 N; (e,f) under a load of 250 N; magnification 150 times in (a,c,e) and 1000 times in (b,d,f)]

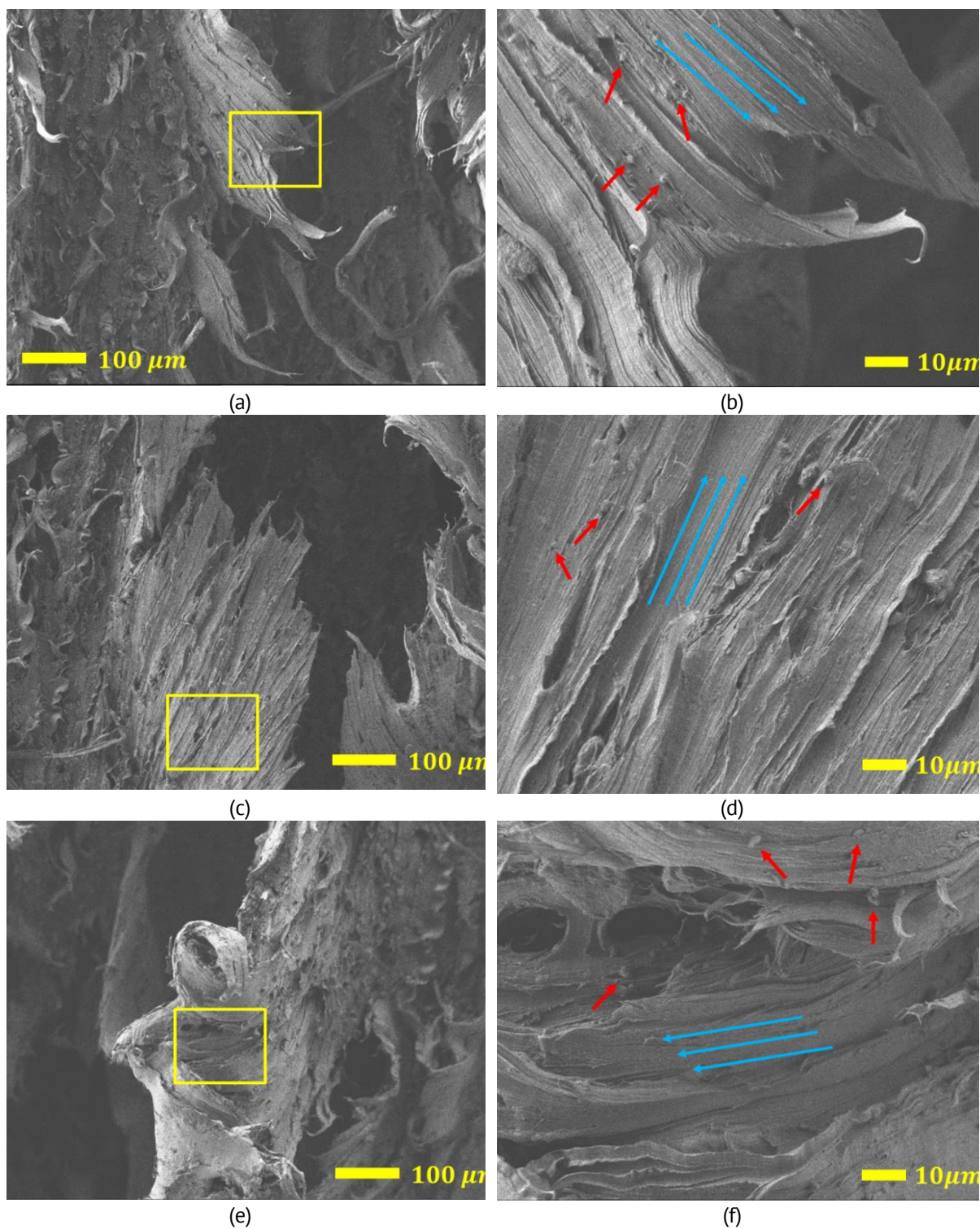


Рис. 19. Микрофотографии зон разрушения образцов из КМсш-5 с наполнением 3.8 % серпентина и 1.2 % шпинели магнезия, доведенных до разрыва после испытаний на ползучесть и восстановление: (a,b) при нагрузке 50 Н (образец №81); (c,d) при нагрузке 150 Н (образец №83); (e,f) при нагрузке 250 Н (образец №85); увеличение в 150 раз на фрагментах (a,c,e) и в 1000 раз – на фрагментах (b,d,f)

Fig. 19. Microphotographs of the fracture zones of the composite CMsMsp-5 samples with 3.8% serpentine and 1.2% magnesium spinel, loaded to failure after creep and recovery tests: (a,b) under a load of 50 N; (c,d) under a load of 150 N; (e,f) under a load of 250 N; magnification 150 times in (a,c,e) and 1000 times in (b,d,f)

ориентируются, потом начинают рваться, соседние микропоры сливаются и укрупняются (разрыв соседних стенок-мостиков приводит к процессу, аналогичному "расстегиванию молнии"), образуются трещины в плоскости, перпендикулярной направлению растяжения; дальнейшее растяжение вызывает разрывы оставшихся фибрилл, замедляющих развитие трещин, и рост трещин приводит к разрыву образца. На Рис. 16 хорошо видны оборванные концы фибриллярных мостиков (светлые выступы по всему рельефу). Поверхности разрыва при малой скорости деформирования $a = 0.23 