

Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures)

Научно-технический журнал

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/>

ISSN 1999-7590

Издаётся с 2009 г.

Учредители:

ИФТТ РАН
ООО «Научно-техническое предприятие
«Вираж-Центр»

Редакция: ИФТТ РАН

Россия, 142432, г. Черноголовка Московской обл.
Тел./Факс: +7(49652)22493
<http://www.issp.ac.ru>
Ведущий редактор: Нелли Анатольевна Прокопенко

Издательство:

ООО НТП «Вираж-Центр»
Россия, 105264, Москва, ул. Верхняя Первомайская, д. 49, корп. 1 офис 401.
Почтовый адресс: Россия, 105043, Москва, а/я 29
Тел.: 7 495 780-94-73
<http://www.machizdat.ru>
e-mail: virste@dol.ru

Директор журнала
М.А.Мензуллов

Вёрстка
А.А.Мензуллов

Отпечатано: ООО «РПЦ ОФОРТ» г. Москва, пр-кт
Будённого, 21
Заказ №
Тираж 100
Цена – договорная

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по
надзору в сфере связи и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации средства массовой ин-
формации № ФС77-33449 от 08.10.2008.

Авторы опубликованных материалов несут полную ответственность за достоверность приведённых сведений, а также за наличие в них данных, не подлежащих открытой публикации. Материалы рецензируются.

*Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения матери-
алов, публикуемых в журнале, осуществляются только с
разрешения редакции.*

На первой стр. обложки: Рис. 6. Геометрия и граничные условия для конечно-элементного моделирования Arcan-схемы.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИ-
ТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТРЕХМЕРНОГО НА-
ПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИ-
ЦИРОВАННОГО ARCAN - УСТРОЙСТВА

Главный редактор

С.Т. Милейко
д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия

Редакционная коллегия

М.И. Алымов
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Россия
Р. А. Андриевский
д-р физ.-мат. наук, ИПХФ РАН, Россия

Ю.О. Бахвалов
д-р техн. наук, ГКНПЦ им. Хруничева, Россия
С.И. Бредихин

д-р физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Россия

Л.Р. Вишняков

д-р техн. наук, ИПМ НАНУ, Украина

В. В. Викулин

проф., ФГУП ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ»

В.М. Кийко

канд. техн. наук, ИФТТ РАН, Россия

Ю.Р. Колобов

д-р физ.-мат. наук, проф., БелГУ, Россия

В.И. Костиков

чл.-корр. РАН, МИСИС, Россия

А.М. Куперман

д-р техн. наук, ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, Россия

С.А. Лурье

д-р физ.-мат. наук, ВЦ РАН, Россия

Б.Е. Победря

д-р физ.-мат. наук, проф., МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия

В.Г. Севастьянов

д-р хим. наук, ИОНХ РАН, Россия

А.В. Серебряков

д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия

A.R. Bunsell

проф., Франция

K. Chawla

проф., США

T-W. Chou

проф., США

George C. Sih

проф., США

Shanyi Du

проф., Китай

T. Ishihara

проф. Япония

A. Kelly

проф., Великобритания

A. Koyama

проф. Япония

W.M. Kriven

проф., США

L.M. Manocha

проф., Индия

V.M. Orera

проф., Испания

H. Schneider

проф., Германия

K. Schulte

проф., Германия

M. Singh

проф., США

H.D. Wagner

проф., Израиль

Composites and Nanostructures

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/>

ISSN 1999-7590

Editor-in-Chief:

Professor **S.T. Mileiko**,
Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Editorial Board:

Professor **M.I. Alymov**

A.A. Baikov

Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Russia

Professor **R. A. Andriyevskii**

Institute of Problem of Chemical Physics of RAS, Russia

Dr Yu.O. Bakhvalov

Khrunichev State Research and Production Space Center, Russia

Dr S.I. Bredikhin

Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Professor **A.R. Bunsell**

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France

Professor **K. Chawla**

University of Alabama, USA

Professor **T-W. Chou**

University of Delaware, USA

Professor **T. Ishihara**

Japan

Professor **Shanyi Du**

Harbin Institute of Technology, China

Professor **A. Kelly**

University of Cambridge, UK

Dr V.M. Kiiko

Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Professor **A. Koyama**

Kyoto University, Japan

Professor **Yu.R. Kolobov**

Belgorod State University, Russia

Professor **V.I. Kostikov**

State Technological University «Moscow Institute of Steel and Alloys»,
Russia

Professor **W.M. Kriven**

The University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

Dr. **A.M. Kuperman**

Institute of Chemical Physics of RAS , Russia

Professor **S.A. Lurie**

Dorodnicyn Computing Centre of RAS, Russia

Professor **L.M. Manocha**

Sardar Patel University, India

Professor **V.M. Orera**

Instituto de Ciencia de Materiales, Spain

Professor **B.E. Pobedyra**

Lomonosov Moscow State University, Russia

Professor **H. Schneider**

Institute of Crystallography, University of Koeln, Germany

Professor **K. Schulte**

Technical University Hamburg – Hamburg, Germany

Professor **George C. Sih**

Lehigh University, Bethlehem, USA

Professor **A.V. Serebryakov**

Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Professor **V.G. Sevastyanov**

Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS , Russia

Dr **M. Sing**

NASA Glenn Centre, USA

Professor **V.V. Vikulin**

FSUE ORPE «TECHNOLOGIYA» State Research Centre of the Russian
Federation, Russia

Dr **Leon Vishnyakov**

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine

Professor **H.D. Wagner**

Weizmann Institute of Science, Israel

Established by:

Solid State Physics Institute
Russian Academy of Sciences
(ISSP RAS)

and

Science Technical Enterprise
«Virag-Centre» LTD

ISSP RAS:

2, Institutskaya str., Chernogolovka, Moscow district., Russia,
142432

Tel./Fax: +7(49652)22493

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/>

Editor: Nelli Prokopenko

Publishing House:

STE Virag-Centre LTD

49/1, Verchnaya Pervomayskaya str., Moscow,
Russia, 105264.

Phone: 7 495 780 94 73

<http://www.mashizdat.ru>

Director of journal

M.A. Menzullov

Making-up

A.A. Menzullov

*Subscriptions: please apply to one of the partners
of JSC «MK-Periodica» in your country or to JSC
«MK-Periodica» directly:*

39, Gilyarovskiy Street, Moscow Russia, 129110;

Tel: +7(495) 681-9137, 681-9763;

Fax +7(495) 681-3798

E-mail: info@periodicals.ru

<http://www.periodicals.ru>

(Inquire Komposity i nanostruktury)

Photo on the cover: Fig. 6. Geometry and boundary conditions
for the finite element modeling of the Arcan test with composite.
ANALYSIS OF THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF COMPOSITES
AND THEIR BONDED ASSEMBLIES UNDER OUT-OF-PLANE
LOADS USING A MODIFIED ARCAN APPARATUS

СОДЕРЖАНИЕ

Т.П.Дьячкова, Е.Ю.Филатова, С.Ю.Горский, А.В.Шуклинов, А.Г.Ткачев, С.В.Мищенко МОДИФИЦИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОЛИАНИЛИНОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	5
Получены нанокомпозиты на основе модифицированных полианилином исходных и функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ). Исследовано влияние предварительной функционализации УНТ, мольных соотношений реагентов окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония на морфологию, термическую стабильность и электропроводящие свойства полученных материалов (с. 5-18; ил. 7).	
J.Y. Cognard, L. Sohier, P. Davies, N. Carrère, R. Créac'hcadec, C. Badulescu ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТРЕХМЕРНОГО НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ARCAN - УСТРОЙСТВА	19
Адгезионные склейки композитных элементов, в отличие от болтовых или заклепочных соединений, не требуют сверления отверстий, которые являются концентраторами напряжений. Поэтому такого рода соединения предпочтительны, особенно в тех конструкциях, для которых вес является критичным параметром. Но в адгезионных соединениях и в областях, к ним прилегающим, часто зарождаются трещины или расслоения в результате действия касательных напряжений между слоями или растягивающих по нормали к слоям. Такие соединения часто работают в условиях больших концентраций напряжений, что затрудняет расчеты на прочность конструкций, используемых в промышленности. Поскольку механическое поведение склеек и самих композитных элементов сложно, то для разработки надежных методов на прочность, требуется наполнять большую базу данных экспериментальными результатами, полученными в различных условиях нагружения. К сожалению, лишь небольшое число испытательных устройств позволяет реализовать напряженное состояние с ненулевым напряжением, нормальным к плоскости слоев. Исключение составляют лишь испытания «толстых» образцов, при этом такая схема не соответствует практически важным случаям композитных элементов. В статье описываются возможности нагружающего приспособления, представляющего собой модификацию так называемого Arcan-устройства, и оптимизированного образца, конструкция которого позволяет уменьшить влияние краевых эффектов. Представлены некоторые экспериментальные данные, демонстрирующие потенциальные возможности схемы. Результаты данных в виде предельных поверхностей для пропорционального (простого) нагружения с нормальной компонентой напряженного состояния. Кроме того, затронуты некоторые аспекты влияния низких температур на механическое поведение гибридных клееных соединений композитов (с. 19-36; ил. 17).	
Л.Р.Вишняков, В.П.Мороз, И.М.Ромашко, Е.Л.Вишнякова, О.П.Яременко ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ И НЕКОТОРЫМИ КАРБИДНЫМИ И ОКСИДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ	37
Промышленно выпускаемые порошки SiC и опытно изготавливаемые игольчатые кристаллы муллита являются доступными для получения износостойких композитов с алюминиевой матрицей в производственных условиях. Методами горячей экструзии смесей порошков алюминиевых сплавов и керамических частиц или путем изготовления порошковых гранул Al-SiC получены композиты с повышенной прочностью и износостойкостью. Жидкофазная технология вакуум-компрессионной пропитки биоморфных преформ из карбида кремния позволяет использовать продукты переработки отходов растительного сырья, в частности, сосновую стружку для повышения свойств композитов с алюминиевой матрицей (с. 37-45; ил. 9).	
А.Е.Ушаков, Ю.Г.Кленин, Т.Г.Сорина, Е.И.Корниенко, А.А.Сафонов ОЦЕНКА ПРОНИЦАЕМОСТИ ЗАГОТОВОК ИЗ СУХОГО НАПОЛНИТЕЛЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПАНЕЛЕЙ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИЕЙ	46
В статье представлены аппаратура и описаны, основанные на законе Дарси, методы оценки плоскостной и сквозной проницаемости сухих заготовок из стеклянных и углеродных волокон, предназначенных для изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) методом вакуумной инфузии. Экспериментальным путем определены значения плоскостной и сквозной проницаемости, показана зависимость их величин от объемного содержания армирующего наполнителя в исследуемых образцах. Удовлетворительная сходимость полученных значений коэффициентов проницаемости позволяет их использовать для математического моделирования процесса инфузионной пропитки при изготовлении изделий из ПКМ (с. 46-56; ил. 6).	
Н.С.Кавун, И.Ф.Давыдова, Т.В.Гребнева ВЛИЯНИЕ ПРОШИВКИ СТЕКЛЯННОГО И УГЛЕРОДНОГО АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН НА ОСТАТОЧНУЮ ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ УДАРА	57
Исследовано изменение свойств композиционных материалов на основе стеклянных и углеродных наполнителей с различными способами прошивки, подвергнутых воздействию ударных нагрузок. Показано что, прошивка тканых наполнителей позволяет уменьшить области разрушения и повысить остаточную прочность стеклопластиков и углепластиков при сжатии (с. 57-63; ил. 3).	
А.С.Смолянский, Л.Ю.Ляшко, С.Г.Лакеев НАУЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ТВОРЧЕСТВО МОЛОДЁЖИ – НАНОТЕХНОЛОГИЯМ РОССИИ	64
Представлен обзор современных направлений исследований российских молодых ученых и специалистов в области физической химии и нанотехнологий, подготовленный по итогам научных мероприятий, проведенных в ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» в 2012 году (с. 64-72).	

CONTENS

T.P.Dyachkova, E.Yu.Filatova, S.Yu.Gorskiy, A.V.Shuklinov, A.G. Tkachev, S.V. Mischenko MODIFICATION MULTIWALLED CARBON NANOTUBES WITH POLYANILINE AND STUDY OF PROPERTIES OF THE MATERIALS OBTAINED	5
Nanocomposites based on pristine and functionalized carbon nanotubes (CNT) modified with polyaniline were obtained. Effects of pre-functionalization of CNTs, molar ratios of reactants of the oxidative polymerization of aniline under the action of ammonium persulfate on the morphology, thermal stability and conductive properties of these materials were studied. (p. 5-18; fig. 7).	
J.Y. Cognard, L. Sohier, P. Davies, N. Carrère, R. Créac'hcadec, C. Badulescu ANALYSIS OF THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF COMPOSITES AND THEIR BONDED ASSEMBLIES UNDER OUT-OF-PLANE LOADS USING A MODIFIED ARCAN APPARATUS	19
Adhesively bonded assemblies, unlike riveted or bolted joints, do not require holes, which can lead to large stress concentrations in composites. For this reason adhesive bonding is attracting attention particularly when weight is critical. But failure in adhesively bonded assemblies involving composites is often associated with crack initiation in the adhesive or delamination of the composite plies close to the adhesive joint caused by interlaminar or through-thickness stresses. Such assemblies are often characterized by large stress concentrations, which make the analysis of their behaviour for industrial applications difficult. As the mechanical behaviour of adhesives and of composites are quite complex, a large database of experimental results under various loading conditions, is necessary to develop accurate numerical models. Unfortunately, few experimental devices allow out-of-plane loading to be studied, except for specific loadings or by using thick composite specimens which are not always representative of industrial applications. This paper presents the possibilities of an experimental device, using a modified Arcan test, and optimized hybrid bonded assemblies, which limit the influence of edge effects. Some test results, showing the potential of the approach, are presented in the form of failure envelope curves for proportional monotonic out-of-plane loadings. Moreover, some aspects of the influence of low temperature on the mechanical behaviour of hybrid bonded assemblies with composites are analysed (p. 19-36; fig. 17).	
L.R.Vyshniakov, V.P.Moroz, I. M.Romashko, K.L.Vyshniakova, O.P.Yaremenko DESIGN OF ALUMINIUM MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH CARBIDE AND OXIDE FILLERS	37
Silicon carbide commercial powders or needle-like crystals of mullite are available to reinforce aluminium matrix to obtain wear-resistant metal matrix composites at industrial scale. It is possible to produce composites of enhanced strength and wear resistance by hot extrusion of either powder mixtures or powder granules of Al-SiC.	
The liquid-phase technique based on vacuum-compressing infiltration of biomorphic SiC preforms allows using wastes of vegetable raw materials, in particular, pine wood chips, to produce Al matrix composites with improved characteristics (p. 37-45; fig. 9).	
A.E.Ushakov, Y.G.Klenin, T.G.Sorina, E.I.Kornienko, A.A.Safonov PERMEABILITY EVALUATION OF DRY FIBER PREFORMS DESIGNED FOR VACUUM INFUSION PRODUCTION OF COMPOSITE PANELS	46
The article describes the apparatus and the Darcy's law based methods of evaluation of in-plane and through-the-thickness permeability of dry glass and carbon fiber preforms designed for production of polymer composite materials (PCM) by vacuum infusion. The values of in-plane and through-the-thickness permeability have been experimentally determined and the correlation between these values and fiber volume content in the test specimens has been demonstrated. Satisfactory convergence of the received values of permeability coefficient allows using them for mathematical simulation of the infusion process during fabrication of polymer composite parts (p. 46-56; fig. 6).	
N.S.Cavun, I.F.Davydova, T.V.Grebneva AN EFFECT OF STITCHING GLASS AND CARBON REINFORCEMENTS ON RESIDUAL STRENGTH OF COMPOSITE MATERIALS AFTER IMPACT	57
Change of properties of composite materials is investigated on the basis of glass and carbon feelings with various ways of the insertion with were exposed to shock loadings. It was demonstrated, that insertion of fabric feelings allows to reduce areas of destruction and to increased residual durability of fibreglasses and carbon plastics under compression (p. 57-63; fig. 3).	
A.S.Smolyanskii, L.Yu.Lyashko, S.G.Lakeev SCIENTIFIC POTENTIAL AND WORK OF YOUTH FOR NANOTECHNOLOGIES IN RUSSIA	64
A review of the modern lines of investigation the Russian young scientists and specialists in the fields of physical chemistry and nanotechnologies, trained for totals of the scientific activities having carried out in Karpov Institute of Physical Chemistry in the course of 2012 year, is presented (p. 64-72).	

539.2-022.532

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОЛИАНИЛИНОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Получено редакцией - 22.10.2012, – принято к печати - 12.03.2013)

**Т.П.Дьячкова¹, Е.Ю.Филатова¹, С.Ю.Горский¹, А.В.Шуклинов²,
А.Г.Ткачев¹, С.В.Мищенко¹**

¹*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов,*

²*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», Тамбов*

Получены нанокомпозиты на основе модифицированных полианилином исходных и функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ). Исследовано влияние предварительной функционализации УНТ, мольных соотношений реагентов окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония на морфологию, термическую стабильность и электропроводящие свойства полученных материалов.

Ключевые слова: полианилин, многослойные углеродные нанотрубки, электропроводящие полимеры, нанокомпозиты.

MODIFICATION OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES WITH POLYANILINE AND STUDY OF PROPERTIES OF THE MATERIALS OBTAINED

**T.P.Dyachkova¹, E.Yu.Filatova¹, S.Yu.Gorskiy¹,
A.V.Shuklinov², A.G. Tkachev¹, S.V. Mischenko¹**

¹*Tambov State Technical University*

²*Derhavin Tambov State University*

Nanocomposites based on pristine and functionalized carbon nanotubes (CNT) modified with polyaniline were obtained. Effects of pre-functionalization of CNTs, molar ratios of reactants of the oxidative polymerization of aniline under the action of ammonium persulfate on the morphology, thermal stability and conductive properties of these materials were studied.

Key words: polyaniline, multiwalled carbon nanotubes, conductive polymers, nanocomposites.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают высокой механической прочностью, электропроводностью, термической стабильностью и рядом других уникальных характеристик, благодаря чему оказалось целесообразным введение их в композиционные материалы на основе различных, в том числе, проводящих полимеров. В частности, модифицированные полианилином УНТ могут применяться в биосенсорике [1-3], медицине [4], в качестве электродных материалов в химических источниках тока [5-7], суперконденсаторах [8-10], фотокатализаторах, преобразователях солнечной энергии и т.п.

Однако для успешной практической масштабной реализации указанных направлений необходимо выяснение влияния параметров процессов модификации УНТ полианилином на структуру и свойства полученных материалов. К настоящему времени известны химические [1-2, 5-8, 11-13] и электрохимические [5, 10, 14-16] методы осаждения полианилина на углеродные нанотрубки. Наиболее простым в реализации является осаждение композитного слоя полианилина на поверхность УНТ при окислительной полимеризации анилина под действием различных окислителей (персульфата аммония, перманганата калия и др.). В ряде работ [1, 3, 14, 17-19] предлагается предварительная химическая функционализация поверхности углеродных нанотрубок с целью усиления их взаимодействия с полианилином и увеличения выхода проводящего полимера. В обзоре [20] указывается на возможность формирования полианилиновых микро- и наноструктур различной морфологии при варьировании кислотности среды, температурных условий и ряда других факторов. Основываясь на этих данных, целесообразно предполагать, что в зависимости от условий проведения процесса (природы окислителя, мольных соотношений реагентов, кислотности среды, температуры и т.п.) и способа предварительной функционализации поверхности углеродных нанотрубок возможно формирование композитных слоев, состоящих из полианилиновых цепочек различной структуры и степени полимеризации. Эти цепочки могут быть по-разному ориентированы относительно углеродных нанотрубок, образовывать слои разной толщины. Указанными морфологическими особенностями композитных слоев должны определяться физико-химические свойства материалов на основе модифицированных полианилином УНТ.

Согласно ряду литературных данных, предварительная пришивка к УНТ COOH-групп способствует более эффективному протеканию реакции окислительной полимеризации анилина на их поверхности. В ряде случаев этот факт объясняется тем, что карбоксильные группы являются центрами хемосорбции мономеров на поверхности УНТ. Авторы работ [21-22] полагают, что взаимодействие анилина с карбоксилированными нанотрубками происходит не только за счет взаимодействия π -системы УНТ с молекулами анилина, но также и благодаря возникновению водородных связей между NH_2 - и COOH-группами. Влияние способа и степени функционализации УНТ в приведенных работах не анализировалось.

Целью настоящего исследования явилось изучение влияния предварительной функционализации УНТ и условий окислительной полимеризации анилина на электропроводящие свойства и термическую стабильность модифицированных полианилином углеродных нанотрубок.

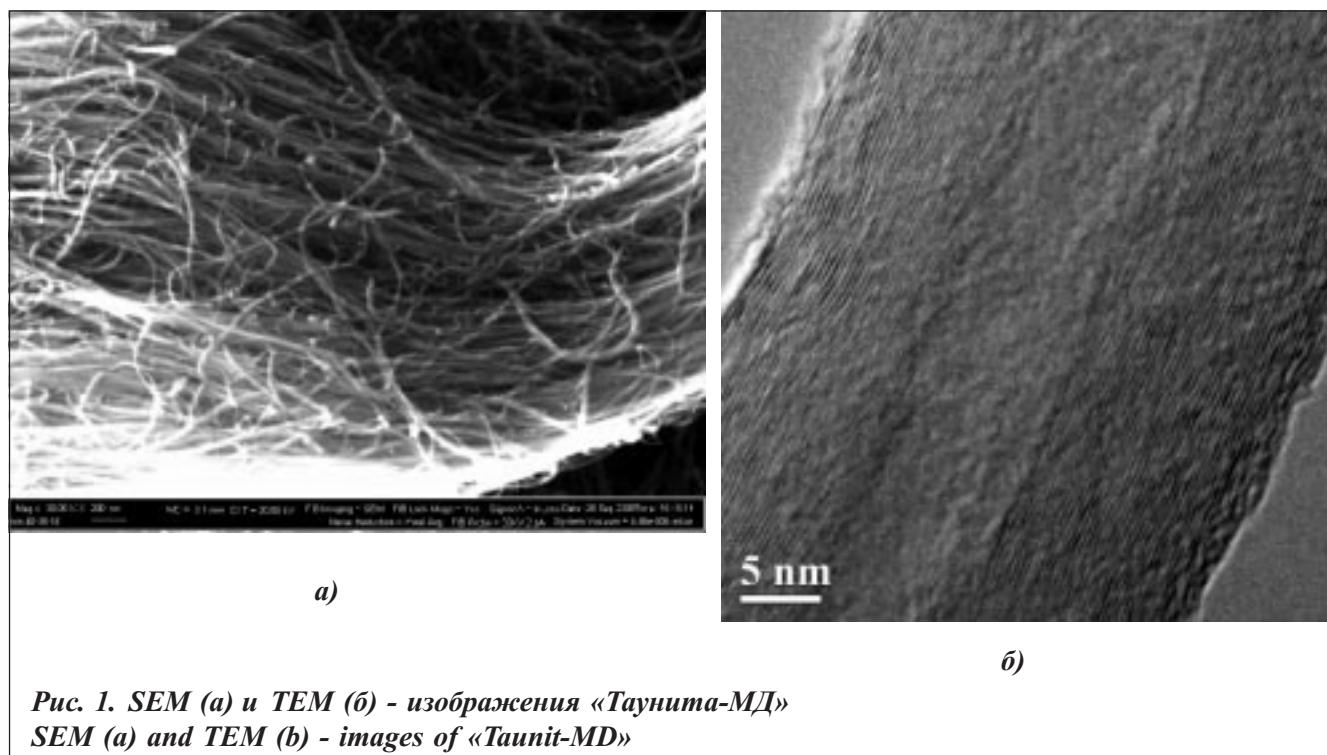
2. Методика эксперимента

В работе использованы многослойные углеродные нанотрубки «Таунит-МД» («Нанотехцентр», Россия, Тамбов) диаметром от 30 до 80 нм, длиной более 20 мкм (Рис. 1), полученные CVD-методом из углеводородного сырья.

Для модификации использованы УНТ как непосредственно после CVD-процесса, так и предварительно функционализированные. Применено два способа окисления поверхности углеродных нанотрубок: жидкофазный (кипячение в концентрированной азотной кислоте) и газофазный (выдержка в парах азотной кислоты при 140 °C).

Поверхностные функциональные группы идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Количество COOH-групп (ммоль) на единицу массы УНТ оценивалось титrimетрически [23].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов УНТ исследовались на Раман-аморфной поликристаллической подложке из Al_2O_3 с помощью прибора *Integra Spectra*, НТ МДТ (длина волны возбуждающего лазера 473 нм). Электронные изображения углеродных нанотрубок и их ком-



*Рис. 1. SEM (а) и TEM (б) - изображения «Таунита-МД»
SEM (a) and TEM (b) - images of «Taunit-MD»*

позитов с полианилином получали с помощью двух лучевого сканирующего электронного микроскопического комплекса *Neon 40*, *Carl Zeiss*.

Модифицирование осуществлялось в ходе окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии углеродных нанотрубок. Для этого УНТ диспергировали в дистиллированной воде в количестве 1-5 г/л. В полученную суспензию при перемешивании вводили рассчитанные количества концентрированной соляной кислоты и анилина (1 и 0,05 моль/л соответственно). Охлаждали смесь до 0 °C и равнодозированно добавляли к ней раствор, содержащий 1 моль/л HCl и 0,0625 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В разных экспериментальных сериях использовались объемы раствора персульфата аммония указанной концентрации, равные объему суспензии УНТ в растворе солянокислого анилина, либо в соотношениях 2:1 или 0,5:1. По окончании подачи подкисленного раствора персульфата аммония смесь продолжали перемешивать в течение 1-2 часов при температуре 0-5 °C. После синтеза от реакционной массы отделяли нерастворимую часть фильтрованием на бумажном фильтре и промывали ее водой до нейтрального pH и ацетоном до обесцвечивания фильтрата. Полученный композит высушивался при температуре 80-100 °C до прекращения потери массы. Массовое содержание полианилина в полученных образцах нанокомпозитов рассчитывали как разность масс сухого композита и исходных углеродных нанотрубок, отнесенную к массе нанокомпозита в %.

Термогравиограммы образцов записывали с помощью прибора синхронного термического анализа *STA 449 F3 Jupiter* фирмы *Netzsch*. Во время измерения камера образца продувалась воздухом с расходом 30 мл/мин, камера термовесов – инертным газом (аргон) с расходом 10 мл/мин. Температурная программа включала в себя выдержку при температуре 30 °C в течение 10 минут, нагрев от 30 до 900 °C со скоростью 10 °C/мин. и охлаждение образцов до комнатной температуры со скоростью 15 °C/мин.

Для определения удельного электрического сопротивления, образцы полученных материалов помещались в стеклянную трубку и сжимались с помощью двух металлических поршней под дав-

лением 10 МПа. Измерялось электрическое сопротивление материала, которое пересчитывалось на удельное сопротивление ρ (Ом·см). Относительная ошибка измерений не превышала 10 %.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерной особенностью использованных в работе углеродных нанотрубок является их укладка параллельно друг другу в протяженные пучки (Рис. 1). Такая ориентация УНТ должна способствовать более легкой диффузии ионов вдоль пучка, что делает данный материал перспективным для ряда электрохимических применений, в том числе, в модифицированном проводящими полимерами виде. Также электрическая проводимость композиционных материалов на основе УНТ может быть связана с дефектностью нанотрубок. Информацию о количестве дефектов на поверхности углеродных нанотрубок позволяют получить спектры комбинационного рассеяния [24], в которых наблюдается две характерные моды: G ($1500-1600 \text{ cm}^{-1}$), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, и D ($1250-1450 \text{ cm}^{-1}$), обусловленная наличием нарушения симметрии идеального графитового слоя. Поэтому отношение интенсивностей полос D/G может использоваться для степени упорядоченности структуры многослойных УНТ.

Окисление углеродных нанотрубок способствует появлению незначительного количества дефектов на поверхности УНТ «Таунит-МД». Причем, окисление в парах азотной кислоты является более щадящим по отношению к структуре поверхности нанотрубки, чем более распространенный способ функционализации посредством кипячения в концентрированной азотной кислоте (Рис. 2).

Анализ ИК-спектров углеродных нанотрубок позволяет оценить качественный состав функциональных групп на поверхности исходных и окисленных углеродных нанотрубок (Рис. 3). Все изученные ИК-спектры характеризуются присутствием полос поглощения, обусловленных наличием связей C–H ($2920; 2850$ и 1460 cm^{-1}), $>\text{C}=\text{C}<$ (1630 cm^{-1}) и O–H (3450 cm^{-1}). Последний пик может быть также объяснен присутствием как гидроксильных групп, образующихся при окислении на-

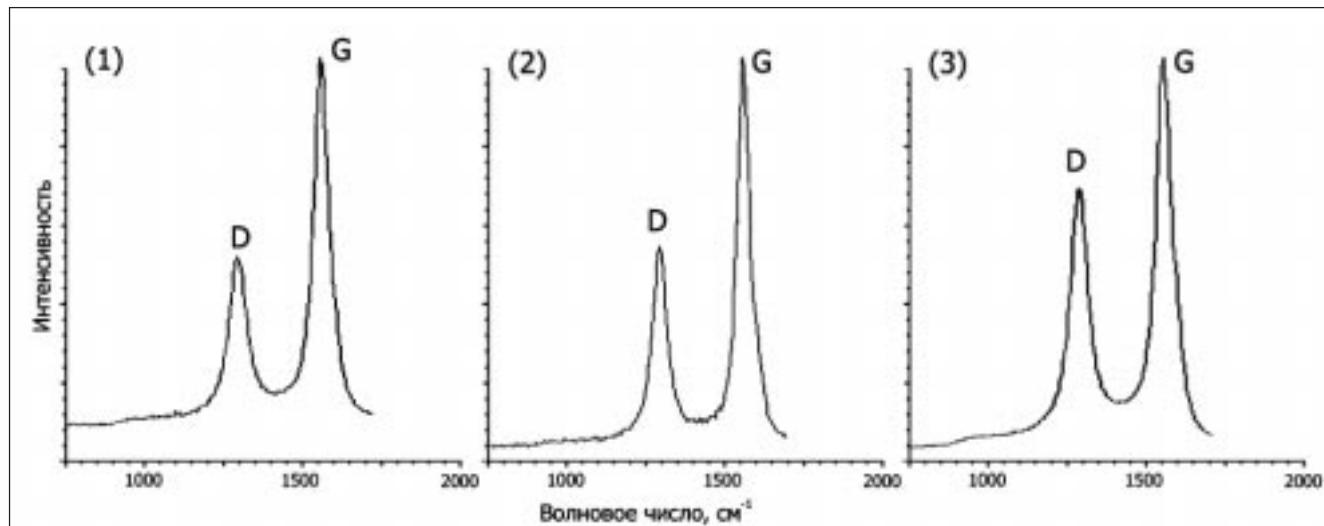


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок «Таунит-МД»: (1) – без предварительной обработки; (2) – окисленных в парах азотной кислоты; (3) – окисленных кипячением в азотной кислоте

Raman spectra of carbon nanotubes «Taunit-MD» (1) - without pre-treatment, (2) - oxidized with nitric acid vapor, and (3) - oxidized in boiling nitric acid

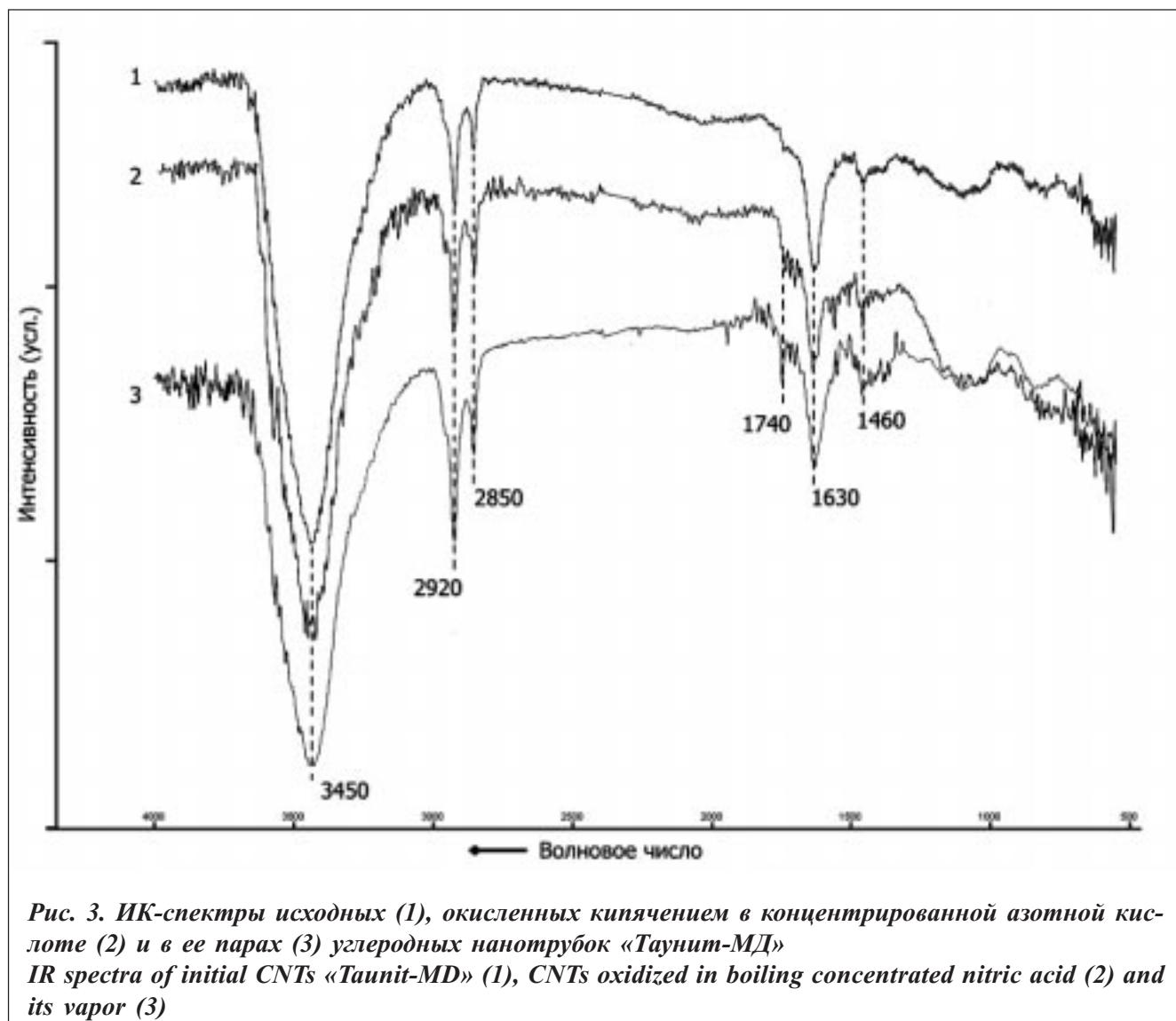


Рис. 3. ИК-спектры исходных (1), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (2) и в ее парах (3) углеродных нанотрубок «Таунит-МД»
IR spectra of initial CNTs «Taunit-MD» (1), CNTs oxidized in boiling concentrated nitric acid (2) and its vapor (3)

нанотрубок, так и адсорбированной на поверхности материала воды. Маловыраженная полоса поглощения, соответствующая колебанию связей С = О в карбоксиле (1740 см^{-1}) появляется на ИК-спектре УНТ, окисленных кипячением в азотной кислоте. А для материала, окисленного в парах азотной кислоты, этот пик становится относительно выраженным. Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии обработка углеродных нанотрубок «Таунит-МД» в парах азотной кислоты способствует более глубокому окислению и появлению большего количества карбоксильных групп, чем при обычном кипячении в концентрированной HNO_3 . Это подтверждается титrimетрическими данными (Табл. 1). Количество СООН-групп на поверхности материала окисленного в газовой фазе почти на порядок выше, чем при жидкофазном окислении азотной кислотой.

