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 | Главный редактор С.Т. Милейко д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия Редакционная коллегия М.И. Алымов |
|---|---|
| «Вираж-Центр» Релакция: ИФТТ РАН | члкорр. РАН, ИМЕТ РАН, Россия Р. А. Андриевский |
| Россия, 142432, г. Черноголовка Московской обл. | д-р физмат. наук, ИПХФ РАН, Россия Ю.О. Бахвалов |
| Тел./Факс: +7(49652)22493 | д-р техн. наук, 1 КНПЦ им. Хруничева, Россия С.И. Бредихин |
| http://www.issp.ac.ru Ведущий редактор: Нелли Анатольевна Прокопенко | д-р физмат. наук, и ф11 РАН, Россия Л.Р. Вишняков |
| Издательство: | д-р техн. наук, инти плату, экраина В. В. Викулин проф., ФГУП ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ» |
| ООО НТП «Вираж-Центр» Россия 105264 Москва ул Верхняя Первомай- | В.М. Кийко канд. техн. наук, ИФТТ РАН, Россия |
| ская, д. 49, корп. 1 офис 401. | Ю.Р. Колобов д-р физмат. наук, проф., БелГУ, Россия |
| Почтовый адресс: Россия, 105043, Москва, а/я 29 | В.И. Костиков члкорр. РАН, МИСИС, Россия |
| 1сл.: / 495 /80-94-/3 http://www.machizdat.ru | А.М. Куперман д-р техн. наук, ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, Россия |
| e-mail: virste@dol.ru | С.В. Ломов д-р техн. наук, профессор Католического Университета, Лёвена, Бельгия |
| Директор журнала | С.А. Лурье д-р физмат. наук, ВЦ РАН, Россия Б.Е. Побелря |
| м.А.мензуллов | д-р физмат. наук, проф., МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия В.Г. Севастьянов |
| Вёрстка А. А. Менауннов | д-р хим. наук, ИОНХ РАН, Россия А.В. Серебряков |
| | д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия А.R. Bunsell |
| Будённого, 21 | проф., Франция К. Chawla |
| Заказ № Тираж 100 | проф., США |
| Цена – договорная | npoф., CШA |
| Журнал зарегистрирован Федеральной службой по | npoộ., CШA |
| надзору в сфере связи и массовых коммуникаций. | Shanyi Du проф., Китай |
| формации № ФС77-33449 от 08.10.2008. | Т. Ishihara проф. Япония |
| Авторы опубликованных материалов несут полную ответствен- | A. Kelly проф., Великобритания |
| ность за достоверность приведённых сведений, а также за нали- чие в них данных, не подлежащих открытой публикации. Матери- | A. Koyama |
| алы рецензируются. Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения матери- | W.M. Kriven |
| алов, публикуемых в журнале, осуществляются только с разрешения редакции. | L.M. Manocha |
| На первой стр. обложки: Рис. 10. Сетчатая струк- | проф., индия V.M. Orera |
| тура экспериментальной композитной секции фюзе- | проф., Испания H. Schneider |
| ляжа самолета. | проф., Германия К. Schulte |
| АНИЗОГРИДНАЯ КОМПОЗИТНАЯ СЕТЧАТАЯ СЕКЦИЯ | проф., Германия M. Singh |
| ФЮЗЕЛЯЖА ПАССАЖИРСКОГО САМОЛЕТА | проф., США H.D. Wagner |
| | проф., Израиль |

Composites and Nanostructures

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

ISSN 1999-7590

| Editor in Chiefe | Established by: |
|--|---|
| Professor S.T. Mileiko, | Calid State Diversion Institute |
| Institute of Solid State Physics of RAS, Russia | Sond State Physics Institute |
| Editorial Board: | Russian Academy of Sciences |
| A.A. Baikov | (ISSP RAS) |
| Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Russia | and |
| Professor R. A. Andriyevskii | and |
| Institute of Problem of Chemical Physics of RAS, Russia | Science Technical Enterprise |
| Khrunichev State Research and Production Space Center, Russia | «Virag-Centre» LTD |
| Dr S.I. Bredikhin | ((Vilug Conde)) ETD |
| Institute of Solid State Physics of RAS , Russia | |
| Professor A.R. Bunsell | |
| Professor K. Chawla | ISSP RAS: |
| University of Alabama, USA | 2 Institutskava str. Chernogolovka Moscow district Russia |
| Professor T-W. Chou | |
| University of Delawere, USA | 142432 |
| Professor T. Ishihara Japan | Tel./Fax: +7(49652)22493 |
| Harbin Institute of Technology China | |
| Professor A. Kelly | nttp://www.issp.ac.ru/journal/composites/ |
| University of Cambridge, UK | Editor: Nelli Prokopenko |
| Dr V.M. Kiiko | |
| Institute of Solid State Physics of RAS, Russia | Publishing House. |
| Kvoto University Japan | i ublishing nouse. |
| Professor Yu.R. Kolobov | STE Virag-Centre LTD |
| Belgorod State University, Russia | 49/1 Verchnyava Pervomavskava str. Moscow |
| Professor V.I. Kostikov | |
| State Technological University «Moscow Institute of Steel and Alloys», | Russia, 105264. |
| Professor W.M. Kriven | Phone: 7 495 780 94 73 |
| The University of Illinois at Urbana-Champaign, USA | http://www.machizdat.m |
| Dr. A.M. Kuperman | nup://www.masmzuai.ru |
| Institute of Chemical Physics of RAS, Russia | |
| Professor S.V. Lomov Katholieke Universiteit Belgium | Director of journal |
| Professor S.A. Lurie | M.A. Menzullov |
| Dorodnicyn Computing Centre of RAS, Russia | |
| Professor L.M. Manocha | Making up |
| Sardar Patle University, India | wiaking-up |
| Instituto de Cinicia de Materiales. Spain | A.A.Menzullov |
| Professor B.E. Pobyedrya | |
| Lomonosov Moscow State University, Russia | Subscriptions: please apply to one of the partners |
| Professor H. Schneider | of JSC «MK-Periodica» in your country or to JSC |
| Professor K. Schulte | «MK-Periodica» directly: |
| Technical University Hamburg – Hamburg, Germany | 39. Gilvarovsky Street, Moscow Russia, 129110; |
| Professor George C. Sih | Tel + 7(495) 681-9137 681-9763 |
| Lehigh University, Bethlehem, USA | Far + 7(495) - 681 - 3798 |
| Professor A.V. Serebryakov Institute of Solid State Physics of PAS – Pussia | E maily info@noviodicals my |
| Professor V.G. Sevastvanov | |
| Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Russia | http://www.perioaicais.ru |
| Dr M. Sing | (Inquire Komposity i nanostructury) |
| NASA Glenn Centre, USA | Photo on the cover: Fig 10 A photograph of an |
| FIGUESSOF V.V. VIKUIIN FSUE ORPE (TECHNOLOGIVA) State Research Centre of the Dussian | experimental lattice structure of a section of the fuselage |
| Federation, Russia | experimental fathee structure of a section of the fuselage. |
| Dr Leon Vishnyakov | ANISOGRID COMPOSITE LATTICE FUSELACE SECTION |
| Frantsevich Insnitute for Problems of Materials Science, Ukrain | OF A COMMERCIAL AFROPI ANE |
| Protessor H.D. Wagner Waizmann Institute of Science Israel | |
| AN A COMMENT AND A COMPANY AND A | |