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$ или $a = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$ (Рис. 16(a,b)) характеризуются более вытянутыми фибриллярными выступами, чем при больших скоростях $a = 107; 143 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$ (Рис. 16(c,d)), это свидетельствует о постепенном охрупчивании материала с увеличением скорости растяжения. На макроуровне это выражается в резком уменьшении деформации при разрыве (Рис. 1, 3 и Табл. 1). Как известно, процесс скоростного охрупчивания приводит к тому, что при больших скоростях деформирования (за пределами исследуемого квазистатического диапазона) происходит гораздо более резкое охрупчивание ПТФЭ и разрушение становится хрупким.

На Рис. 17–19 приведены микрофотографии зон разрушения образцов из КМ трех составов (рассмотренных ранее) с разным содержанием наполнителей: КМсш-1 (с 0.9 % серпентина и 0.1 % шпинели магния по массе), КМсш-2 (с 1.5 % серпентина и 0.5 % шпинели магния) и КМсш-2 (с 3.8 % серпентина и 1.2 % шпинели магния). Образцы доведены до разрушения после описанных испытаний на ползучесть и восстановление (в течение 4 + 4 ч) при разных нагрузках от 50 до 250 Н, т.е. от 1.6 до 8 МПа (см. Рис. 13, 14). В левом столбце – снимки с увеличением в 150 раз, в правом – в 1000 раз, желтые рамки обозначают зоны увеличения. Красные стрелки указывают частицы наполнителей; голубые – направление фибрилл.