При этом, несмотря на более высокую степень функционализации углеродных нанотрубок при их окислении в парах, степень дефектности их поверхности ниже, чем после кипячения в концентрированной HNO_3 .

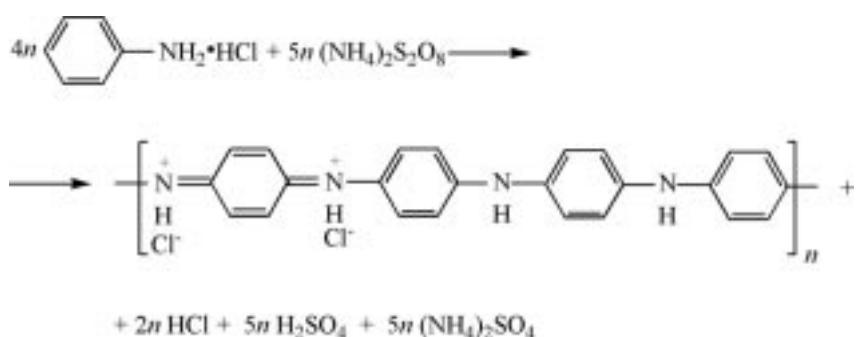
Как указывалось ранее, полианилин был синтезирован методом окислительной полимеризации при разных мольных соотношениях реагентов – персульфата аммония и анилина ($n_{\text{PSA}}:n_{\text{An}}$), как отдельно, так в присутствии нефункционализированных и окисленных различными способами

Таблица 1

Количественная оценка наличия карбоксильных групп на поверхности углеродных нанотрубок по данным кислотно-основного титрования

Способ предварительного окисления УНТ	Количество СООН-групп	
	ммоль/г	масс.%
неокисленные	0	0
кипячение в концентрированной HNO_3	0,3	1,35
в парах HNO_3	2,0	9,00

углеродных нанотрубок «Таунит-МД». Протекающая химическая реакция приводит к образованию эмеральдиновой соли полианилина зеленого цвета и может быть описана с помощью следующей схемы:



Выход полианилина в этой реакции является оптимальным при соответствующем стехиометрии протекающей реакции мольном соотношении персульфата аммония и анилина (Табл. 2). При недостатке окислителя выход полимера не превышает 38% от теоретического. Снижение выхода полианилина при избыточном количестве окислителя (персульфата аммония) по отношению к анилину, что, как указывается в [25], может быть связано с протеканием окисления аминных звеньев полимерной цепи, приводящим к снижению выхода полианилина с высокой молярной массой и вторичному образованию окисленных олигомеров. Известно также, что при действии избытка окислителя (диоксида марганца в кислой среде) возможно окисление амино-групп до хиноидных [26], что может приводить к образованию укороченных полимерных молекул ПАНИ с концевыми хиноидными группами.

Таблица 2

Выход полианилина* (в % от теоретического) в реакциях окислительной полимеризации

Темплат	Мольное соотношение $n_{\text{PSA}}:n_{\text{An}}$		
	0,625:1	1,25:1	2,5:1
-	38,2	77,4	58,1
«Таунит-МД»	49,6	83,5	62,3
«Таунит-МД», окисленный концентрированной азотной кислотой	-	87,3	68,7
«Таунит-МД», окисленный в парах азотной кислоты	-	92,6	70,9

*Относительная погрешность определения выхода полианилина составляла не более 2%.

Существует два возможных подхода к объяснению увеличения эффективности протекания окислительной полимеризации анилина в присутствии углеродных нанотрубок [27]. Во-первых, на поверхности УНТ, обладающих высокой удельной поверхностью, возможна адсорбция олигомерных фрагментов, которые образуются в ходе реакции. Вторая возможная причина связана с проводящими свойствами УНТ. Предполагается, что углеродные нанотрубки могут быть переносчиками электронов от молекул восстановителя (анилина) к частицам окислителя (пероксисульфат-ионам), что значительно облегчает протекание окислительно-восстановительного процесса и, возможно, способствует формированию полимерных цепочек с большим количеством звеньев. При этом доля побочных олигомерных продуктов, формирование которых происходит в объеме раствора, должна значительно снижаться.

При появлении на поверхности УНТ 0,2 ммоль/г (или 1,35 мас.%) COOH-групп выход целевого продукта реакции становится на 4-6 мас.% больше. При увеличении количества карбоксильных групп (до 2 ммоль/г или 9 мас.%) на поверхности окисленных парами HNO_3 углеродных нанотрубок выход полианилина увеличивается на 2-5 мас.% в зависимости от условий окислительной полимеризации. Очевидно, наличие COOH-групп на поверхности УНТ не столь сильно сказывается на выходе целевого продукта реакции. Предварительная функционализация кислородсодержащими группами должна оказывать большее влияние на морфологию композитного полианилинового слоя, поскольку она вызывает заметное усиление взаимодействия уже сформировавшихся полианилиновых цепочек с поверхностью УНТ [1].

По визуальным наблюдениям (по интенсивности окраски ацетонового фильтрата при промывке композитов на основе модифицированных полианилином трубок), доля растворимых в ацетоне олигомеров также снижается при оптимальном соотношении реагентов на стадии окислительной полимеризации. При промывке ацетоном композита полианилина с окисленными в парах азотной кислоты УНТ окрашивания фильтрата практически не наблюдалось.

Максимальный выход полианилина, наблюдаемый при стехиометрическом соотношении мольных количеств анилина и персульфата аммония практически во всех представленных случаях показывает, что введение как исходных, так и предварительно окисленных УНТ не изменяет механизма самой реакции окислительной полимеризации.

На ТГ-кривых (Рис. 4) образцов полианилина, синтезированных при различных соотношениях реагентов, на стадии окислительной полимеризации наблюдается три выраженных участка. Можно предположить, что при температуре до 200 °C происходит потеря остаточной влаги [28]. Выше 200° происходит депротонирование материала, и соль полианилина переходит в непроводящее основание. При температуре выше 350 °C происходит необратимая термическая и термоокислительная деструкция полимера, которая заканчивается при 650-670 °C.

Положение наиболее выраженных максимумов на ДСК-кривых для материалов, синтезированных при $n_{\text{PSA}}:n_{\text{An}} = 0,625:1$ и $1,25:1$ примерно одинаково и соответствует температуре 380-400 °C (Рис. 4). Для образца, полученного при двукратном избытке окислителя, экстремум на ДСК-кривой наблюдается при более высокой температуре порядка 480-490 °C. Можно предполагать, что при значительном избытке окислителя в результате вторичных химических превращений морфология полимерной цепочки и ее характеристики изменяются.

Исходные углеродные нанотрубки, которые применялись для модификации полианилином в рамках данного исследования также имели различную термостабильность. (Рис. 5). Наиболее устойчивы к действию высоких температур в окислительной атмосфере исходные УНТ, наименее – функционализированные в парах азотной кислоты. Характер ТГ-кривых функционализированных материалов заметно отличается от ТГ-кривой неокисленного образца. Участок потери

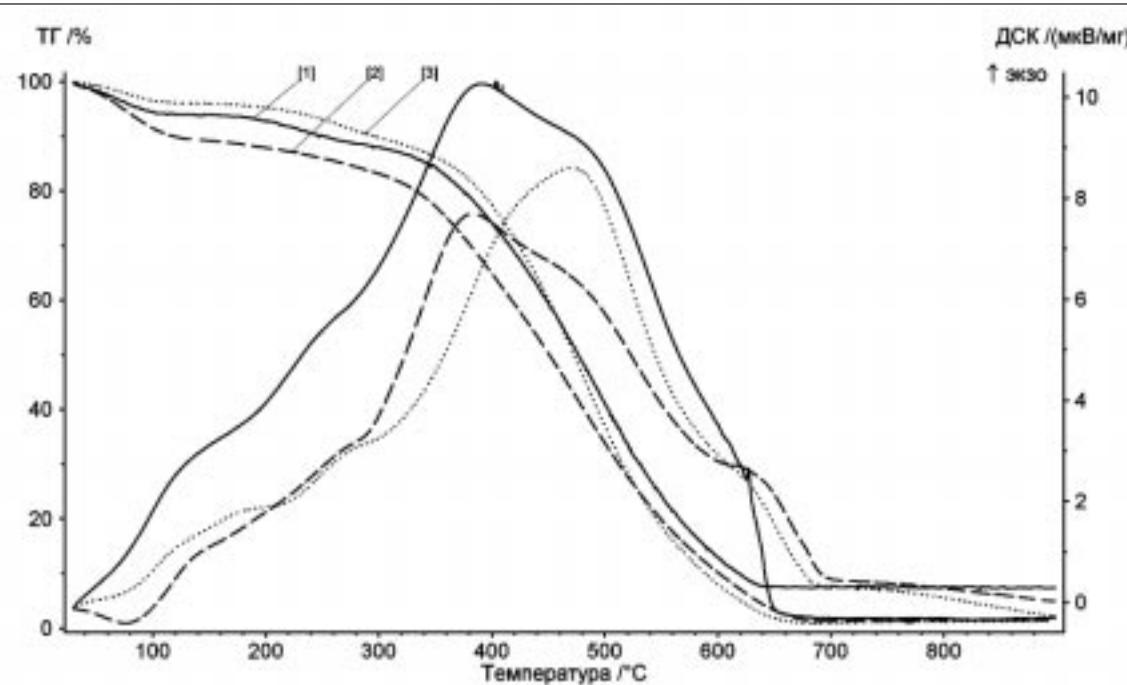


Рис. 4. ТГ и ДСК-кривые образцов полианилина, синтезированных при мольном соотношении $n_{PSA}:n_{An}$, равном 0,625:1 (1); 1,25:1 (2); 2,5:1 (3)

TG and DSC plots of polyaniline samples synthesized at a molar ratio $n_{PSA}:n_{An}$, equal to 0.625:1 (1); 1.25:1 (2), and 2.5:1 (3)

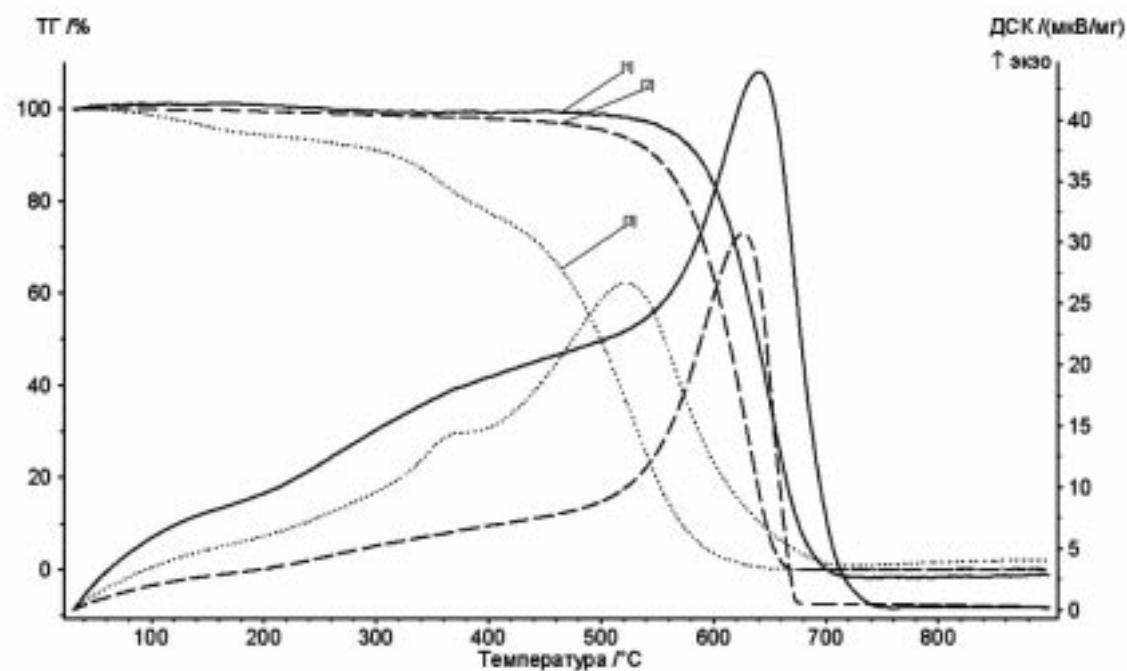


Рис. 5. ТГ и ДСК-кривые исходных УНТ «Таунит-МД» (1), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (2) и в парах HNO₃ (3)

TG and DSC plots of the original CNTs «Taunit-MD» (1), and CNTs oxidized by boiling in concentrated nitric acid (2) and in HNO₃ vapor (3)

массы материалов в температурном интервале до 150 °C связан с испарением адсорбированной воды. Второй – со 150 до 350° – согласно литературным данным [29], соответствует декарбоксированию функционализированных УНТ. Потери массы материала при температурах от 350 до 500 °C могут быть объяснены отщеплением гидроксильных групп [30]. И, наконец, при температурах выше 500 °C происходит окисление самого углерода [31].

Пики на ДСК-кривых для исходного и окисленного в концентрированной азотной кислоте «Таунита-МД» наблюдаются при температуре 615-620 °C. На аналогичной кривой для «Таунита-МД», обработанного в парах HNO₃, наблюдается слабо выраженный экстремум при 350 °C и более выраженный – при 520 °C. Каждый из них соответствует характерным участкам на ТГ-кривой. Способ предварительного окисления углеродных нанотрубок оказывает значительное влияние на характер термического разложения их композитов с полианилином, полученных при различном мольном соотношении реагентов на стадии окислительной полимеризации (Рис. 6).

3.1. Исходные УНТ.

Материалы, синтезированные при недостатке окислителя и при оптимальном мольном соотношении персульфата аммония и анилина, имеют сходный характер термического разложения. Снижение термостабильности по сравнению с немодифицированными УНТ связано с более низкой температурой разложения полианилина. Значительный избыток окислителя на стадии окислительной полимеризации анилина, как указывалось выше, способствует снижению выхода продукта реакции, содержание УНТ в композите оказывается более высоким, поэтому термостабильность материала несколько увеличивается. Положение максимума на ДСК-кривой как для исходных, так и для модифицированных полианилином, нанотрубок, соответствует температуре 605-620°C, которая соответствует наиболее быстрой окислительной деструкции УНТ.

3.2. УНТ предварительно окисленные концентрированной азотной кислотой.

Наблюдается такая же зависимость термостабильности модифицированных полианилином УНТ от мольного соотношения реагентов, что и в предыдущем случае. Положение экстремумов на ДСК-кривых для материалов, синтезированных при различных мольных соотношениях n_{PSA}:n_{An} совпадает.

3.3. УНТ, окисленные в парах азотной кислоты.

Взаимное расположение ТГ-кривых и характер ДСК-кривых заметно отличается от двух предыдущих случаев. Наиболее устойчивым к температурному воздействию оказывается композит, полученный при двукратном избытке окислителя. Углеродные нанотрубки, исходные и покрытые полианилином при оптимальном значении n_{PSA}:n_{An}, примерно одинаково термостабильны. Однако участки характеризующих их поведение при высоких температурах ТГ-кривых несинхронны. Композиты полианилина начинают терять массу практически с самого начала ТГ-кривой. Это связано, видимо, с испарением адсорбированной воды. Помимо участка удаления остаточной влаги на ТГА-кривых имеется еще две выраженные ступени с наиболее интенсивными потерями массы при 400-450 и 600-620 °C. ДСК-кривая материала, полученного при оптимальном соотношении реагентов при окислительной полимеризации, характеризуется наличием двух равновыраженных экстремумов, соответствующих температурам протекания быстрой окислительной термодеструкции материала. Положение экстремумов на ДСК-кривых для композитов и исходных УНТ не совпадают. Очевидно, в данном случае, благодаря наличию на поверхности УНТ достаточно большого количества карбоксильных групп, происходит существенное взаимодействие между ними и аминогруппами анилина, олигомеров и высокомолекулярного полианилина, в результате чего заметно изменяется поведение композита при высоких температурах.

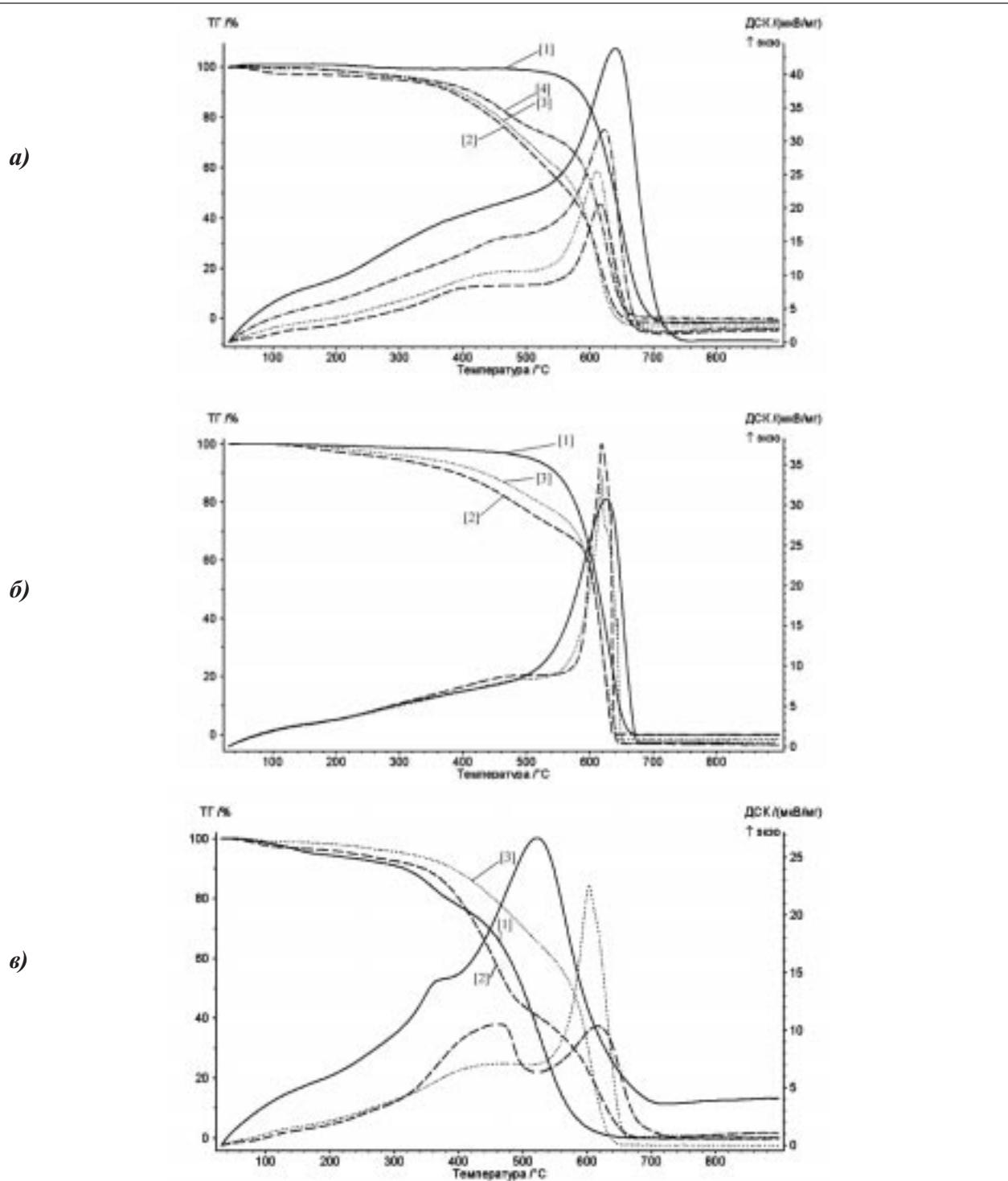


Рис. 6. ТГ и ДСК-кривые исходных (а), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (б) и парах HNO_3 (в) углеродных нанотрубок «Таунит-МД» (1), модифицированных полианилином при мольном соотношении $n_{PSA}:n_{An}$ на стадии окислительной полимеризации, равном 0,625:1 (2); 1,25:1 (3); 2,5:1 (4).

TG and DSC plots of the initial(s), oxidized by boiling in concentrated nitric acid (b) and vapor of HNO_3 (c) carbon naotubes, «Taunit-MD» (1) modified with polyaniline at a molar ratio $n_{PSA}:n_{An}$ under oxidative polymerization equal to 0.625:1 (2); 1.25:1 (3), 2.5:1 (4).

Электропроводящие свойства композитов на основе углеродных нанотрубок, покрытых полианилином, также зависят как от способа предварительной функционализации УНТ, так и от мольного соотношения реагентов на стадии окислительной полимеризации (табл. 3). Наибольшей электропроводностью обладает полианилин, синтезированный при оптимальном мольном соотношении реагентов. Композиты с УНТ обладают лучшими проводящими свойствами, чем исходный полианилин. Предварительная функционализация УНТ приводит к снижению электропроводности. Причем, поскольку степень функционализации окисленных в парах азотной кислоты УНТ выше, то можно делать вывод, что электропроводящие свойства композитов ухудшаются по мере роста степени функционализации поверхности углеродных нанотрубок карбоксильными группами. Причем эффект этот не связан с разрушением поверхностных слоев углеродных атомов нанотрубок, поскольку окисление в парах, как показано выше на основании исследования спектров КР, не вызывает значительных деструктивных изменений. Очевидно, по мере увеличения степени функционализации случае происходит усиление взаимодействия УНТ с полианилином, но при этом снижается взаимодействие УНТ друг с другом, поэтому фрагменты переколяционной сетки оказываются изолированными друг от друга прослойками из менее электропроводного полианилина.

Предположения о зависимости морфологии полианилинового покрытия от степени функционализации УНТ и условий синтеза, также получили свое подтверждение при анализе SEM-изображений модифицированных УНТ (Рис. 7). На поверхности нефункционализированных УНТ формируется неравномерный тонкий слой полианилина (Рис. 7а). Часть углеродных нанотрубок остается непокрытой. Большой избыток окислителя способствует разрушению полианилина и удалению части его с поверхности УНТ (Рис. 7б). Предварительная функционализация УНТ способствует формированию более равномерного и массивного слоя полианилина. Однако наблюдаются отличия в формировании композитных слоев полианилина от способа предварительной функционализации при различных мольных соотношениях реагентов. Так, избыток окислителя способствует удалению части полианилина с поверхности УНТ, предварительно функционализированных кипячением в концентрированной азотной кислоте (Рис. 7 в, г). Если же углеродные нанотрубки были предварительно окислены в парах HNO_3 , то по мере добавления окислителя полианилиновое покрытие становится все более массивным (Рис. 7 д, е).

Таблица 3

Зависимость удельного электрического сопротивления композитов на основе модифицированного полианилином (50 мас.%) «Таунита-МД» от способа предварительной функционализации углеродных нанотрубок и мольного соотношения реагентов при окислительной полимеризации анилина

Материал	Удельное электрическое сопротивление ($\Omega \cdot \text{см}$) композита, полученного при $n_{\text{PSA}}:n_{\text{An}}$		
	0,625:1	1,25:1	2,5:1
Полианилин	4,4	3,2	212,0
Исходный «Таунит-МД»/полианилин	1,4	0,4	1,0
«Таунит-МД», окисленный концентрированной азотной кислотой/полианилин	-	0,8	1,5
«Таунит-МД», окисленный в парах азотной кислоты/полианилин	-	1,6	5,3

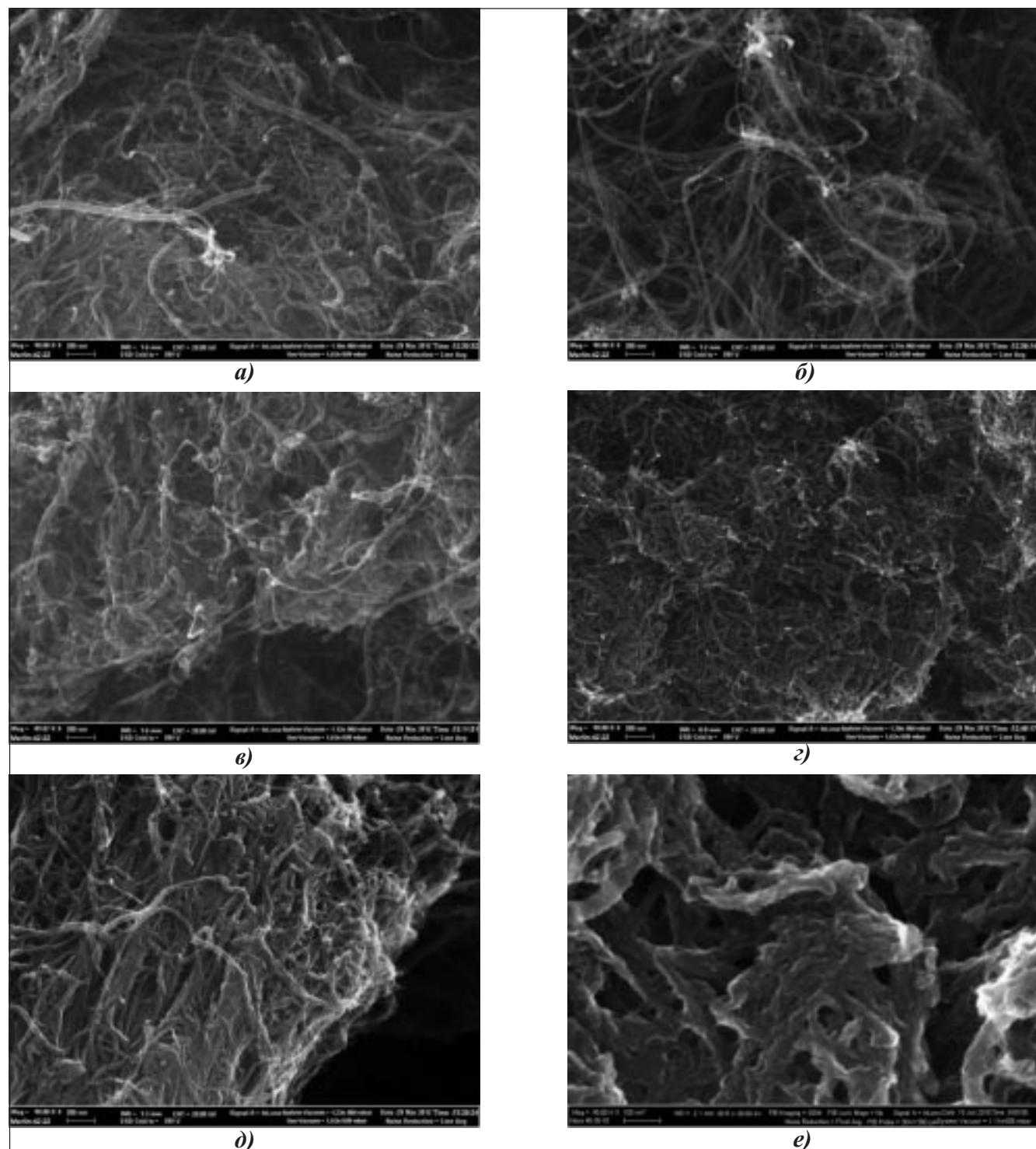


Рис. 7. SEM-изображения исходных (а, б), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (в, г) и парах HNO_3 (д, е) углеродных нанотрубок «Таунит-МД», модифицированных поланилином при мольном соотношении $n_{PSA}:n_{An}$ на стадии окислительной полимеризации, равном 1,25:1 (а, в, д) и 2,5:1 (б, г, е)

SEM-images of initial (a, b) and oxidized by boiling in concentrated nitric acid (c, d) and vapor HNO_3 (d, e) carbon nanotubes, «Taunit-MD,» modified with polyaniline at a molar ratio $n_{PSA}:n_{An}$ under oxidative polymerization equal 1.25:1 (a, c, d) and 2.5:1 (b, d, e)

4. Выводы

- 1) Предварительная обработка УНТ в парах азотной кислоты способствует получению материала с более высокой степенью функционализации, но с меньшей дефектностью поверхностных слоев, чем обработка в жидкой концентрированной HNO_3 .
- 2) Предварительная функционализация УНТ повышает выход полианилина в реакциях окислительной полимеризации.
- 3) Характер термоокислительной деструкции модифицированных полианилином УНТ в большей мере обусловлен способом предварительной функционализации УНТ.
- 4) С ростом степени предварительной функционализации поверхности УНТ электропроводность их композитов с полианилином снижается. Наилучшими проводящими свойствами обладают материалы, синтезированные при оптимальном по стехиометрии соотношении реагентов $n_{\text{PSA}}:n_{\text{An}} = 1,25:1$.
- 5) Наиболее массивный и равномерный слой полианилина формируется на поверхности углеродных нанотрубок с высокой степенью функционализации при оптимальном мольном соотношении реагентов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-97555).

Библиографический список

1. Dhand C., Arya S. K., Singh S. P., Singh B. P. et al., Preparation of Polyaniline/Multiwalled Carbon Nanotube Composite by Novel Electrophoretic Route, *Carbon*, 2008, vol. **46**, pp. 1727-1735.
2. Dhand C., Arya S. K., Datta M., Malhotra B.D., Polyaniline–carbon nanotube composite film for cholesterol biosensor, *Analytical Biochemistry*, 2008, vol. **38**, pp. 194-199.
3. Qu F., Yang M., Jiang J., Shen G., Yu R., Amperometric biosensor for choline based on layer-by-layer assembled functionalized carbon nanotube and polyaniline multilayer film, *Analytical Biochemistry*, 2005, vol. **344**, pp. 108-114.
4. В.Т. Иванова, И.Ю. Сапурина, В.Ф. Иванов, А.А. Симукова и др., Сорбция биологических объектов на нанокомпозиты полианилина и углеродных нанотрубок, *Материалы Международного форума по нанотехнологиям*, Москва, 2009, с. 274-275.
5. Mandić Z., Roković M.K., Pokupčić T., Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources. The role of morphology, *Electrochimica Acta*, 2009, vol. **54**, pp. 2941–2950.
6. He B.-L., Dong B., Wang W., Li H.-L., Performance of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as cathode for rechargeable lithium batteries, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. **114**, pp. 371-375.
7. Qiao Y., Li C.M., Bao S.-J., Bao Q.-L., Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, vol. **170**, pp. 79-84.
8. Sivakkumar S.R., Kim W. J., Choi J.-A., MacFarlane D. R. et al., Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 2007, vol. **171**, pp. 1062–1068.
9. Zhou Y., Qin Z.-Y., Li L., Zhang Y. et al., Polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with core-shell structures as supercapacitor electrode materials, *Electrochimica Acta*, 2010, vol. **55**, pp. 3904–3908.
10. Zhang J., Kong L.-B., Wang B., Luo Y.-C., Kang L., In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors, *Synthetic Metals*, 2009, vol. **159**, pp. 260-266.
11. Li X., Wu B., Huang J., Zhang J., et al., Fabrication and characterization of well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composites, *Carbon*, 2002, vol. **41**, pp. 1670-1673.
12. Feng W., Bai X.D., Lian Y.Q., Liang J., et al., Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization, *Carbon*, 2003, vol. **41**, pp. 1551-1557.
13. Konyushenko E.N., Stejskal J., Trchova M., Hradil J., et al. Multi-wall carbon nanotubes created with polyaniline, *Polymer*, 2006, vol. **47**, pp. 5715-5723.
14. Karim M.R., Lee C.J., Park Y.-T., Lee M.S., SWNTs coated by conducting polyaniline: Synthesis and modified properties, *Synthetic Metals*, 2005, vol. **151**, pp. 131–135.
15. Xie X., Gao L., Sun J., Liu Y., et al., The effect of electro-degradation processing on microstructure of polyaniline/single-wall carbon nanotube composite films, *Carbon*, 2008, vol. **46**, pp. 1145-1151.
16. Huang J.-E., Li X.-H., Xu J.-C., Li H.-L., Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films, *Carbon*, 2003, vol. **41**, pp. 2731-2736.