СОДЕРЖАНИЕ

В.В.Васильев, А.Ф.Разин, В.А.Никитюк

И.В.Сергеичев, Ф.К.Антонов, А.Ю.Константинов, А.Е.Ушаков, А.А.Сафонов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ НАЛИЧИИ

Е.В.Голосов, М.В.Жидков, Ю.Р.Колобов

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В СТАЛИ 12Х18Н10Т МЕТОДОМ

Димитриенко Ю.И., Сборщиков С.В., Соколов А.П., Гафаров Б.Р., Садовничий Д.Н.

ЧИСЛЕНННОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ

35 Представлены результаты численного конечно-элементного моделирования процессов микроразрушения полимерных материалов, наполненных микросферами. Моделирование осуществляется на основе конечно-элементного решения локальных задач на ячейке периодичности для сред с повреждаемостью, постановка которых обусловлена применением метода асимптотического осреднения периодических структур. Проведен детальный анализ полей тензоров концентрации напряжений в матрице и наполнителях. В качестве критерия прочности матрицы и микросфер использован модифицированный критерий прочности Писаренко-Лебедева. Проведено численное исследование процесса последовательного микроразрушения сферопластика вплоть до полного его разрушения. Проведено экспериментальное исследование упругих и прочностных характеристик эпоксидных сферопластиков, которое показало, что результаты численного моделирования обеспечивают достаточно высокую точность прогноза эффективных упруго-прочностных свойств композитов (35-51; ил. 7).

Систер В.Г., Иванникова Е.М., Ломакин С.М., Новокшонова Л.А., Бревнов П.Н., Шилкина Н.Г., Ямчук А.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧЕСТИ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ГИДРООКИСЬЮ

Душин М.И., Коган Д.И., Хрульков А.В., Гусев Ю.А.

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОСТИ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ

CONTENS

V.V.Vasiliev, A.F.Razin, V.A.Nikityuk

I.V.Sergeichev, F.K.Antonov, A.Yu.Konstantinov, A.E.Ushakov, A.A.Safanov

EVALUATION OF STRENGTH OF COMPOSITE STRUCTURES WITH TECHOLOGICAL

15 A method of analysis of strength of structures made of composites with thermoreactive polymer matrix containing technological distortions and initial delaminations is suggested. To calculate technological strains and distortions, a thermomechanical model of composite has been implemented into a finite element code, which includes thermo- and chemical-strains, heat yield during polymerization and change in the material properties at the transition from superelastic state to solid one. Deformation of a typical composite structure with an embedded flaw defect has been modeled taking. A qualitative dependence of the crack growth initiation load on combined effect of the distortions and the initial defect size has been obtained (p. 15-24; fig. 5).

E.V.Golosov, M.V.Zhidkov, Yu.R.Kolobov

Yu.I.Dimitrienko, S.V.Sborshchikov, A.P.Sokolov, B.R.Gafarov, D.N.Sadovnichiy

COMPUTER AND EXPERIMENTAL STUDY MODELING OF FAILURE OF MICRO-SPHERE FILLED COMPOSITE **35** Results of computer simulation finite-element based and analysis are presented for processes of microdamage of polymer materials filled with microspheres. The simulation means finite-element approximate solving the local problems over a periodicity cell for media with damage, the statement of which is based on applying the asymptotic averaging method for periodic structures. Analysis has been conducted in detail for stress concentration tensor fields in a matrix and fillers. As a criterion of strength of the matrix and microspheres, the modified Pisarenko-Lebedev model has been used. Computational investigation has been conducted for the process of sequential microdamaging of the composite up to its final fracture. Experiments have been performed to observe elastic and strength characteristics of epoxy sphere-plastics, which show that the results of computational simulation provide a high accuracy of prediction of the effective elastic-strength properties of composites (p. 35-51; fig. 7).

V.G.Sister; E.M.Ivannikova, S.M.Lomakin, L.A.Novokshonova , P.N.Brevnov, N.G.Shilkina, A.I.Yamchuk

A STUDY OF FLAMMABILITY OF POLYPROPYLENE COMPOSITIONS WITH MAGNESIUM HYDROXIDE

M.I.Dushin, D.I.Kogan, A.V.Hrulkov, Y.A.Gusev

УДК 621.763

АНИЗОГРИДНАЯ КОМПОЗИТНАЯ СЕТЧАТАЯ СЕКЦИЯ ФЮЗЕЛЯЖА ПАССАЖИРСКОГО САМОЛЕТА

(поступила в редакцию - 17.07.2013, принята к печати - 27.07.2013)

В.В.Васильев, А.Ф.Разин, В.А.Никитюк

Центральный НИИ специального машиностроения (Россия)

В статье рассматривается разработка геодезической сетчатой анизогридной (Anisogrid – анизотропная сетка) конструкции секции фюзеляжа пассажирского самолета. Описывается силовая схема конструкции, технология ее изготовления и представлены результаты расчета, проектирования и весового анализа.

Ключевые слова: композиты, сетчатые конструкции, анализ, проектирование, изготовление, фюзеляж, самолет.

ANISOGRID COMPOSITE LATTICE FUSELAGE SECTION OF A COMMERCIAL AEROPLANE

V.V.Vasiliev, A.F.Razin, V.A.Nikityuk

Central Research Institute of Special Machinery, Khotkovo, Moskow Region 141371, Russia

The paper is concerned with the development of the geodesic composite lattice fuselage section of a commercial airplane. A load carrying structure of the section and the manufacturing process are described along with the results of design, strength and weight analysis.

Keywords: composite material, lattice structure, analysis, design, fabrication, fuselage, airplane.

1. Стрингерная и сетчатая конструктивно – технологические концепции

Композиционные материалы получают в настоящее время все более широкое применение в авиации главным образом в форме традиционных стрингерных конструкций (Рис. 1(а)).