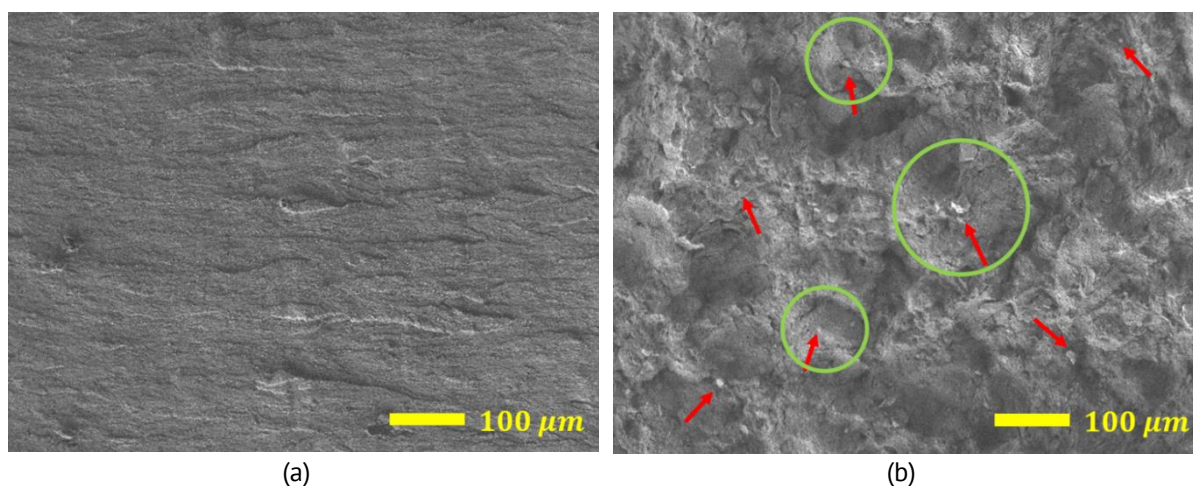


Рис. 20. Надмолекулярная структура ПТФЭ (а) и КМ с 1.5% серпентина и 0.5% шпинели магния (b)

Fig. 20. Supramolecular structure: (a) ribbon-striped structure of the original PTFE; (b) spherulitic structure of composite filled with 1.5 % serpentine and 0.5 % magnesium spinel

Надмолекулярная структура исходного ПТФЭ характеризуется формированием ленточно-полосчатой структуры (Рис. 20(a)). Введение в ПТФЭ серпентина и шпинели магния способствует трансформации надмолекулярной структуры в направлении образования сферолитов (Рис. 20(b)). На микрофотографиях видно, что частицы наполнителей служат центрами кристаллизации, от которых идет рост

сферолитоподобных образований (зеленые круги). В результате измельчения и механоактивации наполнителей в мельнице при дальнейшем сухом смешивании с ПТФЭ, прессовании и термообработке активные сегменты макромолекул адсорбируются на поверхности наполнителя, вызывая радиальную ориентацию макромолекул в аморфной фазе, что приводит к росту сферолитов и изменению соотношения между кристаллической и аморфной составляющей матрицы [22,45]. Повышение физико-механических свойств композитов может возникнуть, когда наполнители, концентрируясь в аморфных областях, и увеличивают плотность упаковки.

На микрофотографиях зон разрушения образцов КМ (Рис. 17–19) видно, что пучки макромолекул ПТФЭ в процессе деформирования растягиваются и образуют ориентированную структуру, отчетливо наблюдаются фибриллы полимера. Фибриллы ориентируются из точки концентрации напряжения (на микрофотографиях отчетливо наблюдаются частицы наполнителей) в основном в направлении растяжения. Способность фибрилл связывать берега трещины и их прочность, заметно замедляет или даже блокирует развитие трещин. Стабильность вытягивания фибрилл (локального ориентирования пучков макромолекул) в первую очередь определяется температурой и кристаллической фазой, а также зависит от вида напряженного состояния, интенсивности нагрузки, скорости нагружения и анизотропии микроструктуры [95].

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. В первой части статьи [1] описаны 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. Описана система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов для всестороннего изучения их вязкоупругопластических свойств (совокупности всех наблюдаемых в испытаниях эффектов), возможности линейного интегрального соотношения вязкоупругости Больцмана-Вольтерры и четырех 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 очертить 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 [1].