17. Philip B., Xie J., Abraham J.K., Varadan V.K., Polyaniline/carbon nanotube composites: starting with phenylamino functionalized carbon nanotubes, *Polymer Bulletin*, 2005, vol. **53**, pp. 127-138.
18. Lafuente E., Callejas M.A., Sainz R., Benito A.M., et al., The influence of single-walled carbon nanotube functionalization on the electronic properties of their polyaniline composites, *Carbon*, 2008, vol. **46**, pp. 1909-1917.
19. Gopalan A.I., Lee K.-P., Santhosh P., Kim K.S., Nho Y.C., Different types of molecular interactions in carbon nanotube/conducting polymer composites – A close analysis, *Composites Science and Technology*, 2007, vol. **67**, pp. 900–905.
20. Stejskal J., Sapurina I., Trchova M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, 2010, vol. **35**, pp. 1420-1481.
21. Wu T.-M., Lin Y.-W., Liao C.-S., Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites, *Carbon*, 2005, vol. **43**, pp. 734–740.
22. Wu T.-M., Lin Y.-W., Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties, *Polymer*, 2006, vol. **47**, pp. 3576–3582.
23. Boehm H.P., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 2002, vol. **40**, pp. 145–149.
24. Keszler A. M., Nemes L., Ahmad S. R., Fang X., Characterisation of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy – A case study of multiwalled and singlewalled samples, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2004, vol. **6**, № 4, pp. 1269 – 1274.
25. Е Тун Наинг, Синтез полимеров с системой сопряженных двойных связей окислительной полимеризацией аминов ароматического ряда, Автореферат диссертации канд. химических наук, М.: 2007.
26. Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology. Ed. by Watcher, 4th edition, vol **20**, p. 418.
27. Konyushenko E.N., Stejskal J., Trchova M., Hradil J., et al. Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline, *Polymer*, 2006, vol. **47**, pp. 5715-5723.
28. Ćirić -Marjanović G., Holclajtner-Antunović I., Mentus S., Bajuk-Bogdanović S., et al. Self-assembled polyaniline 12-tungstophosphate micro/nanostructures, *Synthetic Metals*, 2010, vol. **160**, pp. 1463–1473.
29. Tang M., Dou H., Sun K., One-step synthesis of dextran based stable nanoparticles assisted by self-assembly, *Polymer*, 2006, vol. **47**, pp. 728-734.
30. Grandi S., Magistis A., Mustarelli P., Quartarone E., Tomasi C., Meda L., Synthesis and characterisation of SiO₂-PEG hybrid materials, *J. Noncryst. Sol.*, 2006, vol. **352**, pp. 273–80.
31. Hou P., Liu C., Tong Y., Xu S., et al., Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method, *J. Mater. Res.*, 2001, vol. **16**, pp. 2526–2529.

Сведения об авторах

Т.П.Дьячкова* - канд. хим. наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов, Россия, mashtatpetr@mail.ru, тел. +79204701836

Е.Ю.Филатова – канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов, Россия, fil_el@mail.ru, тел. +79606632924.

С.Ю.Горский - аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов, Россия, eshik_88@mail.ru, тел. +79622344820.

А.В.Шуклинов – канд. физ.-мат. наук, ведущий специалист НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия, tambovbest@yahoo.com, тел. +79051209112.

А.Г.Ткачев – д-р техн. наук, профессор, заведующий доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов, Россия, nanotam@yandex.ru, тел. +74752635522.

С.В.Мищенко – д-р техн. наук, профессор, ректор Тамбовского государственного технического университета, Тамбов, Россия, tstu@admin.tstu.ru, тел. +74752639441.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТРЕХМЕРНОГО НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ARCAN - УСТРОЙСТВА¹

(Получено редакцией 08.02.2013, принято к печати – 17.02.2013)

J.Y. Cognard^{a2}, L. Sohier^b, P. Davies^c, N. Carrère^a, R. Créac'hcadec^a, C. Badulescu^a

^a *Brest Laboratory of Mechanics and Systems, ENSTA Bretagne, 29806 Brest Cedex 09, France*

^b *Brest Laboratory of Mechanics and Systems, Université de Brest, 29285 Brest Cedex, France*

^c *Materials and Structures group, IFREMER Centre of Brest, 29280 Plouzané, France*

Абстракт

Адгезионные склейки композитных элементов, в отличие от болтовых или заклепочных соединений, не требуют сверления отверстий, которые являются концентраторами напряжений. Поэтому такого рода соединения предпочтительны, особенно в тех конструкциях, для которых вес является критическим параметром. Но в адгезионных соединениях и в областях, к ним прилегающим, часто зарождаются трещины или расслоения в результате действия касательных напряжений между слоями или растягивающих по нормали к слоям. Такие соединения часто работают в условиях больших концентраций напряжений, что затрудняет расчеты на прочность конструкций, используемых в промышленности. Поскольку механическое поведение склеек и самих композитных элементов сложно, то для разработки надежных методов на прочность, требуется наполнять большую базу данных экспериментальными результатами, полученными в различных условиях нагружения. К сожалению, лишь небольшое число испытательных устройств позволяет реализовать напряженное состояние с ненулевым напряжением, нормальным к плоскости слоёв. Исключение составляют лишь испытания «толстых» образцов, при этом такая схема не соответствует практически важным случаям композитных элементов. В статье описываются возможности нагружающего приспособления, представляющего собой модификацию так называемого Arcan-устройства, и оптимизированного образца, конструкция которого позволяет уменьшить влияние краевых эффектов. Представлены некоторые экспериментальные данные, демонстрирующие потенциальные возможности схемы. Результаты данных в виде предельных поверхностей для пропорционального (простого) нагружения с нормальной компонентой напряженного состояния. Кроме того, затронуты некоторые аспекты влияния низких температур на механическое поведение гибридных kleenых соединений композитов.

Ключевые слова: многослойные композиты, нагружение с нормальной компонентой нагружения, адгезия, концентрация напряжений, механические испытания.

ANALYSIS OF THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF COMPOSITES AND THEIR BONDED ASSEMBLIES UNDER OUT-OF-PLANE LOADS USING A MODIFIED ARCAN APPARATUS³

J.Y. Cognard^{a4}, L. Sohier^b, P. Davies^c, N. Carrère^a, R. Créac'hcadec^a, C. Badulescu^a

^a *Brest Laboratory of Mechanics and Systems, ENSTA Bretagne, 29806 Brest Cedex 09, France*

^b *Brest Laboratory of Mechanics and Systems, Université de Brest, 29285 Brest Cedex, France* ^c *Materials and Structures group, IFREMER Centre of Brest, 29280 Plouzané, France*

¹Работа доложена на Российско-французском симпозиуме по композитным материалам, июль 2012, Санкт-Петербург.

^{2,4}Corresponding author: jean-yves.cognard@ensta-bretagne.fr - Tel : +33 2 98 34 88 16 - Fax : +33 2 98 34 87 30.

Adress: ENSTA Bretagne, LBMS, 2 rue François Verny, 29806 Brest Cedex 9, France.

³The paper was presented at Russia-French Symposium on Composite Materials, July, 2012, Saint Petersburg.

Abstract

Adhesively bonded assemblies, unlike riveted or bolted joints, do not require holes, which can lead to large stress concentrations in composites. For this reason adhesive bonding is attracting attention particularly when weight is critical. But failure in adhesively bonded assemblies involving composites is often associated with crack initiation in the adhesive or delamination of the composite plies close to the adhesive joint caused by interlaminar or through-thickness stresses. Such assemblies are often characterized by large stress concentrations, which make the analysis of their behaviour for industrial applications difficult. As the mechanical behaviour of adhesives and of composites are quite complex, a large database of experimental results under various loading conditions, is necessary to develop accurate numerical models. Unfortunately, few experimental devices allow out-of-plane loading to be studied, except for specific loadings or by using thick composite specimens which are not always representative of industrial applications. This paper presents the possibilities of an experimental device, using a modified Arcan test, and optimized hybrid bonded assemblies, which limit the influence of edge effects. Some test results, showing the potential of the approach, are presented in the form of failure envelope curves for proportional monotonic out-of-plane loadings. Moreover, some aspects of the influence of low temperature on the mechanical behaviour of hybrid bonded assemblies with composites are analysed.

Keywords: Laminates, Out-of-plane loading, Adhesion, Stress concentrations, Mechanical testing.

1. Introduction

The use of composite materials is a key element in energy reduction strategies, particularly in all areas of transportation. Therefore, the design of assemblies of composite modules and connections between composite and metallic structures are of great importance. Thus, the development of accurate numerical models is necessary in order to optimize such assemblies, especially to respect safety conception constrains which are more and more required in high-tech industries. Adhesive bonding is an attractive joining technique for many aerospace or automotive applications, especially when assembling dissimilar or composite materials [1, 2]. Such joining techniques, unlike riveted or bolted joints, do not require holes which can lead to large stress concentrations in composites. However, bonded assemblies can often be characterized by large stress concentrations at the ends of the overlap length [3, 4]. Thus, the failure in adhesively bonded assemblies involving composites is often associated with crack initiation in the adhesive or delamination of the composite plies close to the adhesive joint caused by interlaminar or through-thickness stresses. Therefore, stress concentrations can lead to an incorrect analysis of the behaviour of the bonded assemblies. The analysis of such assemblies is difficult because the weakest part of the assemblies is close to the adhesive-composite interface and this region is characterized with out-of-plane loadings for which few results exist in the literature. The development of accurate non-linear models for such assemblies (i.e. for the adhesive and the composite) requires a large data base of experimental results under various compression/tensile-shear out-of-plane loads. The aim is to limit the number of experimental tests on large structures [5, 6]. Unfortunately, few experimental devices are proposed in the literature to characterize the mechanical behaviour of composites and their bonded assemblies under tensile/compression-shear out-of-plane loads [7, 8]. For instance, Interlaminar Shear Stress test on plain coupon (ILSS) [9] and Four Point Bending test on L-angle specimen [10] can be used to determine respectively out-of-plane shear and tensile strength. Lap-shear type specimens are often used to characterize the behavior of adhesively bonded assemblies but the analysis of the results is difficult due to the complex loading of the bonded part associated with large stress concentrations [4, 11-13]. Available tests often use thick composite specimens, not representative of the end application, (Iosipescu type tests [9]) or require special geometries [14, 15]. In order to analyse the influence of the tension-shear loads, some work have been proposed on the so-called Arcan test fixture [16, 17], but the machining of the composite, the specimen geometry, and the fixing system can all lead to large scatter in the

experimental results [17]. Ideally, to obtain experimental results representative of industrial applications, it is interesting to use composite plates with quite low thicknesses [18], which are easy to manufacture.

This paper describes the possibilities of an experimental device, using a modified Arcan apparatus, and optimized hybrid bonded assemblies with thin composite plates, which limit the influence of edge effects in order to obtain reliable experimental results [4]. Different numerical studies have been performed in order to analyze and optimize the design of such a system (geometry of the composite plate, geometry of the substrates, fixing system, etc). This test allows the mechanical behaviour of both composites and hybrid metal/composite bonded assemblies to be analyzed under a large range of proportional tensile-shear out-of-plane loadings. Another particularity of this device is the use of the same device and a single bonded joint for the different tensile-shear loadings. Moreover the same experimental device has previously been designed to characterize the mechanical behaviour of an adhesive in an assembly [19], including the influence of wet aging [20] and temperature [21], and it provides interesting results to accurately model the mechanical behavior of adhesives [22]. For hybrid bonded assemblies, it is important to note that failure can occur in the composite, in the adhesive joint or at the composite-adhesive interface according to the tensile-shear loading ratio. An optimization of the adhesive must be performed, especially under shear loadings, as the shear strength of the composite can be higher than that of the adhesive. Experimental results show that the fibre orientations, the characteristics of different plies, and the surface preparation all have an influence on the out-of-plane strength of composites and of hybrid bonded assemblies [4, 23].

First some experimental results are presented for lap-shear type specimens with composites substrates, in order to underline the complex behaviour of such tests. Secondly, 3D numerical analysis results will present the out-of-plane stress state within the composite plate and the adhesive in the case of the proposed modified Arcan test on hybrid assemblies. Such models are under development in order to characterize the evolution of the non-linear behaviour (damage, plasticity...) of the composite under out-of-plane loads using inverse procedures, as the stress state is not homogeneous in the bonded specimen, even under linear elastic assumptions. The third part presents experimental results, in the form of failure envelope plots for radial out-of-plane loadings, showing the potential of the approach. Moreover, some aspects of the influence of low temperatures on the mechanical behaviour of hybrid bonded assemblies with composites are analysed. This study makes it possible to optimize the strength of hybrid bonded assemblies.

2. Examples of results from lap shear tests

Given that the lap shear test remains by far the most popular test to provide information on joint performance, it is interesting to first examine what this test measures when composite substrate assemblies are tested. Within a European Network (DOGMA) a series of unidirectional (UD) glass/epoxy samples was tested at IFREMER [24], in order to provide data to compare to models. Some of the results from the tests are shown below. A second series was performed more recently on UD carbon/epoxy specimens and these results are also provided. These results have been interpreted in terms of stress distributions elsewhere [25].

2.1 Bonded glass/epoxy lap shear tests

Testing of single lap shear specimen is the most frequently used way of evaluating adhesively bonded composite joints today. A series of tests was performed on bonded glass/epoxy specimens, Fig. 1. The composites used were manufactured using 300 g/m² quasi-UD glass layers and epoxy resin SR1500/2505. For 3 mm thick substrates ($h = 3$ mm with 8 layers), single lap shear specimens were manufactured with overlap of $l = 10, 20, 30$ mm. For 6 mm thick substrates ($h = 6$ mm with 16 layers) single lap shear specimens were manufactured with overlap of $l = 30$ mm. The width of the specimen was 20 mm. The adhesive bond-line was nominally 0.2 mm thick. The adhesive used was Huntsman™ Araldite® 420 A/B, cured for 4h at 50°C.

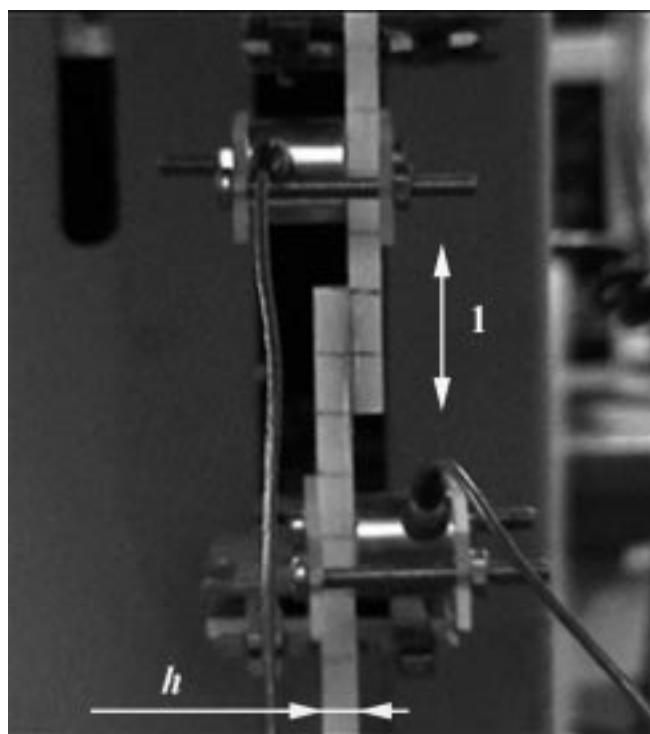


Fig. 1. Single lap shear specimen with glass/epoxy composites
Рис. 1. Соединение внахлест стеклопластиковых образцов

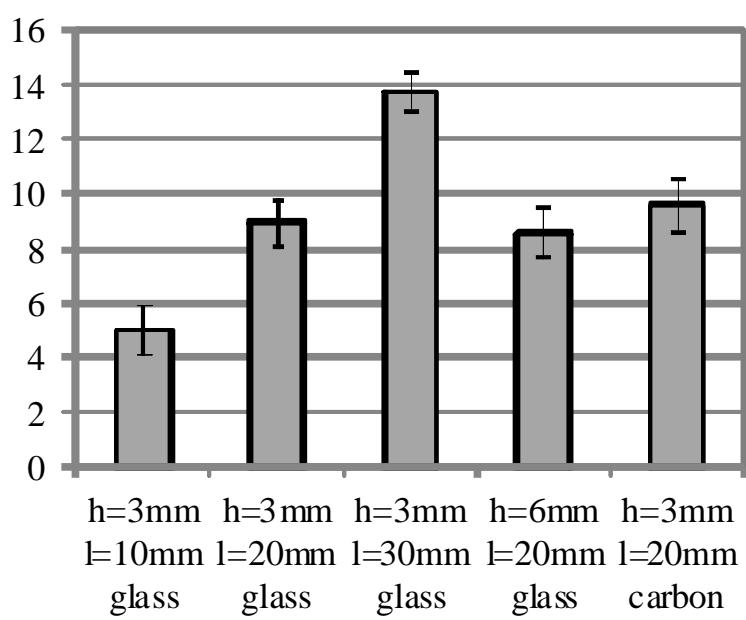


Fig. 2. Influence of substrate thickness ($h = 3$ and 6 mm), of overlap length ($l = 10$, 20 and 30 mm) and of bonded material (glass/epoxy and carbon/epoxy composites) on the failure load
Рис. 2. Влияние толщины слоя ($h = 3$ и 6 мм), длины нахлестики ($l = 10$, 20 , 30 мм) и соединяемых материалов (стекло- и углепластик) на разрушающую нагрузку

Fig. 2 shows the influence of overlap length on failure load, in this range the apparent shear strength (maximum load divided by bonded area) is roughly constant, in the range 20-25 MPa for all specimens. Such values provide an initial indication of the behaviour of a particular bonded assembly but are of little use for design purposes.

In order to understand what is happening in these tests, it is important to examine the sequence of events leading to failure. Inspection of fracture surfaces, using optical or scanning electron microscopy (SEM) is ambiguous, and it is difficult to pinpoint damage initiation. Fracture surfaces show many features including adhesive deformation, traces of fibres, areas where cracks appear to have run along the adhesive/adherend interface.

A second series of tests was therefore run on the 6 mm thick 20 mm overlap single lap shear specimens to different loads as a percentage of the mean break load, stopping the tests after the acoustic emission was recorded but before final failure, to try to determine the nature of the damage. All the damage detected was within the adhesive bond-line, Fig. 3. Other results can be found in [25].

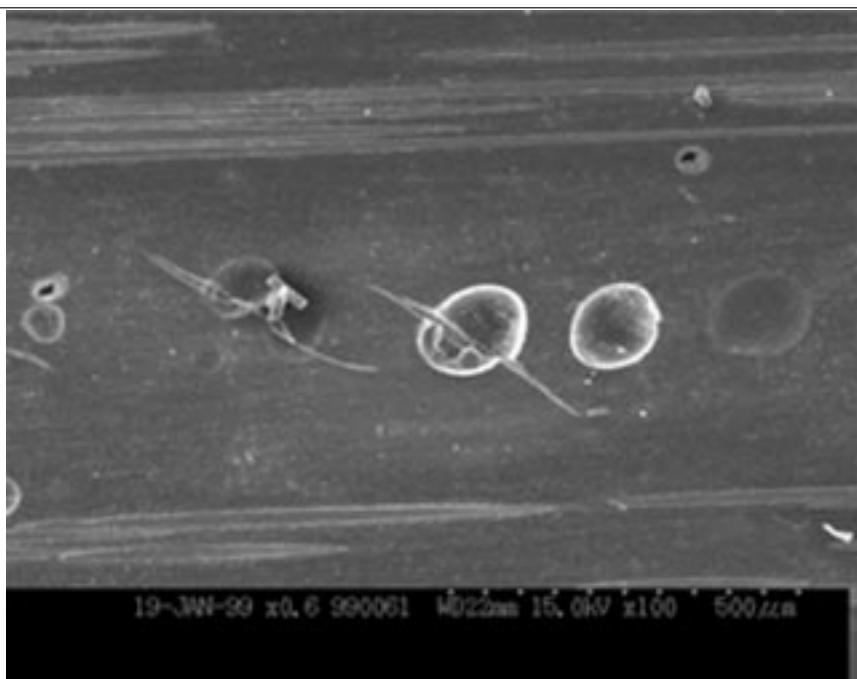


Fig. 3. Damage within adhesive bond-line before final failure

Рис. 3. Повреждения в адгезионном слое при нагружении до окончательного разрушения

This shows that damage is certainly present in the adhesive layer before final failure, in the form of shear cracks which initiate at defects, particularly voids. However, it does not exclude the possibility that damage is also present in the composite. Once the specimen is unloaded matrix cracks or delaminations will close, and it is unlikely that they will be detected by SEM observations. Dye penetrants were used to try to detect such damage but none was found.

2.2 Bonded carbon/epoxy lap shear tests

A series of tests was then performed on bonded carbon/epoxy specimens. One example was obtained using substrates of 20 mm with manufactured with 4 layers 300g/m² UD T700 with an overlap of 20 mm and using the same adhesive.

The mean tensile failure load obtained from tests on four carbon/epoxy specimens was 9.57 kN (standard deviation 0.39 kN, Fig. 2). This value is slightly higher than those obtained on the thicker glass/epoxy specimens

with the same overlap (8.93 and 8.55 kN for 3 mm and 6 mm thick substrates, respectively). Failure was again mixed and difficult to interpret: some areas of damaged adhesive were visible, while other regions exhibited debonded fibres, suggesting composite damage. There have been some recent studies to address the damage development in carbon fibre composite lap shear specimens; Potter et al examined crack propagation during fatigue tests and proposed crack deflection mechanisms to improve joint performance [26, 27].

The complex stress state (shear, peel, stress concentrations) associated with single lap shear specimens [4], makes the analysis of results difficult even using metallic substrates. For such specimens, techniques have been proposed to limit the influence of edge effects [12], but it seems difficult to limit the stress concentrations significantly for such specimens [28].

3. Modified Arcan device for the analysis of hybrid bonded assemblies

3.1 Experimental device

The aim here was to propose an experimental fixture, which intrinsically promotes low edge effects for testing adhesively bonded assemblies, in order to prevent crack initiation close to the free edges of the adhesive. In a previous study a modified Arcan fixture, which allows compression or tension to be combined with shear loads, was designed in order to define an experimental methodology enabling the adhesives of interest to be characterized up to failure, Fig. 4 [19]. It has been shown numerically that the use of a beak close to the adhesive joint makes it possible to limit the contribution of the stress concentrations due to edge effects, and that the geometry of the joint close to the edge is an important parameter. This experimental fixture allows the non-linear behaviour of an adhesive joint to be analyzed for radial tensile-shear loadings, and thus precise numerical models can be developed to describe the behaviour of an adhesive in an assembly [22].

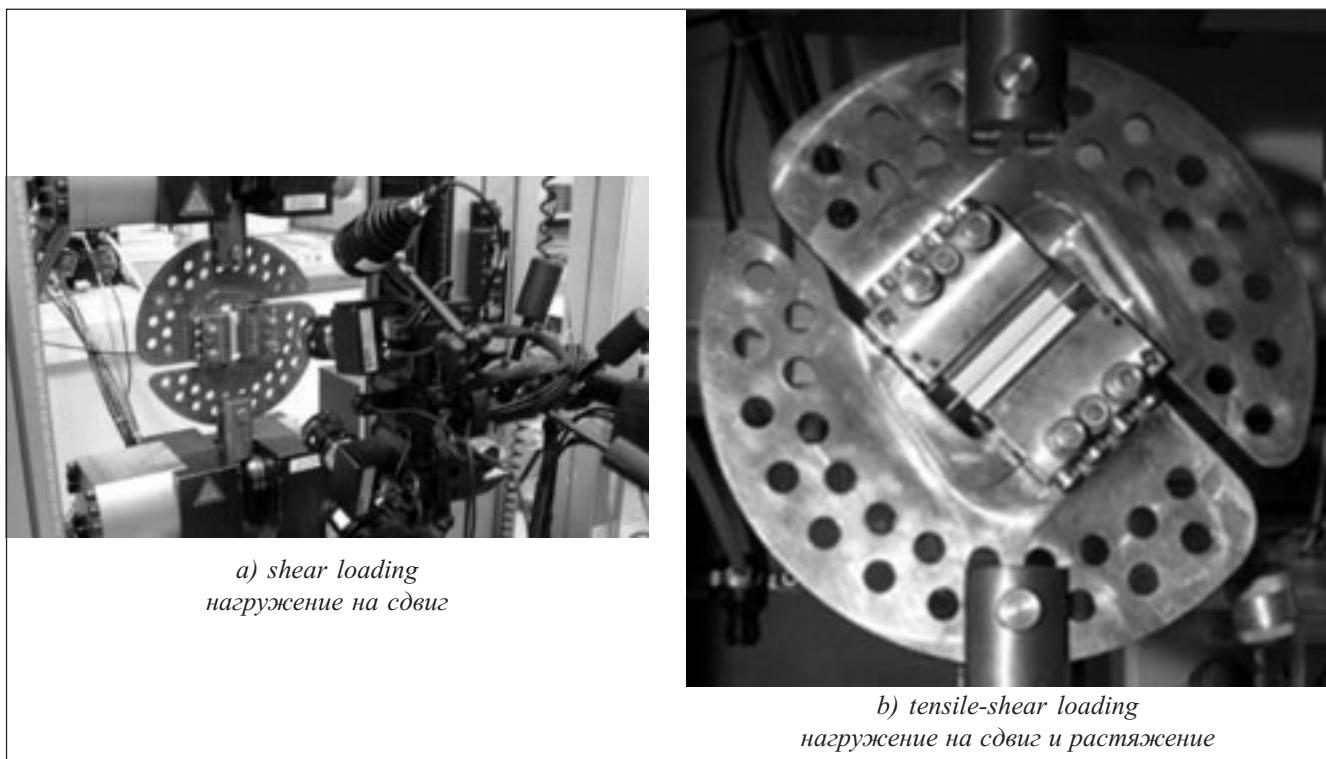


Fig. 4. Presentation of the modified Arcan device with the measuring system.
Рис. 4. Модифицированное Arcan-устройство с измерительной системой

Following this strategy, specimens with a thin composite plate bonded between two metallic substrates have been developed for analyzing the behaviour of hybrid bonded assemblies [4]. A special alignment fixture is used in order to guarantee the quality of the geometry of the bonded specimen. Fig. 5 defines the main parameters of the hybrid bonded assembly. For the different tests, presented below, aluminium substrates have been used and the values of the parameters were such that: $h \approx 0.1$ mm, $\alpha = 45^\circ$, $\rho \approx 1.5 * h$ (cleaned edges), $H \approx 2$ mm, $D \approx 5$ mm.

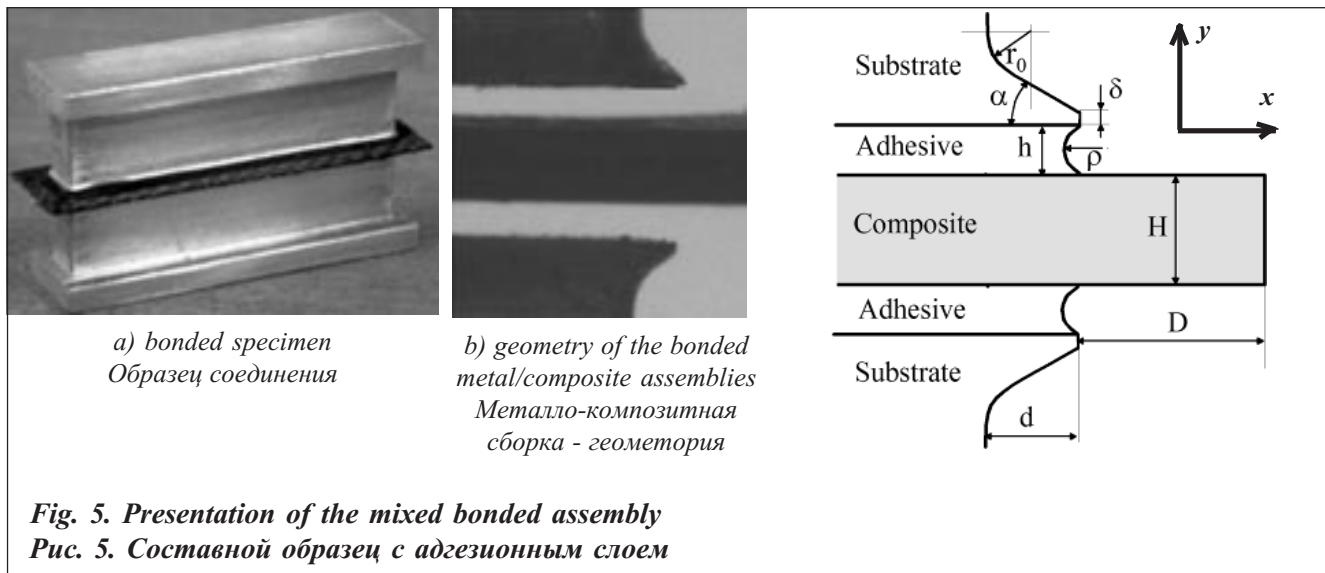


Fig. 5. Presentation of the mixed bonded assembly
Рис. 5. Составной образец с адгезионным слоем

Using a non-contact measurement system based on image correlation [19] (Fig. 4), the modified Arcan device allows the relative displacement of the two substrates to be analyzed (in the normal, DN , and tangential, DT , directions) with respect to the prescribed tensile-shear loading (in the normal, FN , and tangential, FT , directions). The normal and tangential directions are respectively the x and y directions defined in Fig. 4b. It is important to note that the direct analysis of the adhesive deformation is quite complex. For bonded hybrid assemblies, the relative displacement measured corresponds to the deformation of the adhesive and of the composite plate.

For the different tests presented in the following, the crosshead displacement rate of the tensile testing machine was 0.5 mm/min.

3.2 Analysis of the behavior of hybrid bonded assemblies

The use of the modified Arcan device in order to determine the strength of hybrid bonded assemblies necessitates a numerical analysis of the stress state in the composite [4]. The aims of this numerical analysis are firstly to determine the effect of the composite thickness on the stress state near the edge and secondly to calculate the stress in the material axis of the different plies of the composite with respect to the tensile-shear load for a given composite plate. Such analysis requires 3D simulations; in the following preliminary numerical results are presented under elastic assumption in order to analyze the influence of various parameters using carbon epoxy composites [29]. The numerical model has to be optimized in order to develop inverse identification of the non-linear behavior of a composite under out-of-plane loadings using the modified Arcan results (load-displacement diagrams for various tensile-shear loads). For symmetric composites with respect to the middle plane of the plate half of the model can be used taking into account anti-symmetrical type boundary conditions.

The geometry of the finite element model (in Abaqus) is shown in Fig. 6. The whole Arcan device is not modeled, indeed its rigidity is higher than those of the specimen. The load (prescribed load) is applied on master

nodes (noted RP-3 and RP-4 in Fig. 6). Multi-point constraints are used between point RP-4 (respectively RP-3) and the lower surface of the substrate (respectively the upper surface) with kinematics conditions (the degrees of freedoms of the slave nodes are equal to those of the master nodes). Moreover, due to the properties of the problem, the master nodes RP-3 and RP-4 are linked using equations such as:

- the displacement in the direction 1 of the node RP-3 is the opposite of that of the node RP-4,
- the displacement in the direction 2 of the node RP-3 is the same of that of the node RP-4,
- the displacement in the direction 3 of the node RP-3 is the opposite of that of the node RP-4.

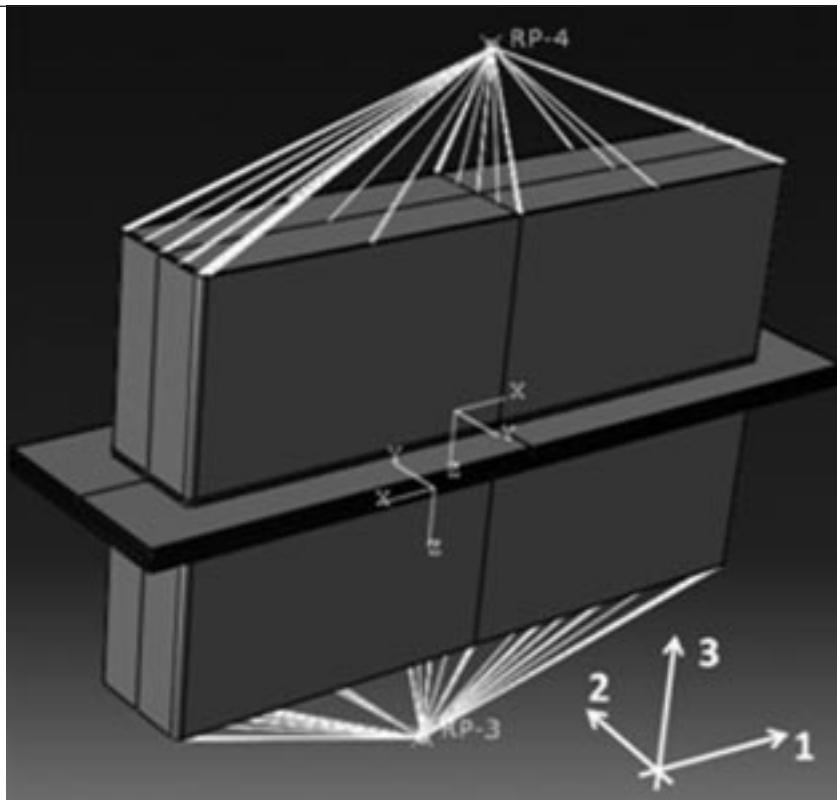
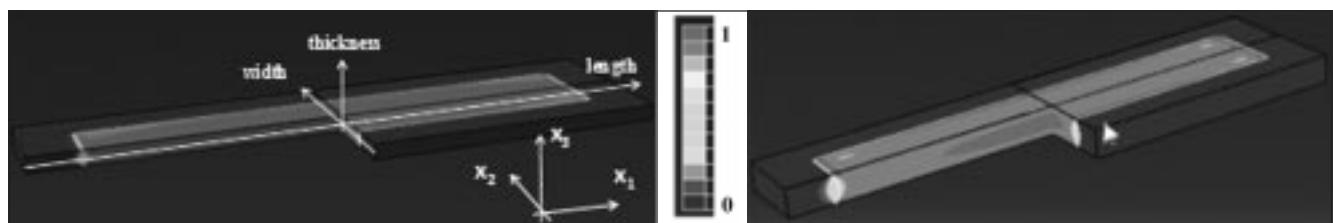


Fig. 6. Geometry and boundary conditions for the finite element modeling of the Arcan test with composite
Рис. 6. Геометрия и граничные условия для конечно-элементного моделирования Arcan-схемы

A particular attention has been paid to the modeling of the beaks which have a great influence on the stress state near the edges. For this study, the composite insert has been modeled using brick elements with one element in the thickness of each ply. In the composite and in the adhesive, the size of the elements is 50 μm near the edge and 100 μm elsewhere. Linear elastic behavior is used for the different materials. The thickness of the adhesive is equal to 200 μm and the thickness of one ply is equal to 200 μm .