Основным несущим элементом такой конструкции является обшивка, которая подкреплена стрингерами и шпангоутами, увеличивающими ее изгибную жесткость и сопротивляемость потере устойчивости. В стрингерных конструкциях композитная обшивка и стрингеры не имеют однонаправленной (армированной только в одном направлении) структуры и, как правило, состоят из системы слоев с различной ориентацией. Наиболее распространенной структурой композитной обшивки является так называемая квазиизотропная структура, состоящая из слоев с углами армирования 0° , 90° и $\pm 45^\circ$ по отношению к направлению основного нагружения. Экспериментальная диаграмма деформированного квазиизотроного углепластика на основе волокон HTS и полимерного связующего ЭХД – МД показана на Рис. 2.

Квазиизотропный углепластик обшивки, изготовленный методом автоматической намотки, типичным для производства секции фюзеляжа, имеет объемное содержание волокон 55%, плот-



Рис. 1. Композитные стрингерная (а) и сетчатая (б) конструкции.





ность 1510 кг/м³ и пористость 1,65%. Модуль упругости подобной слоистой обшивки 44 ГПа, что на 37% меньше модуля упругости алюминиевого сплава. Расчетная прочность квазиизотропного углепластика при растяжении составляет 600 МПа (экспериментальное значение 440 МПа меньше за счет кромочного эффекта, проявляющегося при испытании образцов, вырезанных из обшивки). При этом допускаемая эксплуатационная деформация рассматриваемого пластика, исключающая образование трещин в матрице слоев (предельная деформация слоя растягиваемого поперек волокон, при которой в слое образуются трещины составляет 0,4%), ограничивает допускаемые напряжения в слоях с углом армирования 90° до 171 МПа, а с углами армирования $\pm 45^{\circ}$ до 203 МПа (Рис. 2), что не позволяет реализовать высокие прочностные свойства квазиизотропного углепластика при растяжении. Заметим, что предельная деформация однонаправленного углепластика составляет 1,6%, то есть ограничение деформативности материала величиной 0,4% приводит к увеличению коэффициента безопасности до четырех.

Аналогичная ситуация имеет место при сжатии слоистого углепластика. Предельные напряжения вдоль армирования однонаправленного углепластик (490 МПа) достаточно высокое, однако допускаемые напряжения ограничиваются уровнем, обеспечивающим работоспособность материала после расслоения, вызванного поперечным ударом постороннего предмета (град, камни и др). Сопротивляемость расслоению слоистого пластика при таком воздействии является низкой. На Рис. 3 показана пластина из квазиизотропного углепластика толщиной 8 мм после поперечного ударного воздействия с интенсивностью 35 Дж.



Рис. 3. Слоистая квазиизотропная пластина после поперечного удара

Fig. 3. A quasi-isotropic laminate subjected to impact

Граница области расслоения в пластине показана белой линией. Лунка от удара стальным стержнем, имитирующим ударное воздействие на композит в условиях эксплуатации конструкции, имеет глубину 0,25 мм, то есть повреждение от удара практически невидимо. Для обеспечения прочности композитной обшивки с учетом изложенного обстоятельства используется следующий подход [1]. Эксплуатационные нагрузки умножаются на традиционный коэффициент безопаснос-

№ 3

2013

ти 1,5, а затем вводятся редукционные коэффициенты, понижающие характеристики материала и учитывающие: разброс свойств материала (0,8), температуру и влажность (0,8), возможное расслоение от ударного воздействия (0,65). В результате суммарный коэффициент безопасности оказывается равным 3,6.

Естественно, что при столь высоких коэффициентах безопасности стрингерная композитная конструкция фюзеляжа не может обеспечить существенное снижение веса по сравнению с алюминиевым прототипом. Этот вывод подтверждается имеющимся опытом разработки пассажирских самолетов с несущими конструкциями из композиционных материалов [2].

В геодезических сетчатых конструкциях (Рис. 1(б)), разработанных в ОАО ЦНИИСМ [2 - 5], основными несущими элементами, в отличие от стрингерных конструкций, являются ребра, изготовленные из однонаправленного углепластика методом непрерывной автоматической намотки, а обшивка не рассматривается как несущая и предназначена только для восприятия и передачи нагрузок от давления на ребра. Технология изготовления сетчатой конструкции в качестве основной операции включает образование ребер путем автоматической намотки пропитанных полимерным связующим слоев из углеродных волокон в канавки с профилями ребер в эластичном материале, которым покрывается оправка. В процессе намотки из слоев предварительно пропитанной углеродной ткани формируются шпангоуты, окантовки иллюминаторов, люков и усиления мест приложения локальных нагрузок. Тонкая (толщина порядка 1.5 мм) обшивка изготавливается из предварительно пропитанных полимерным связующим однонаправленных волокон или (и) ткани на заключительном этапе намотки. После завершения процесса намотки осуществляется полимеризация связующего, после чего конструкция снимается с оправки, из нее удаляются панели эластичного материала и производится механическая обработка шпангоутов, вырезка отверстий под иллюминаторы и люки. Для повышения надежности соединения обшивки с сетчатой структурой используются дополнительные конструктивные элементы [6], увеличивающие площадь склейки. Метод автоматической намотки допускает изготовление сетчатых конструкций фюзеляжа с геометрией поверхности отличающейся от цилиндрической [7].

Высокая весовая эффективность композитного материала в сетчатой конструкции достигается совпадением главных усилий в ребрах с направлением в них углеродных волокон. Напряжения в поперечных направлениях и сдвиговые напряжения в ребрах сетчатой структуры незначительны и не приводят к растрескиванию связующего. Устойчивость сетчатой структуры обеспечивается соответствующей высотой ребер. Физико – механические характеристики материала ребер зависят от объемного содержания волокон в композите, характеристик волокон и связующего, а также технологии изготовления. Ориентировочные значения физико – механических характеристик ребер из углеродных волокон УКН-М с эпоксидным связующим приведены в табл. 1. Для сравнения приведены аналогичные характеристики алюминиевого сплава B95.

Из табл. 1 следует, что углепластик по удельной прочности и модулю упругости вдоль ребра более чем в два раза превосходит алюминиевый сплав В95. При проектировании учитывается, что в отличие от металлов, расчетной является прочность ребра при сжатии, которая в два с лишним раза ниже, чем при растяжении. График относительной усталостной прочности ребер при действии циклических сжимающих напряжений приведен на Рис.4.