Во второй части статьи приведены данные 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): семейства диаграмм растяжения $\sigma(\epsilon, a)$ с разными скоростями до разрушения, кривых нагружения-разгрузки-восстановления $\epsilon(t; t_1, b_i)$ и $\sigma(\epsilon; t_1, b_i)$ с разными скоростями и длительностями стадии нагружения и кривых ползучести и восстановления $\epsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ для разных уровней постоянной нагрузки и длительностей ее приложения (Рис. 1–15). 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. Определены базовые скалярные характеристики материалов: мгновенный модуль, предел текучести, напряжение и деформация при разрыве в зависимости от скорости нагружения и др. После механических испытаний на сканирующем электронном микроскопе проведены исследования изменений микроструктуры ПТФЭ и композитов с разным содержанием наполнителей в зонах разрушения образцов (по сравнению с исходной структурой). Установлено сильное влияние малых долей наполнителей на структуру и многие вязкоупругопластические свойства материалов.

При анализе накопленного за два года объема данных испытаний обнаружены высокая деформативность ПТФЭ и КМ на его основе во всем диапазоне квазистатических скоростей деформации (кратность растяжения до 4.5 при скоростях $a = 1.4 \cdot 10^{-4}$ и $a = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, кратность растяжения около 3 при $a = 0.143 \text{ с}^{-1}$), выраженные наследственные свойства даже при низкой нагрузке (менее 10 % от разрывной), способность материалов к ползучести и течению при постоянной нагрузке и накоплению большой необратимой (пластической) деформации, способность упрочняться после длинной площадки текучести и очень высокая скоростная чувствительность (Рис. 1–7): при увеличении скорости растяжения ПТФЭ в 1000 раз измеряемые напряжения увеличились на 70–80 % (при одинаковых деформациях), деформация при разрушении уменьшилась почти в 2 раза (с 340 до 200 %), предел текучести ПТФЭ и всех исследованных КМ монотонно возрастал с увеличением скорости деформирования на 40–60 %. Вместе с тем предел прочности $\sigma_*(a)$ у ПТФЭ и всех КМ гораздо слабее зависит от скорости (меняется не более, чем на 20–30 %) и не всегда монотонно. Высокая скоростная чувствительность материалов тормозит и останавливает локализацию деформации, задерживает и останавливает развитие шейки и обеспечивает выраженную площадку текучести, довольно длительный участок упрочнения за ней и, в итоге, большой ресурс пластичности (деформацию при разрушении). Деформативность материалов (и способность к восстановлению) является преимуществом при использовании в

уплотнениях, но это недостаток, если применять ПТФЭ в узлах трения скольжения, где необходимы достаточная жесткость и высокая износостойкость.

Первичный анализ данных испытаний показал, что свойства диаграмм деформирования $\sigma(\epsilon, a)$ всех исследованных КМ качественно не отличаются и количественно близки к ДД чистого ПТФЭ (на всех ДД есть длинная площадка текучести и стадия упрочнения после нее – Рис. 3–7), хотя износостойкость КМ значительно выше (в 2000–2500 раз), жесткость как правило, немного повышается с увеличением доли наполнителя, а деформации ползучести и способность материалов к восстановлению снижаются. Предел прочности $\sigma_*(a)$ при всех скоростях у большинства КМ немного ниже (на 10–30 %), чем у ПТФЭ. С увеличением доли наполнителей до 5 % наблюдается снижение величины $\epsilon_*(a)$ на 20–50 %, но многие КМ не уступают ПТФЭ в деформативности в определенных диапазонах скоростей деформации. Таким образом, разработанные технологии получения КМ ведут к изменению свойств КМ в нужном для триботехнических приложений направлении и следует их совершенствовать и определять оптимальные содержания наполнителей и режимы термомеханической обработки КМ на стадии получения (эта работа продолжается).

В испытаниях на нагрузку-разгрузку обнаружен интересный физический эффект: на кривых разгрузки при достаточно больших максимальных напряжениях (кривые 4–6, 10–12, 15–18, на Рис. 8, 9 и кривые 4, 5, 12, 15 на Рис. 10) продолжается заметный рост деформации и на начальном этапе разгрузки, максимум деформации запаздывает по сравнению с пиком нагружения (эта "инерционность" материала свидетельствует о сильно выраженной памяти истории нагружения). Этот эффект наблюдается как у чистого ПТФЭ, так и у всех испытанных КМ (Рис. 8–12).