Three angles of loadings have been studied: $g = 0^\circ, 45^\circ$ and 90° . In the following, (x_1, x_2, x_3) is the coordinate system associated to the Arcan device and (x, y, z) is the coordinate system associated to the UD ply (x is the fiber direction, y the in-plane transverse direction and z the through-the-thickness direction).

The effect of the thickness of the composite insert (UD ply at 0° , i.e. the axis x is equal to the axis 1) has been studied on tests with an angle equal to 0° (i.e. through-the-thickness tension test which leads to the high stress concentration). Three configurations have been investigated: 2 plies (0.8 mm), 8 plies (1.6 mm) and 16 plies (3.2 mm). Fig. 7 shows the out-of-plane stress σ_{zz} in the composite under a tensile out-of-plane load ($\gamma = 0^\circ$). The composite is loaded only in the part bonded under the substrate. For the thin composite inserts (2 or 8 plies), the



a) composite with 8 plies
8-слойный композитный образец

b) composite with 16 plies
16-слойный композитный образец

Fig. 7. Out-of-plane stress component σ_{zz} in the composite insert for a tensile out-of-plane loading ($\gamma = 0^\circ$) with UD composites
Рис. 7. Нормальная к слою компонента напряжения σ_{zz} в однородном композитном образце для нагружения по нормали к слою ($\gamma = 0^\circ$)

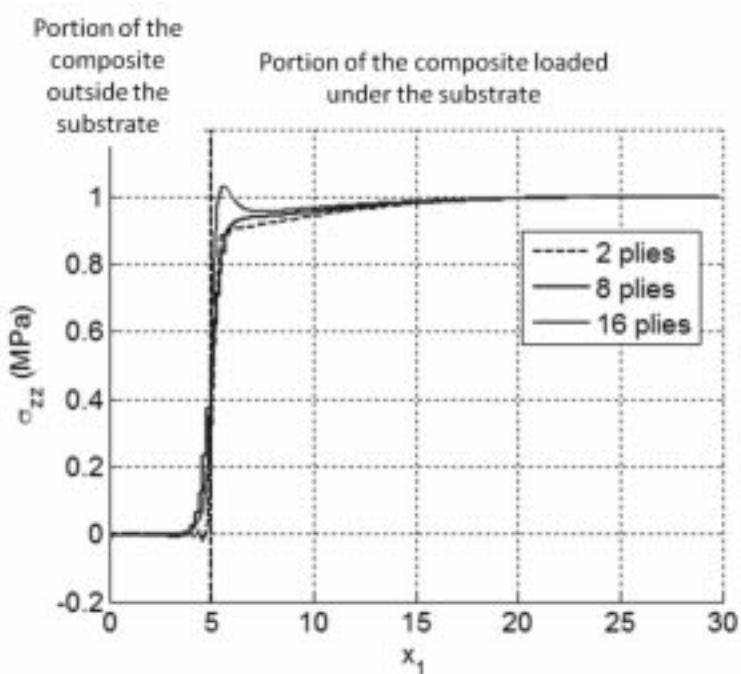


Fig. 8: Evolution of the out-of-plane stress as a function of the length (stress in the first ply in the middle plane of the composite $x_2=0$; due to the symmetry only a half of the length is represented)
Рис. 8. Расчетная величина нормальной компоненты напряжения в среднем сечении слоя ($x_2 = 0$) в зависимости от координаты. В силу симметрии представлена половина образца

stress in the composite is quite homogeneous. For the thick insert (16 plies), the stress is not homogeneous through the thickness nor along the length.

Fig. 8 shows the evolution of normalized stress σ_{zz} in the first ply of the composite through the length (in the middle plane). For the thin composite, the stress increases progressively from 0 to a constant value. For the thick composite, the stress is maximal near the edges. In this case, the failure would occur due to the influence of edge effects. These results show that to obtain intrinsic properties of the assembly and of the composite, it is necessary to use thin composites, in order to remove the effect of the stress concentrations near the free edges of the adhesive. Similar results are observed for the other loading directions.

More refined meshes have to be used to accurately analyze the stress concentrations with respect to the composite thickness. Nevertheless such results underline the good behavior of the proposed test using thin composites (similar results have been obtained using 2D computations [4]).

It is worth mentioning that particular attention must be paid to the analysis of the results for shear or tension-shear loadings (i.e. angles of loading different from 0) with multidirectional composites. Indeed, for a shear loading for instance (angle of loading equal to 90°), the composite is subjected to pure homogeneous shear τ_{xz} in the coordinate system associated to the Arcan device. For the 0° ply, in the coordinate system associated to the UD ply it corresponds to a pure shear τ_{xz} while for a 90° ply it corresponds to a pure shear τ_{yz} . Fig. 9 shows an example of normalized out-of-plane shear stress on half of a quasi-isotropic laminate ([−45, 90, 45, 0]_s).

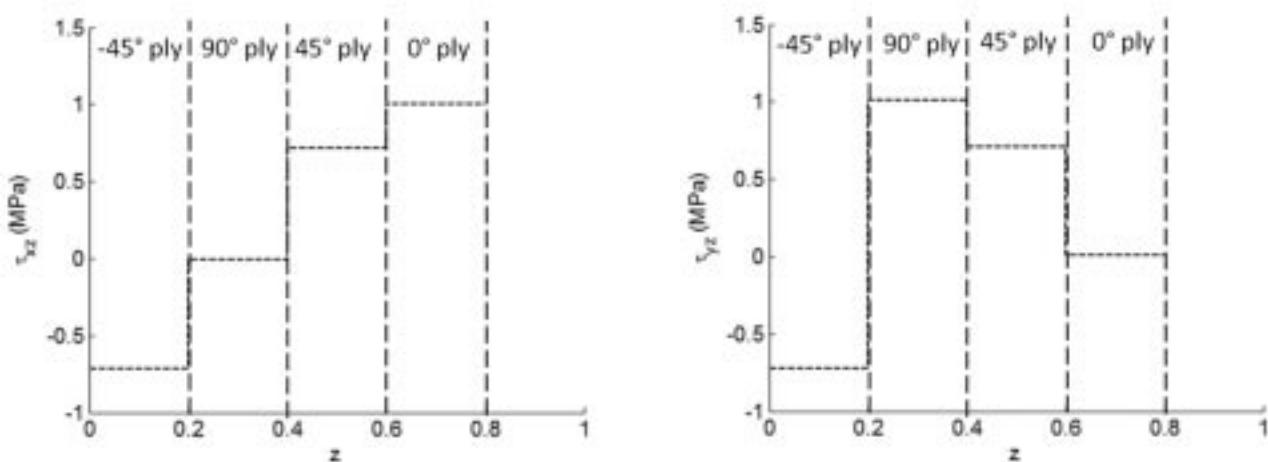


Fig. 9. Evolution of the normalized out-of-plane shear stress as a function through the thickness of the composite

Рис. 9. Зависимость нормированной величины касательного нагружения в плоскости слоёв от координаты Z (см. Рис. 7)

The 0° ply is subject to a pure shear τ_{xz} equal to τ_{yz} in the 90° ply. It is worth mentioning that the ±45° plies are subjected to both τ_{xz} and τ_{yz} . The shear strength S_{yz}^c being much lower than the S_{xz}^c one, in this case failure will occur in the 90° ply by shear in the (yz) direction.

This result shows that in order to analyze Arcan tests with composite inserts correctly, it is necessary to determine precisely the stress state within the composite to accurately determine the failure zone.

4. Behaviour of hybrid bonded assemblies under out-of-plane loads

4.1 Influence of the curing process of the composite

The different experimental results presented in this section have been obtained using the Huntsman™ Araldite® 420 A/B epoxy resin with a joint thickness of 0.1 mm in order to optimize the mechanical behaviour of the joint [30]. Aluminium substrates are used for all the mechanical tests. The area of the bonded section is 65 x 10 mm².

In order to analyse the influence of the manufacturing process of the composite, a composite plate, has been analyzed (5 plies of ±45° with Carbon 0/90° prepreg G0803/M10/42%/3K/285g/m²; thickness of about 1.64 mm). Two curing processes were examined. Composite I has been manufactured using boatyard environment conditions (i.e.: curing at 100 °C under a pressure of 1.9 bars for 6 hours). Composite II has been manufactured in an autoclave with metal plates on both faces in order to obtain similar surfaces using aeronautical type curing (at 120 °C under a pressure of 7 bars for 2 hours).

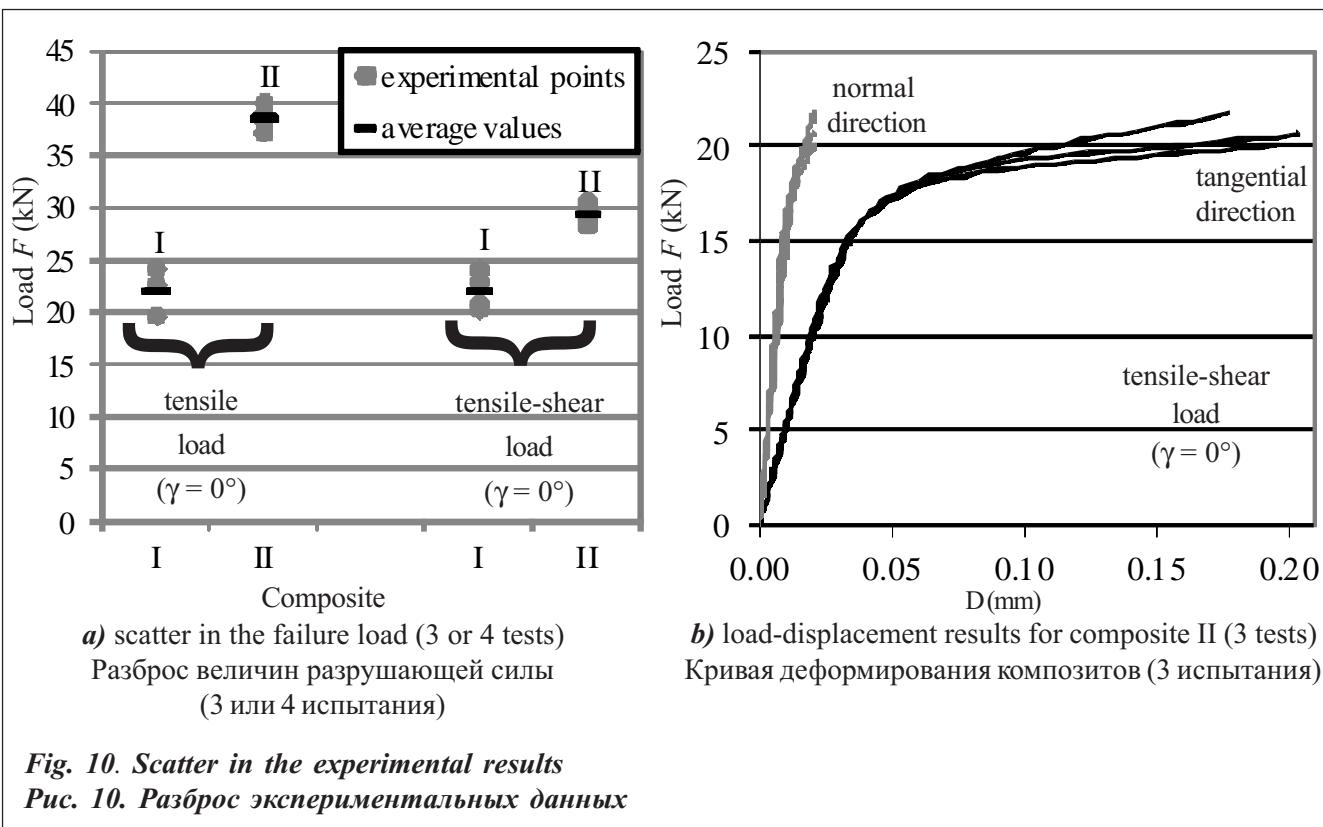


Fig. 10. Scatter in the experimental results
Рис. 10. Разброс экспериментальных данных

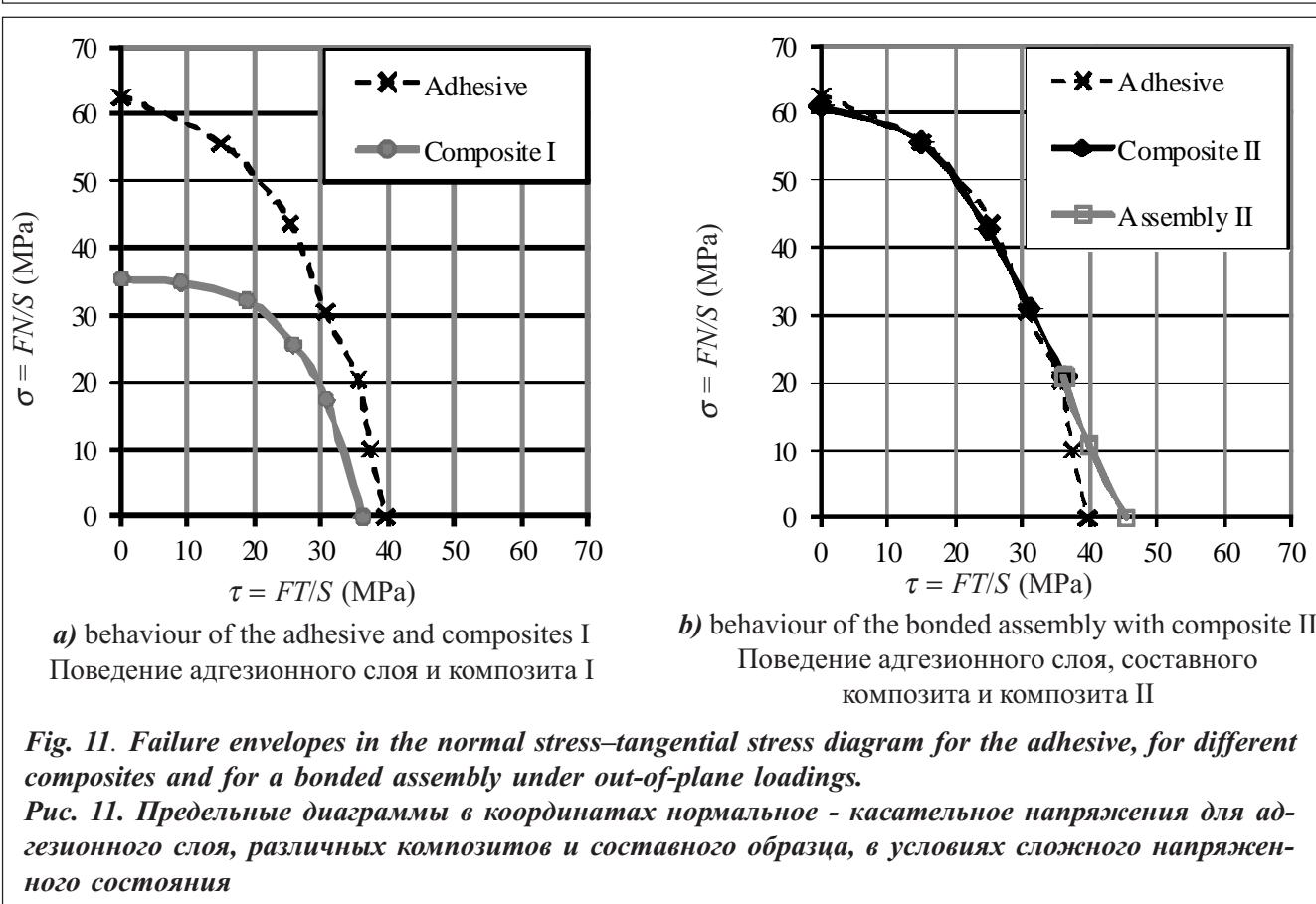


Fig. 11. Failure envelopes in the normal stress-tangential stress diagram for the adhesive, for different composites and for a bonded assembly under out-of-plane loadings.
Рис. 11. Предельные диаграммы в координатах нормальное - касательное напряжения для адгезионного слоя, различных композитов и составного образца, в условиях сложного напряженного состояния

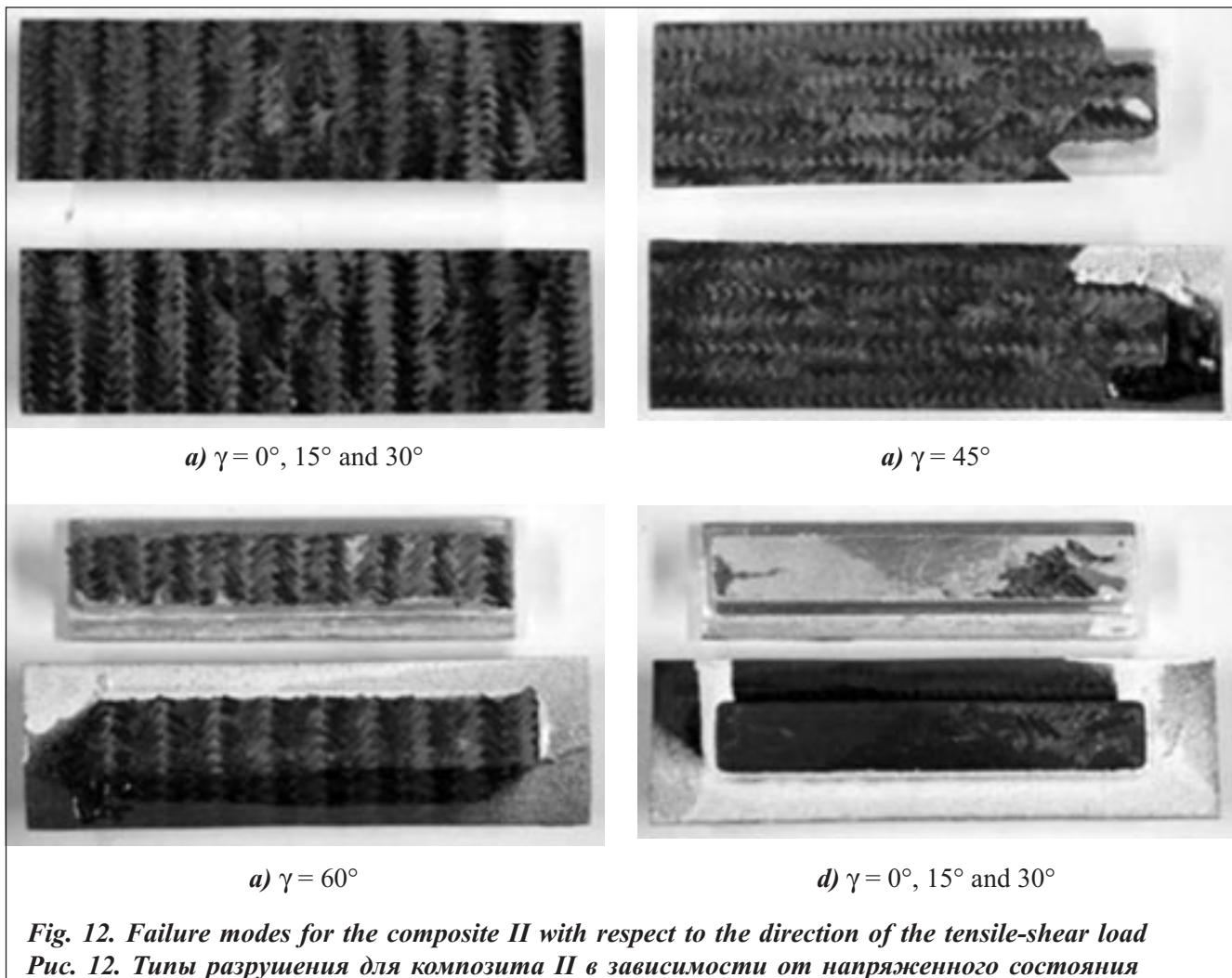


Fig. 12. Failure modes for the composite II with respect to the direction of the tensile-shear load
Рис. 12. Типы разрушения для композита II в зависимости от напряженного состояния

Figure 10 presents a synthesis of experimental results for hybrid bonded assemblies. For each material, 3 or 4 tests have been performed, with failure always in the composite by delamination. Figure 10a shows the results for the two composite materials under tensile loads ($\gamma = 0^\circ$) and under tensile-shear loads ($\gamma = 45^\circ$); F represents the transmitted load. It can be seen that the scatter in the results is a little larger for material I. Under tensile-shear the differences between the two composites is lower than under tensile loads, associated with the influence of the fibres. Figure 10b presents the experimental results in the normal and tangential directions in the case of tensile-shear out-of-plane loadings ($\gamma = 45^\circ$, tensile load equal to shear load) for the composite II. It can be noted that the scatter in the experimental results is quite low for such tests.

For a given hybrid bonded assembly (materials, joint thickness, surface preparations, manufacturing conditions) and for a given loading rate, it is possible to determine the fracture envelope in the tensile stress–shear stress diagram starting from various tensile-shear out-of-plane loadings ($\gamma \in [0^\circ, 90^\circ]$). Figure 11 presents the fracture envelope for the adhesive used and for composites I and II. The envelopes are plotted in the normal-shear average stresses in order to facilitate the analysis. Especially, it is possible to notice the difference between the two composites. The experimental results underline that the strength under monotonic out-of-plane loadings can be strongly influenced by the load direction (influence of the normal and tangential load components). Moreover, the failure envelope can be completely determined for composite I but only partially for composite II. It has been numerically shown that for a given hybrid assembly that the failure envelope cannot be always determined

for loads close to out-of-plane shear conditions as the composite resistance can be higher than that of the adhesive under shear [4]. The failure envelope for composite II is obtained for loadings characterized with $\gamma \in [0^\circ, 60^\circ]$, as for $\gamma \in [60^\circ, 90^\circ]$ failure does not occur within the composite. The curve in gray, in Fig. 11b, shows the failure of the assembly, which occurs at the matrix-adhesive interface. These results seem to underline that the presence of the composite increases the strength of the adhesive, especially close to the matrix-adhesive interface.

It is important to note that failure can occur in the composite, for numerous out-of-plane tensile-shear loads, or at the composite-adhesive interface according to the tensile-shear loading ratio. Thus one can define the fracture envelope for hybrid bonded assemblies.

The analysis of the failure modes, for composite II (Fig. 12), shows the influence of the direction of the tensile-shear load in the case of monotonic loads. Failure is located in the middle plane of the composite for loadings characterized with $\gamma \in [0^\circ, 45^\circ]$. Beyond this, when the shear part of the load increases (increasing of angle γ up to 90°) the localisation of the failure comes close to the adhesive-matrix interface.

Other experimental results under out-of-plane loads (load-displacement curves and failure modes) can be found in [4, 23].

4.2 Influence of low temperatures

One of the concerns with adhesively bonded assemblies is that adhesive behaviour may become brittle at low temperatures. The objective of this section is to characterize the temperature-dependent behaviour of a hybrid bonded assembly with composites under monotonic out-of-plane tensile/compression-shear loads at low temperature. Experimental results are presented for a temperature range between 20°C and -60°C which is available using a thermal chamber. The thermal chamber has a view-glass which allows us to use an optical 3D measuring system by digital image correlation in order to measure the relative displacement of the two substrates. It is important to note that the displacement measurement through the view-glass of the thermal chamber require specific adjustments in order to obtain good quality images.

For this analysis, specimens with a bonded section area of $50\text{ mm} \times 9\text{ mm}$ have been used (variant of the modified Arcan device [22], Fig. 13). The adhesive thickness was chosen to be 0.2 mm and a curing cycle of 1 hour at 110°C was used. The composite used (glass fibres and epoxy resin) with a thickness of 1.8 mm has been designed to ensure the electrical insulation in a very large superconducting magnets requires a cooling system using a 4 K pressurized bath of Helium [31]. As few results on the mechanical behaviour of bonded assemblies at very low temperature exist in the literature, the possibilities of the modified Arcan device have been studied at low temperature (from 20°C to -60°C) first for bonded assemblies with aluminium substrates [21] and secondly with composite plates. It has been shown that the geometry of the substrates which have been developed to limit stress concentrations for mechanical loads, leads also to very low stress concentrations in the case of thermal loads (associated with a change in service temperature) [21]. However, even for a mechanical load prescribed at a given temperature the stress state evolution is quite complex as a coupling between the components of the stresses of the two loads (thermal and mechanical) exists; in fact such loadings are non-proportional.

Figures 14 and 15 present in the load-displacement diagram the mechanical response of the adhesive (at 20°C , -20°C and -60°C) and of bonded assemblies with composites (at 20°C and -60°C) respectively under tensile and shear out-of-plane loads. It is important to notice on the one hand that the scatter in the results is quite low (two tests for each configuration) and on the other hand that for bonded assemblies with composites one must take into account the deformation of the two adhesive joints.

The experimental results underline that, for the adhesive, a reduction in the temperature leads, on the one hand to a small reduction in the strain at failure of the adhesive; and on the hand, to a large increase in the elastic limit and of the failure stress of the adhesive for the different compression/tensile-shear loads. The latter property

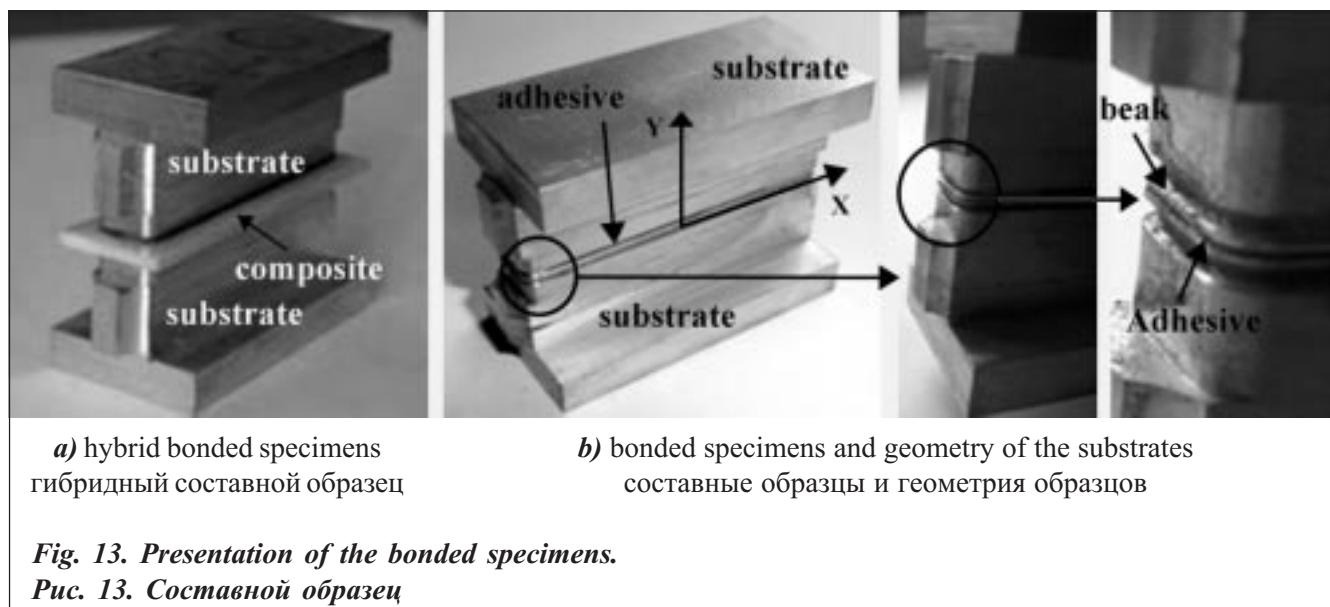


Fig. 13. Presentation of the bonded specimens.

Рис. 13. Составной образец

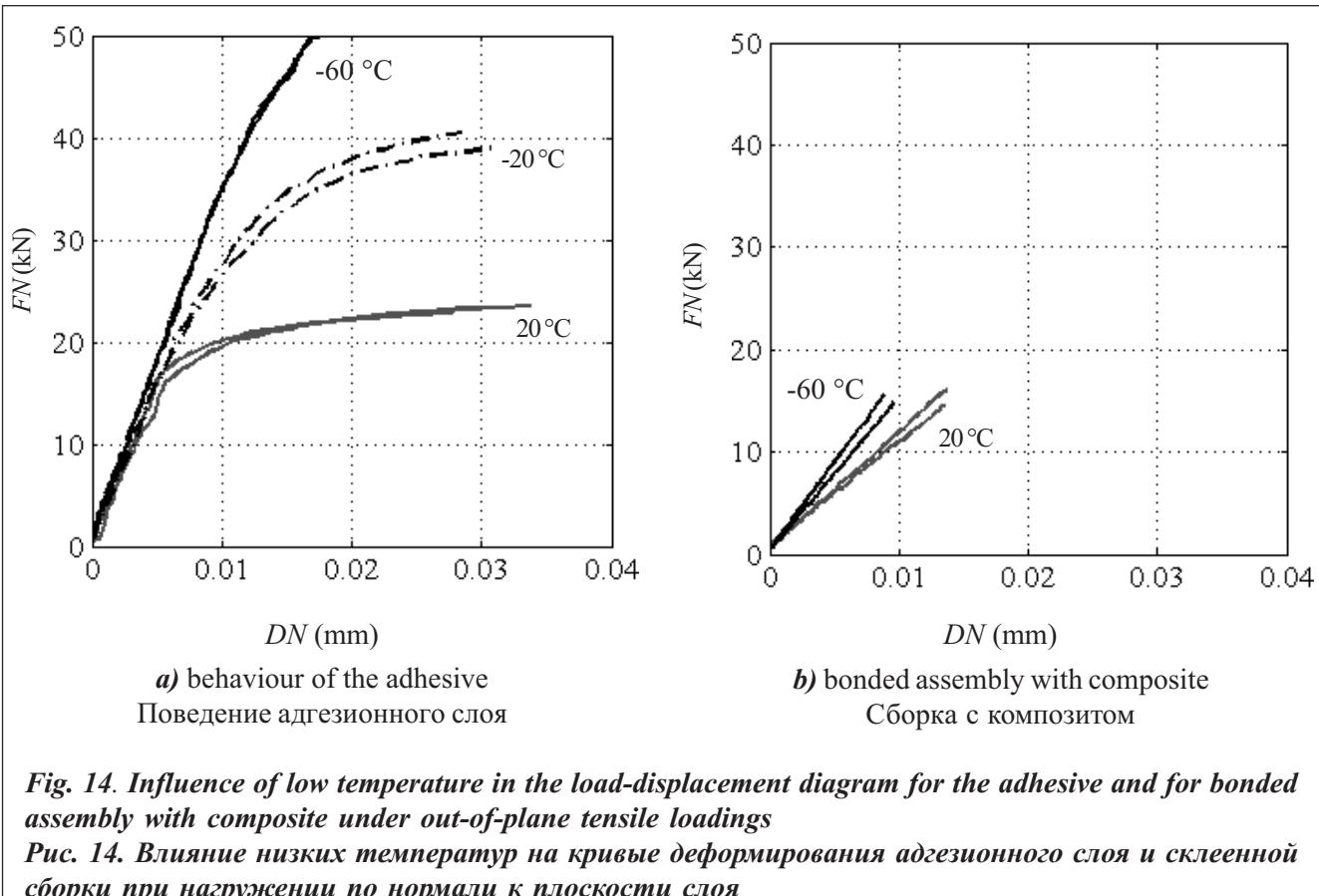


Fig. 14. Influence of low temperature in the load-displacement diagram for the adhesive and for bonded assembly with composite under out-of-plane tensile loadings

Рис. 14. Влияние низких температур на кривые деформирования адгезионного слоя и склеенной сборки при нагружении по нормали к плоскости слоя

explains why for some tests, the failure has not been reached as the maximum transmitted load has been limited to 50 kN in order to prevent permanent deformation of the Arcan device and of the loading pins, which were not designed for such high loads.