Из Рис. 4 следует, что предел прочности ребра при сжатии после 250000 циклов составляет не менее 55 % от начального предела прочности σ_0 . При циклических сжимающих напряжениях в спиральных ребрах меньших предельных (рис. 4) по истечении заданного числа циклов остаточная прочность ребра может быть оценена по критерию, предложенному в работе [8].

| T-6 | 1 |
|---------|---|
| гаолица | T |

| Характеристики композитного материала реоер и алюминиевого сплава В95 | алюминиевого сплава В95 | риала ребер и | и композитного | Характеристики |
|---|-------------------------|---------------|----------------|----------------|
|---|-------------------------|---------------|----------------|----------------|

| Параметр, размерность | Композит | B95 |
|--|----------|---------------------|
| Модуль упругости вдоль ребра, ГПа | 90 | 74 |
| Модуль упругости поперек ребра, ГПа | 6 | 74 |
| Модуль сдвига в плоскости ребра, ГПа | 5 | 28 |
| Коэффициент Пуассона (больший) | 0,15 | 0,3 |
| Предел прочности при сжатии вдоль ребра, МПа | 540 | 500 |
| Предел прочности при растяжении вдоль ребра, МПа | 1100 | 500 |
| Предел прочности при растяжении поперек ребра, МПа | 40 | 500 |
| Предел прочности при сжатии поперек ребра, МПа | 80 | 500 |
| Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа | 60 | 300 |
| Коэффициент температурного расширения вдоль ребра, град. ⁻¹ | 0,3.10-6 | 23·10 ⁻⁶ |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/м.град | 0,5-2,0 | 143 |
| Удельный модуль упругости вдоль ребра, км | 6200 | 2600 |
| Удельный предел прочности при сжатии вдоль ребра, км | 37 | 17,5 |
| Плотность, г/см ³ | 1,45 | 2,85 |





Fig. 4. A normalized compressive fatigue curve for a rib

В 1986 году в Центральном НИИ специального машиностроения была спроектирована и изготовлена из углепластика экспериментальная сетчатая секция фюзеляжа самолета диаметром 2,85 м, длиной 6 м и массой 280 кг (Рис. 5).

Конструкция успешно прошла статические испытания на полетные нагрузки (без внутреннего давления). Теоретическая оценка параметров секции фюзеляжа пассажирского самолета с сетчатой структурой представлена в работе [7].



Рис. 5. Наружный и внутренний вид сетчатой композитной секции фюзеляжа

Fig. 5. Composite lattice fuselage section, external and internal views

2. Композитная геодезическая сетчатая секция фюзеляжа пассажирского самолета

Ниже обсуждается возможность создания цилиндрической секции фюзеляжа диаметром четыре метра из композиционных материалов сетчатой структуры для пассажирского самолета нового поколения. Общий вид рассматриваемой сетчатой секции фюзеляжа с силовым набором, торцевыми шпангоутами и балками пола [9] из композиционных материалов приведен на Рис. 6.



Сетчатая секция фюзеляжа, изготовленная методом автоматической намотки, в силу особенностей технологии, имеет постоянные толщины спиральных, продольных и кольцевых ребер, шаг расположения спиральных и кольцевых ребер, угол ориентации спиральных ребер относительно образующей цилиндра. Ребра имеют слоистую структуру и состоят из углеродных волокон, ориентированных вдоль ребер, и полимерного связующего. Содержание волокон в ребрах ~40 %, а в местах пересечения ребер ~75 %. На Рис. 5 показана сетчатая структура, усиленная вокруг иллюминатора окантовкой из слоев углеродной ткани расположенных между слоями ребер. Рассматриваемая секция соединяется с соседними секциями шпилечными соединениями. Фрагмент конструкции торцевого шпангоута с обшивкой для шпилечного соединения с металлической шайбой приведен на Рис. 7.



На рассматриваемую секцию фюзеляжа при взлете, полете и посадке действуют перерезывающие силы Q и изгибающие моменты M, изменяющиеся по длине секции. На Рис. 8 и 9 приведены распределения максимальных относительных перерезывающих сил и изгибающих моментов, действующих в вертикальной плоскости вдоль продольной оси секции x. Сплошные линии соответствуют нагружению вызывающему сжатие нижней части секции, а пунктирные – моменту, вызывающему сжатие верхней части секции. Максимальные значения, к которым отнесены силы и моменты составляют $Q_{max} = 1,1$ МН, $M_{max} = 1,1$ МН·м. Секция нагружена внутренним расчетным давлением 0,15 МПа.

Перерезывающие силы в сетчатой структуре воспринимаются спиральными ребрами. Максимальные усилия в спиральных ребрах реализуются на боковых сторонах фюзеляжа, в зонах ослабленных отверстиями под иллюминаторы. Угол ориентации и шаг спиральных ребер выбирается с учетом минимального числа ребер, повреждаемых вырезами под иллюминаторы и заданного расстояния между иллюминаторами. Изгибающие моменты в сетчатой структуре воспринимаются спиральными и продольными ребрами. Поскольку прочность ребер при растяжении более чем в





Fig. 9. The bending moments along the longitudinal coordinate

два раза выше, чем при сжатии, то площадь спиральных ребер в верхней, а также боковых зонах фюзеляжа, определяется сжимающими усилиями в этих зонах. В нижней зоне фюзеляжа для восприятия максимальных сжимающих усилий сетчатая структура из спиральных и кольцевых ребер упрочняется продольными ребрами [10]. Сетчатая конструкция имеет слоистую обшивку из композиционного материала, изготавливаемую на заключительном этапе процесса намотки. Обшивка имеет толщину порядка 1,5 мм со схемой армирования достаточной для восприятия циклического нагружения внутренним давлением и нагрузок со стороны ребер сетчатой структуры. Расчет сетчатой структуры на прочность и устойчивость проводился без учета обшивки. Это объясняется значительным снижением прочности при сжимающих усилиях в обшивке с повреждениями, вызывающими ее местное расслоение [11].

Результаты весового анализа секции фюзеляжа пассажирского самолета длиной 14 метров и средняя масса квадратного метра поверхности представлены в первом столбце табл. 2.

| Таблица | 2 |
|---------|---|
|---------|---|

| Число подсекций | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Относительная масса соединений | 0,020 | 0,048 | 0,079 | 0,112 | 0,143 |
| Относительная масса оболо чки | 0,980 | 0,888 | 0,840 | 0,805 | 0,794 |
| Относительная масса секции | 1,00 | 0,936 | 0,919 | 0,917 | 0,937 |
| Масса квадратного метра секции, кг | 6,69 | 6,26 | 6,15 | 6,13 | 6,27 |

Массовые характеристики композитной сетчатой секции фюзеляжа

Особенностью сетчатых композитных конструкций, изготавливаемых методом автоматической намотки является то, что количество и сечение спиральных ребер не изменяется по длине секции. Однако, как следует из Рис. 8 и 9, перерезывающая сила и изгибающий момент распределяются по длине секции неравномерно. В связи с этим представляется целесообразным разделить секцию на систему подсекций и спроектировать каждую из них на соответствующие нагрузки, действующие в пределах подсекции. Очевидно, что масса сетчатой структуры подсекции, воспринимающей меньшие нагрузки, окажется соответственно меньшей. Для соединения подсекций необходимо вводить торцевые шпангоуты, показанные на Рис. 7, что увеличивает массу подсекций. Результаты такого анализа для 2, 3, 4 и 5 подсекций представлены в табл.2. Как показывает расчет, минимальная масса секции в рамках используемой технологии может быть реализована при разбиении секции фюзеляжа на три – четыре