Обнаружение выраженных эффектов ползучести, скоростной чувствительности, течения при постоянном напряжении, накопления необратимой деформации и частичного восстановления в проведенных сериях испытаний показывает, что при комнатной температуре и нагрузках $\bar{\sigma} > 0.1\sigma_*, \sigma_* = 16$ МПа (даже достаточно малых по сравнению с номинальным пределом прочности σ_* при растяжении) ПТФЭ и КМ на его основе нельзя считать упругими или упруго пластическими материалами, а необходимо учитывать наследственные свойства и эффекты (зависимость откликов от истории нагружения, скоростную чувствительность, способность к ползучести и релаксации и т.п. [1]), т.е. *моделировать эти материалы как вязкоупругопластические, причем учитывать физическую нелинейность их реологических свойств и, возможно, эволюцию структуры при деформировании и ее влияние на механические свойства [11,12,93]*. Исходя из отмеченных особенностей поведения исследуемых материалов для его моделирования следует выбрать физически нелинейное определяющее соотношение (ОС), описывающее широкий спектр эффектов, свойственных вязкоупругопластическим материалам. В качестве основных кандидатов для описания поведения исследуемого материала (на данном этапе экспериментального исследования) можно взять нелинейное ОС Работнова или нелинейное ОС типа Максвелла [3–9] и его обобщения [10–13], поскольку каждое из них способно описывать весь спектр обнаруженных в испытаниях эффектов (как доказано в работах [3–13,91–93] и др.), а при надлежащем выборе материальных функций способны

описывать и линейно вязкоупругое поведение материала при не слишком высоких температурах и достаточно малых напряжениях.

Более подробное представление всего объема данных испытаний образцов разных КМ на основе ПТФЭ и обнаруженных эффектов (в частности, скоростной чувствительности диаграмм деформирования, чередования участков разупрочнения и упрочнения на кривых ползучести, накопления необратимых деформаций, особенностей локализации и делокализации деформации и разрушения при разных видах нагружения), системное исследование свойств изучаемых КМ с разным содержанием наполнителей, их детальный сравнительный анализ и обнаружение корреляций с износостойкостью – темы последующих статей цикла в 2024–2025 гг. По семействам построенных диаграмм деформирования, кривых нагружения 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 [2–13,91–93] и др. Одна из важных задач всего цикла статей – комплексная характеристика и системное описание свойств ПТФЭ и КМ на его основе, 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.

Авторский вклад

Андрей Владимирович Хохлов  : разработка концепции, проведение исследования, курирование данных, написание рукописи и редактирование, научное руководство; **Айталиа Алексеевна Охлопкова**  : разработка концепции, научное руководство; **Сардана Афанасьевна Слепцова**  : разработка концепции; **Надежда Николаевна Лазарева**  : проведение исследования, курирование данных; **Прасковья Николаевна Тарасова**  : investigation; **Арсений Владимирович Бабайцев**  : проведение исследования; **Ольга Сергеевна Вотинова** : проведение исследования; **Артеми́й Валерьевич Шапоров**  : 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; **Olga S. Votina**: 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

