

УДК 66.017

А.И. Гуляев¹

ИЗМЕРЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ «ВОЛОКНО–МАТРИЦА» С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-68-78

Кратко рассмотрены применяемые методы определения адгезионной прочности «волоконно–матрица». Основной акцент сделан на измерении адгезионной прочности методом выталкивания единичного волокна с применением инструментального микро- и наноиндентирования. Рассмотрены вопросы информативности данного подхода, моделирования процесса выталкивания волокна индентором, напряженного состояния в данном процессе. Уделено внимание методике проведения испытаний, в частности, особенностям пробоподготовки, геометрической форме применяемых инденторов, режимам нагружения.

Ключевые слова: *волоконный композит, полимерный композиционный материал, адгезия, граница раздела, граничный слой, межфазное взаимодействие, инструментальное индентирование, метод выталкивания волокон, метод push-out.*

A.I. Gulyaev¹

FIBER-MATRIX ADHESION STRENGTH MEASUREMENT USING NANOINDENTATION (review)

The review briefly reviewed the applied methods for determining the fiber-matrix adhesive strength. The main emphasis is on measuring the adhesive strength by the single fiber push-out method using instrumental micro- and nanoindentation. The issues of informativeness of this approach, modeling of the process of pushing the fiber by the indenter, the stress state in this process are considered. Attention is paid to the methods of testing, in particular, the features of sample preparation, the geometry of the indenters used, loading conditions.

Keywords: *fiber composite, polymer composite material, adhesion, interface, interphase, boundary interaction, indentation, push-out test.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Армированные волокнами композиты в настоящее время представлены материалами различной структуры армирования с разнообразным сочетанием волокон и матриц [1–4]. Волоконный композиционный материал представляет собой систему со сложной иерархической структурой. Компоненты такой системы (волокно и матрица) обычно существенно различаются по упруго-прочностным и деформационным свойствам, теплофизическим характеристикам, стойкости к различным воздействиям. Важную (а в ряде случаев определяющую) роль в обеспечении требуемого уровня свойств композиционного материала играют характеристики межфазной области «волоконно–матрица» [5, 6]. В большинстве волоконных композитов основная функция матрицы – равномерно распределять нагрузку между армирующими волокнами, поэтому состояние граничного слоя «волоконно–матрица» во многом определяет степень реализации прочности армирующего наполнителя в композите.

При рассмотрении вопроса взаимодействия «волокно–матрица» целесообразно кратко остановиться на понятии «адгезия». Данное явление – комплексное и определяет как возникновение связи (физической или химической) между двумя поверхностями тел при соприкосновении, так и прочность образовавшейся связи. Существует несколько гипотез, объясняющих различные виды проявления адгезионного взаимодействия на разных масштабных уровнях. Принято выделять механическую, электронную, диффузионную и адсорбционную теории адгезии [7]. Адгезионным взаимодействием определяются свойства клеевых соединений и волокнистых композитов [8–11], а также механизм их разрушения [12]. В зависимости от того на каком масштабном уровне, в рамках какой модели и с какой целью рассматривается взаимодействие «волокно–матрица» говорят либо о границе раздела (interface), либо о граничном слое (interphase) [13].

Управление свойствами граничного слоя позволяет не только получить композит с требуемым уровнем физико-механических свойств в направлении армирования, но и повысить ударо- и трещиностойкость. Данные показатели характеризуют способность композиционного материала сопротивляться разрушению при нагружении вне направления армирования, т. е. в условиях, в которых его прочность определяется преимущественно характеристиками матрицы и граничного слоя. В связи с этим при разработке волокнистых композитов вопросу взаимодействия на границе раздела всегда уделялось особое внимание. Работы, посвященные этому вопросу, можно разделить на следующие взаимосвязанные группы:

- изучение формирования граничных слоев;
- исследование структуры граничных слоев;
- разработка способов определения характеристик граничных слоев.

Практическая цель исследования механизмов формирования граничных слоев и их структуры – разработка способов управления их состоянием. Данные способы включают химическое модифицирование поверхности армирующего наполнителя, аптретирование волокон, привитие полимерных макромолекул на поверхность волокон, модифицирование матрицы и множество других подходов [14–19]. Исследование структуры граничных слоев и состояния границы раздела проводят с применением различных микроскопических и спектроскопических методов. Исследование микроструктуры граничных слоев с применением методов растровой [20, 21] и просвечивающей [22] электронной микроскопии позволяет выявить наличие дефектов в виде несплошностей и пор, оценить размеры различных зон внутри граничных слоев и определить их элементный состав. В последние два десятилетия развиваются методы исследования граничных слоев на наноуровне с применением динамического механического нанонализа и атомно-силовой микроскопии [23–26]. Подобный подход позволяет получить данные не только о микроструктуре граничных слоев, но и об их вязкоупругих характеристиках. В частности, в работах [25, 26] определены размеры граничных слоев на основании картирования в режиме модуля накопления и приведены данные об изменении вязкоупругих характеристик граничных слоев в результате термовлажностного воздействия и воздействия ультрафиолетового излучения.