Puc. 10. Сетчатая структура экспериментальной композитной секции фюзеляжа самолета Fig. 10. A photograph of an experimental lattice structure of a section of the fuselage

подсекции с оптимальной для каждой подсекции сетчатой структурой. В оптимальной секции (с четырьмя подсекциями) средняя масса одного квадратного метра оболочки наиболее тяжелой подсекции равняется 8,05 кг, а наиболее легкой 4,21 кг при средней массе 6,13 кг. Таким образом, секционная технология изготовления сетчатого композитного фюзеляжа позволяет снизить его массу на 8,4 %. По предварительным оценкам, сетчатая композитная конструкция позволяет снизить массу фюзеляжа на величину порядка 30 % по сравнению с металлическим прототипом.

Сравнительно высокий логарифмический декремент затухания колебаний и низкий коэффициент теплопроводности композитной сетчатой структуры и обшивки позволяют дополнительно снизить массу и толщину тепло- и шумоизоляции салона по отношению к металлическому варианту.

На Рис. 10 показана экспериментальная сетчатая композитная секция фюзеляжа с диаметром четыре метра и длиной шесть метров, изготовленная в ОАО ЦНИИСМ.

Библиографический список

1. Kassapoglou C., Design and Analysis of Composite Structures with Application to Aerospace Structures, Wiley, 2010.

2. Vasiliev V.V., Razin A.F., Anisogrid Composite Lattice Structures for Spacecraft and Aircraft Application, *Composite Structures*, 2001, № 54, P. 361 – 370.

3. Vasiliev V.V., Barynin V.A., Razin A.F., Anisogrid Lattice Structures – Survey of Development and Application, *Composite Structures*, 2006, № 76, P. 182 – 189.

4. Васильев В.В., Барынин В.А., Разин А.Ф., Петроковский С.А., Халиманович В.И., Анизогридные композитные сетчатые конструкции – разработка и приложение к космической технике, *Композиты и наноструктуры*, 2009, № 3, С. 38 – 50.

5. Vasiliev V.V., Barynin V.A., Razin A.F. Anisogrid, Composite Lattice Structures – Development and Aerospace Applications, *Composite Structures*, 2009, № 946, P. 1117 – 1127.

6. Патент РФ № 2442690. Сетчатая оболочка вращения из композиционных материалов, Васильев В.В., Разин А.Ф., Никитюк В.А., Палкин А.Н., Бабичев А.А.: Заявлено 19.11.2010.

7. Васильев В.В., Всехвальнов В.К., Никитюк В.А., Пухов А.А., Композитная сетчатая геодезическая конструкция фюзеляжа пассажирского самолета, *Полет*, 2001. № 9, С. 22 – 25.

8. Никитюк В.А., Критерий оценки остаточной прочности материала после воздействия циклических нагрузок, *Вопросы оборонной техники*, 2013, Серия 15, Выпуск 1 (168), С. 28 – 30.

9. Патент РФ № 2434748. Труба – оболочка из композиционного материала, Васильев В.В., Разин А.Ф., Никитюк В.А., Терешонков М.А., Козлова И.В., Азаров А.В., Каледина И.В.: Заявлено 22.12.2009.

10. Патент РФ № 2392122. Сетчатая оболочка вращения из композиционных материалов, Андронов А.А., Федоров В.В., Никитюк В.А., Разин А.Ф., Васильев В.В., Халиманович В.И.: Заявлено 05.11.2010.

11. Васильев В.В., Разин А.Ф., Экспериментальные методы исследования ударного воздействия на слоистые композиты, *Вопросы оборонной техники*, 2012, Выпуск 1 (164) – 2 (165), С 40 – 44.

Сведения об авторах

В.В.Васильев: д-р техн. наук, член-корр. РАН, зам. главного конструктора Центрального НИИ специального машиностроения (ЦНИИСМ); г. Хотьково Московской обл., Россия; тел.: 495-382-2040, vvvas@dol.ru

А.Ф.Разин: д-р техн. наук, зам. главного конструктора Центрального НИИ специального машиностроения (ЦНИИСМ); г. Хотьково Московской обл., Россия.

В.А.Никитюк: канд. техн. наук, зам. начальника отдела Центрального НИИ специального машиностроения (ЦНИИСМ); г. Хотьково Московской обл., Россия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ И НАЧАЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ ТИПА РАССЛОЕНИЙ

(Получено редакцией - 20.04.2013, переработанный вариант - 17.07.2013, принято к печати 17.09.2013)

И.В.Сергеичев¹, Ф.К.Антонов¹, А.Ю.Константинов², А.Е.Ушаков³, А.А.Сафонов³

¹ Институт механики МГУ, Москва, Россия ²Институт механики ННГУ, Нижний Новгород, Россия ³ООО «НТИЦ АпАТэК-Дубна», г.Дубна, Московская обл., Россия

Предложена методика оценки прочности элементов конструкций, изготовленных из композиционных материалов (КМ) с термореактивной матрицей при наличии дефектов типа расслоений и технологических деформаций. Для определения последних реализована математическая модель, учитывающая температурную и химическую деформацию, выделение тепла в процессе полимеризации матрицы, изменение свойств матрицы при переходе из сверхэластичного состояния в твердое. Проведено моделирование деформации типовой КМ заготовки с внедренным дефектом типа расслоения. Получена количественная оценка влияния технологических деформаций и начальных размеров дефекта на величину нагрузки, при которой начинается развитие дефекта.

Ключевые слова: композиционные материалы, технологические дефекты, термореактивная матрица, химическая деформация, температурная деформация, прочность, численное моделирование.

EVALUATION OF STRENGTH OF COMPOSITE STRUCTURES WITH TECHOLOGICAL DISTORTIONS AND INITIAL DELAMINATIONS

I.V.Sergeichev¹, F.K.Antonov¹, A.Yu.Konstantinov², A.E.Ushakov³, A.A.Safanov³

¹Research Institute of Mechanic, Moscow State University, Russia; ²Research Institute of Mechanics, Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia ³«STTC ApATeCh-Dubna», Dubna, Moscow Region, Russia;

A method of analysis of strength of structures made of composites with thermoreactive polymer matrix containing technological distortions and initial delaminations is suggested. To calculate technological strains and distortions, a thermomechanical model of composite has been implemented into a finite element code, which includes thermoand chemical-strains, heat yield during polymerization and change in the material properties at the transition from superelastic state to solid one. Deformation of a typical composite structure with an embedded flaw defect has been modeled taking. A qualitative dependence of the crack growth initiation load on combined effect of the distortions and the initial defect size has been obtained.