For a bonded assembly with composite, large differences between the behaviour under tensile and shear out-of-plane loads can be noticed, associated with the presence of fibres. A larger increase of the initial stiffness of the

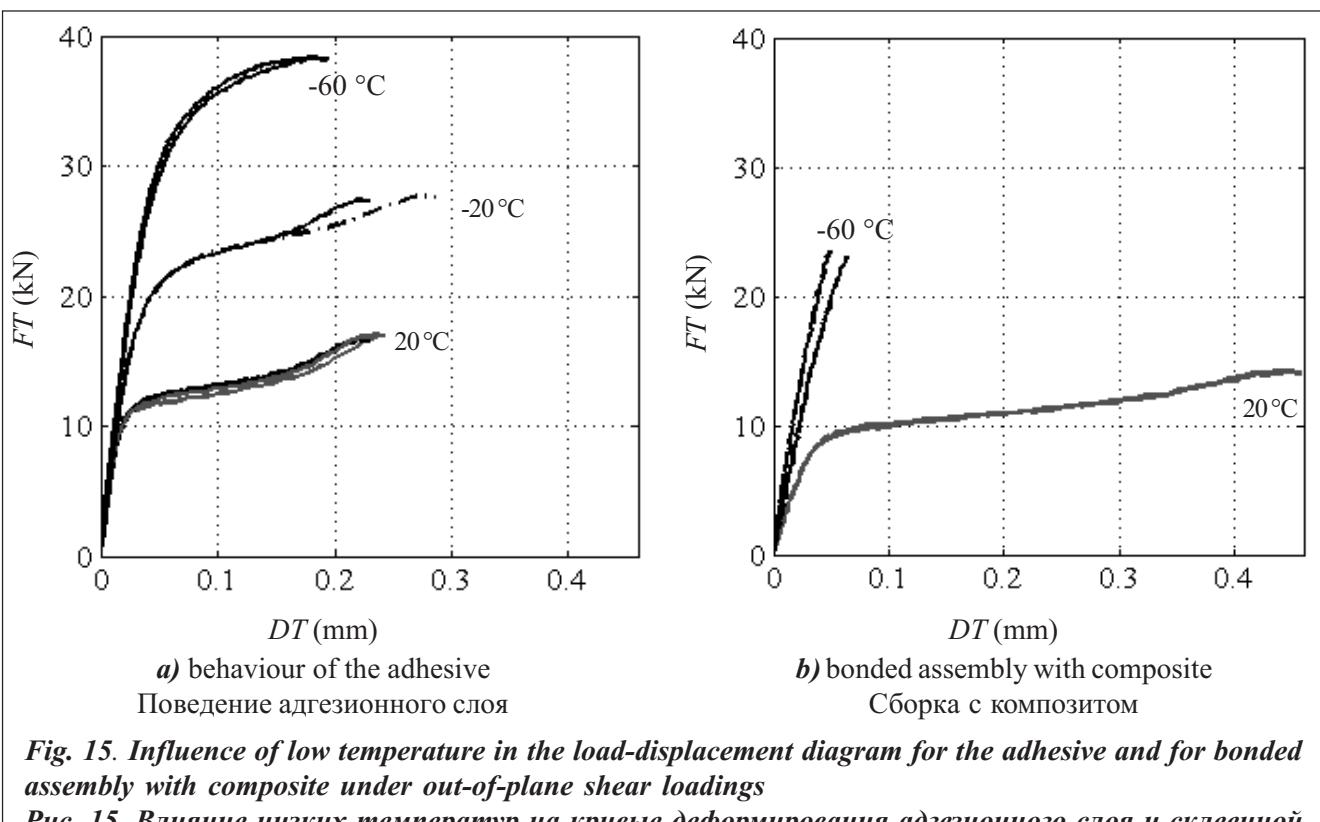


Fig. 15. Influence of low temperature in the load-displacement diagram for the adhesive and for bonded assembly with composite under out-of-plane shear loadings

Рис. 15. Влияние низких температур на кривые деформирования адгезионного слоя и склеенной сборки при нагружении сдвигом в плоскости, нормальном к плоскости слоя

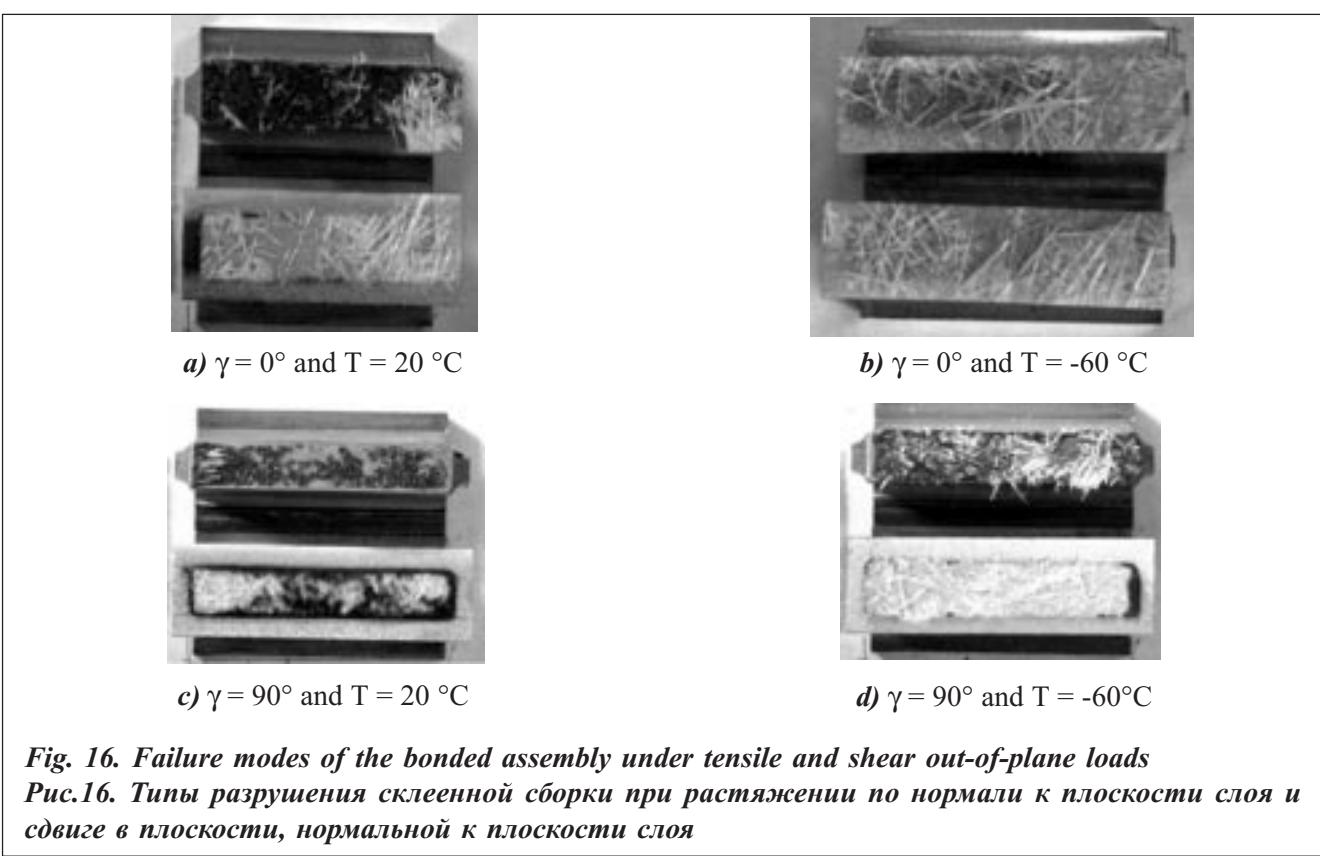


Fig. 16. Failure modes of the bonded assembly under tensile and shear out-of-plane loads

Рис. 16. Типы разрушения склеенной сборки при растяжении по нормали к плоскости слоя и сдвиге в плоскости, нормальной к плоскости слоя

assembly can be noted with respect to the decrease of the temperature. Under tensile out-of-plane loads a very large influence of the temperature on the failure load can be noted. But, under shear loadings, a decrease of the temperature leads to a large increase of the failure load. At 20°C, the behaviour of the hybrid assembly is ductile (mainly the deformation of the adhesive) and at -60°C the behaviour becomes quite brittle. Moreover, the failure modes of the bonded assembly under tensile and shear out-of-plane loads are presented in Fig. 16; they underline once again the influence of the loading type and of the temperature on the behaviour of hybrid bonded assemblies under out-of-plane loads.

Fig. 17 presents the failure envelopes in the normal load–tangential load diagram for the adhesive and for the bonded assembly with composite under out-of-plane loadings at different temperatures. Results are presented under tensile ($\gamma = 0^\circ$), tensile-shear ($\gamma = 45^\circ$), shear ($\gamma = 90^\circ$) and compression-shear ($\gamma = 135^\circ$) loads. As mentioned previously, for some tests at -60°C failure was not reached, as the loads were too high for the test fixture. For such configurations, an arrow is used in Fig. 17 in order to indicate that the failure load would be higher than the proposed value.

These results are useful for the design of bonded applications, but a more precise analysis of the degradation of the hybrid bonded assembly using inverse identification techniques has to be developed in order to define a failure criterion in terms of stress and/or strain.

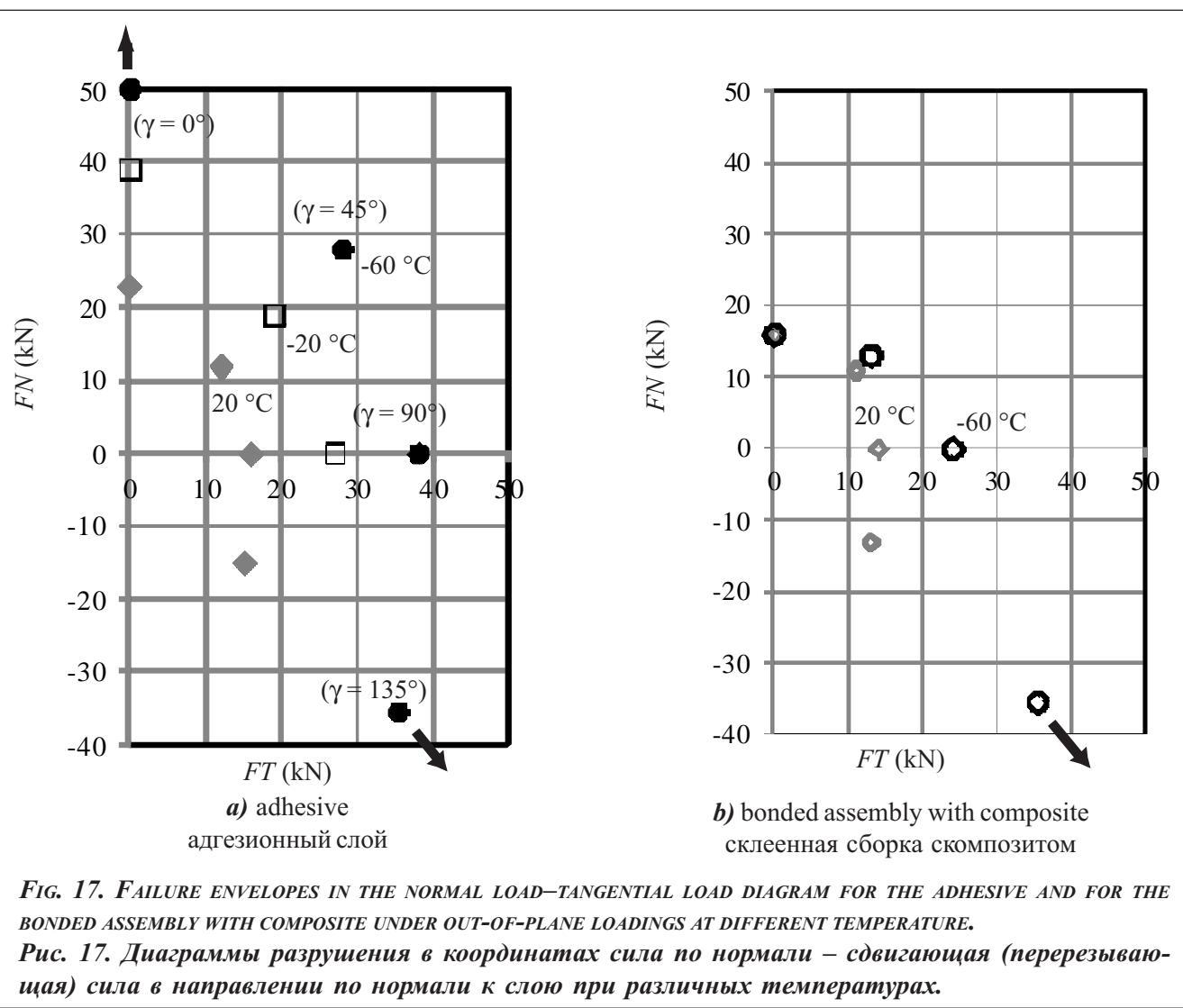


FIG. 17. FAILURE ENVELOPES IN THE NORMAL LOAD–TANGENTIAL LOAD DIAGRAM FOR THE ADHESIVE AND FOR THE BONDED ASSEMBLY WITH COMPOSITE UNDER OUT-OF-PLANE LOADINGS AT DIFFERENT TEMPERATURE.

Рис. 17. Диаграммы разрушения в координатах сила по нормали – сдвигающая (перерезывающая) сила в направлении по нормали при различных температурах.

5. Conclusions

Numerical and experimental results indicate that the modified Arcan test fixture is a much more attractive alternative to traditional lap shear tests for obtaining the response of hybrid bonded assemblies (metal-adhesive-composite-adhesive-metal), provided certain conditions are respected to limit the influence of edge effects: i.e. thin composite plates, substrates with beaks, thin adhesive layer with cleaned free edges. This test allows the mechanical behaviour of adhesives, composites and hybrid metal/composite bonded assemblies to be analysed under tensile/compression-shear out-of-plane loadings. An optimization of the adhesive must be performed, especially under shear loadings, as the shear strength of the composite can be higher than that of the adhesive. Experimental results show that the fibre orientations, the characteristics of different plies, the surface preparation and the temperature all have an influence on the out-of-plane strength of the composite and of bonded assemblies. This study makes it possible to optimize the strength of hybrid bonded assemblies taking into account the influence of service life parameters (aging, temperature...).

More work is underway to clarify the role of composite damage mechanisms in mixed joints. In order to characterize the damage evolution in the composite under out-of-plane loadings, appropriate measurement techniques have to be used, in order to analyze very small displacements. Inverse procedures must also be developed in order to take into account the non-linear behavior of the adhesive and of the composite, as the stress state is not homogeneous for the proposed Arcan type test. Moreover, the experimental analysis of the mechanical behaviour of hybrid bonded assemblies with composites under tensile/compression-shear out-of-plane loadings, taking into account the influence of service life conditions, is underway (influence of cyclic loadings, of aging...); such analyses are very important for the design of future high-tech industrial applications.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge DGA (Direction Générale de l'Armement, France) and CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, France) for their financial support.

References

1. D. A. Dillard, *Advances in structural adhesive bonding* (Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge 2010).
2. L. F. M. da Silva, A. Ichsner, R. D. Adams R.D., *Handbook of Adhesion Technology* (Springer, Heidelberg, 2011).
3. C. H. Wang, L.R.F. Rose, Compact solutions for the corner singularity in bonded lap joints, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 20, 145-154 (2000).
4. J. Y. Cognard, L. Sohier, P. Davies, A modified Arcan test to analyse the behaviour of composites and their assemblies under out-of-plane loadings. *Composites: Part A*, 42, 111–121 (2011).
5. W. J. Maroun, J. Cao, J. L. Grenestedt, Steel truss/composite skin hybrid ship hull. Part II: Manufacturing and sagging testing, *Composites: Part A*, 38, 1763–1772 (2007).
6. F. Sayer, A. Antoniou, A. Wingerde, Investigation of structural bond lines in wind turbine blades by sub-component tests, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 37, 129–135 (2012).
7. ASTM International, *The composite materials handbook MIL17*. vol. 1 (2004).
8. P. Junhou, R.A. Shenoi, Examination of key aspects defining the performance characteristics of out-of-plane joints in FRP marine structures, *Composites Part A*, 27, 89-103 (1996).
9. A. Chan, W. K. Chiu, X. L. Liu, Determining the elastic interlaminar shear modulus of composite laminates, *Compos. Struct.*, 80, 396–408 (2007).

10. J.S. Charrier, N. Carrere, F. Laurin, T. Bretheau, E.G. Novo, S. Mahdi, Proposition of 3D progressive failure approach and validation on tests cases, in *Proceedings of 14th European Conference on Composite Materials* 7-10, Budapest, Hungary, Paper ID: 675-ECCM14 (2010).
11. A. Balan, Review - Adhesively-bonded joints in metallic alloys, polymers and composite materials: Mechanical and environmental durability performance, *J. of Materials Science*, 39, 4729 – 4797 (2004).
12. L. F. M. da Silva, R. D. Adams, Techniques to reduce the peel stresses in adhesive joints with composites, *Int J Adhes Adhes*, 27, 227-235 (2007).
13. D. N. States, K.L. DeVries, Geometric Factors Impacting Adhesive Lap Joint Strength and Design, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 26, 89-107 (2012).
14. S. Mespoulet, J. M. Hodgkinson, F. L. Matthews, Design, development and implementation of test methods for determination of through thickness properties of laminated composites. *Plast. Rubber. Compos.*, 29, 496-502 (2000).
15. G. P. Tandon, R. Y. Kim, V. T. Bechel, Evaluation of interfacial normal strength in a SCS-0/epoxy composite with cruciform specimens, *Compos. Sci. Technol.*, 60, 2281-2295 (2000).
16. M. Arcan, Z. Hashin, A. Voloshin, A method to produce uniform plane stress states with applications to fiber reinforced materials, *Exp. Mech.*, 18, 141-146 (1978).
17. P. B. Gning, D. Delsart, J. M. Mortier, D. Coutellier, Through-thickness strength measurements using Arcan's method, *Composites: Part B*, 41, 308–316 (2010).
18. J. H. Weaver, J. Yang, A. G. Evans, F. W. Zok, A modified test for measuring the interlaminar tensile strength of fiber-reinforced ceramic composites, *Compos. Sci. Technol.*, 68, 10–16 (2008).
19. J. Y. Cognard, P. Davies, L. Sohier, R. Crÿac'hcadec, A study of the non-linear behaviour of adhesively-bonded composite assemblies, *Compos. Struct.*, 76, 34-46 (2006).
20. M. Bordes, P. Davies, J. Y. Cognard, L. Sohier, V. Sauvant-Moynot, J. Galy, Prediction of long term strength of adhesively bonded joints in sea water, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 29, 595-608, (2009).
21. C. Badulescu, J. Y. Cognard, R. Crÿac'hcadec, P. Vedrine, Analysis of the temperature-dependent behaviour of a ductile adhesive under monotonic tensile/compression-shear loads, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 36, 56-64 (2012).
22. J. Maurice, J.Y. Cognard, R. Crÿac'hcadec, P. Davies, L. Sohier, S. Mahdi, 3D modeling of the behavior of an adhesive in an assembly using a non-associated elastoplastic pressure dependent model, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1-17, DOI:10.1080/01694243.2012.701528 (2012)
23. L. Sohier, J.Y. Cognard, P. Davies, Analysis of the mechanical behaviour of adhesively bonded assemblies of composites under tensile-shear out-of-plane loads, submitted to *Composites Part A* (2012).
24. P. Davies et al., Failure of bonded glass/epoxy composite joints: A benchmark study and correlation with test results, in Proceedings of SAEVI, Bristol, 233-238 (2001).
25. J. Y. Cognard, P. Davies, L. Sohier, Advances in Testing Adhesively Bonded Composites, in Advances in structural adhesive bonding, ed. D.A. Dillard, *Woodhead Publishing Limited Abington Hall*, Cambridge, ISBN: 978-1-84569-435-7, 437-465 (2010).
26. K. D. Potter, F. J. Guild, H. J. Harvey, M. R. Wisnom, R. D. Adams, Understanding and control of adhesive crack propagation in bonded joints between carbon fibre composite adherends I. Experimental, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 21, 435-443 (2001).
27. F. J. Guild, K. D. Potter, J. Heinrich, R. D. Adams, M. R. Wisnom, Understanding and control of adhesive crack propagation in bonded joints between carbon fibre composite adherends II. Finite element analysis, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 21, 445-453 (2001).
28. J.Y. Cognard, R. Creac'hcadec, J. Maurice, Numerical analysis of the stress distribution in single lap shear tests under elastic assumption - Application to the optimisation of the mechanical behaviour, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 31, 715-724 (2011).
29. N. Carrère, F. Laurin, J.F. Maire, Micromechanical based hybrid mesoscopic 3D approach for non-linear progressive failure analysis of composite structures, *J. of Composite Material*, 46, 19-20, under press (2012).
30. J.Y. Cognard, Numerical analysis of edge effects in adhesively-bonded assemblies. Application to the determination of the adhesive behaviour, *Computers & Structures*, 86, 1704-1717 (2008).
31. J. M. Rey, B. Gallet, F. Kircher, J. C. Lottin, Epoxy resin developments for large superconducting magnet impregnation, *Cryogenics*, 38, 19-23 (1998).

УДК 621.762

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ И НЕКОТОРЫМИ КАРБИДНЫМИ И ОКСИДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

(Получено редакцией 07.01.2013, принято к печати – 17.02.2013)

Л.Р.Вишняков, В.П.Мороз, И.М.Ромашко, Е.Л.Вишнякова, О.П.Яременко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина

Промышленно выпускаемые порошки SiC и опытно изготавливаемые игольчатые кристаллы муллита являются доступными для получения износостойких композитов с алюминиевой матрицей в производственных условиях. Методами горячей экструзии смесей порошков алюминиевых сплавов и керамических частиц или путем изготовления порошковых гранул Al-SiC получены композиты с повышенной прочностью и износостойкостью. Жидкофазная технология вакуум-компрессионной пропитки биоморфных преформ из карбида кремния позволяет использовать продукты переработки отходов растительного сырья, в частности, сосновую стружку для повышения свойств композитов с алюминиевой матрицей.

Ключевые слова: композиты с алюминиевой матрицей, карбид кремния, муллит, порошковые гранулы, пропитка, биоморфный карбид кремния, износостойкость.

DESIGN OF ALUMINIUM MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH CARBIDE AND OXIDE FILLERS

L.R.Vyshniakov, V.P.Moroz, I. M.Romashko, K.L.Vyshniakova, O.P.Yaremenko

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine

Silicon carbide commercial powders or needle-like crystals of mullite are available to reinforce aluminium matrix to obtain wear-resistant metal matrix composites at industrial scale. It is possible to produce composites of enhanced strength and wear resistance by hot extrusion of either powder mixtures or powder granules of Al-SiC.

The liquid-phase technique based on vacuum-compressing infiltration of biomorphic SiC preforms allows using wastes of vegetable raw materials, in particular, pine wood chips, to produce Al matrix composites with improved characteristics.

Key words: aluminum matrix composites, silicon carbide, mullite, powder granules, infiltration, biomorphic silicon carbide, wear resistance.

1. Введение

В прогнозах дальнейшего развития композиционных материалов (КМ) существует стойкая тенденция к поиску эффективных армирующих фаз, в которых благодаря достижению особой формы, размеров и специальных структурных состояний можно получить повышенные прочность, модуль упругости и другие полезные свойства, реализуемые в композитах [1].

Опыт разработки КМ, накопленный в ИПМ НАН Украины, показал, что для широкого внедрения композитов необходимо иметь в достаточном количестве различные армирующие средства, например, промышленные порошки карбida кремния и волокна, либо порошки карбидов и оксидов, производимые по технологиям, которые могут стать основой промышленных производственных процессов.

В основе технологий получения этих наполнителей лежат различные процессы, характеризуемые спецификой исходных материалов. Их объединяет относительная простота и возможность наработки достаточно больших объемов волокон или частиц, что в ряде случаев исключает необходимость применения в КМ дорогостоящих и весьма дефицитных материалов.

В качестве способов совмещения армирующих фаз с алюминиевой матрицей нами развивались: твердофазная технология порошковой металлургии, способы получения и последующего уплотнения порошковых композитных гранул, а также жидкофазная технология вакуумно-компрессионной пропитки армирующих каркасов и пористых прессовок.

2. Композиты с порошками карбida кремния

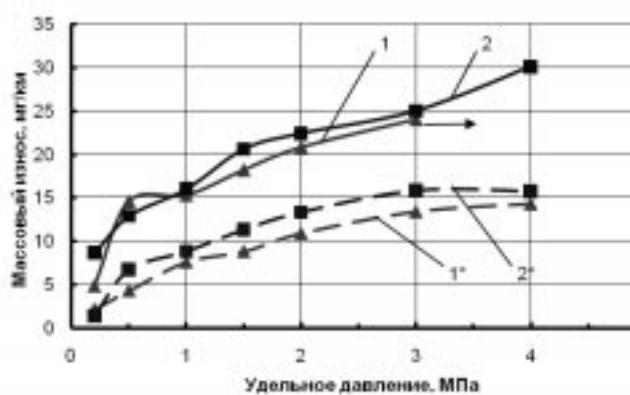
Для получения износостойкого КМ на основе деформируемых алюминиевых сплавов АМг5 и В95 и частиц SiC опробован метод порошковой металлургии с последующей экструзией полученных заготовок. По сравнению с литейными технологиями это дает перспективу экономного расходования материалов и рационального введения в КМ упрочняющих частиц SiC.

Для приготовления шихты использовались порошки из алюминиевых сплавов АМг5 и В95 с размером частиц 100 - 160 мкм и промышленные порошки карбida кремния со средним размером частиц 14 мкм. Для каждого типа КМ приготавливались смеси, из которых прессовали брикеты диаметром 25 мм с пористостью ~20% В результате экструзии прессовок при температуре 450 °С получали прутки Ø7-10 мм.

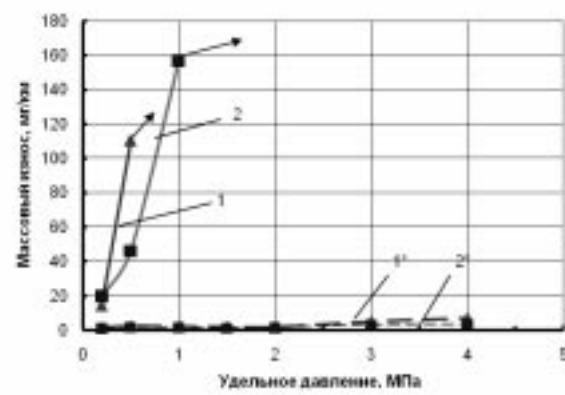
Анализ механических свойств КМ (Табл. 1) показал, что введение частиц SiC приводит к увеличению прочности по сравнению со стандартными матричными сплавами АМг5 и В95. Установлено существенное влияние частиц SiC на уменьшение износа КМ (Рис.1), который для сплавов матрицы при испытаниях на воздухе и удельных давлениях 0,2 - 4,0 МПа примерно в два раза превышает износ КМ (Рис. 1, а). При испытаниях на трение в воде (Рис. 1, б) катастрофический износ (110 - 160 мг/км) и схватывание для образцов матриц наступали при давлениях 0,5 - 1,0 МПа. КМ с частицами SiC удовлетворительно работали при удельном давлении до 4,0 МПа и массовом износе 4,0 - 7,0 мг/км.

Таблица 1
Механические свойства стандартных алюминиевых сплавов АМг5 и В95 [2]
и композиционных материалов на их основе, армированных частицами SiC

№ № п/п	Состав образцов	Плотность, ρ , г/см ³	Характеристики прочности и пластичности		
			σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	АМг5	2,66	250-270	110-120	10-15
2	В95	2,79	500-540	400-430	4-6
3	КМ АМг5+10%SiC	2,73	310-330	180-200	4-6
4	КМ В95 +10%SiC	2,83	500-520	480-500	4-5



a)



b)

Рис. 1. Зависимость массового износа от удельного давления алюминиевых сплавов AMg5 (1) и B95 (2) и КМ на их основе (1*, 2*), армированных частицами SiC: испытания на воздухе (а) и в воде (б)

Fig. 1. Wear resistance as versus pressure of aluminium alloys AMg5 (1) and B95(2) and composites (1*, 2*) reinforced with SiC particles, tests in air (a) and in water (b)

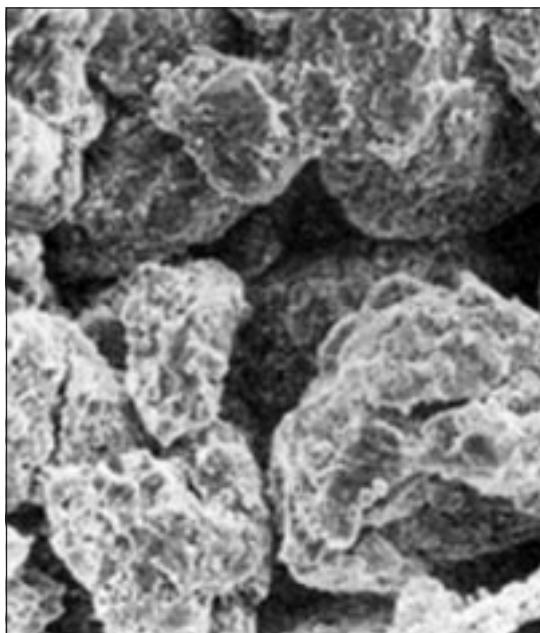
Таким образом, полученные КМ на основе алюминиевых сплавов АМг5 и В95, упрочненные промышленно выпускаемыми порошками карбида кремния, обладают повышенной износостойкостью и могут быть рекомендованы для работы в узлах трения в условиях интенсивного износа.

Следует отметить, что в композитах при $V = 10\% \text{ об.}$ SiC не удалось получить высоких механических свойств, главным образом, в связи с тем, что принятая технология уплотнения порошковых смесей горячей экструзией, хоть и является самой пригодной к реализации в производственных условиях, не обеспечила оптимальный размер и равномерность распределения частиц наполнителя (в КМ), а также прочность связи на границе частица SiC-матрица.

Альтернативой приведенной выше технологии является разработанный автором статьи [3] другой процесс – изготовление композитных гранул путем предварительной механо-химической обработки смесей порошков алюминиевых сплавов в аттриторах с последующим уплотнением таких гранул обычными методами горячей обработки давлением (прессованием, экструзией, прокаткой, штамповкой и др.). Такая технология обеспечивает лучшую «проработку» структуры материала при повышенных содержаниях упрочнителя, приводит к измельчению частиц, более равномерному их распределению в объеме КМ и улучшению связи на границе раздела фаз.

В экспериментах были использованы те же промышленные порошки карбида кремния, а в качестве сплава матрицы применялся порошок сплава Д16, с размерами частиц 30 - 80 мкм. Обработка смеси порошков проводилась в аттриторе вертикального типа емкостью 10 л, заполненном на 2/3 объема стальными шарами диаметром 5 мм.

Структура композитных гранул исследовалась путем металлографического и фрактографического анализов. Было установлено, что при обработке в аттриторе в течение 3 ч начинается процесс налипания на шары порошка алюминиевого сплава с внедренными в него частицами карбида кремния. После обработки в течение 7 ч гранулы приобретают стабильную форму с размерами 70 - 170 мкм (Рис. 2). Частицы SiC в результате разрушения и уменьшения размера до 3 - 5 мкм располагаются преимущественно вдоль границ зерен алюминия, а количество сваренных контактов увеличивается. В гранулах наблюдается хорошая проработка структуры, о чем свидетельствуют следы вязкого мелкоямочного излома (Рис. 3).

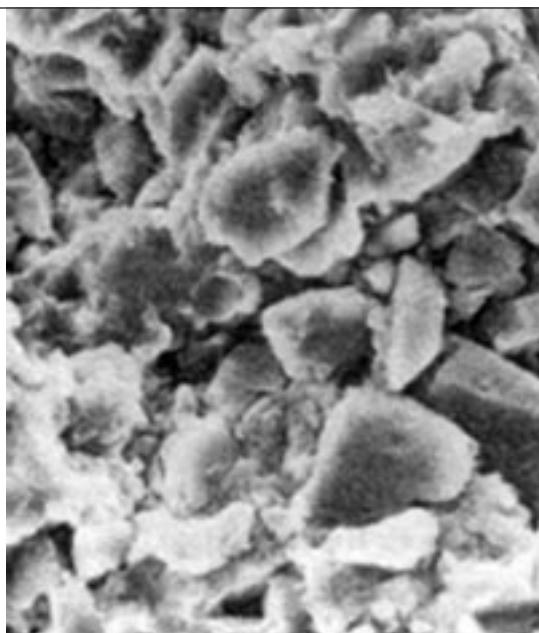


×300

a)

Рис. 2. Композитные гранулы КМ сплав Д16 - частицы SiC после обработки в аттриторе в течение 7 ч.

Fig. 2. Composite granules D16/SiC - particles after attrition during 7 hours



×2000

б)

Рис. 3. Фрактограмма гранулы КМ сплав Д16 - частицы SiC после обработки смеси в аттриторе в течение 7 ч.

Fig. 3. Fracture surface of a D16/SiC - particles after attrition during 7 hours

Эффективность механо-химической обработки смесей порошков оценивалась по характеристикам прочности и пластичности на образцах КМ состава Д16 - 17 % об. SiC. Эти образцы получались при одинаковых режимах проведения операций, следующих за обработкой в аттриторе: горячее брикетирование – при 420-440 °С, горячее деформирование (экструзия) – при 480-490 °С с коэффициентом вытяжки $\lambda = 22$, термообработка – закалка при 495 °С в течение 45 минут. Исследовались свойства прутковых заготовок диаметром 17 мм, из которых изготавливались стандартные образцы для механических испытаний.

Было установлено, что с увеличением времени обработки смеси в аттриторе до 7 ч существенно увеличивается прочность и пластичность КМ (Рис. 4). Увеличение относительного удлинения можно связать с улучшением структуры и достаточной равномерностью распределения частиц SiC в матрице. Однако кривая пластичности, пройдя максимум, начинает снижаться, что объясняется процессами охрупчивания, вероятно, вследствие окисления частиц сплава Д16. При обработке в аттриторе в течение 8-9 ч предел прочности образцов КМ незначительно уменьшается и снова начинает расти (до 660 МПа при обработке в течение 30 ч). Модуль упругости КМ оказался стабильным и почти не зависел от времени обработки в аттриторе: при обработке смеси в течение 7 ч его величина достигала 10-11 ГПа и затем практически не изменялась.

На основании проведенных экспериментов можно утверждать, что в процессе механической обработки в аттриторе при получении композитных гранул закладывается необходимая микрогеометрия КМ, которая реализуется на последующих операциях деформационного и термического воздействия, приводит к достижению желаемого эффекта армирования в порошковых КМ с матричной структурой.