Способы экспериментального определения характеристик межфазной зоны «волокно–матрица» в первом приближении могут быть разделены на способы определения характеристик граничного слоя и способы определения меры взаимодействия на границе раздела. Экспериментальные способы определения вязкоупругих характеристик граничных слоев методом динамического механического анализа на стандартных образцах для испытаний [27, 28] требуют аккуратности в интерпретации результатов [29] и в настоящее время могут быть верифицированы вышеописанными методами определения данных характеристик на наноуровне. В ряде работ на основании моделирования и сопоставления расчетных значений с результатами механических испытаний определен модуль упругости межфазной зоны «волокно–матрица» [30–33]. Прямым

экспериментальным методом определения данной характеристики является инструментальное индентирование граничных слоев. С применением наноиндентирования определяют твердость граничных слоев и рассчитывают их модуль упругости из графика зависимости нагрузки от глубины индентирования [34–37]. Способам определения адгезионной прочности границы раздела «волокно–матрица» в научно-технической литературе уделяется существенно большее внимание. Разработанные способы определения адгезионной прочности «волокно–матрица» можно классифицировать по различным критериям (рис. 1). Различают способы, в которых осуществляется нагружение единичных волокон в блоке матрицы или композита, и способы, в которых нагрузка действует на модельный образец («микропластик») или стандартный образец волокнистого композита. К первой группе относят следующие способы: вытягивание волокна из блока матрицы (pull-out test), из капли отвержденного связующего (microbond test) и другие варианты реализации данного метода; различные варианты выталкивания волокон из композита (push-out test). Ко второй группе относятся метод фрагментации волокна, методы испытания образцов на межслойный сдвиг и межслоевую трещиностойкость. В большинстве методов измерения адгезионной прочности «волокно–матрица» данную характеристику определяют в условиях действия сдвиговой нагрузки. В методах испытания на растяжение в условиях нормального (трансверсального) отрыва и на межслоевую трещиностойкость по *моде I* можно получить косвенные данные об адгезионной прочности «волокно–матрица» в условиях отрыва.

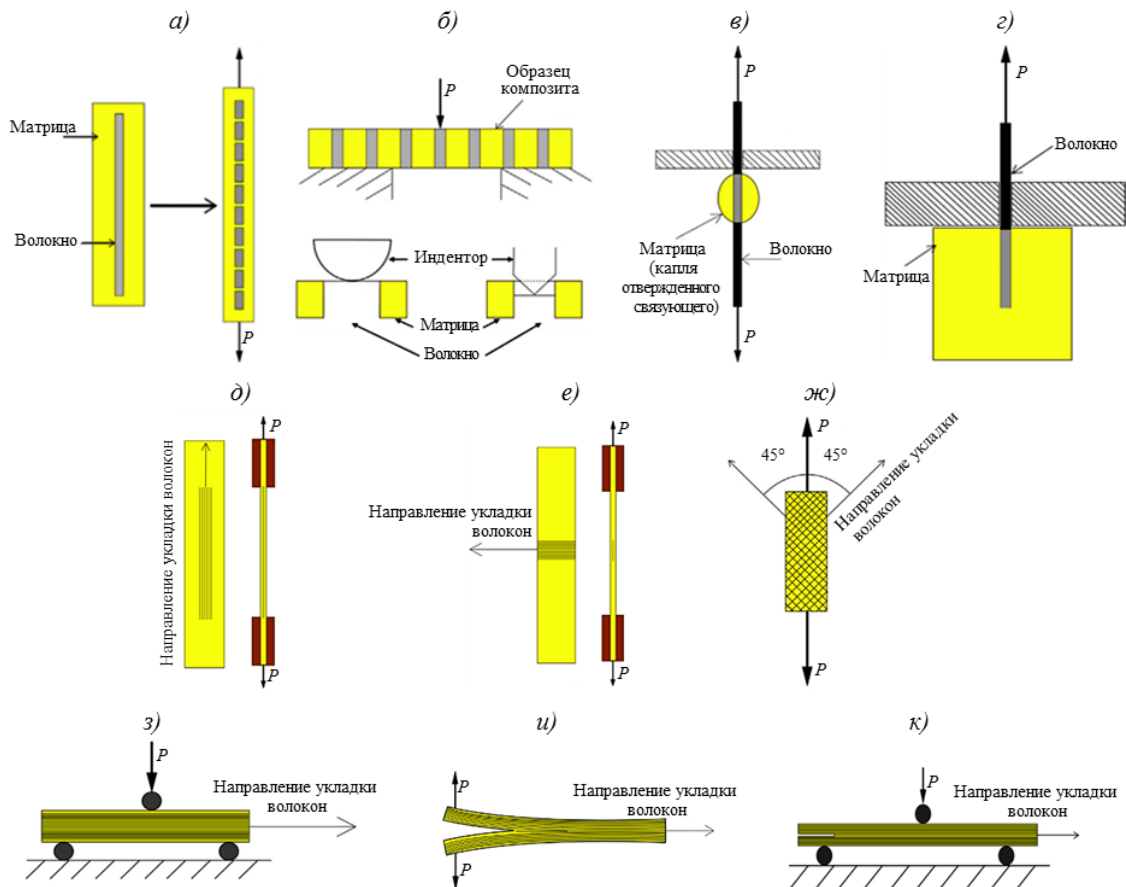


Рис. 1. Методы определения адгезионной прочности «волокно–матрица»:

a – фрагментация волокна; *б* – выталкивание волокна; *в* – вытягивание волокна из капли связующего; *г* – вытягивание волокна из матрицы; *д* – фрагментация жгута волокон; *е* – трансверсальный отрыв; *ж* – сдвиг в плоскости листа при укладке $\pm 45^\circ$; *з* – межслойный сдвиг; *и* – межслоевая трещиностойкость по *моде I*; *к* – межслоевая трещиностойкость по *моде II* [17]

Подробное описание способов определения адгезионной прочности в волокнистых композитах, их преимуществ, недостатков и границ применимости приведено в исследовательских работах и обзорах [17, 38–40].

В отечественной практике среди прямых методов измерения адгезионной прочности «волокно–матрица» наибольшее распространение получил метод вытягивания единичных волокон из матрицы [41–46]; встречаются и некоторые другие методы [47]. В монографии [41] проанализированы вопросы пробоподготовки образцов, повторяемости и воспроизводимости результатов испытаний, рассмотрена проблема получения корректных значений в условиях одновременно реализуемых адгезионного и когезионного процессов разрушения. В монографии [41] и в работах [40, 42–46], развивающих данный подход, изучена зависимость адгезионной прочности от природы полимерной матрицы, от степени отверждения связующего, от различных способов модифицирования матрицы и установлена связь физико-механических свойств волокнистых композитов с прочностью на границе раздела. Однако данный подход требует изготовления модельных образцов и в ряде случаев ограничен невозможностью испытания образцов на основе углеродных или стеклянных волокон, так как при испытании таких образцов происходит не адгезионное разрушение, а разрушение по волокну.

Способы измерения адгезионной прочности в волокнистых композитах постоянно совершенствуются и в настоящее время все больше работ посвящены теоретическим [48–54] и экспериментальным [55–67] аспектам метода выталкивания волокна из матрицы (push-out). Данный подход позволяет проводить определение адгезионной прочности на образцах, подготовленных из промышленных или опытных композиционных материалов.

Обзор посвящен применению инструментального микро- и наноиндентирования для определения адгезионной прочности «волокно–матрица», информативности данного подхода, вопросам моделирования процесса выталкивания волокна индентором. Уделено внимание методике проведения испытаний, в частности, особенностям пробоподготовки, геометрической форме применяемых инденторов, режимам нагружения. Проанализирована полученная с применением метода push-out информация о влиянии различных факторов на адгезионную прочность «волокно–матрица».

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» и 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Микромеханические аспекты метода push-out и моделирование процесса выталкивания волокна

При анализе адгезионного взаимодействия «волокно–матрица» теоретические работы направлены преимущественно на эмпирическое моделирование на основании полученных экспериментальных зависимостей [48, 52], на разработку аналитических моделей [48–52] и на численное моделирование процесса разрушения адгезионного соединения и скольжения по межфазной границе с применением метода конечных элементов [49, 53, 54]. Ранние модели взаимодействия на границе раздела «волокно–матрица» предполагали наличие постоянного по величине напряжения сдвига, которое связывали либо с течением матрицы, либо с трением на границе раздела. Однако показано [48], что такой подход завышает величину силы трения на границе раздела при нагружении волокна на сжатие и занижает – при нагружении волокна на растяжение. При моделировании методом конечных элементов обычно вводят слой, окружающий волокно и обладающий промежуточными по сравнению с волокном и матрицей характеристиками [49–51, 53, 54].

На рис. 2 приведена типичная диаграмма «нагрузка–перемещение» при выталкивании единичного волокна, на которой выделяют до пяти характерных участков [48, 49]. Изменения хода зависимости может быть как резким (например, для керамоматричных композитов), так и плавным (для полимерных композитов) [65]. На первом участке зависимость имеет линейный вид, что соответствует упругой деформации граничного слоя. На втором участке наблюдается отклонение от линейной зависимости, что связывают с началом процесса отслоения матрицы от волокна. Напряжение, при котором возникает нелинейность, называют напряжением начала отслоения – σ_0 (initial debonding stress). Напряжение достигает максимума (σ_d), после которого следует резкое падение (третий участок). На четвертом участке возможен незначительный рост напряжения, который связывают с трением при скольжении волокна в условиях полного разрушения границы раздела (σ_{fr}). На последнем участке зависимости напряжение постепенно падает до нуля при условии, что волокно полностью выталкивается из матрицы.