Keywords: composite materials, technological defects, thermoreactive polymer matrix, chemical strain, thermal strain, strength, numerical modeling, finite element analysis

Введение

Отсутствие необходимой точности поддержания параметров технологического процесса при изготовлении изделий из КМ, применение некачественных компонент, а так же наличие ряда случайных факторов, приводит к возникновению в структуре материала конструкции различного рода дефектов. Такие дефекты могут вызывать локальное снижение физико-механических характеристик материала или увеличение разброса их значений [1].

Опыт разработки и изготовления деталей из КМ показывает, что наиболее существенными дефектами силовых композитных конструкций являются дефекты типа расслоений (непроклей) и технологические деформации, вызывающие коробление конструкции.

В настоящей работе поводится анализ совместного влияния подобных дефектов на прочность КМ конструкции. Для этого рассматривается математическая модель полимеризации КМ с термореактивной матрицей. Эта модель реализована в виде пользовательской модели материала в ППП ABAQUS для расчета остаточных технологических деформаций и напряжений. С использованием численной реализации модели полимеризации КМ производится расчет статического нагружения типовой конструкции при наличии начальных дефектов типа расслоений и остаточных технологических деформаций.

Предсказание искажения формы при изготовлении заготовок из КМ с термореактивной матрицей

При полимеризации КМ с термореактивной матрицей (например, эпоксидная смола) в заготовке могут появляться остаточные напряжения и/или искажения формы, связанные с температурными и химическими деформациями. Одним из основных факторов, определяющих возникновение остаточных напряжений, является температурная усадка заготовки при охлаждении от температуры полимеризации до комнатной температуры. Другой существенный фактор – химическая усадка термореактивной матрицы при переходе из высокоэластичного состояния в твердое. При разработке технологического процесса изготовления КМ деталей сложной геометрии оценка поведения материала с учетом всех описанных выше особенностей возможна только с применением численных методов. Для получения достоверного результата следует учитывать как процессы теплопереноса, так и механические процессы.

Термомеханическая модель поведения КМ с термореактивной матрицей

В работе [2] предложена математическая модель для описания поведения КМ с термореактивной матрицей в процессе затвердевания, учитывающая основные процессы: температурную и химическую деформацию, выделение тепла в процессе полимеризации матрицы, изменение свойств материала при переходе из высокоэластичного состояния твердое.

Химическая реакция полимеризации термореактивного материала описывается обыкновенным дифференциальным уравнением вида:

$$\frac{dX}{dt} = f(X,T),$$

где X – степень полимеризации материала (изменяется от 0 до 1), T – температура.

Деформация расширения $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^{E}$ складывается из двух составляющих: тепловой $\boldsymbol{\varepsilon}^{T}$ и химической $\boldsymbol{\varepsilon}^{C}$:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^{E} = \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^{T} + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^{C}.$$

Коэффициенты температурного расширения α_{ij} и коэффициенты химической усадки β_{ij} зависят от температуры и степени полимеризации материала следующим образом:

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ij}^{l}, \ X < X_{gel} \ \mu \ T \ge T_{g}(X) \\ \alpha_{ij}^{r}, \ X \ge X_{gel} \ \mu \ T \ge T_{g}(X) \\ \alpha_{ij}^{g}, \ T < T_{g}(X), \end{cases}$$

$$\beta_{ij} = \begin{cases} \beta_{ij}^{l}, X < X_{gel} & \text{if } T \ge T_{g}(X) \\ \beta_{ij}^{r}, X \ge X_{gel} & \text{if } T \ge T_{g}(X) \\ \beta_{ij}^{g}, T < T_{g}(X), \end{cases}$$

где верхние индексы l, r и g отвечают жидкому, высокоэластичному (аморфному) и застеклованному (твердому) состояниям T_g , -температура стеклования, X_{gel} - степень полимеризации, при которой материал переходит из жидкого состояния в высокоэластичное.

Температура стеклования для данной степени полимеризации определяется из выражения:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \cdot X}{1 - (1 - \lambda) \cdot X},$$

где T_{g0} и $T_{g\infty}$ - температуры стеклования для полностью неполимеризованного (X=0) и полностью полимеризованного (X=1) материала соответственно, λ -постоянная материала.

В качестве определяющих соотношений для материала используется нелинейная вязкоупругая анизотропная модель [3]. Приращение тензора напряжений связано с приращением тензора деформации следующим образом:

$$\Delta \sigma_{ij} = \begin{cases} C_{ijkl}^{r} \cdot \Delta \left(\epsilon_{kl} - \epsilon_{kl}^{E} \right) - S_{ij}^{I}(t), & T \ge T_{g}(X) \\ C_{ijkl}^{g} \cdot \Delta \left(\epsilon_{kl} - \epsilon_{kl}^{E} \right), & T < T_{g}(X) \end{cases}$$

$$S_{ij}^{I}(t + \Delta t) = \begin{cases} 0, & T \ge T_{g}(X) \\ S_{ij}^{I}(t) + (C_{ijkl}^{g} - C_{ijkl}^{r}) \cdot \Delta(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^{E}), & T < T_{g}(X) \end{cases}$$

здесь C_{ijkl}^{r} – матрица жесткости материала в высокоэластичном состоянии, C_{ijkl}^{g} – матрица жесткости материала в твердом состоянии. Данное определяющее соотношение дает упрощенную инкрементальную модель, в которой учитывается влияние пути нагружения (история изменения параметров состояния, ε_{kl} T и X).

При её выводе использованы следующие упрощения и предположения:

 коэффициенты температурного расширения в эластичном и твердом состоянии не зависят от степени полимеризации Х;

- материал ведет себя линейно-упруго в эластичном и твердом состоянии, тензора жесткости

 C_{ijkl}^{r} и C_{ijkl}^{g} не зависят от степени полимеризации X и температуры T;

- нагрев при переходе из эластичного в твердое состояние осуществляется достаточно быстро, а охлаждение при обратном переходе – достаточно медленно для того, чтобы можно было пренебречь скоростными эффектами.

Описанная выше термомеханическая модель была реализована в виде пользовательской подпрограммы в ППП ABAQUS [4]. Поскольку, как правило, процесс полимеризации деталей из КМ с термореактивной матрицей носит длительный характер (десятки часов), для получения численного решения был выбрана неявная схема интегрирования.

Расчет прочности фрагмента стрингерной панели при наличии технологических дефектов и деформаций

В качестве примера расчета прочности КМ элемента конструкции при наличии технологических дефектов и деформаций рассматривается типовая задача о деформировании фрагмента плоской панели, подкрепленной L-образными стрингерами (Рис. 1).