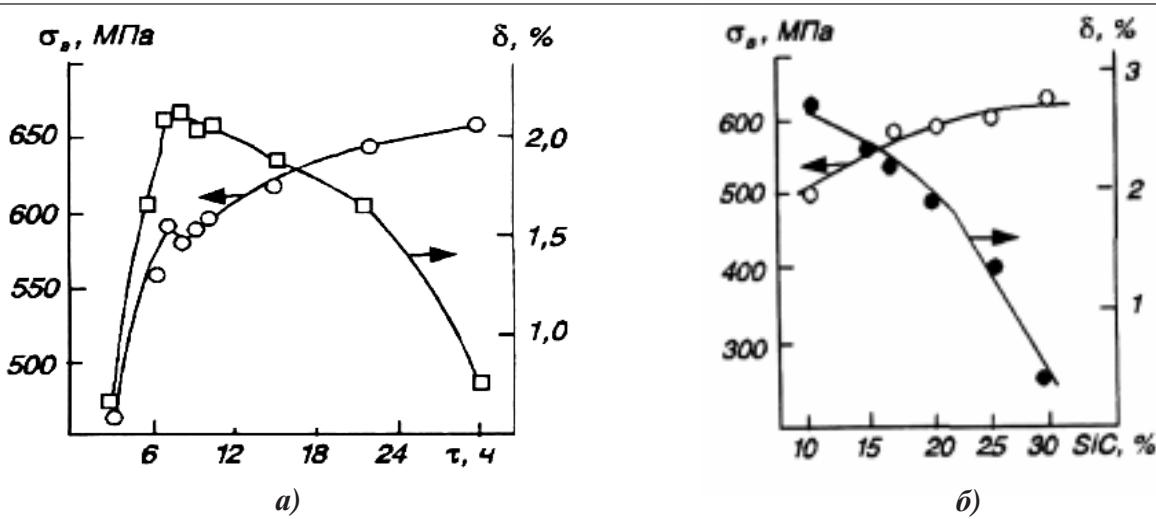


Рис. 4. Зависимость предела прочности и относительного удлинения КМ сплав Д16 – 17 % SiC от времени обработки в аттриторе (а) и объемного содержания частиц SiC (б)
 Fig. 4. Tensile strength and ultimate strain of D16/SiC composites as function of attrition time (a) and volume content of SiC particles (b)

3. Композиты с кристаллами муллита

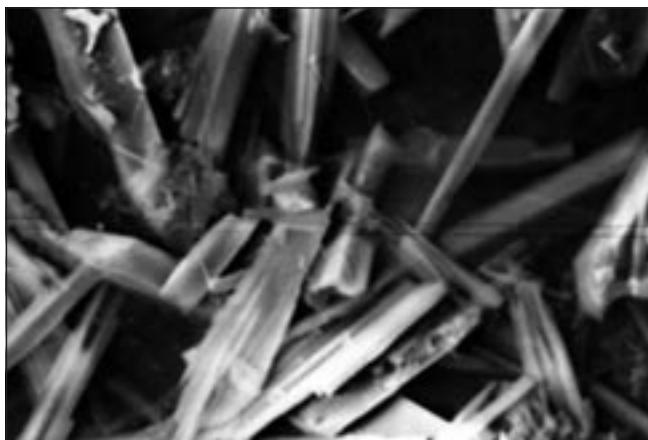
Ниже представлены результаты исследований, направленных на создание усовершенствованной технологии получения кристаллов муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) способом кристаллизации из расплава в растворе. В качестве исходного сырья использовалась кремниевая кислота, глинозем и борный ангидрид. Выбор этих исходных компонентов объясняется тем, что SiO_2 и Al_2O_3 являются главными муллитообразующими оксидами, а в роли плавня-минерализатора выступает B_2O_3 , который понижает температуру плавления шихты, способствует образованию кристаллов с бездефектной поверхностью и растворению застывшего монолитного расплава в воде [4].

Типичная структура кристаллов муллита представляет собой четырехгранные призмы, длина которых составляет 35 - 200 мкм, а поперечник - 1,0-8,0 мкм (Рис. 5). Пикнометрическая плотность кристаллов составила 2,86 г/см³. Модуль упругости и твердость их оказались достаточно высокими: модуль упругости E составляет 187 ± 11 ГПа, а нанотвердость $H = 18,7 \pm 2,1$ ГПа.

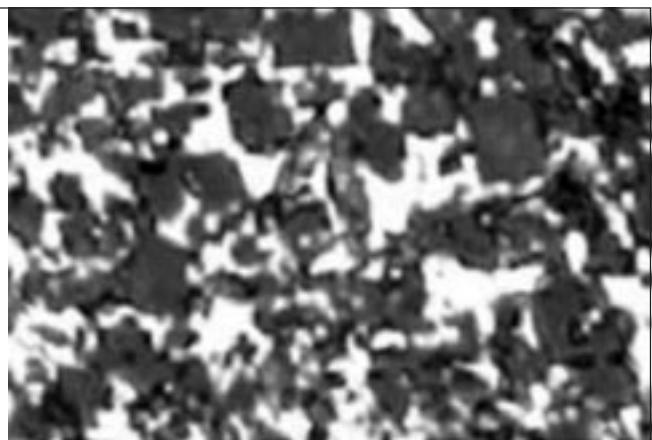
Из полученных кристаллов муллита были спрессованы заготовки, которые подвергались пропитке алюминиевым сплавом АК12 на вакуумно-компрессионной установке [5], состоящей из вакуумной печи и автоклава. Особенностью пропитки при получении этих КМ является выполнение раздельных операций: расплавление алюминиевой матрицы, совмещение расплава с пористой заготовкой (в вакуумной печи) и последующее доуплотнение под давлением нейтрального газа (аргона) в автоклаве. Исследованиям подвергались образцы КМ, содержащие 50-52 об.% муллитового наполнителя. Типичная микроструктура КМ с муллитовым наполнителем показана на Рис. 6.

Как показывают результаты определения механических свойств (Табл. 2), модуль упругости КМ и твердость оказались достаточно высокими по сравнению со сплавом матрицы АК12.

Следует отметить, что несмотря на отсутствие увеличения прочности, применение как оксидных, так и карбидных наполнителей в исследованных КМ является перспективным в связи с их высокой твердостью и жесткостью, обеспечивающими повышенное сопротивление КМ к схватыванию, особенно при высоких скоростях скольжения [6]. Результаты триботехнических испытаний образцов композита и сплава АК12 приведены в Табл. 3 [7]. Испытания показали, что композит на



*Рис. 5. Типичная структура полученных кристаллов на основе муллита
Fig. 5. Typical structure of mullite crystals*



*Рис. 6. Микроструктура композита с муллитовым наполнителем
Fig. 6. Microphotograph of Al matrix composite reinforced with mullite*

Таблица 2

Свойства оксидных кристаллов и КМ

Состав	Модуль упругости E, ГПа	Твердость, ГПа	Плотность ρ, г/см ³	Предел прочности σ _н , МПа
Оксидные кристаллы муллита	187±11	18,7±2,1	2,5-2,8	–
Сплав АК12 (матричный)	87±2	1,2±0,1	2,8	200-240
Композит: (сплав АК12 + 50 об.% кристаллов)	143±13	4,6±1,7	2,65-2,7	220-260

Таблица 3

Триботехнические свойства сплава АК12 и композита

№ п.п.	Состав	Скорость скольжения V, м/с	Удельное давление P, МПа	Коэффициент трения f	Линейный износ пары трения, I _л мкм/км	Массовый износ образца I _м г/км	Температура композита t, °C
при сухом трении							
1	Сплав АК12 (матричный)	1,0	0,8	0,52	37,0	1,6	32,0
			1,6	0,51	81,0	5,3	48,0
			2,4	0,44	107,0	8,3	58,0
			3,2	0,45	161,0	12,2	82,0
2	Композит АК12 + 50% об. кристаллов	1,0	0,8	0,41	19,0	0,53	30,0
			1,6	0,44	16,0	1,46	41,0
			2,4	0,54	24,0	2,8	68,0
			3,2	0,55	60,0	5,6	98,0
со смазкой маслом И20							
3	Композит АК12 + 50% об. кристаллов	1,0	2,0	0,16	4,5	0,17	37,0
			4,0	0,14	4,5	0,15	58,0
			6,0	0,127	7,5	0,10	73,0
			8,0	0,105	7,5	0,10	84,0

основе алюминиевого сплава АК12, армированный кристаллами муллита, может эффективно работать как подшипниковый материал в паре с конструкционными сталью при скоростях скольжения 1,0 м/с и удельных давлениях до 3 МПа – для сухого трения и до 8 МПа – для трения со смазкой.

Испытания проводились на машине трения М-22м по схеме «вал-вкладыш» при постоянной скорости скольжения ($V = 1$ м/с) и удельном давлении ($P = 0,8\text{--}8,0$ МПа), путь трения – 1 км. В качестве контртела использовались кольца из стали 45 с твердостью HRC 50-55 и шероховатостью поверхности R_a равной 0,63 - 0,32 мкм.

Следует отметить, что жидкофазная технология вакуумно-компрессионной пропитки кристаллов муллита оказалась достаточно эффективной и для других наполнителей, в частности, хрупких волокон и нитевидных кристаллов карбида кремния.

4. КМ, содержащие SiC, получаемый из древесной стружки

Ниже излагаются результаты исследования биоморфной керамики, получаемой из древесной стружки.

Для синтеза такой керамики применялась стружка сосновой древесины, представляющая собой частицы длиной 5 - 10 мм с поперечными размерами до 1 мм. Технологическая схема этого процесса показана на Рис.7. Количество диоксида кремния, импрегнированного древесной стружкой, составляло 40 - 50 мас. % от массы высушенной исходной стружки, температура составляла 1300-1500 °С, время выдержки при максимальной температуре - 30-60 мин.

Особенностью такой керамики является структура, наследуемая от природного предшественника [7, 8]. Строение биоморфного карбида кремния характеризуется наличием системы каналов с внутренним сечением около 10 мкм. Стенки этих каналов толщиной 1-2 мкм имеют нанокристаллическую структуру, а внутри их могут нарастать вискеры SiC с поперечными размерами 20 - 400 нм, длиной от 5 до 20 мкм (Рис. 8).

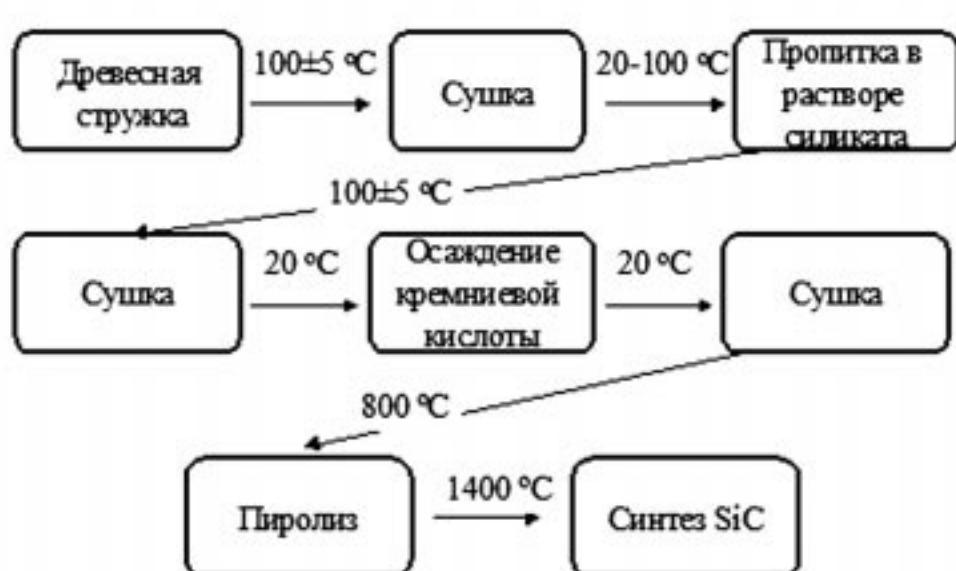


Рис. 7. Технологическая схема получения керамики SiC из стружки сосновой древесины
Fig. 7. Flow chart of SiC ceramics synthesis from pine wood chips

Процесс пропитки жидкой алюминиевой матрицы (силумином) осуществлялся на установке, состоящей из автоклава высокого давления (до 10 МПа) и встроенной в него печи с максимальной рабочей температурой 1200 °С. Такая конструкция оборудования для вакуумно-компрессионной пропитки позволяет пропитывать заготовки в широком диапазоне плотностей, обеспечивая также получение и невысоких объемных содержаний керамики (до 5 % об.), характерных для КМ, армированных наноструктурными наполнителями.

В результате экспериментов при температуре пропитки, равной 750 °С, давлении - 8 МПа и выдержке 120 сек. были получены образцы КМ, типичная структура которых свидетельствует о характерных для древесины «сотах», заполненных алюминиевой матрицей (Рис. 9).

В пористой преформе КМ обеспечивалось содержание наполнителя в композите 20-25 % об. Триботехнические испытания пар трения этих КМ со стальными контртелами показали высокую износостойкость таких материалов. Изучение поверхности трения методом электронной микроскопии показало, что в процессе износа структурные образования из SiC эффективно тормозят разрушение алюминиевой матрицы.

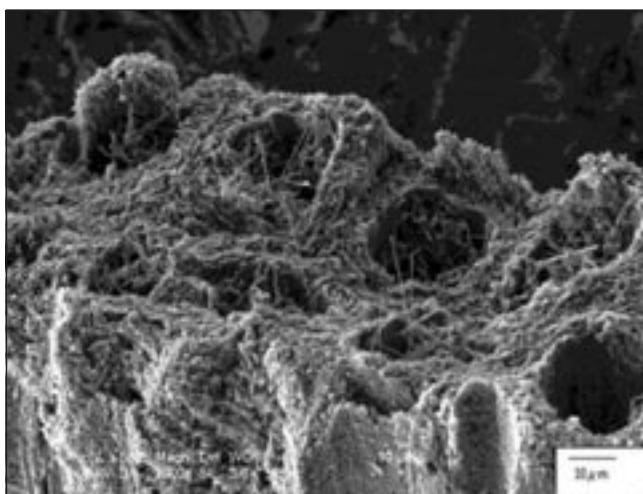


Рис. 8. Структура биоморфного SiC, синтезированного из древесной стружки.

Fig. 8. Microstructure of biomorphic SiC synthesized from wood

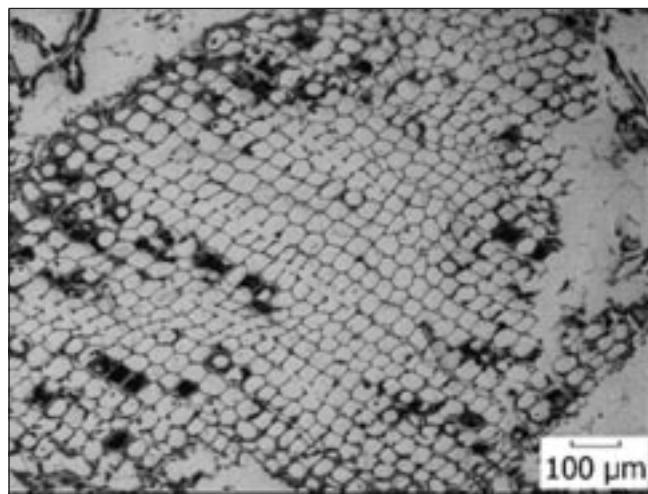


Рис. 9. Структура композита Al-SiC
Fig. 9. Al-SiC composite microstructure

5. Вывод

Разработка композитов с алюминиевой матрицией и частицами карбида кремния или муллита является перспективной для производства новых износостойких композиционных материалов.

Библиографические ссылки

1. Evans A., Marchi C, Mortensen A., *Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and Survey*, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, Dordrecht/Boston/London, 2003, 415 p.
2. Машиностроительные материалы, Справочник. Ред. А.Я. Расскатов, М.: Машиностроение, 1980, с. 540.
3. Вишняков Л.Р., Ромашко И.М., Мороз В.П., Яременко О.П., Структура композиционных гранул Al-SiC и свойства металлокомпозитов на их основе, *Труды 4-й международной конференции / Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)*, Москва, изд. «Знание», 2006, с. 86-90.

4. Вишняков Л.Р., Мороз В.П., Синайский Б.Н., Яременко О.П., Коханый В.А., Варченко В.Т., Структура и некоторые свойства оксидных кристаллов на основе муллита и армированных или композитов с алюминиевой матрицей, *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*, № 2, Запоріжжя, ЗНТУ, 2006, с. 27-31.
5. Вишняков Л.Р., Кладницкий Е.И., Коханый В.А., Композиционные материалы алюминий-углеродные волокна, полученные способом вакуумно-компрессионной пропитки, *Междун. конф. «Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии– 97»*. Сборник тез. Докладов, Киев, с. 264.
6. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К., *Дискретно-армированные композиционные материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства*, Металлы, 2001, № 6, с. 85-98.
7. A.R. Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh, .Biomorphic SiC: a new engineering ceramic material., *Int.J. Appl. Ceram. Technol.* 2004, **1** (1), p. 56-67.
8. H. Sieber, C. Hoffmann, A. Kaindl, P. Greil, .Biomorphic cellular ceramics., *Adv. Eng. Mater.*, 2000, № 2, p. 105-109.

Сведения об авторах

1. Л.Р. Вишняков: д-р техн. наук, проф., зав. отделом Института проблем материаловедения НАН Украины: leon.vishnyakov@gmail.com, tel/fax +38 044 424 24 01.
2. В.П. Мороз: канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Института проблем материаловедения НАН Украины, tel/fax +38 044 424 24 01.
3. И.М. Ромашко: канд. техн. наук, нач. бюро metallургических технологий и материалов ГП «АНТОНОВ», Украина, lavrenko@antonov.com, tel +38 098 299 55 63.
4. Е.Л. Вишнякова: канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института проблем материаловедения НАН Украины, katia_vi@yahoo.it.
5. О.П. Яременко, научн. сотр. . Института проблем материаловедения НАН Украины, tel/fax +38 044 424 24 01.

ОЦЕНКА ПРОНИЦАЕМОСТИ ЗАГОТОВОК ИЗ СУХОГО НАПОЛНИТЕЛЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПАНЕЛЕЙ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИЕЙ

(Поступила в редакцию 11.12.2012, принята к печати – 18.02.2013)

А.Е.Ушаков, Ю.Г.Кленин, Т.Г.Сорина, Е.И.Корниенко, А.А.Сафонов

ООО «НТИЦ AnATeK-Дубна», г. Дубна, Московская обл.

В статье представлены аппаратура и описаны, основанные на законе Дарси, методы оценки плоскостной и сквозной проницаемости сухих заготовок из стеклянных и углеродных волокон, предназначенных для изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) методом вакуумной инфузии. Экспериментальным путём определены значения плоскостной и сквозной проницаемости, показана зависимость их величин от объёмного содержания армирующего наполнителя в исследуемых образцах. Удовлетворительная сходимость полученных значений коэффициентов проницаемости позволяет их использовать для математического моделирования процесса инфузационной пропитки при изготовлении изделий из ПКМ.

Ключевые слова: проницаемость, плоскостная, сквозная, пермеаметр, инфузия, армирующий наполнитель, заготовка из сухого волокна.

PERMEABILITY EVALUATION OF DRY FIBER PREFORMS DESIGNED FOR VACUUM INFUSION PRODUCTION OF COMPOSITE PANELS

A.E.Ushakov, Y.G.Klenin, T.G.Sorina, E.I.Kornienko, A.A.Safonov

«STTC ApATeCh-Dubna», Dubna, Moscow Region

Abstract

The article describes the apparatus and the Darcy's law based methods of evaluation of in-plane and through-the-thickness permeability of dry glass and carbon fiber preforms designed for production of polymer composite materials (PCM) by vacuum infusion. The values of in-plane and through-the-thickness permeability have been experimentally determined and the correlation between these values and fiber volume content in the test specimens has been demonstrated. Satisfactory convergence of the received values of permeability coefficient allows using them for mathematical simulation of the infusion process during fabrication of polymer composite parts.

Keywords: permeability, in-plane permeability, through-the-thickness permeability, permeameter, infusion, reinforcement, dry fiber preform.

1. Введение

Реализации процесса изготовления крупногабаритных, материалоёмких и трудоёмких при выкладке изделий методом вакуумной инфузии предшествует математическое проектирование (моделирование) процесса пропитки заготовки изделия из сухого наполнителя. Точность и воспроизво-

димость на практике рекомендаций по оптимизации режимов пропитки, отвечающих за качество готового изделия, полученных при разработке математической модели, зависит от точности определения характеристик компонентов КМ. Одним из основных параметров, входящих в математическую модель и требующих экспериментальной оценки при проведении расчётов, связанных с прогнозированием и оптимизацией технологических режимов инфузии, является жидкостная проницаемость сухого наполнителя, позволяющая прогнозировать время пропитки изделия при заданных температурах и величине вакуума.

На сегодняшний день стандартные методики по оценке сквозной и плоскостной проницаемости пакетов, из сухого армирующего наполнителя, изготовленных методами ручной или машинной выкладки, отсутствуют.

В связи с этим были разработаны прибор для оценки проницаемости преформа и методика работы на нём, позволяющие определить эти важные характеристики. Методика по определению проницаемости сухого пакета в зависимости от объемного содержания волокна должна быть неотъемлемой частью технологического процесса изготовления элементов конструкции методом вакуумной инфузии. Значения коэффициентов проницаемости преформ различной структуры и плотности позволяют рассчитать время пропитки. Моделирование процессов течения жидкостей требует точного определения исходных данных для построения модели.

2. Закон Дарси и инфузационная технология изготовления ПКМ

Методика оценки проницаемости волокнистых материалов различной структуры, предложенная в настоящей работе, основана на законе Дарси для одномерного потока и позволяет определить плоскостные компоненты тензора проницаемости (K_1 и K_2) в главной системе координат. Эксперимент проводится на прямоугольных образцах. Смола поступает с одного края образца через линейный источник, на другом конце поддерживается постоянный вакуум. Экспериментально найденная зависимость координаты фронта жидкости от времени подставляется в аналитическое выражение для коэффициента проницаемости [1-3].

Для одномерного потока закон Дарси связывает скорость фильтрации жидкости сквозь материал при действии градиента давления с коэффициентом проницаемости материала, вязкостью жидкости и геометрическими характеристиками материала уравнением (1).

$$Q(t) = k(x) \frac{A(x)}{(t)} \frac{dP(x,t)}{dx}, \quad (1)$$

где

$Q(t)$: скорость фильтрации жидкости ($\text{м}^3/\text{с}$);

$k(x)$: коэффициент проницаемости материала (м^2);

$\eta(t)$: динамическая вязкость жидкости (Па·с);

$A(x)$: площадь поперечного сечения материала (м^2);

$dP(x,t)/dx$: перепад давления в текучей жидкости (Па/м).

Для установившегося режима фильтрации жидкости (фильтрация жидкости с постоянной скоростью и направлением) через однородный материал с постоянным коэффициентом проницаемости и постоянным поперечным сечением, закон Дарси принимает вид (2)

$$Q = k \frac{A}{\eta} \frac{P_0 - P_1}{\Delta x}, \quad (2)$$

где

P_0 : давление в начальной точке измерения (Па);

P_1 : давление в конечной точке измерения (Па);

Δx : расстояние между начальной и конечной точками измерения давления (м).

Уравнение (2) верно при следующих допущениях и условиях:

- пренебрежение явлениями, протекающими на границе раздела наполнитель/жидкость (смачивание волокон, пропитка, трение);
- вязкость протекающей жидкости не изменяется во времени (измерения производят при постоянной температуре);
- наполнитель однороден по всей длине образца (структура наполнителя, объемное содержание);
- поперечное сечение образца постоянно;
- для анизотропных наполнителей коэффициент проницаемости определяется для выбранного направления армирования.

Для определения параметров, входящих в уравнение (2) был разработан прибор (пермеаметр), позволяющий измерять проницаемость армирующих материалов при устойчивом потоке модельной (рабочей) жидкости. В качестве модельной жидкости использовался раствор глицерина в воде различной концентрации, позволяющий имитировать вязкостные параметры связующего [4].

Для определения зависимости коэффициента проницаемости от объемного содержания волокна, в приборе предусмотрена возможность регулирования высоты рабочей полости. Таким образом, полость формы с постоянной шириной b можно отрегулировать до толщины h заготовки. Высота рабочей полости устанавливается так, чтобы достигнуть заданного объемного содержания волокна, которое рассчитывается по формуле (3).

$$V_h = \frac{1}{\rho_h} \frac{m_h}{h b l_h}, \quad (3)$$

где

V_h : объемное содержание волокна;

h : высота рабочей полости (м);

ρ_h : плотность испытуемого материала ($\text{кг}/\text{м}^3$);

m_h : масса заготовки материала (кг);

b : ширина заготовки материала (м);

l_h : длина заготовки материала (м).

Меняя высоту рабочей полости, можно вычислить коэффициент проницаемости армирующего материала как функцию объемного содержания волокна.

Плотность материала волокна наполнителя ρ_h определяется из паспортных данных. При отсутствии паспортных данных плотность материала волокна выбирается из справочных данных.

В инжекционных процессах часто используется комбинация слоев армирующих наполнителей с различным коэффициентом проницаемости (соединение матов и тканей, укладка слоев анизот-

ропной ткани с различным направлением армирования, использование специальных проводящих слоев). Результатом такого сочетания слоёв является среднее значение коэффициента проницаемости, которое описывается простым законом сложения (4).

$$k_a = \sum_{i=1}^n \frac{k_i \times d_i}{d}, \quad (4)$$

где:

- k_a : средняя проницаемость пакета (м^2);
- k_i : проницаемость составляющих слоев (м^2);
- d_i : толщина составляющих слоев (м);
- d : суммарная толщина пакета (м).

Это правило сложения может быть проверено путем измерения проницаемости в направлении основы и утка анизотропной ткани, а также измерением и вычислением проницаемости укладки в двух направлениях при равном объеме содержания волокна.

3. Сущность метода определения коэффициента проницаемости

Сущность метода заключается в измерении массы и времени истечения рабочей жидкости с известной вязкостью через волокнистый наполнитель под действием установленного перепада давления. При этом объемная скорость фильтрации рабочей жидкости рассчитывается как отношение измеренной массы жидкости отфильтрованной через испытуемый материал в течение установленного времени к ее плотности. Проницаемость k вычисляется в соответствии с законом Дарси.

Испытуемый материал помещается в рабочую полость пермеаметра. Высота рабочей полости h устанавливается так, чтобы достигнуть заданного объемного содержания волокна, которое рассчитывается по формуле. В рабочую полость формы подается рабочая жидкость под заданным давлением. По достижении установившегося режима фильтрации включают программу регистрации данных на персональном компьютере, которая принимает и обрабатывает все экспериментальные данные. Выходные сигналы с электронных весов ($m_{\text{рж}}; m_{\text{рж} i+1}$) и датчиков давления ($P_{0i}; P_{0i+1}$) и ($P_{1i}; P_{1i+1}$) считаются регистраторами в начале и в конце каждого интервала времени Δt_i (5).

$$\begin{aligned} P_{0\text{cp}} &= \frac{P_{0i+1} - P_{0i}}{2}, \\ P_{1\text{cp}} &= \frac{P_{1i+1} - P_{1i}}{2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где

- $P_{0\text{cp}}$: средние давление в начальной точке измерения за период времени Δt_i (Па);
- $P_{1\text{cp}}$: средние давление в конечной точке измерения за период времени Δt_i (Па);

$P_{0,i}$; $P_{0,i+1}$: давление в начальной точке измерения в начале и в конце каждого интервала времени измерения Δt_i (Па);

$P_{1,i}$; $P_{1,i+1}$: давление в конечной точке измерения в начале и в конце каждого интервала времени измерения Δt_i (Па).

Масса отфильтрованной жидкости за интервал времени Δt_i рассчитывается по формуле (6). Скорость фильтрации Q рассчитывается по формуле (7) по измеренной массе отфильтрованной рабочей жидкости.

$$m_{\text{рж}} = m_{\text{рж } i+1} - m_{\text{рж } i}, \quad (6)$$

где

$m_{\text{рж}}$: масса рабочей жидкости прошедшая сквозь испытуемый материал за период времени Δt_i (кг);

$m_{\text{рж } i}$; $m_{\text{рж } i+1}$: масса рабочей жидкости прошедшая сквозь испытуемый материал в начале и в конце каждого интервала времени измерения Δt_i (кг).

$$Q_i = \frac{1}{\Delta t_i} \frac{m_{\text{рж}}}{\rho_{\text{рж}}}, \quad (7)$$

где

Q_i : скорость фильтрации ($\text{м}^3/\text{с}$);

$m_{\text{рж}}$: масса рабочей жидкости рассчитанная по формуле (4) (кг);

$\rho_{\text{рж}}$: плотность рабочей жидкости ($\text{кг}/\text{м}^3$);

Δt_i : период времени измерения (с).

Временной интервал Δt_i выбирается так, чтобы, через форму в течение этого периода прошло не менее 5 г рабочей жидкости. В течение эксперимента измерения проводятся не менее 10 раз. На основании полученных данных для каждого периода измерений Δt_i по формуле (8) рассчитывается проницаемость k_i испытуемого материала для каждого периода измерений. Значение проницаемости испытуемого образца рассчитывают по формуле (9) как среднее арифметическое.

$$k_i = Q \frac{A}{\eta} \frac{\Delta x}{P_{0,\text{cp}} - P_{1,\text{cp}}}, \quad (8)$$

$$k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i, \quad (9)$$

где

k : расчетное значение проницаемости (м^2);

k_i : проницаемость испытуемого материала для каждого периода измерений (м^2);

n : количество измерений.

4. Описание экспериментальных установок и область их применения

Экспериментальная установка для определения коэффициента проницаемости состоит из:

- пермеаметра,
- источника давления с контейнером для рабочей жидкости,
- системой сбора и обработкой экспериментальных данных.

Установка размещается в лабораторном помещении с постоянно поддерживаемой температурой ($(23\pm3,0)$ °C).

В данной статье рассматриваются два пермеаметра для определения коэффициента проницаемости армирующих материалов: плоскостной и сквозной.

Плоскостной пермеаметр используется для определения коэффициента плоскостной проницаемости материала на образце длиной 490 мм и шириной 125 мм. Максимальная толщина образца при этом составляет 30 мм. Механизм закрывания пермеаметра позволяет регулировать высоту рабочей полости с шагом 0,1 мм. Для данного пермеаметра рекомендуемая минимальная толщина образца 3,0 мм, но не менее 4-х слоев испытуемого материала.

В плоскостном пермеаметре применен линейный впрыск рабочей жидкости, т.е. фронт пропитки распространяется параллельно ширине образца.

Сквозной пермеаметр используется для определения коэффициента сквозной проницаемости материала на образце размером 260×260 мм. Максимальная толщина образца составляет 30 мм. Механизм закрывания пермеаметра позволяет регулировать высоту рабочей полости с шагом 0,1 мм.

Значения плоскостной и сквозной проницаемости, полученные этими методами, могут использоваться для математического моделирования технологических процессов пропитки.

5. Устройство и принцип действия пермеаметров

Плоскостной пермеаметр (Рис. 1) состоит из нижней неподвижной плиты основания (1) и верхней подвижной плиты (2), между которыми формируется рабочая полость заданной высоты для размещения образца. На нижней плите имеются четыре стойки (на Рис. не показаны). Верхняя плита поднимается (опускается) с помощью механизма плоскопараллельного подъема, в который входят четыре винтовых направляющих, механический привод и ременная передача, которая обеспечивает синхронное вращение винтовых направляющих. Механизм плоскопараллельного подъема обеспечивает необходимую высоту рабочей полости с точностью ~ 0,3 мм, для окончательной настройки высоты используется механизм точной настройки который позволяет регулировать высоту рабочей полости с точностью 0,1 мм. Для контроля высоты рабочей полости используются цифровые индикаторы (3), закрепленные на верхней плите. С торцов рабочую полость формируют две прозрачные боковые стеклянные пластины (4) и две торцевые плиты (5) с резиновым уплотнением. Для фиксации боковых пластин и торцевых плит используются 24 эксцентриковых зажима (6) закрепленных на верхней и нижней плите.

В нижней плите выполнены 2 отверстия Ø 10 мм, в которые установлены штуцера для подключения линии подачи и отвода рабочей жидкости. По центральной оси плиты на расстоянии 400 мм друг от друга выполнены отверстия Ø1,5 мм для подключения жидкостных датчиков давления.

Схема сквозного пермеаметра приведена на Рис. 2.