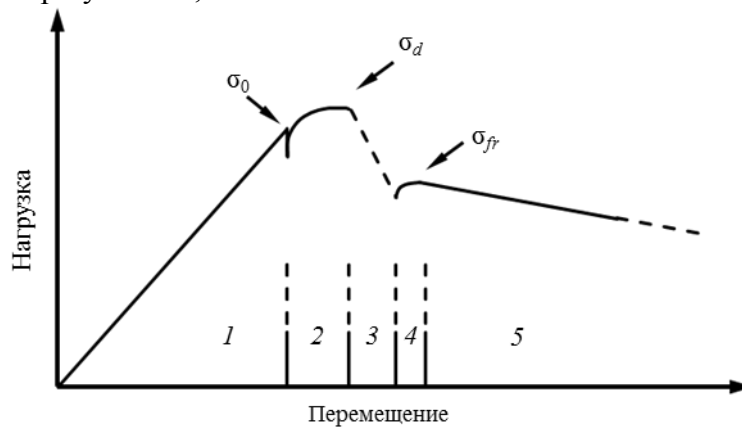


Рис. 2. Вид зависимости «нагрузка–перемещение» при выталкивании единичного волокна (1–5 – характерные участки) [48, 49]

В работе [48] предложено рассматривать три различные зоны, расположенные по оси волокна от места контакта волокна с индентором вглубь образца (рис. 3): зону отслоения (open zone), зону скольжения (slip zone) и неповрежденную зону (continuous zone). Модель предполагает также разделение объема вокруг волокна на слои постоянной толщины и длины, при этом напряженное состояние в каждом из слоев должно удовлетворять определенным условиям.

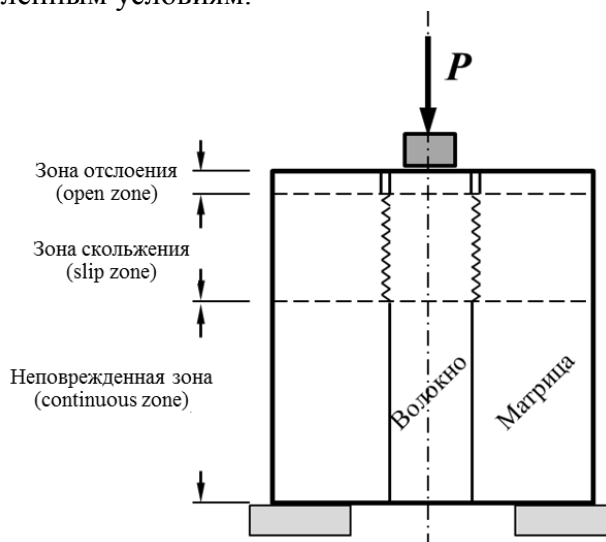


Рис. 3. Схема границы раздела при индентировании [48]

Предложенный в работе [48] подход удовлетворительно предсказывает зависимости «нагрузка–перемещение» и «нагрузка–протяженность зоны отслоения матрицы от волокна».

В работах [50, 51] предложена модель, в которой, во-первых, область, прилегающая к волокну, описывается одним параметром, рассчитываемым из модуля упругости композита, а во-вторых, определение адгезионной прочности основано на подборе полной кривой нагружения. В работах [50, 51], также как и в работе [48], в модели учтена возможность скольжения волокна в зоне отслоения его от матрицы.

В работе [6] показано, что многие уравнения, описывающие напряженное состояние при вытягивании единичного волокна, можно применять при расчете напряжений, возникающих при выталкивании волокна, модифицировав данные уравнения с учетом изменения вида нагружения. При расчете напряженного состояния на границе раздела «волокно–матрица» применяют так называемое частичное напряжение при отслоении, которое является разностью между максимальным напряжением, развиваемым в процессе разрушения адгезионной связи «волокно–матрица», и напряжением начала отслоения. Уравнение для данного напряжения имеет вид [6]

$$\sigma_d^p \approx \sigma_l + (\bar{\sigma} + \sigma_l)[\exp(\lambda l) - 1],$$

где σ_l – напряжение в вершине трещины (в точке отслоения матрицы от волокна); $\bar{\sigma}$ – асимптотический предел напряжения отслоения для бесконечной длины волокна; λ – обратная длина, отражающая эффективную передачу напряжения при трении; l – длина участка с полным отслоением матрицы от волокна.

Из данной формулы находят напряжение начала отслоения для бесконечно малой величины l . Максимальное напряжение при отслоении находят, принимая $l=L-z_{\max}$, где L – полная длина волокна в матрице; z_{\max} – наименьшая протяженность неповрежденной границы раздела, которой достаточно для поддержания равномерного отслоения волокна от матрицы. Напряжения, обусловленные только трением при скольжении волокна в условиях полного разрушения границы раздела, вычисляют при $l=L$ и $\sigma_l=0$.