Выбор профиля (не симметричное сечение) стрингера обусловлен наличием в нем коробления при полимеризации для оценки влияния технологических деформаций на эволюцию начальных дефектов типа расслоений при действии внешней нагрузки. Стрингер и обшивка состоят из 18 монослоев с ориентацией: [0,45,90,-45,90,45 90,-45,0].

Определение постоянных модели термореактивного материала

Для расчета эффективных свойств монослоев для двух фазовых состояний используется правило смесей. Уравнения для модифицированного правила смеси записываются следующим образом [5]:

$$E_1 = \upsilon_f \cdot E_{1f} + \upsilon_m \cdot E_{1m},$$

$$E_2 = \left(\frac{\sqrt{\upsilon_f}}{\sqrt{\upsilon_f} \cdot E_{2f} + (1 - \sqrt{\upsilon_f}) \cdot E_m} + \frac{1 - \sqrt{\upsilon_f}}{E_m}\right),$$



 $G_{12} = \left(\frac{\sqrt{\upsilon_f}}{\sqrt{\upsilon_f} \cdot G_{12f} + (1 - \sqrt{\upsilon_f}) \cdot G_m} + \frac{1 - \sqrt{\upsilon_f}}{G_m}\right)^{-1 - 1},$ $G_{23} = \left(\frac{\sqrt{\upsilon_f}}{\sqrt{\upsilon_f} \cdot G_{23f} + (1 - \sqrt{\upsilon_f}) \cdot G_m} + \frac{1 - \sqrt{\upsilon_f}}{G_m}\right)^{-1},$ $v_{12} = \upsilon_f \cdot v_{12f} + \upsilon_m \cdot v_m,$ $v_{23} = \frac{E_2}{2G_{22}} - 1,$

где v-объемная доля фазы, индекс тотносится к матрице композита, f-к армирующему волокну.

Свойства матрицы LY5052 для двух фазовых состояний определены в работе [6]. Далее, применяя правило смеси, можно рассчитать механические характеристики КМ до и после полимеризации матрицы.

Известно, что коэффициенты температурного расширения углеродного волокна: $\alpha_{1f}^{=}=0,25\cdot10^{-6}$ 1/°C, $\alpha_{2f}^{=}=\alpha_{3f}^{=}=25\cdot10^{-6}$ 1/°C. Применяя правило смесей [5], рассчитываем эффективные коэффициенты температурного расширения для КМ в двух состояниях:

$$\alpha_1 = \frac{E_m \cdot \alpha_m \cdot \upsilon_m + E_{1f} \cdot \alpha_{1f} \cdot \upsilon_f}{E_m \cdot \upsilon_m + E_{1f} \cdot \upsilon_f},$$

$$\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_{2f} \cdot \upsilon_f + (1 + \nu_m) \cdot \alpha_m \cdot \upsilon_m$$

Таблина 1

Свойства связующего и КМ для двух фазовых состояний приводятся в таблице 1.

| Chonorba Idir a chasjiolidro din dbja wasobbia cocronnin | | | | | | | | | | | | | |
|--|--------|--------|---------------------------------------|----------|---------|------------------------|-----------|-----------------|-----------------|---------------------------------------|--------|------------------------------------|--------------------------------|
| , | Св | вязуюц | lee | Композит | | | | | | | | | |
| Состояние | Е, МПа | n | α, 10 ⁻⁶ 1/ ⁰ C | Е1, ГПа | Е2, МПа | G ₁₂ , MIIa | G23, MIIa | ۷ ₁₂ | V ₂₃ | α, 10 ⁻⁶ 1/ ⁰ C | ¢03=03 | β ₁ , .10 ⁻³ | β ₂ =β ₃ |
| Твердое | 2600 | 0,38 | 71 | 168 | 7700 | 4700 | 3100 | 0,28 | 0,24 | 0,19 | 54 | -3.6 | -22 |
| Эластичное | 2,8 | 0,497 | 178 | 167 | 12 | 42 | 42 | 0,33 | 0,24 | -0,25 | 121 | -0,08 | -35 |

Свойства КМ и связующего для двух фазовых состояний

Химическая реакция полимеризации и вызываемые ею внутренние напряжения рассчитывались с использованием описанной выше модели.

Расчет коробления

Расчет проводился в два этапа. На первом этапе решалась температурная задача. Температурные начальные условия задавались в соответствии с зависимостью, приведенной на Рис. 2. Амплитуда и длительность нагрузки выбирались исходя из условий реальных технологических процессов изготовления изделий с термореактивной матрицей [6].



Fig. 2. Time history of thermal load

Затем выполнялся статический расчетный шаг, на котором вычислялось напряженно-деформированное состояние конструкции под действием температур и внутренних напряжений, накопленных в заготовке в ходе полимеризации. Деформация заготовки после выполнения второго шага приведена на Рис. 3.

№ 3 2013



Влияние технологических дефектов на величину критической нагрузки

Для оценки влияния технологических дефектов на жесткость и прочность панели, проводится моделирование статического нагружения конструкции. Рассматривается наиболее критический (для данной задачи) вариант нагружения фрагмента панели – отгиб наружу стенки стрингера. Для этого один торец панели жестко защемляется, на другом торце задается предписанное угловое перемещение в 0.2 радиан. В качестве результирующей нагрузки рассматривается изгибающий момент, действующий в сечении верхней горизонтальной грани стенки стингера.

В расчетной модели задается начальный двухмерный дефект, имитирующий область расслоения, расположенную внутри радиуса скругления при переходе стенки стрингера в полку между 9 и 10 монослоями (нумерация слоев от внешней поверхности стрингера).

Размеры дефекта в направлении вдоль стрингера и по скруглению задавались одинаковыми и изменялись в диапазоне от 5 до 20 мм.

Для расчета нагрузки инициации роста дефекта применялся критерий виртуального закрытия трещины [7], где эквивалентная вязкость разрушения выражалась в виде степенного закона [8] с параметрами $G_{IC}=G_{IIC}=G_{IIC}=168$ Н/м и $a_m=a_n=a_0=1$.

На Рис. 4 приводятся графики зависимости крутящего момента, действующего в поперечном сечении стенки стингера, от угла поворота для различных начальных размеров дефекта при наличии и отсутствии технологических деформаций.

Для оценки влияния размеров дефектов и технологических деформаций на прочность рассмотренного фрагмента стрингерной панели на Рис.5 приведены зависимости критического значения момента (нагрузки инициации роста дефекта) от начальных размеров дефекта при наличии и отсутствии технологических деформаций.