Сквозной пермеаметр состоит из нижней плиты (1) и верхней плиты (2), между которыми формируется рабочая полость заданной высоты для размещения образца . Для исключения влияния фильтрации рабочей жидкости по краям образца на нижней и верхней плитах выполнены специальные углубления, которые ограничивают зону измерения центральной частью образца. Вокруг

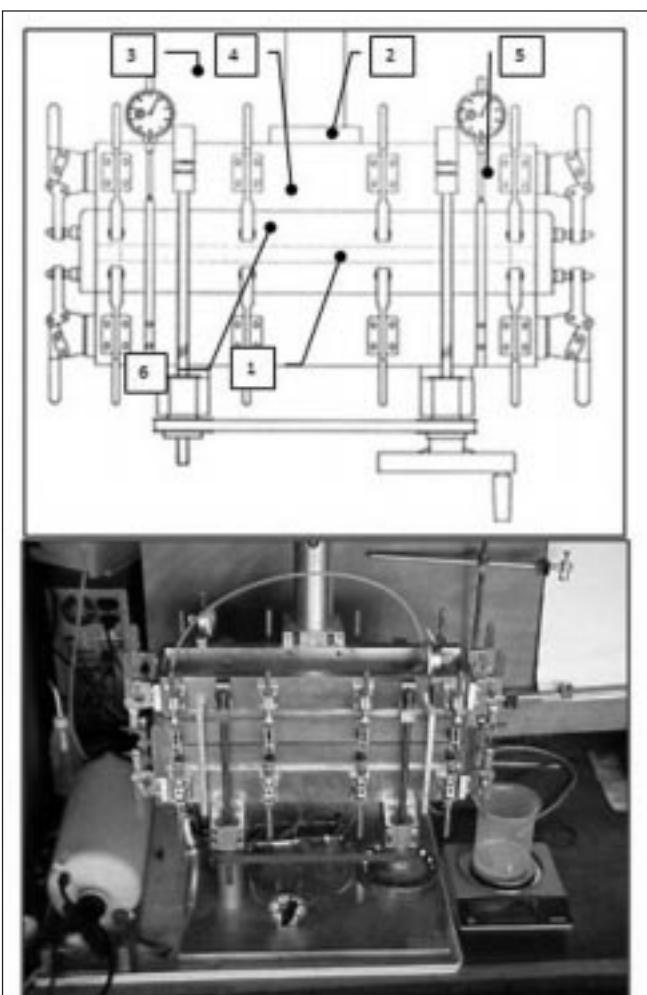


Рис. 1. Плоскостной пермеаметр

Fig. 1. In-plane permeameter

- 1 - неподвижная плита; stationary base plate;
2 - верхняя подвижная плита; upper moving plate;
3 - цифровые индикаторы; digital indicators;
4 - боковые пластины из стекла; glass side plates;
5 - торцевые пластины с уплотнением; end plates with sealing;
6 - эксцентриковые зажимы; eccentric clamps

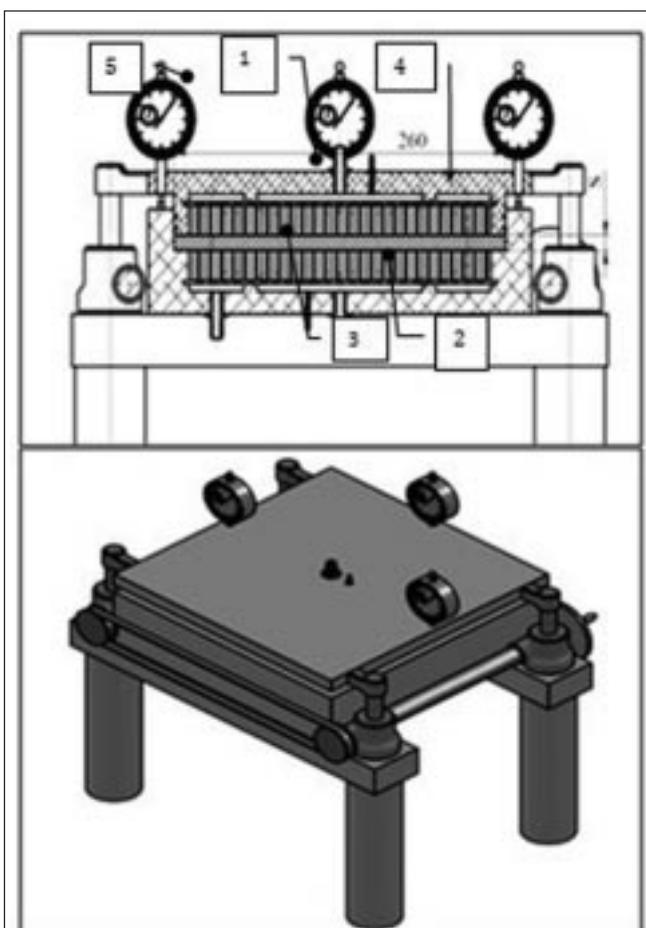


Рис. 2 Сквозной пермеаметр

Fig. 2 Through-the-thickness permeameter

- 1 – верхняя плита; bottom plate;
2 – нижняя плита; upper plate;
3- верхняя перфорированная плита и сотовый блок; bottom perforated plate and honeycomb core;
4 – нижняя перфорированная плита и сотовый блок; upper perforated plate and honeycomb core;
5 – индикаторы; indicators,

центральной рабочей зоны выполнена канавка для сбора и отвода рабочей жидкости, не попавшей в зону измерения. Для испытаний исследуемый материал выкладывается на подложку из сотового заполнителя (3). Так как площадь ребер сотового заполнителя составляет $\sim 1\dots 2\%$ от площади поперечного сечения, то это практически не сказывается на окончательных результатах измерений. Верхняя плита имеет аналогичную конструкцию: по центру выполнено углубление рабочей полости, по периметру канавка для рабочей жидкости, не попавшей в рабочую зону. Верхняя перфорированная плита и сотовый заполнитель (4) служат для равномерного распределения рабочей жидкости по поверхности образца и равномерного сжатия испытуемого материала для получения одинакового объемного содержания волокна. Высота рабочей полости прибора контролируется с помощью индикаторов (5), закрепленных на верхней плите.

Верхняя плита поднимается (опускается) с помощью механизма плоскопараллельного подъема, в который входят четыре винтовых направляющих, приводимые в движение четырьмя редукторами, механический привод, два соединительных вала и ременная передача, которые обеспечивают синхронное вращение винтовых направляющих. Механизм плоскопараллельного подъема обеспечивает необходимую высоту рабочей полости с точностью $\sim 0,2$ мм. Для герметизации рабочей полости используются два резиновых уплотнительных кольца, установленных в канавки на верхней плите.

В верхней плите выполнено отверстие $\varnothing 10$ мм, в которое установлен штуцер для подключения линии подачи рабочей жидкости и отверстие $\varnothing 1,5$ мм со штуцером для подключения датчика давления. Оба штуцера расположены в районе верхней рабочей полости. В нижнюю плиту установлены два штуцера $\varnothing 10$ мм – один штуцер для отвода рабочей жидкости из рабочей зоны, второй для сбора жидкости, не попавшей в рабочую зону и штуцер для подключения датчика давления. При этом штуцер для выхода рабочей жидкости должен располагаться внизу.

Сбор и обработка данных осуществлялась с помощью двух жидкостных датчиков давления, установленных в начальной и конечной точках измерений. Расстояние между точками измерения используется в формуле для расчета коэффициента проницаемости. Масса рабочей жидкости, отфильтрованной через испытуемый материал, измерялась электронными весами. Датчики давления и весы подключаются к контроллеру, через который информация передается на компьютер.

Перед испытаниями каждый образец испытуемого материала взвешивался и измерялись его габаритные размеры. Это необходимо для расчета высоты рабочей полости исходя из требуемого объемного содержания наполнителя.

Модельная жидкость для испытаний представляла собой раствор глицерина в воде. Глицерин нетоксичен, негорюч и имеет неограниченную растворимость в воде, что позволяет регулировать вязкость рабочей жидкости в широком диапазоне. Вязкость раствора глицерина зависит от его концентрации и температуры. На Рис. 3 представлен график зависимости вязкости раствора от его концентрации при различных температурах.

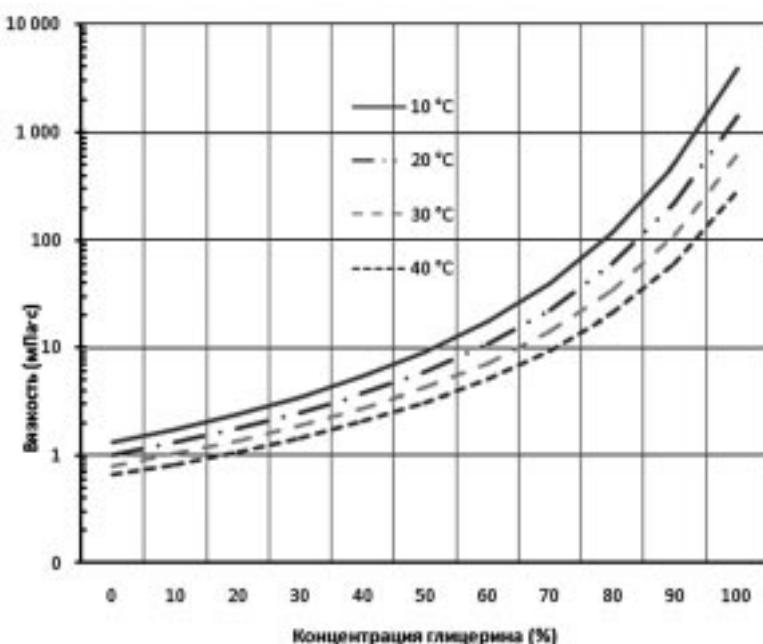


Рис. 3. Зависимость вязкости раствора глицерина от концентрации
Fig. 3. Viscosity of glycerol solution vs. concentration

Так как в расчете коэффициента проницаемости участвует значение плотности рабочей жидкости, то необходимо также учитывать ее изменение в зависимости от температуры. На Рис. 4 показан график изменения плотности раствора глицерина в зависимости от температуры и разных соотношений глицерин/вода (100 %-ный глицерин, 20% раствор, вода).

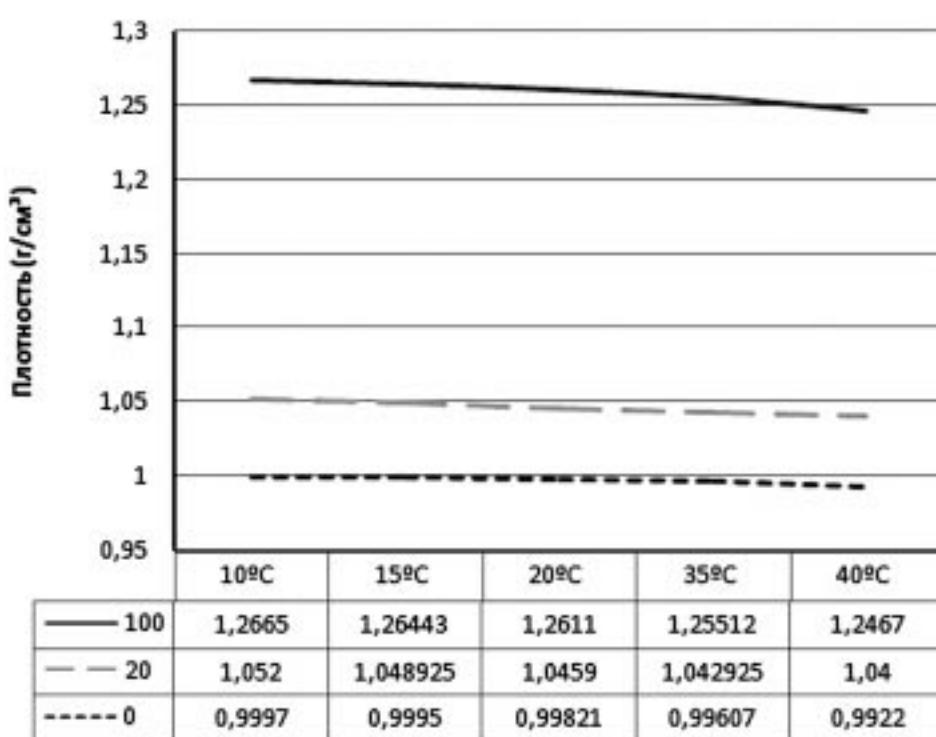


Рис. 4. Зависимость плотности раствора глицерина от температуры при различной концентрации

Fig. 4. Density of glycerol solution vs. temperature at different concentration

6. Объекты исследования и экспериментальная оценка коэффициентов проницаемости

Для определения коэффициента плоскостной проницаемости использовались образцы в виде сформированных заготовок из стеклоткани и углеродной ткани:

Стеклоткань EF 420 Injectex Hexcel (50/50 EC11(warp) EC9-EC1(weft)).

Углеткань Carbon Injectex GF630 N 1000 50/50 6k HR.

Определение коэффициента сквозной проницаемости производилось на образцах стеклоткани EQX 1200 Selcom. и углеродной ткани UNIC 600 Selcom. В качестве модельной жидкости использовался раствор глицерина в воде, со средней вязкостью $\eta = 18 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ и $\eta = 18 \text{ мПа}\cdot\text{с} \cdot 45 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Для проведения испытаний подготовленный образец испытуемого материала помещали в рабочую полость пермеаметра, высота которой определялась исходя из достижения необходимого объемного содержания наполнителя. К прибору подключался контейнер с рабочей жидкостью и система измерения. Рабочая жидкость подавалась в рабочую полость под постоянным давлением через входной штуцер. В плоскостном пермеаметре пропитку образца рабочей жидкостью можно наблюдать через прозрачные боковые плиты. По равномерности пропитки боковых поверхностей образца можно судить о пропитке образца в целом.

Отфильтрованная рабочая жидкость, прошедшая через образец, собиралась в контейнере, который устанавливался на электронные весы. После того, как показания обоих датчиков давления стабилизировались, включалась регистрация параметров эксперимента.

Регистрация данных эксперимента производилась с помощью специализированной программы.

В процессе проведения испытаний было установлено, что модельная жидкость с вязкостью ниже 10 мПа·с, может использоваться только при испытании материала с очень низким коэффициентом плоскостной проницаемости ($k_{\text{plane}} \leq 10^{-12}$). Для определения коэффициентов проницаемости заготовок с содержанием волокна более 40% следует использовать жидкость с вязкостью 60 ... 80 мПа·с. В противном случае результаты могут быть некорректными из-за слишком быстрой фильтрации жидкости сквозь испытуемый материал и неравномерного потока по краям образца. Для определения сквозной проницаемости материалов с коэффициентом $k \geq 10^{-12}$ толщина образца должна быть не менее 10 мм.

На основании полученных данных построены графики (Рис. 5, 6.) изменения плоскостной проницаемости заготовок из стеклоткани EF 420 InjectexHexcel (50/50 EC11(warp) EC9-EC1(weft)) и углеродной ткани CarbonInjectex GF630и в зависимости от объемного содержания волокна.

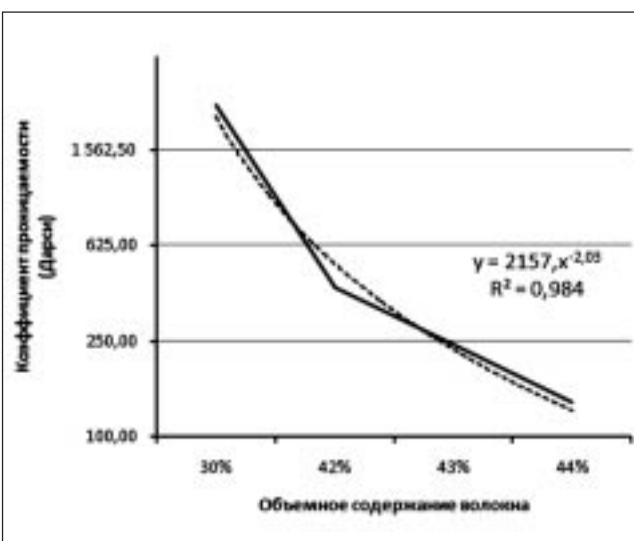


Рис. 5. Изменение коэффициента плоскостной проницаемости стеклоткани EF 420 Injectex HExcel в зависимости от объемного содержания волокна

Fig. 5. Variation of in-plane permeability coefficient of glassfiber fabric EF 420 Injectex HExcel depending on the fiber volume content

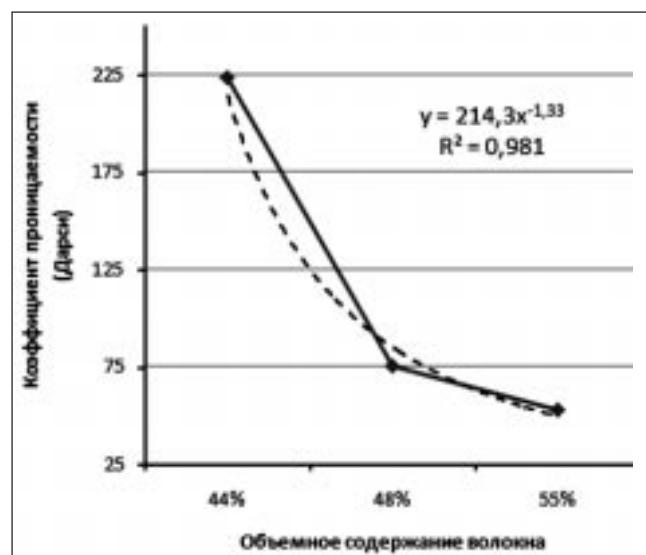


Рис. 6. Изменение коэффициента плоскостной проницаемости углеродной ткани CarbonInjectex GF630 в зависимости от объемного содержания волокна

Fig. 6 Variation of in-plane permeability coefficient of carbon fiber fabric CarbonInjectex GF630 depending on the fiber volume content

7. Выводы

Проведенные исследования и воспроизводимость полученных результатов подтверждают работоспособность предлагаемых методик и аппаратуры для определения плоскостной и сквозной проницаемости заготовок из сухих наполнителей (преформ) из стеклянных и углеродных наполнителей, предназначенных для изготовления ПКМ методом инфузии.

Показано, что сквозная и плоскостная проницаемости зависят от объёмного содержания наполнителя, так изменение этого значения от 30% до 42% приводит к снижению коэффициента плоскостной проницаемости более чем на порядок.

Незначительное расхождение в значениях коэффициентов проницаемости в пределах одного и того же объёмного содержания сухого наполнителя в заготовках позволяет использовать их для математического моделирования процесса пропитки в инфузионной технологии.

Библиографический список

1. H. M. Andersson, T.S. Lundstrom, B.R. Gebart, R. Langstrom, Flow enhancing layers in the vacuum infusion process, *Polymer Composites*, Oct 2002, **23**, No5, p 895-901.
2. Щеглов Б.А., Сафонов А.А., Методы определения проницаемости ортотропной среды, *Проблемы машиностроения и надёжности машин*, 2012, № 3, с.54-62
3. Щеглов Б.А., Плоская фильтрация, *Проблемы машиностроения и надёжности машин*, 2010, с.68-72.
4. ГОСТ 6824-96 Глицерин дистиллированный. *Технические условия*.

Сведения об авторах:

Ушаков А.Е.: дтн, проф., Генеральный директор ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., mail@apatech.ru, +7 (499) 261-70-76;

Кленин Ю.Г.: Управляющий директор ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., sttc@apatech.ru, +7 (495) 221-31-34;

Сорина Т.Г.¹: ктн, Главный специалист, ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., sorina@pochtamt.ru, +7 (916) 205-67-23;

Пенская Т.В.: Зам. Генерального директора ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., sttc@apatech.ru, +7 (495) 221-31-34;

Корниенко Е.И.: Главный специалист, ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., sttc@apatech.ru, +7 (495) 221-31-34.

Сафонов А.А.: ктн, Зам. Генерального директора, ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., sttc@apatech.ru, +7 (495) 221-31-34.

¹Контактное лицо

[678.84-419:677.521] 629.7

ВЛИЯНИЕ ПРОШИВКИ СТЕКЛЯННОГО И УГЛЕРОДНОГО АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН НА ОСТАТОЧНУЮ ПРОЧНОСТЬ КОМПО- ЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ УДАРА

(получено редакцией 14.01.2013, принято к печати – 26.02.2013)

Н.С.Кавун, И.Ф.Давыдова, Т.В.Гребнева

ФГУП «ВИАМ», Россия, г. Москва (e-mail: admin@viam.ru)

Исследовано изменение свойств композиционных материалов на основе стеклянных и углеродных наполнителей с различными способами прошивки, подвергнутых воздействию ударных нагрузок. Показано что, прошивка тканых наполнителей позволяет уменьшить области разрушения и повысить остаточную прочность стеклопластиков и углепластиков при сжатии.

Ключевые слова: стеклопластики, углепластики, прошивка, прочность при сжатии, разрушение композиционных материалов.

AN EFFECT OF STITCHING GLASS AND CARBON REINFORCEMENTS ON RESIDUAL STRENGTH OF COMPOSITE MATERIALS AFTER IMPACT

N.S.Cavun, I.F.Davydova, T.V.Grebneva

*Federal state unitary enterprise « All-Russia scientific research institute of aviation materials »
Russia, Moscow*

Change of properties of composite materials is investigated on the basis of glass and carbon feelings with various ways of the insertion with were exposed to shock loadings. It was demonstrated, that insertion of fabric feelings allows to reduce areas of destruction and to increased residual durability of fibreglasses and carbon plastics under compression.

Keywords: fibreglasses, carbon plastics, insertion, durability under compression, destruction of composite materials.

Хорошо известно, что в изделиях современной авиационной и космической техники все большее применение находят полимерные композиционные материалы (ПКМ). Из них изготавливаются силовые, высоконагруженные конструкции летательных аппаратов, таких как панели фюзеляжа и крыла. Это позволяет значительно снизить их вес и повысить эксплуатационную надежность [1].

Опыт использования высокопрочных и высокомодульных полимерных композиционных материалов с однонаправленным и перекрестным армированием, когда необходимая толщина изделия создается последовательной укладкой однонаправленных слоёв, показал, что их недостатком является низкая сдвиговая и трансверсальная прочность. Расслоения, возникающие в процессе изготовления и при эксплуатации, могут привести к потере несущей способности и разрушению конструкции.

Повышению сдвиговой и трансверсальной прочности полимерных композиционных материалов уделяется большое внимание. Значительный прогресс с точки зрения увеличения сдвиговых характеристик был получен на многослойных тканях объемного плетения. В этих тканях несколько слоев нитей основы и утка переплетаются не только в плоскости одного слоя, но и между слоями, образуя тем самым объемно-упрочненную структуру. [2-3]

Для высокомодульных углеродных и стеклянных волокон наиболее приемлема схема трехмерного армирования, при которой волокна сохраняют прямолинейность. В этом случае в одном или нескольких направлениях могут быть уложены различные волокна, благодаря чему образуется многокомпонентная система, что позволяет получать материалы с нужным комплексом свойств.

В связи с расширением областей применения ПКМ в авиастроении, необходимостью снижения веса конструкций и их стоимости возникла потребность в получении технологичных преформ ПКМ сложной конфигурации. Это привело к ускорению разработок в области текстильных технологий и, в частности, к получению трехмерных текстильных преформ методом плетения, что позволило обеспечить создание изделий, близких к требуемой форме, а также высокую степень автоматизации процесса и получения хороших прочностных характеристик при внеосевом нагружении детали.

Однако вышеперечисленные методы получения 3-Д заготовок имеют ограничения по размерам изделия и не могут быть использованы для создания крупногабаритных заготовок, таких как обшивки крыла планера или рулей направления современных транспортных самолетов.

Поэтому в последние годы получила развитие другая технология разработки объемных заготовок, а именно технология многослойных прошивных преформ. Этот метод предусматривает послойную выкладку слоев армирующего наполнителя с одновременной их прошивкой по толщине (Z - прошивка). Для получения прошивных заготовок были сконструированы и выпускаются специальные машины, которые позволили получать заготовки длиной до 15 метров, шириной до 3-х метров и толщиной до 4 мм.

Известно, что прошивка углеродного наполнителя не повышает прочностные характеристики материалов и их сдвиговую прочность, но увеличивает стойкость композита к удару и снижает вероятность расслоения конструкций из композиционных материалов при приложении нагрузки и в процессе эксплуатации в различных климатических условиях [4-7]. Кроме того, технология прошивки позволяет также уменьшить трудоемкость изготовления пакетов наполнителей за счет фиксации предварительно уложенных под разными углами слоев углеродной или стеклянной тканей на специальном стенде и возможности дальнейшего перемещения пакета в оснастку для формования конструкций из композиционных материалов. Формование деталей на основе таких прошитых армирующих наполнителей производится, как правило, методами пропитки под давлением (RTM) или пропиткой под вакуумом (VaRTM).

В зоне ударного воздействия происходит разрушение полимерной матрицы и отслоение матрицы от армирующего наполнителя. При этом наибольшему изменению подвергается прочностные характеристики при сжатии, поэтому стойкость композиционных материалов к удару оценивается обычно по величинам площади разрушения и остаточной прочности при сжатии. В статье рассматривается влияние прошивки наполнителя на стойкость композиционных материалов (углепластиков и стеклопластиков) к удару.

Композиционные материалы из углеродных УТ-900* и стеклянных Т-10(ВМП)-4с* тканей прошитых в трансверсальном направлении (20-30 слоев тканей) изготавливались методом пропитки под давлением на основе расплава полициануратного связующего ВСТ-1210, разработанного во ФГУП «ВИАМ».

Метод пропитки под давлением RTM (Resin Transfer Molding) – заключается в том, что находящийся под давлением в специальном обогреваемом бачке расплав связующего ВСТ-1210 подается

*Российские торговые марки

в жесткую сомкнутую форму, в которой находится предварительно уложенный и отвакуумированный пакет армирующего наполнителя, пропитывает его, вытесняя по мере заполнения формы оставшийся воздух. Отверждение пропитанного пакета осуществляется непосредственно в форме по заданному режиму. Размер, конфигурация и толщина формуемых деталей определяются предварительно сконструированной оснасткой (формой).

Испытаниям на удар подвергались плоские образцы размером 140x60 мм. Удар наносился падающим индентором со сферической рабочей поверхностью диаметром 6 мм. Энергия удара изменялась путем различной высоты подъема индентора и варьировалась от 2,5 до 8 Дж/мм для углепластиков и от 3,5 до 5 Дж/мм для стеклопластиков.

Площадь разрушения при ударе определялась для стеклопластиков оптическим методом на просвет и акустическим методом (теневой способ) на приборе УД2-12 с малогабаритным преобразователем МПТ-1 и эластичными протекторами по изменению мощности сигнала при перемещении датчиков вдоль поверхности образца, для углепластиков – акустическим методом. [8-9]. Расчет площади разрушения проводился по программе «Areas». Сравнение двух методов оценки областей разрушения (акустического и оптического на просвет) показало совпадение результатов. Границы дефектных областей на стеклопластике, измеренные разными способами, совпали.

На Рис. 1 представлены образцы стеклопластиков на основе стеклянного наполнителя Т-10(ВМП)-4с, прошитого различными швами, до удара (3 верхние фотографии) и после удара (3 нижние фотографии). Образец 17-2 прошил зигзагообразным швом, образцы 19 и 20 – прямым швом.

Как видно, площади разрушения после удара при прошивке прямым швом меньше, чем при прошивке зигзагом. На Рис. 2 приведены фотографии образцов углепластика на непрошитых и прошитых наполнителях после воздействия ударной нагрузки.

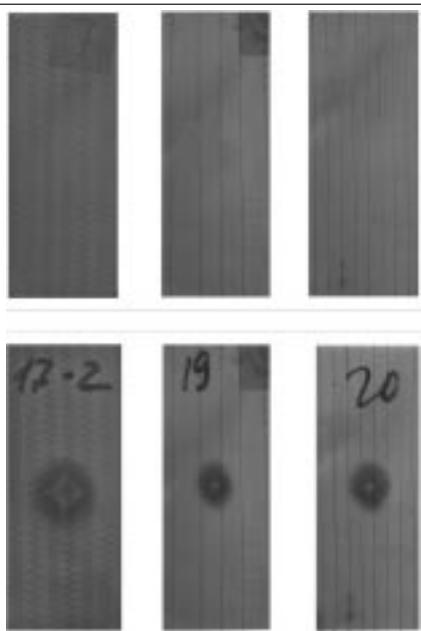


Рис. 1 Характер разрушения стеклопластика после удара с различной прошивкой (см. объяснение в тексте)

Fig. 1. A view of the specimens of glass fibre reinforced plastics with various stitching after impacting (see explanation in the text)

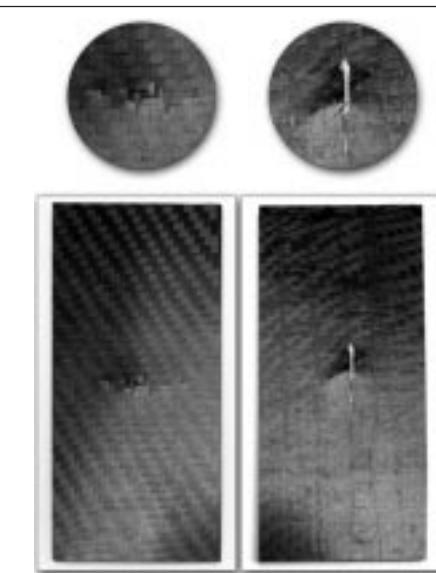


Рис. 2 Характер разрушения после удара углепластика на основе непрошитой (слева) и прошитой (справа) ткани УТ-900.
A view of the specimens of carbon fibre reinforced plastics without (left pictures) and with (at right side) stitching after impacting the reinforcements are carbon fabric UT-900.

Площадь дефектной области, определенная акустическим методом, на прошитом образце составляет 811 мм², а на непрошитом ~ 950 мм².

В этом случае очевидно, что после ударного воздействия в материалах появляются дефектные зоны различной величины. В этих зонах наблюдается нарушение сплошности материала, разрыв волокон и расслоение между слоями. Зона разрушения изменяется в зависимости от энергии удара и способов прошивки.

С целью оценки несущей способности материала после удара определялась остаточная прочность при сжатии ($\sigma_{\text{в, ост}}$) композиционных материалов на основе прошитых и непрошитых наполнителей. Испытания проводились на партии из 10 образцов, в Табл. 1 приведены площади разрушения после удара и результаты механических испытаний на сжатие (средние величины) композиционных материалов на основе прошитых тканых углеродных наполнителей с различными типами прошивки.

Как следует из приведенных данных, с увеличением энергии удара площадь разрушения углепластиков на непрошитых наполнителях закономерно возрастает с 500 мм² (2,5 Дж/мм) до 1400 мм² (8 Дж/мм). При этом соответственно снижаются величина остаточной прочности при сжатии

Таблица 1
Влияние прошивки на площадь разрушения и остаточную прочность при сжатии углепластика

№ п/п	Вид прошивки	Энергия удара, Дж/мм	Площадь разрушения, мм ²	$\sigma_{\text{в, ост}},$ МПа	$\sigma_{\text{в, ост}} / \sigma_{\text{в,}}$ %
1	Без прошивки	2,5	502	193	35,0
2		3,5	590	190	34,4
3		5,0	950	154	28,0
4		8,0	1400	137	25,0
5	Прямой шов (2,5 ст/см)	5,0	812	151	27,0
6		8,0	850	125	22,0
7	Прямой шов (2,5 ст/см)	5,0	811	158	29,0
8		8,0	815	157	28,0
9	Прямой шов (2,5 ст/см)	5,0	890	139	25,0
10		8,0	1120	138	25,0
11	Зигзагообразный шов (3,9 ст/см) Нить СВМ -29,4 текс	8,0	646	125	24,8
12	Прямой шов (3,82 ст/см)	5,0	510	172	35,0
13		8,0	549	163	33,8

($\sigma_{\text{в,ост}}$) и процент сохранения прочности ($\sigma_{\text{в,ост}} / \sigma_{\text{в}}$), где $\sigma_{\text{в}}$ – прочность при сжатии исходного образца, $\sigma_{\text{в,ост}}$ – прочность при сжатии образца после ударного воздействия.

Прошивка волокон снижает площадь образования дефектов в отверженном материале при ударе с энергией 5 Дж/мм с 950 mm^2 до $810 - 812 \text{ mm}^2$. С увеличением энергии удара до 8 Дж/мм эта разница возрастает. При использовании непрошитых наполнителей площадь разрушения составляет 1400 mm^2 , прошитых – 549 mm^2 .

Состав прошивной нити также оказывает влияние на качество поверхности углепластиков и площадь их разрушения. При переходе от толстых номиналов, например, кремнеземной прошивочной нити, к тонким нитям из стекла ВМП и органической нити СВМ улучшается поверхность материала (отсутствие выкрашиваний), а площадь разрушения снижается с 890 mm^2 до 810 mm^2 . Лучшие результаты получены при прошивке нитью СВМ минимального диаметра, однако очень тонкая нить СВМ (14,7 текс) рвется при прошивке, в связи, с чем для изготовления прошитых образцов была выбрана нить СВМ номинала 29,4 текс.

После воздействия удара с энергией 5 Дж/мм композиционные материалы на основе прошитого углеродного наполнителя из ткани УТ-900 сохраняют остаточную прочность при сжатии на уровне 35%. У материалов на основе непрошитых наполнителей процент сохранения прочности при сжатии составляет 28%. При ударе с энергией 8 Дж/мм процент сохранения остаточной прочности при сжатии составил 33,8% для углепластика на прошитых наполнителях и 25% на не прошитых наполнителях.

Испытания показали, что прошивка наполнителей также изменяет характер разрушения композиционного материала при сжатии (Рис. 3 а, б).



Рис. 3. Характер разрушения образцов углепластика, подвергнутых ударным нагрузкам при испытании на сжатие (см. объяснение в тексте)

A view of the specimens of carbon fibre reinforced plastics subjected to impact and then compression (see explanation in the text)

Видно, что образцы на основе прошитых наполнителей (б) имеют менее дефектную зону по сравнению с образцами углепластиков, на непрошитых наполнителях (а).

Результаты испытаний образцов на сжатие стеклопластика после удара приведены в Табл.2.

По сравнению с углепластиками для стеклонаполнителя прошивка более эффективна. При энергии удара 3,5 Дж/мм площадь разрушения стеклопластика на основе непрошитого наполнителя составляет 464 мм², на основе прошитого - 275 мм². С увеличением энергии удара до 5 Дж/мм эта площадь уменьшается, соответственно, с 1380 мм² до 448 мм². Диаметр прошивной нити также оказывает влияние на качество поверхности и площадь разрушения стеклопластика. Так, при уменьшении диаметра прошивной нити СВМ площадь разрушения (при энергии удара 3,5 Дж/мм) снижается с 355 мм² до 275 мм².

Композиционные материалы на основе стеклянных наполнителей менее чувствительны к ударным воздействиям, чем углепластики. В стеклопластике на основе волокон Т-10(ВМП) - 4с после удара с энергией 5 Дж/мм процент сохранения прочности при сжатии с использованием прошитых наполнителей составляет 46%, непрошитых - 35%.

В работе было выявлено, что на характер разрушения и остаточную прочность оказывают влияние метод прошивки, плотность и форма стежка. По результатам проведенных исследований

Таблица 2

Влияние типа прошивки наполнителя на площадь разрушения и остаточную прочность стеклопластика при сжатии после удара

№ п/п	Вид прошивки	Энергия удара - 3,5 Дж/мм			Энергия удара - 5 Дж/мм		
		Площадь разрушения мм ²	$\sigma_{в ост}$ МПа	$\sigma_{в ост}/\sigma_{в}$ %	Площадь разрушения мм ²	$\sigma_{в ост}$ МПа	$\sigma_{в ост}/\sigma_{в}$ %
1	Без прошивки	464	307	41	1380	260	35
2	Прямой шов (2,5ст/см) Нить СВМ-180 текс.	355	287	38	1225	236	31
3	Прямой шов (2,5ст/см) Нить СВМ-29,4 текс.	441	345	43	1419	232	29
4	Прямой шов (2,5ст/см) Нить СВМ-14,7 текс.	275	388	49	448	230	28
5	Прямой шов (2,79ст/см) Нить СВМ-29,4 текс.	-	-	-	238	275	40
6	Прямой шов (3,82ст/см) Нить СВМ-29,4 текс	-	-	-	296	349	46
7	Зигзагообразный шов (3,9ст/см) Нить СВМ-29,4 текс.	-	-	-	570	247	34

наилучшие результаты были получены на образцах углеродных и стеклянных наполнителях, прошитых швейным методом с использованием прямого шва с плотностью прошивки 3,82 стежка на сантиметр и зигзагообразного шва с плотностью прошивки 3,9 стежка на сантиметр. При исследовании промышленных образцов с одинаковой плотностью прошивки прямой шов показал лучшие результаты по сравнению с зигзагообразным - площадь разрушения снизилась с 570 мм² до 296 мм², а процент сохранения остаточной прочности повысился с 33,5% до 40%.