Методические вопросы проведения эксперимента

Одни из первых экспериментальных работ по измерению адгезионной прочности «волокно–матрица» методом выталкивания единичных волокон проведены на керамоматричных композиционных материалах [55]. Практически одновременно данный метод применен для исследования стекло- и углекомполитов [56]. В работе [57] метод push-out впервые реализован в камере растрового электронного микроскопа, что позволило фиксировать все стадии процесса выталкивания волокна наноиндентором. К началу 2000-х годов рассмотрены вопросы пробоподготовки образцов для проведения исследования, проанализировано влияние геометрической формы индентора и режимов индентирования на результаты измерения.

Пробоподготовка образцов в большинстве работ включает вырезание пробы толщиной ~1 мм перпендикулярно оси волокон, механическое утонение и шлифование пробы последовательным применением абразивной бумаги с меньшей зернистостью (толщина образца на данном этапе уменьшается до 100 мкм), а также финальное полирование абразивными коллоидными суспензиями, после которого толщина образца полимерного композита составляет от 20 до 40 мкм [65, 67]. Если толщина образца из полимерного композиционного материала (ПКМ) превышает указанный диапазон, то запись полной кривой выталкивания волокна невозможна (по крайней мере при удовлетворительной адгезионной прочности «волокно–матрица»), так как проявляется эффект потери устойчивости волокна при сжатии и возможно определение только напряжения начала отслоения [54, 56, 58, 63]. Толщина образцов керамоматричных и углерод-углеродных композитов, для которых построена полная кривая выталкивания волокна,

составляла от 50 мкм до 2 мм [55, 57, 59, 61, 64, 66], что, вероятно, обусловлено более низким уровнем адгезионной прочности по сравнению с ПКМ. Шероховатость поверхности также является важным параметром, который необходимо контролировать для корректного проведения эксперимента. В работах [54, 65] сообщается, что среднее арифметическое отклонение профиля шероховатости R_a исследуемой поверхности не превышало 100 нм.

Уже в первых работах по измерению адгезионной прочности методом выталкивания волокон отмечено, что применение образцов микрометровой толщины, которые бы обеспечили наибольшую точность измерения, осложнено изгибом образца при индентировании [55]. Отмечено, что подобной проблемы не возникает только для материалов с очень низкой адгезионной прочностью «волокно–матрица» [55, 57]. В более поздних работах данный вопрос решали с применением разнообразной оснастки. В работе [62] в качестве оснастки применяли стандартную предметную сетку для просвечивающей электронной микроскопии, при этом волокно выталкивается в ячейку предметной сетки. В работе [66] применяли диск с канавкой шириной 40 мкм, а в работе [67] – плоский держатель с прорезью шириной 60 мкм, выполненной электроэрозионной резкой. Подобные держатели позволяют избежать изгиба образца при индентировании даже при исследовании ПКМ с высокой адгезионной прочностью «волокно–матрица» и низко модульной матрицей.

Другим методическим аспектом, которому уделено внимание в ряде работ [56, 57, 64], является геометрическая форма применяемого индентора. Наиболее применяемые инденторы – в виде трехгранной пирамиды (индентор Берковича) [55, 56, 61, 63, 64, 66, 67] и в виде усеченного конуса с диаметром рабочего основания от 4 до 10 мкм [57–59, 62, 65]. В работе [56] сравнивали индентор Берковича и индентор с закругленной рабочей частью и показано, что применение индентора Берковича может вызывать раскалывание углеродных волокон вдоль оси и приводить к некорректным результатам определения адгезионной прочности, в то время как для стеклокомпозитов такой проблемы не наблюдалось. В работе [57] в зависимости от диаметра волокон в исследуемых композитах применяли либо индентор в виде стержня из карбида вольфрама $\varnothing 100$ мкм, либо в виде конуса с рабочим основанием $\varnothing 7$ мкм, либо в виде конуса со скругленной рабочей частью. В работе [64] рассмотрены результаты, получаемые с применением индентора Берковича и индентора в виде усеченной четырехугольной пирамиды, и показано, что применение индентора Берковича затрудняет построение полной зависимости выталкивания волокна ввиду касания граней индентора разрушенной границы «волокно–матрица».

Индентирование проводили в режиме постоянной скорости нагружения при 0,3 [55] и 0,66 мН/с [62] или в режиме постоянной скорости перемещения индентора от 20 до 50 нм/с [56, 63–66]. В работе [67] проведено исследование системы «углеродное волокно–эпоксидная матрица» при различных постоянных скоростях нагружения (0,1; 1 и 10 мН/с) и продемонстрировано, что вязкоупругость граничного слоя «волокно–матрица» проявляется в большей степени при увеличении скорости нагружения.

Влияние плотности расположения волокон на характеристики матрицы и состояние граничных слоев в ПКМ смоделировано при применении метода конечных элементов [53, 63, 65] и исследовано методом наноиндентирования [56, 58, 63]. В работе [56] проведено сравнение нагрузки, соответствующей началу отслоения матрицы от волокна, в системе «углеродное волокно–эпоксидная матрица» для волокон внутри жгута и для волокон в обогащенных матрицей участках композита. Показано, что отслоение наступает быстрее для волокон в обогащенных матрицей зонах. Полученные в работе [56] результаты подтверждены на основании детальных исследований данного вопроса в работе [63].