1. Хохлов АВ, Охлопкова АА, Слепцова СА, Лазарева НН, Тарасова ПН, Бабайцев АВ, Шапоров АВ, Гулин ВВ. Комплексное исследование вязкоупругопластических свойств нанокмпозитов с повышенной износостойкостью на основе Фторопласта-4. Часть 1. *Materials Physics and Mechanics*. 2025;53(3): 177–218. (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))
2. Khokhlov AV. Fracture criteria under creep with strain history taken into account, and long-term strength modelling. *Mech. Solids*. 2009;44: 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. Хохлов АВ. Анализ и сравнение свойств кривых релаксации и ползучести при ступенчатых нагружениях, порождаемых нелинейным определяющим соотношением Работнова и линейной теорией вязкоупругости. *Композиты и Наноструктуры*. 2024;16(1): 20–55. (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 нагружениях. *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: Yakutskoe knizhnoe izdatel'stvo; 1975. (In Russian))
15. Уолл Л. *Фторополимеры*. Москва: Мир; 1975. (Knunyants IL, Ponomorenko VA. *Fluoropolymers*. Moscow: Mir; 1975. (In Russian))
16. Паншин ЮА, Малкевич СГ, Дунаевская ЦС. *Фторопласты*. 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, Полежако КН, Поворозняк СН, Орлов ПВ. *Трение и модифицирование 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. *Полимерсиликатные 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. *Термостойкие 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, Кочнев АМ. *Дисперсно-наполненные полимерные нанокомпозиты*. Казань: КНИТУ; 2012. (Kozlov GV, Zaikov GE, Stoyanov OV, Kochnev AM. *Dispersion-filled polymer nanocomposites*. Kazan: KNITU; 2012. (In Russian))
26. Авдейчик СВ. *Машиностроительные фторокомпозиты: структура, технология, применение*. Гродно; 2012. (Avdeychik SV. *Mechanical fluorocomposites: structure, technology, application*. Grodno: Grodnenskiy gosudarstvennyy universitet imeni Yanki Kupaly; 2012. (In Russian))
27. Логинов БА, Виллемсон АЛ, Бузник ВМ. *Российский фторополимеры: история, технологии, перспективы*. Москва: Гицветмет; 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): 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(3): 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. Николаева ИП, Огородов ЛИ, Яковлева ЕЛ. 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. (Okhlopko 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. (Okhlopko 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. Hatipov SA, Artamonov NA. A new antifriction and sealing material based on radiation-modified polytetrafluoroethylene. *Russ J Gen Chem.* 2009;79: 616–625.
42. Khatipov SA, Konova EM, Artamonov NA. Radiation-modified polytetrafluoroethylene: Structure and properties. *Russ J Gen Chem.* 2009;79: 2006–2015.
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. Khatipov SA, Serov SA, Sadovskaya NV, Konova EM. Morphology of irradiated polytetrafluoroethylene. *Polym. Sci. Ser. A.* 2012;54: 684–692.
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 нанокompозитов 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. Ebnesaajad S. Filled fluoropolymer compounds. In: *Fluoroplastics*. 2nd ed. Oxford: William Andrew Publishing; 2015. p.336–381.
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. Кротопин О.В. *Износостойкие ПТФЭ-композиты для повышения надежности металлополимерных 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. (MashkovYuK, 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. (MashkovYuK, 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 скрытокристаллическим 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. Okhlopko AA, Sleptsova SA. Influence of Nanoceramics on the Properties of Polytetrafluoroethylene. *Mechanics of Composite Materials*. 2003;39: 123–128.
66. Okhlopko AA, Sleptsova SA, Parnikova AG, Ul'yanova TM, Kalmychkova OY. Triboengineering 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, Okhlopko 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, Okhlopko 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. (Okhlopko 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. Okhlopko 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, Okhlopko 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, Okhlopko 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, Okhlopko AA. The Influence of Metal Cations of Mechanoactivated Bentonite on Tribochemical 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, Okhlopko AA, Grakovich 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, Okhlopko AA, Laukkanen 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, Okhlopko 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, Okhlopko 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 AY, 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, Aniolek 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 нагружениях, 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 А.В. 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. *Polymer Science*. 2024;66(3): 157–211. (In Russian))
93. Khokhlov AV, Gulín 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.
94. Kitamura T, Okabe S, Tanigaki M, Kurumada KI, Ohshima M, Kanazawa SI. Morphology change in polytetrafluoroethylene (PTFE), porous membrane caused by heat treatment. *Polymer Engineering & Science*. 2000;40(3): 809–817.
95. Brown EN, Dattelbaum DM. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE). *Polymer*. 2005;46(9): 3056–3068.