Таким образом, прошивка тканых наполнителей позволяет значительно уменьшить области разрушения и повысить остаточную прочность композиционных материалов после воздействия ударных нагрузок.

Библиографический список

1. А. Келли, Инженерный триумф углеволокон, *Композиты и Наноструктуры*, №1, 2009, с. 38
2. И.Г. Жигун, В.А. Поляков «Пространственно-армированные пластины», Рига, «Знание», 1978, 215 стр.
3. А.М. Куперман, Э.С. Зеленский « Исследование возможности увеличения прочностных характеристик композита путем их трехмерного армирования», *Механика композиционных материалов и конструкций*, 2001, т.7, № 4,стр. 434-444.
4. John Murphy, *The reinforced plastics handbook*, 2-nd edition, Elsevier ad vanced technology, ISBN 1 856 17 348 8, 1998, p.65 - 69, p.313-316.
5. Dominick V.Rosato, John Murphy, *Reinforced plastics handbook*, 3-nd edition, Elsevier advanced technology, 2004, p. 28, p. 665-667.
6. Markus Schneider, Christian Koppenberg, *Carbon Fibre Sewing Yarn for Structural Reinforcement of Composites and Textile Applications*, Toho Tenax Europe, GmbH 2005, eu.com/uploads/media/Sewing_Yarn_for_Structural/, p.1-5
7. M.R. Parlapalli, K.C. Soh, D.W. Shu and G. Ma, Experimental investigation of delamination buckling of stitched composite laminates, *Composites Part A*, 38, (2007),
8. В.В. Мурашов, Определение физико-механических характеристик и состава полимерных композиционных материалов акустическими методами, *Авиационные материалы и технологии, Юбилейный научно- технический сборник (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»)*. Изд. ФГУП «ВИАМ», 2012г. , стр. 465-475
9. К.В. Сорокин, В.В. Мурашов, М.Ю. Федотов, В.А. Гончаров, Прогнозирование развития дефектов в конструкциях из ПКМ способом определения изменений жесткости при актиуировании материала, *«Авиационные материалы и технологии», Научно-технический сборник*. Изд. ФГУП «ВИАМ», 2011г. №2, стр. 20-22.

Сведения об авторах

Н.С.Кавун¹: канд. техн. наук, нач. сектора ФГУП «ВИАМ» , Москва, Россия, nikolay.cavun@yandex.ru, тел +7(499) 263-86-84.

И.Ф. Давыдова: канд. техн. наук, вед. научный сотрудник; ФГУП «ВИАМ» , Москва, Россия. тел +7(499) 263-86-64.

Т.В. Гребнева : вед. инженер ФГУП «ВИАМ» , Москва, Россия, тел +7(499) 263-86-64.

¹ Контактное лицо

УДК 378.241; 378.046.4

НАУЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ТВОРЧЕСТВО МОЛОДЁЖИ – НАНОТЕХНОЛОГИЯМ РОССИИ

(получено редакцией 18.02.2013, принято к печати – 25.02.2013)

*А.С.Смолянский, **Л.Ю.Ляшко, *С.Г.Лакеев

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», г. Москва, Россия

**Некоммерческое партнерство «Обнинский полис», г. Обнинск, Калужская область, Россия

Представлен обзор современных направлений исследований российских молодых ученых и специалистов в области физической химии и нанотехнологий, подготовленный по итогам научных мероприятий, проведенных в ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» в 2012 году.

Ключевые слова: физическая химия, нанотехнология, аэрозоль, наноматериалы, наноструктуры

SCIENTIFIC POTENTIAL AND WORK OF YOUTH FOR NANOTECHNOLOGIES IN RUSSIA

*A.S.Smolyanskiy, **L.Yu.Lyashko, *S.G.Lakeev

*Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, Russia

**Nonprofit Partnership «Obninsk Policy», Obninsk, Kaluga distr., Russia

A review of the modern lines of investigation the Russian young scientists and specialists in the fields of physical chemistry and nanotechnologies, trained for totals of the scientific activities having carried out in Karpov Institute of Physical Chemistry in the course of 2012 year, is presented.

Keywords: physical chemistry, nanotechnology, aerosol, nanomaterials, nanostructures

1. Введение

Проведение семинаров, конференций и научных школ является одной из традиций Карповского института, и позволяет эффективно контролировать динамику развития исследований в различных областях химии и химической технологии. Цель настоящего сообщения состоит в обзоре современных исследований молодых ученых и специалистов России, выполняемых в области физической химии и нанотехнологий. Обзор подготовлен по итогам ряда научных мероприятий, проведенных в 2012 году в ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» в рамках работ по государственным контрактам №№ 12.741.11.0023 и 12.741.11.0127, а именно:

- а) Всероссийской молодежной конференции «Новые конструкционные и функциональные материалы и технологии их обработки» (Москва – Бекасово, 17 – 20 апреля 2012 г.);
- б) Международной молодежной научной школы «Функциональные нанокомпозиционные материалы и их применение в атомной отрасли», и в) Международной конференции, посвящённой 80-летию начала исследований в области физики и химии аэрозолей в Карповском институте (Москва, 17 – 20 сентября 2012 г.).

2. Теоретические и прикладные аспекты применения нанокомпозиционных материалов в науке и технике

Аспирантом Трошевым А.А. из Иркутского государственного университета (ГУ) изучены свойства двойных электрических слоёв (ДЭС) в образцах портландцемента (ПЦ) марок 400, 500, а также образцов ПЦ-400, модифицированных низкоразмерной фракцией цементного порошка, методами термостимулированной и диэлектрической спектроскопии. Показано, что формирование ДЭС происходит под действием внутренней собственной электрической энергии системы, а межфазными границами являются разнородные твердые и жидкые полярные диэлектрики.

В работе студента Кубанского ГУ Черняевой М.А. методом порометрии исследовано влияние структурной организации ионообменных мембран на их ионную селективность. Сделан вывод, что из порометрических кривых можно достаточно корректно оценить ионную селективность ионообменных мембран.

В сообщении аспиранта Соколова В.В. и соавторов (МГТИ им. А.Н. Косыгина, г. Москва) заключено, что перспективным полимером для создания лечебных перевязочных материалов является аминосодержащий сополимер метил(бутил)метакрилата и четвертичной соли диметиламиноэтилметакрилата, известный под торговой маркой Eudragit RS. Ультратонкие волокна на основе Eudragit RS были получены методом электроформования (ЭФ) в виде тонкого слоя нетканого текстильного материала, который может быть использован в качестве раневого покрытия, с одной стороны, оказывающего защитное действие, а с другой – обладающего воздухопроницаемостью.

Вопросы использования керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов (ВПЯМ) для очистки газовых сред от радиоактивных изотопов цезия рассмотрены в докладе руководителя группы центральной заводской лаборатории Заноры Ю.А. и соавторов (ФГУП НПО «Маяк», г. Озерск Челябинской области). Фильтры-сорбенты на основе ВПЯМ представляют собой корундовый блочно-ячеистый каркас с сорбционно-составным слоем, нанесённым методом последовательной пропитки и термообработки, в количестве до 30% от массы каркаса. Активный слой состоит из аморфных $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 в соотношении 35:65% масс. Сорбционная ёмкость вновь разработанных ВПЯМ составила в среднем 0,2 г Cs на 1 г фильтра, что показывает их перспективность и конкурентоспособность в сравнении с другими алюмосиликатными фильтрами.

В сообщении научного сотрудника ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» Цыркиной Т.Б. представлены результаты разработки и испытаний перспективных микро- и нано- волокнистых фильтрующих материалов для оснащения средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания персонала предприятий химической и атомной отрасли промышленности России одновременно от озона и аэрозолей.

Доклад аспиранта ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» Жуковой Е.В. и др. был посвящён особенностям измерения параметров распределения по размерам и концентраций аэрозольных частиц в диапазоне 3 нм – 5 мкм. К этим особенностям относятся (1) чувствительность измерительных приборов, в особенности вблизи границ измерений; (2) время измерений, в течение которого может происходить изменение дисперсного состава исследуемой системы; (3) предельные концентрации, которые могут быть определены без учёта попадания нескольких частиц одновременно в счётный объём регистрирующей системы. Рассмотрены результаты сравнительных измерений аэрозольных систем, проведённых в университете Парижа, в лаборатории TSI в Аахене, в институте Фраунгофера в Ганновере. Анализ полученных результатов показал, что расхождение при измерениях размеров не превышают 10%, то же самое касается измерений концентраций.

В докладе аспиранта Калачёвой А.А. (ИАТЭ НИЯУ МИФИ, г. Обнинск Калужской области) сообщается о разработке ультрафильтрационных (УФ) мембран из полисульфонов. Автором были получены образцы УФ мембран производительностью по воде 130, 350 и 550 л/(м²•атм•ч), с соответствующими гидродинамическими диаметрами пор 15, 18 и 24 нм.

Сообщение младшего научного сотрудника Харчука С.Е. (ФГУП ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск Калужской области) было посвящено проблеме разработки и внедрения новых высокотемпературных реакторных композиционных материалов. Создание таких материалов позволит поднять температуру на выходе из реактора до значений 1100–1200 °C, что превышает на 100–200 °C соответствующие значения для газоохлаждаемых реакторов и открывает качественно новые возможности реакторов с тяжелыми жидкокометаллическими теплоносителями в части технико-экономических показателей и энерготехнологии. Разработаны опытные образцы керамических материалов на основе нитрида кремния, карбида кремния, оксида алюминия и диоксида циркония без добавок и с добавками наноструктурного аэрогеля AlOOH, обладающих следующими характеристиками: а) микроструктура: слоисто-волокнистая (диаметр волокон 5–50 нм, расстояние между волокнами – 5–200 нм); б) плотность образцов: 0,01–0,10 г/см³; в) пористость образцов: 90–99 %; г) удельная поверхность (открытая по БЭТ): 200–800 м²/г.

Результатам исследования радиолиза пропилена был посвящен доклад инженера Старицына С.В. (ОАО «ИРМ», г. Заречный, Свердловская область). Установлены границы радиационной и радиационно-химической стойкости C₃H₆ в пропилено-воздушной смеси, содержащей ~1,5% (об.) C₃H₆, равные соответственно ~45 и ~75 Мрад. Скорость радиолиза C₃H₆ в диапазоне поглощённых доз ~(8,5÷42,5) Мрад равна 4,35·10⁻² % (об.)/Мрад в сухой среде, и при дозах ~(9,2÷75) Мрад составляет 2,24·10⁻² % (об.)/Мрад во влажной пропилено-воздушной среде.

При радиолизе C₃H₆ происходит образование H₂, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ и C₂H₆, а также, в зависимости от поглощенной дозы, от трёх до девяти неидентифицированных веществ. Содержание H₂, CH₄ и CO₂ возрастает во всём исследованном диапазоне поглощённых доз от 0 до ~100 Мрад. Содержание ацетилена, этилена и этана максимально при дозе ~65 Мрад во влажной и при 40 Мрад в сухой пропилено-воздушной смеси. При облучении скорость поглощения кислорода в 4 раза выше по сравнению с испытаниями вне облучения.

Заместителем генерального директора Токовым С.А. (ООО «Поливуд», г. Москва) сообщено, что при исследовании деформационно-прочностных свойств образцов высоконаполненных древесно-полимерных композитов (ДПК, соотношение частиц древесной муки и полиэтилена (ПЭ) – 80:20), полученных методом экструзии и облученных на источнике ⁶⁰Со, впервые обнаружен эффект радиационной модификации деформационных свойств ДПК. В результате радиационной обработки долговечность ДПК увеличивается в 3 – 3,5 раза.

Студентом Мухиной Ж.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва) с помощью современного высокоточного метода измерения деформации (предел обнаружения деформации – не менее 0,15 мкм), - лазерной доплеровской деформометрии, - изучены радиационно-индукционные изменения деформационно-прочностных свойств широко используемого в технике полимера – политетрафторэтилена (ПТФЭ). Обнаружено возникновение многочисленных микрофлуктуаций скорости ползучести ПТФЭ на пластической стадии деформации амплитудой до 10 мкм/с. Наблюдали разрушение при деформировании образцов ПТФЭ, облученных до доз 20 – 30 кГр.

В докладе инженера ОАО «ОКБМ Африкантов» (г. Нижний Новгород) Михайлова А.С. сообщается о получении нано- и микрокристаллических титановых сплавов с одновременно повышенной прочностью и коррозионной стойкостью путём использования метода равноканального углового прессования. Показано, что указанный метод позволяет в Ti-сплавах сформировать однород-

ную структуру с размером зерна менее 0,5 мкм, что приводит к повышению прочности в 1,5 - 2,5 раза по сравнению с крупнозернистыми титановыми сплавами.

В исследовании аспиранта Семиной П.Н. (Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск) установлено, что нанокомпозитные материалы и наноколлоиды, содержащие неупорядоченные, локально анизотропные агрегаты плазмонно-резонансных наночастиц (НЧ) обнаруживают нетривиальные оптические и нелинейно-оптические свойства в импульсных лазерных полях. Реализована согласующаяся с экспериментом модель проявления фотохромных эффектов в многочастичных агрегатах НЧ серебра при облучении их лазерным пикосекундным импульсом высокой интенсивности. Исследовано влияние фактора полидисперсности резонансного домена и агрегата НЧ серебра на фотомодификацию.

Об использовании функциональных нанокомпозиционных материалов в каталитической стадии разложения дейтероводорода в криогенной ректификации сообщается в докладе ведущего инженера Сергеева М.О. (ФГБОУ ВПО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», г. Москва). В работе исследовались катализаторы на основе НЧ платины, палладия, родия и рутения. Моно- и биметаллические частицы получены химическим и радиационно-химическим способами восстановления в обратных мицеллах. Реакция дейтероводородного обмена изучена в широком интервале температур: от 77 К до комнатных. При температурах ниже 140 К реакция протекает с энергией активации, близкой к нулю, и может быть описана механизмом Или (Eley). При температурах выше 140 К кажущаяся энергия активации составляет 8-11 кДж/моль, и реакция может быть описана механизмом Бонгоффера-Фаркаса.

Выявлены зависимости удельной каталитической активности от природы металла и от размеров частиц. Зависимость активности при переходе от одного металла к другому в разных температурных диапазонах носит различный характер. Самым активным металлом в низкотемпературной области является родий, при температуре выше 140 К наиболее активным металлом становится платина. Обнаружен «отрицательный» размерный эффект: в диапазоне размеров НЧ от 0,6 до 6,5 нм активность увеличивается с размером частиц.

Бимодальный характер распределения НЧ золота в водных растворах в зависимости от концентрации цитрата аммония обнаружен в докладе аспиранта Деревянко Д.И. из Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск. НЧ золота в водном растворе были получены восстановлением HAuCl_4 цитратом аммония при нагревании раствора до 80 °С при изменении концентраций HAuCl_4 в диапазоне 0,13-0,48 мМоль/л, цитрата аммония - в диапазоне 0,6-2,3 мМоль/л.

3. Структура, свойства и методы изготовления нанокомпозиционных материалов

Перспективы создания методом ЭФ материала для лейкоцитарной фильтрации на основе полиамида-6/66 рассмотрены в докладе аспиранта Груздева Н.А. (ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва). Показана принципиальная возможность получения материалов из полиамида-6/66, по своим структурным характеристикам (материалы со средним размером пор от 2 до 6 мкм) пригодных для лейкоцитарной фильтрации крови. В настоящее время проводится доработка технологического процесса ЭФ с целью получения фильтрующего материала с оптимальным комплексом свойств.

В докладе младшего научного сотрудника Смульской М.А. (ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва) сообщается о получении методом ЭФ нановолокнистого нетканого материала из раствора фторопласта Ф-42, который может быть использован в качестве фильтра для авиационного топлива.

В другом сообщении Смульской М.А. отмечается, что в настоящее время ассортимент волокнистых материалов, получаемых методом ЭФ, расширяется как за счёт применения модифицирую-

щих добавок (НЧ, каучуки, ПАВ и др.) к уже освоенным полимерам типа фторопластов, хлорированного поливинилхлорида и др., так и за счёт использования полимеров с уникальными свойствами, в частности, поливинилформала (ПВФ). Исследованные свойства микро- и нановолокнистых материалов на основе ПВФ позволяют предполагать их дальнейшее применение как в качестве перевязочных медицинских изделий, так и в качестве фильтрующих и водоотделительных элементов в системах очистки топлив.

В докладе заместителя заведующего лабораторией Капустина И.А. и соавторов (ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва) рассмотрены итоги разработки новых фильтрующих материалов для улавливания радиоактивных аэрозолей. В качестве полимерной основы для нового фильтрующего материала был выбран полистирол, в результате чего была снижена до 380 °С температура озоления. Это позволяет избежать потерь радионуклидов (прежде всего, изотопов ^{137}Cs) при подготовке зольных препаратов. Был предложен композиционный многослойный фильтрующий материал, состоящий из трёх слоёв. Это позволило увеличить эффективность улавливания атмосферного аэрозоля фильтрующим материалом и значительно повысить его пылеёмкость. В результате этого возможно увеличение ресурса аналитического фильтрующего материала до 4-5 раз.

Применение критериальных параметров оценки растворов поли-*n*-винилпирролидона (ПВП) для ЭФ волокон обсуждается в сообщении аспиранта Петрова А.В. и соавторов (ГТА ТХТ, г. Москва). Установлена связь между количеством узлов физической сетки зацеплений, приходящихся на одну макромолекулу для разных молекулярных масс ПВП, и вязкостью полимерных растворов. В качестве критерииев для оценки режима ЭФ использовали приведённые значения вязкости и концентрации в координатах уравнения Мартина, и количеством зацеплений на одну макромолекулу.

Результаты исследования разнообразных форм нано- и микроструктур серебра (НМС), сформированных на поверхности ядерных микрофильтров (ЯМ) методом аэрозольного напыления, рассмотрены в докладе студента Гадлевской А.С. (ФГБОУ ВПО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»). Приведены результаты исследования поверхности исходных и содержащих НМС различных видов ЯМ методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Сделан вывод о значительном влиянии микропор на процесс формирования НМС на начальных стадиях обработки поверхности ЯМ. Природа этого эффекта может быть связана с аэродинамическими условиями прохождения аэрозоля серебра сквозь поры ЯМ, химическим строением подложки, объёмной концентрацией нано-/микрочастиц серебра в аэрозоле и прочими факторами.

Сопоставление свойств ряда металлических нанокатализаторов в реакции окисления метана проведено в докладе аспиранта Гришиной М.А. (Химический факультет МПГУ, г. Москва). Определена зависимость селективности образования формальдегида при использовании в качестве катализатора НЧ золота с различными добавками. Максимальная селективность достигается при использовании в качестве FePO_4 .

В сообщении научного сотрудника Луканиной К.И. (ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова») рассмотрены результаты работ по исследованию волокнистых полимерных материалов из биодеструктируемых и биосовместимых полимеров, в качестве которых использовались сополимеры полилактида и хитозан, синтезированных методом ЭФ. Вновь полученные материалы позволяют создать матрицы для выращивания клеточных структур, например, стволовых клеток. Это открывает путь к созданию имплантатов с повышенной биосовместимостью. Разработана опытная технология получения изделий на основе рассматриваемых имплантатов в виде сосудов диаметром от 1,0 до 4,0 мм. Изделия прошли доклинические испытания на животных и показали хорошие результаты.

Цель работы научного сотрудника Николаевой А.В. и др. из ОАО «НИИграфит», г. Москва, – разработка коммерчески привлекательных и экологически безвредных способов получения устойчивых сус-

пензий углеродных НЧ в воде. В качестве исходного материала для получения графеновых супензий использовался порошок среднезернистого искусственного графита марки ВПП со средним размером частиц около 3 мкм. Для эксфолиации частиц графита использовались различные ПАВ в концентрации 0,6 мг/мл. Полученные супензии «графеновых» НЧ имели концентрацию от 6 до 30 мг/мл. Приведены данные о временной стабильности дифференциальных функций распределения частиц по размерам, определённых методом лазерной дифракции, для водных супензий графена в присутствии различных ПАВ. Предложена методика, которая позволяет получать седиментационно-устойчивые супензии графеновых структур с размером частиц от 20 нм до 1,5 мкм в плоскости слоя. Данные супензии пригодны для анализа отдельных частиц и установления их морфологии, а также для использования при получении экспериментальных наноструктурированных материалов.

В работе инженера-технолога третьей категории Захарычева Е.А. (ФГУП «ФНПЦ НИИС им. Ю.Е. Седакова», г. Нижний Новгород) проведён синтез модифицированных углеродных нанотрубок (УНТ) с различным содержанием карбоксильных групп, изучено изменение структуры нанотрубок, их качественного и количественного состава в зависимости от продолжительности синтеза. Исследованы физико-механические, электрофизические и радиопоглощающие свойства эпоксидных композиционных материалов с УНТ в зависимости от их содержания и доли карбоксильных групп. Показано, что наиболее сильное влияние на свойства полимерных композитов (по сравнению с чистым полимером - увеличение прочности в 2 раза, проводимости на 13 порядков, коэффициента поглощения электромагнитного излучения на 3 порядка) оказывают модифицированные УНТ с малым содержанием карбоксильных групп.

В докладе аспиранта Павлова А.С. и соавторов (ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва) сообщается о результатах исследования процесса сшивания фторсодержащих полимеров полифункциональными аминами методом диэлектрической спектроскопии. Обнаружено, что полифункциональные амины способны к эффективному отщеплению (эlimинированию) молекулы HF от основной полимерной цепи с образованием двойных сопряженных связей. Установлено образование сшитой структуры вследствие присоединения полифункциональных аминов по кратным связям полимерных молекул.

В докладе Аракчеева А.А. - младшего научного сотрудника ФГУП ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск, - рассмотрены эмиссионные свойства и методы изготовления покрытий на основе линейно-цепочечного углерода. Цель работы - экспериментальное исследование образцов материала коллектора термоэмиссионного преобразователя, представляющих собой подложки из кремния с покрытием из линейно-цепочечного углерода. Исследование образцов проводились в вакууме 10^{-8} Па методами контактной разности потенциалов и электронной Оже-спектроскопии для определения величины работы выхода и анализа элементного состава поверхности образцов, соответственно, при отжиге до 800 К. Достигнута величина минимальной работы выхода 3,2 эВ.

Исследованию общих закономерностей восстановления Pd^{2+} и стабилизации образующихся НЧ палладия был посвящён доклад Бахтиевой Е.А. - аспиранта кафедры физической химии МГА ТХТ им. М.В. Ломоносова, г. Москва. Исследованы основные каналы образования палладий-содержащих НЧ в водно-органических растворах. Экспериментально установлено, что даже в отсутствие спиртов в водных растворах хлорида палладия протекают процессы акватации с последующей диссоциацией образующихся хлораквакомплексов палладия. Минимальный размер образующихся НЧ – 14,9 нм.

Об особенностях синтеза и изучении свойств высокоэластичных гидрогелей на основе поливинилового спирта (ПВС) сообщается в докладе Ведерниковой А.А. – студента кафедры физической химии МГА ТХТ им. М.В. Ломоносова, г. Москва. Установлено, что использование смешанных водно-гликоловых систем позволяет получать высокоэластичные гидрогели на основе ПВС,

прочность и время образования которых определяется не только концентрацией диолов, но и их термодинамическим сродством к молекулам воды. Показано, что на диффузионные характеристики гидрогеля существенно влияет степень кристалличности последнего, зависящего от срока его выдержки после образования.

В сообщении студента ФГБОУ ВПО «Кубанский ГУ» Шкирской С.А. и соавторов описан способ получения нанокомпозитных мембран МФ-4СК/полианилин (ПАН) с фиксированной и регулируемой толщиной модифицированного слоя. Морфология анизотропных композитов МФ-4СК/ПАН изучена методом АСМ, и показано, что ПАН «сглаживает» рельеф поверхности и представляет собой небольшие плоские гранулы в интервале 5-10 нм. Установлено, что полученные композиты МФ-4СК/ПАН обладают улучшенными электрохимическими характеристиками по сравнению с образцами, имеющими градиентное распределение полианилина.

4. Моделирование структуры и свойств нанокомпозиционных материалов

В докладе Долгополова С.В. – студента ФГБОУ ВПО «Кубанский ГУ», - сообщается о разработке новой математической модели, позволяющей описывать сложные процессы электромассопереноса в модифицированных ионообменных мембранах с анизотропной структурой, обладающих асимметричными транспортными характеристиками. Сравнение величин предельных токов, рассчитанных по уравнениям модели, с экспериментальными данными, показало их удовлетворительное совпадение в пределах 10-15%, что подтверждает адекватность данного подхода к оценке предельного тока в электромембранных системах с поверхностью модифицированными мембранами.

Моделирование массопереноса жидкости из цилиндра через разновеликие отверстия проведено в работе Сорокина И.В. - аспиранта ФГБОУ ВПО «МАТИ-РГТУ имени К.Э. Циолковского». В результате определяются основные характеристики процесса истечения жидкости - уровень жидкости, скорость истечения, массоперенос. Подробно исследованы случаи одноуровневого ($k = 0$) и разноуровневого ($k \neq 0$) расположения одинаковых ($p = 1$) и разновеликих ($p \neq 1$) малых отверстий. Графическая визуализация расчётов осуществляется с помощью программы CWH, написанной на языке MATLAB.

В сообщении студента кафедры катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Ратмановой Н.К. и соавторов представлены результаты моделирования адсорбции и активации C_2H_4 и C_2H_2 на кластерах различной формы и заряда и поверхности MgO (100). В качестве моделей НЧ были рассмотрены плоский кластер Au_{12} (2D) и объёмный кластер Au_{12} (3D). Расчёты были выполнены методом DFT/PBE с учётом релятивистских эффектов для атомов золота. Для каждого углеводорода были вычислены теплоты адсорбции (Q , 298K) как разница полных энергий с поправкой на энталпию. При адсорбции углеводородов на Au_{12} (2D) образуются π -комплексы с участием одного атома кластера. При адсорбции на Au_{12} (3D) в случае C_2H_4 образуется π -комплекс, а в случае C_2H_2 - комплекс типа « \perp мост». Увеличение длин кратных связей в адсорбированных комплексах говорит об их значительной активации. Рассчитанные значения Q свидетельствуют о селективной адсорбции C_2H_2 относительно C_2H_4 на объёмном кластере. Детальный анализ молекулярных орбиталей (МО) комплексов показал, что взаимодействие углеводород-золото происходит по донорно-акцепторному механизму с участием ВЗМО углеводорода и НСМО кластера золота. Для C_2H_2 также показана возможность диссоциативной адсорбции с $Q(2D) = 102$ и $Q(3D) = 133$ кДж/моль. В случае заряженных кластеров теплоты адсорбции возрастают по сравнению с нейтральными кластерами при сохранении общей геометрии ад-

сорбированных комплексов. Это связано с тем, что НСМО заряженного кластера лежит ближе к ВЗМО углеводорода, что способствует эффективному связыванию. При адсорбции на MgO (100) молекулы углеводородов ориентируются параллельно поверхности. Теплоты адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 на MgO (100) составили 16 и 34 кДж/моль соответственно. Низкие значения энергий адсорбции и отсутствие активации кратных связей говорят о физической сорбции углеводородов.

Моделирование поведения прямоугольных призм полиметилметакрилата (ПММА) в условиях радиационного воздействия и термоудара осуществлено в работе студента ФГБОУ ВПО МИЭМ (ТУ) В.А. Зейгарника и соавторов. Воздействие низких температур (термоудар) на образцы облученного ПММА осуществляли путём погружения полимера в жидкий азот. При этом наблюдали формирование системы микротрещин в образцах ПММА, облученных дозами от 100 до 200 кГр. Резкое охлаждение образцов ПММА, облученных до доз 300 – 500 кГр, приводило к полному разрушению образцов. Поля кратковременных термоупругих напряжений растяжения и сжатия в объёме блочного ПММА были рассчитаны в рамках модели В.И. Даниловской. Также было рассчитано предельное время охлаждения полимерного образца в зависимости от поглощённой дозы.

Сообщение старшего научного сотрудника Кирша В.А. (ИФХиЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва) посвящено разработке теории нестационарной фильтрации аэрозолей волокнистыми фильтрами, построенной на модели «запыляемого фильтра» – системе волокон, покрытых пористыми проницаемыми оболочками. Эта модель дает возможность оценивать ресурс фильтра без предварительных экспериментальных данных о начале забивки фильтра. При этом, начальное предположение о постоянстве толщины пористой оболочки вокруг волокна (наблюдаемое при диффузионном осаждении частиц) существенно упростило решение задачи о нахождении поля течения, роста перепада давления и эффективности улавливания частиц. Аналитически определены основные функциональные зависимости для перепада давления и проскока частиц через фильтр с учётом распределения растущего проницаемого осадка по глубине фильтра и его обратного влияния на поле течения, и получено согласие расчетов с экспериментом.

Также Киршом В.А. развит метод расчёта перепада давления в осадке частиц на поверхности высокoeffективного фильтра. Методом броуновской динамики исследована кинетика роста осадка, образующегося в режиме диффузионного осаждения частиц. Получена связь между пористостью осадка и диффузионным числом Пекле. Показано, что осадки имеют дендритную структуру, и что средняя плотность упаковки осадка при $Pe \gg 1$ не превышает 17%, что согласуется с экспериментами и с известными расчётами для случая баллистического осаждения.

Далее было рассмотрено диффузионное осаждение точечных частиц из потока при малых числах Рейнольдса в модельных гранульных (зернистых) фильтрах – отдельных слоев соприкасающихся сферических гранул с квадратной и гексагональной укладкой. Численным решением уравнений Стокса и конвективной диффузии определены силы гидродинамического сопротивления гранул F и коэффициенты захвата частиц гранулами в зависимости от диффузионного числа Пекле (Pe) в диапазоне $Pe = 0,02 - 2 \cdot 10^4$. Получены аппроксимационные формулы для расчёта проскока точечных частиц через отдельные слои гранул, которые могут быть использованы в качестве диффузионных батарей при определении коэффициентов диффузии частиц.

5. Заключение

Из 36 сообщений молодых учёных изложению результатов экспериментальных исследований было посвящено 28 докладов; о разработке математических моделей и результатах теорети-

ческих исследований закономерностей различных физико-химических процессов в наноматериалах, расчётом структуры и свойств НЧ сообщено в 8 докладах. В числе авторов докладов было 12 аспирантов, 7 студентов и 14 молодых учёных, представляющих 21 вуз, НИИ и предприятия России из Москвы (21 доклад); Обнинска Калужской области (3); по два доклада – от Нижнего Новгорода и Краснодара; по одному докладу - от участников из Озёрска (Челябинская область), Заречного (Свердловская область), Красноярска и Новосибирска.

Анализ тематики представленных сообщений показывает, что исследования молодых учёных России развиваются преимущественно в области физики и химии аэрозолей (12 докладов), изучения методов синтеза и свойств наноматериалов (15), радиационного материаловедения (3), адсорбции и катализа (2), мембранных технологий (3).

Теоретические и практические аспекты изготовления и применения нановолокон на основе различных полимеров методом ЭФ являются основной темой сообщений в области физики и химии аэрозолей. Отсутствуют сообщения, посвящённые изучению закономерностей процессов испарения/ конденсации, приводящих к образованию аэрозолей. Разработке методов диагностики состава аэрозолей в окружающей среде освящён только один доклад.

Изучение различных методов синтеза и свойств наноматериалов и НЧ следует считать основным направлением исследований молодых учёных России. Тематика представленных сообщений весьма разнообразна, что обусловлено практической значимостью проводимых исследований: как правило, разработка наноматериалов осуществляется в соответствии с конкретно поставленной задачей (создание наноматериалов с заранее заданными оптическими, электрофизическими, прочностными и др. свойствами). Можно отметить сообщения, посвящённые изучению механизмов процессов, определяющих радиационную стойкость наноматериалов при эксплуатации в реакторе и полях ионизирующих излучений, а также сохраняющуюся тенденцию к изучению адсорбционно-каталических и фильтрационных характеристик нано-/микроструктурированных пористых материалов.

В целом, итоги научных мероприятий, проведённых в ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» в течение 2012 года, показывают, что в решение разнообразных проблем физической химии и нанотехнологий значительный вклад вносят исследования, проводимые молодыми учеными и специалистами из различных регионов страны. При выполнении НИР используются современные методы исследований; как правило, работы молодых ученых и специалистов выполняются в рамках государственных контрактов и проектов РФФИ. Можно сделать вывод о существовании устойчивого интереса научной молодёжи страны к исследованиям в области физической химии и нанотехнологий, и о протекании процессов формирования научной смены практически по всем направлениям, включённым в научную программу мероприятий, проведённых в Карповском институте в 2012 году.

Настоящее исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки России (государственный контракт № 11.519.11.6032) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-00437).

Сведения об авторах

А.С.Смолянский*: канд. хим. наук, заведующий сектором ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, assa@nifhi.ru, тел. 8 (905) 748-75-28;

Л.Ю. Ляшко: канд. пед. наук, генеральный директор НП «Обнинский полис», г. Обнинск Калужской области, Россия, lev@future.org.ru, тел. 8 (48439) 4-27-62;

С.Г.Лакеев: канд. физ-мат. наук, доц, учёный секретарь ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, lakeev@mail.ru, тел. 8 (495) 917-35-90.

*Контактное лицо