Важными методическими вопросами, которые также необходимо принимать во внимание для корректного определения адгезионной прочности «волокно–матрица»

методом индентирования, являются влияние размеров и формы поперечного сечения и морфологии поверхности волокон, влияние пробоподготовки на состояние границы раздела [56], влияние угла между осью волокна и осью перемещения индентора [54, 60] и ряд других вопросов.

Механизм разрушения адгезионного соединения при выталкивании волокна исследуют методами атомно-силовой [60, 64, 65, 67] и растровой электронной микроскопии [55–59, 61, 62, 64–67]. Данные исследования позволяют установить тип разрушения (адгезионное, когезионное или смешанное), уточнить величину перемещения волокна, охарактеризовать рельеф торца волокна после воздействия индентора и поставить в соответствие особенностям кривой «нагрузка–перемещение» определенные микромеханические процессы [56–59, 64–67].

Заключение

Выталкивание единичного волокна (push-out) является прямым методом определения характеристик адгезионного взаимодействия «волокно–матрица» в волокнистых композитах. Данный метод в последние два десятилетия активно применяется для композиционных материалов с металлической [57, 61], интерметаллидной [57], керамической [55, 57, 59, 64], углеродной [62] и полимерной [56, 58, 60, 63, 65, 67] матрицей. Основным преимуществом данного метода является то, что он не требует изготовления модельных образцов «волокно–матрица» (в отличие от метода вытягивания волокна) и может осуществляться на натуральных образцах волокнистых композитов. При моделировании процесса выталкивания волокна выделяют три зоны с различным взаимодействием на границе раздела – зону отслоения (open zone), зону скольжения (slip zone) и неповрежденную зону (continuous zone). Уравнения напряженного состояния, предложенные на основании подобного рассмотрения границы раздела, хорошо согласуются с экспериментальными данными. В научно-технической литературе показано, что применение инструментального микро- и наноиндентирования является эффективной альтернативой существующим методам определения адгезионной прочности «волокно–матрица» [17, 39], а также позволяет определять вязкоупругие характеристики граничного слоя и их градиент по направлению от поверхности волокна в объем матрицы [34–37, 60, 67].

С применением данного подхода изучают влияние плотности расположения волокон [63, 65] и различных методов модифицирования поверхности волокон на состояние граничных слоев в полимерных композитах, а также влияние температуры, влажности и других факторов окружающей среды на адгезионную прочность «волокно–матрица» [58].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
3. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
4. Гращенко Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
5. Hughes J.D.H. The carbon fibre/epoxy interface – a review // *Composites Science and Technology*. 1991. Vol. 41. P. 13–45.
6. Kim J.-K., Mai Y.-W. *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*. Oxford: Elsevier, 1998. 486 p.
7. Кинлок Э. *Адгезия и адгезивы: наука и технология*. М.: Мир, 1991. 484 с.

8. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. №3. С. 7–12.
9. Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Турусов Р.А. Высокопрочные армированные пластики // *Химическая физика*. 2012. №8. С. 50–59.
10. Яхьяева Х.Ш., Заиков Г.Е., Дебердеев Т.Р., Улитин Н.В. и др. Структурные основы межфазной адгезии (наноадгезии) в полимерных композитах // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. №5. С. 68–70.
11. Козлов Г.В., Буря А.И., Алоев В.З., Яновский Ю.Г. Структурный аспект межфазной адгезии в углепластиках // *Физическая мезомеханика*. 2005. №2. С. 35–38.
12. Гуляев А.И., Петрова А.П., Зайцев Д.В., Раевских А.Н. Микроструктурный и фрактографический анализ клеевого соединения, выполненного эпоксидно-каучуковым клеем ВК-27 с подслоем фенолокаучукового клея ВК-25 // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №6. С. 14–20.
13. Guigon M., Klinklin E. The interface and interphase in carbon fibre-reinforced composites // *Composites*. 1994. Vol. 25. P. 534–539.
14. Gao S.-L., Mader E., Zhandarov S.F. Carbon fibers and composites with epoxy resins: Topography, fractography and interphases // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 515–529.
15. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. №7. С. 80–85.
16. Нелюб В.А., Белов П.А. Методы повышения стойкости углепластиков к деламации за счет управления адгезией волокна к матрице // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №5. Ст. 03. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 25.01.2019).
17. Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites // *Progress in Materials Science*. 2015. Vol. 73. P. 1–43.
18. Liu L., Jia C., He J. et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites // *Composites Science and Technology*. 2015. Vol. 121. P. 56–72.
19. Кузнецова В.А., Деев И.С., Семенова Л.В. Влияние модификации эпоксидных пленкообразующих композиций на их фазовую микроструктуру и адгезию к алюминиевому сплаву // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №1 (40). С. 72–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-72-78.
20. Кобец Л.П., Деев И.С. Структурообразование в терморезактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 67–78.
21. Гуляев А.И., Шуртаков С.В. Количественный анализ микроструктуры граничного слоя «волокно–матрица» в углепластиках // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №7 (43). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-8-8.
22. Wu Q., Li M., Gu Y. et al. Nano-analysis on the structure and chemical composition of the interphase region in carbon fiber composite // *Composites: Part A*. 2014. Vol. 56. P. 143–149.
23. Munz M., Sturm H., Schulz E., Hinrichsen G. The scanning force microscope as a tool for the detection of local mechanical properties within the interphase of fibre reinforced polymers // *Composites Part A*. 1998. Vol. 29A. P. 1251–1259.
24. Downing T.D., Kumar R., Cross W.M. et al. Determining the interphase thickness and properties in polymer matrix composites using phase imaging atomic force microscopy and nanoindentation // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2000. Vol. 14. P. 1801–1812.
25. Gu Y., Li M., Wang J., Zhang Z. Characterization of the interphase in carbon fiber/polymer composites using a nanoscale dynamic mechanical imaging technique // *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 3229–3235.
26. Niu Y.-F., Yang Y., Gao S., Yao J.-W. Mechanical mapping of the interphase in carbon fiber reinforced poly(ether-ether-ketone) composites using peak force atomic force microscopy: Interphase shrinkage under coupled ultraviolet and hydro-thermal exposure // *Polymer Testing*. 2016. Vol. 55. P. 257–260.

27. Afaghi-Khatibia A., Mai Y.-W. Characterisation of fibre/matrix interfacial degradation under cyclic fatigue loading using dynamic mechanical analysis // *Composites: Part A*. 2002. Vol. 33. P. 1585–1592.
28. Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Молекулярная подвижность и межфазные явления в композитах эпоксиполимер/стекловолокно // *Известия ДГПИУ*. 2013. №4. С. 16–19.
29. Thomason J.L. Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: artifacts and reality // *Polymer Composites*. 1990. Vol. 11. P. 105–113.
30. Tsai H.C., Arocho A.M., Gause L.W. Prediction of fiber-matrix interphase properties and their influence on interface stress, displacement and fracture toughness of composite material // *Materials Science and Engineering*, 1990. Vol. A126. P. 295–304.
31. Gohil P.P., Shaikh A.A. Analytical investigation and comparative assessment of interphase influence on elastic behavior of fiber reinforced composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2010. Vol. 29. P. 685–699.
32. Turusov R.A., Manevich L.I. Contact layer method: Determining parameters of rigidity and true strength of an adhesion bond for a contact layer // *Polymer Science. Series D*. 2011. Vol. 4. P. 1–4.
33. Ерасов В.С., Макарычева А.И. Определение модуля упругости межфазной зоны в слоистом полимерном композиционном материале // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №2. С. 53–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-53-55.
34. Williams J.G., Donnellan M.E., James M.R., Morris W.L. Properties of the interphase in organic matrix composites // *Materials Science and Engineering*. 1990. Vol. A126. P. 305–312.
35. Lee S.-H., Wang S., Pharr G.M., Xu H. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis // *Composites: Part A*. 2007. Vol. 38. P. 1517–1524.
36. Hardiman M., Vaughan T.J., McCarthy C.T. Fibrous composite matrix characterisation using nanoindentation: The effect of fibre constraint and the evolution from bulk to in-situ matrix properties // *Composites: Part A*. 2015. Vol. 68. P. 296–303.
37. Hardiman M., Vaughan T.J., McCarthy C.T. A review of key developments and pertinent issues in nanoindentation testing of fibre reinforced plastic microstructures // *Composite Structures*. 2017. Vol. 180. P. 782–798.
38. Herrera-Franco P.J., Drzal L.T. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites // *Composites*. 1992. Vol. 23. P. 2–27.
39. Zhandarov S., Mader E. Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters // *Composites Science and Technology*. 2005. Vol. 65. P. 149–160.
40. Горбаткина Ю.А., Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю. и др. Сравнение различных методов оценки прочности соединений модифицированный эпоксидный полимер–твердое тело // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. №1. С. 16–20.
41. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. М.: Химия, 1987. 192 с.
42. Ахматова О.В., Горбаткина Ю.А., Горбунова И.Ю. и др. Влияние наноразмерных частиц глины и термопластичного модификатора на адгезионную прочность соединений эпоксиаминного связующего с волокнами // *Пластические массы*. 2012. №10. С. 31–35.
43. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: А*. 2016. №5. С. 439–447.
44. Горбаткина Ю.А., Журавлева О.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Чеботарев В.П. Влияние молекулярной массы полисульфона на адгезию эпоксиполисульфоновых связующих к волокнам // *Пластические массы*. 2017. №5–6. С. 14–17.
45. Баурова Н.И., Сергеев А.Ю. Структурные исследования механизма разрушения клеевых соединений после испытаний методом pull-out // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. №4. С. 24–28.
46. Сергеев А.Ю., Турусов Р.А., Баурова Н.И. Определение адгезионной прочности соединений на примере испытаний образцов методом выдергивания волокон из матрицы // *Композиты и наноструктуры*. 2017. №1. С. 52–62.
47. Котомин С.В. Оценка прочности адгезионной связи волокно – термопластичная матрица методом петли // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2015. №12 (48). Ст. 05. URL: <http://engjournal.ru> (дата обращения: 25.01.2019).

48. Tandon G.P., Pagano N.J. Micromechanical analysis of the fiber push-out and re-push test // *Composites Science and Technology*. 1998. Vol. 58. P. 1709–1725.
49. Bechel V.T., Sottos N.R. A comparison of calculated and measured debond lengths from fiber push-out tests // *Composites Science and Technology*. 1998. Vol. 58. P. 1727–1739.
50. Zidi M., Carpentier L., Chateauminois A., Sidoroff F. Quantitative analysis of the micro-indentation behaviour of fibre-reinforced composites: development and validation of an analytical model // *Composites Science and Technology*. 2000. Vol. 60. P. 429–437.
51. Zidi M., Carpentier L., Chateauminois A., Kapsa P., Sidoroff F. Development of a micro-indentation model simulating different mechanical responses of the fibre/matrix interface // *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61. P. 369–375.
52. Chandra N., Ghonem H. Interfacial mechanics of push-out tests: theory and experiments // *Composites: Part A*. 2001. Vol. 32. P. 575–584.
53. Hardiman M., Vaughan T.J., McCarthy C.T. The effect of fibre constraint in the nanoindentation of fibrous composite microstructures: A finite element investigation // *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 64. P. 162–167.
54. Hu Z., Farahikia M., Delfanian F. Fiber bias effect on characterization of carbon fiber-reinforced polymer composites by nanoindentation testing and modeling // *Journal of Composite Materials*. 2015. Vol. 49. P. 3359M72.
55. Wang S.-W., Khan A., Sands R., Vasudevan A.K. A novel nanoindenter technique for measuring fibre-matrix interfacial strengths in composites // *Journal of Materials Science Letters*. 1992. Vol. 11. P. 739–741.
56. Desaeger M., Verpoest I. On the use of the micro-indentation test technique to measure the interfacial shear strength of fibre-reinforced polymer composites // *Composites Science and Technology*. 1993. Vol. 48. P. 215–226.
57. Janczak J., Burki G., Rohr L. Interfacial characterisation of MMCs and CMCs using SEM-pushout technique // *Key Engineering Materials*. 1997. Vol. 127–131. P. 623–630.
58. Haerberle D.C. The use of nanoindentation to determine composite interfacial shear strength and the effects of environmental aging: Thesis for the degree of Master of Science in Engineering Science and Mechanics. Blacksburg, 2001. 112 p.
59. Chawla N., Chawla K.K., Koopman M. et al. Thermal-shock behavior of a Nicalon-fiber-reinforced hybrid glass-ceramic composite // *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61. P. 1923–1930.
60. Kumar R., Cross W.M., Kjerengtroen L., Kellar J.J. Fiber bias in nanoindentation of polymer matrix composites // *Composite Interfaces*. 2004. Vol. 11. P. 431–440.
61. Urena A., Rams J., Escalera M.D., Sanchez M. Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/aluminium matrix composites by the nanoindentation technique // *Composites Science and Technology*. 2005. Vol. 65. P. 2025–2038.
62. Tezcan J., Ozcan S., Gurung B., Filip P. Measurement and analytical validation of interfacial bond strength of PAN-fiber-reinforced carbon matrix composites // *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43. P. 1612–1618.
63. Molina-Aldareguia J.M., Rodriguez M., Gonzalez C., LLorca J. An experimental and numerical study of the influence of local effects on the application of the fibre push-in test // *Philosophical Magazine*. 2011. Vol. 91. P. 1293–1307.
64. Mueller W.M., Moosburger-Will J., Sause M.G.R., Horn S. Microscopic analysis of single-fiber push-out tests on ceramic matrix composites performed with Berkovich and flat-end indenter and evaluation of interfacial fracture toughness // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. Vol. 33. P. 441–451.
65. Jager J., Sause M.G.R., Burkert F. et al. Influence of plastic deformation on single-fiber push-out tests of carbon fiber reinforced epoxy resin // *Composites: Part A*. 2015. Vol. 71. P. 157–167.
66. Zhang L., Ren C., Zhou C., Xu H., Jin X. Single fiber push-out characterization of interfacial mechanical properties in unidirectional CVI-C/SiC composites by the nano-indentation technique // *Applied Surface Science*, 2015. Vol. 357. P. 1427–1433.
67. Gallo S.C., Li X., Zhang Z., Charitidis C., Dong H. Viscoelastic response of carbon fiber reinforced polymer during push-out tests // *Composites Part A*. 2018. Vol. 112. P. 178–185.