Как видно из кривых, приведенных на Рис. 4 и 5, остаточные технологические деформации могут существенно снизить нагрузку инициации роста дефекта. При этом с увеличением начального размера дефекта негативное влияние технологических деформаций заметно возрастает, так



расслоение диаметром 20 мм приводит к потере несущей способности конструкции почти на 50% при данном типе нагружения.

Выводы

В работе исследуется проблема оценки прочности изделий из КМ при наличии в них начальных технологических несовершенств. Рассматриваются два основных типа дефектов – искажение формы детали в процессе полимеризации заготовки и наличие дефектов типа расслоений, кото-



Fig. 5. The dependence of the initiation rotational moment on the initial size of the defects

рые могут вызываться ударными повреждениями детали. Описаны основные механизмы, приводящие к искажению формы заготовки из термореактивного композиционного материала в процессе отверждения. Приведено описание математической модели, учитывающей влияние химической реакции на поведение материала. Описанная модель реализована в ПП ABAQUS в виде пользовательских подпрограмм. Влияние рассматриваемых дефектов на прочность изделия из КМ оценивается на примере решения задачи об изгибе подкрепленной панели. На основании численной реализации математической модели полимеризации КМ с термореактивной матрицей получена количественная оценка совместного влияния технологических деформаций и размера начальных дефектов типа расслоений на прочность КМ изделия. Показано, что остаточные технологические деформации могут существенно снизить нагрузку инициации роста дефекта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-08-01227-а.

Библиографический список

1. Воробей В.В., Маркин В.Б., Контроль качества изготовления и технология ремонта композиционных конструкций. Новосибирск: Наука, 2006, с. 190.

2. Svanberg J., Holmberg J., Prediction of shape distortions, Part I. FE implementation of a path dependent constitutive model, Submitted *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002.

3. Kim Y, White S., Stress relaxation of 3501-6 Epoxy Resin During Cure, *Polymer Engineering and Science*, 1996;36 (23):2852-2862.

4. Abaqus 6.11 Documentation.

5. Koliar L., Mechanics of composite structures, Cabmridge, 2003, Springer.

6. Svanberg J, Holmberg J., Prediction of shape distortions, Part II. Experimental validation and analysis of boundary conditions. Submitted *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002.

№ 3

2013

| № 3 | Композиты и наноструктуры |
|------|--------------------------------------|
| 2013 | COMPOSITES and NANOSTRUCTURES |

7. Rybicki E., Kanninen M., A Finite Element Calculation of Stress Intensity Factors by a Modified Crack Closure Integral, *Eng. Fracture Mech.*, 1977, **9**, pp. 931-938.

8. Benzeggagh, M., Kenane M., Measurement of Mixed-Mode Delamination Fracture Toughness of Unidirectional Glass/Epoxy Composites with Mixed-Mode Bending Apparatus, *Composite Science and Technology*, **56**, 439, 1996.

Сведения об авторах

И.В. Сергеичев: канд. физ.-мат. наук, с.н.с., институт механики Московского государственного университета, Россия, sergeichev_i@mail.ru, тел +7-926-635-50-75.

Ф.К. Антонов: канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., институт механики Московского государственного университета, Россия, antonof@gmail.com, тел +7-926-587-29-76.

А.Ю. Константинов: канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НИИМ Нижегородского государственно университета, Нижний Новгород, Россия, constantinov.al@yandex.ru тел +7(831) 465 16 22.

А.Е. Ушаков: д-р. техн. наук, профессор, Генеральный директор ООО «НТИЦ АпАТэК-Дубна», г.Дубна, Московская обл., mail@apatech.ru, +7(916) 261-70-76.

А.А. Сафонов¹: канд. техн. наук, зам. генерального директора ООО «НТИЦ АпАТэК-Дубна», г.Дубна, Московская обл. safonov@mail333.com, тел +7 (916) 991-39-26.

1 Контактное лицо.

УДК 621.77+539.4.015.1

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В СТАЛИ 12X18Н10Т МЕТОДОМ ТЕПЛОЙ ПОПЕРЕЧНО-ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ

(поступила в редакцию - 16.07.2013, принята к печати - 06.09.2013)

Е.В.Голосов^{1,2}, **М.В.Жидков**¹, **Ю.Р.Колобов**^{1,3}

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», Белгород, Россия; ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия; ³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия;

Исследована возможность формирования наноструктурированного (HC) состояния в аустенитной стали 12Х18Н10Т методом поперечно-винтовой прокатки в сочетании с продольной прокаткой. Показано, что в определенных температурно-скоростных условиях деформации формируется HC структура с высокой долей большеугловых границ зерен. Демонстрируется возможность получения прутков диаметром 8 мм с улучшенными механическими свойствами.

Ключевые слова: поперечно-винтовая прокатка, продольная прокатка, сталь 12Х18Н10Т, интенсивная пластическая деформация, наноструктура (HC).

FORMATION OF NANOSTRUCTURE IN 18-10 STAINLESS STEEL BY WARM HELICAL ROLLING

E.V.Golosov^{1,2}, M.V.Zhidkov¹, Yu.R.Kolobov^{1,3}

¹Belgorod State National Research University, Center of nanostructured materials and nanotechnology, Belgorod, Russia ²Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS, Chernogolovka, Moscow distr., Russia ³Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka, Moscow distr., Russia

A possibility of the formation of nanostructure in an austenitic 18-10 stainless steel as a result of helical rolling in combination with lengthwise rolling is studied. It is shown that under certain temperature/strain-rate conditions, nanostructure with high angle grain boundaries is formed. Austenitic 18-10 stainless steel with nanostructure demonstrates high mechanical properties.

Keywords: helical rolling, lengthwise rolling, 10-10 austenitic steel, severe plastic deformation, nanostructure

В последнее десятилетие активно разрабатываются и исследуются объемные субмикрокристаллические (СМК) и наноструктурированные (НС) металлы, сплавы и композиты на их основе, полученные воздействием интенсивными/большими пластическими деформациями, в том числе в сочетании с традиционными методами механико-термической обработки [1–5]. В соответствии с принятой терминологией к СМК материалам относятся металлы и сплавы с размером зерен в интервале 10^2 - 10^3 нм, а к HC с размером зерен менее 100 нм. Однако во многих случаях в структуре металлов и сплавов при среднем размере зерен в несколько сот нанометров доля наноразмерных зерен (диаметром менее 100 нм) может составлять единицы или десятки процентов [6]. При этом именно наличие наноразмерных зерен определяет проявление уникальных механических, физических и других свойств. Интерес к указанным материалам обусловлен, прежде всего, их физико-химическими и механическими свойствами, существенно отличающимися от соответствующих для обычных сверхмелкозернистых (размер зерен 1-10 мкм и тем более от крупнозернистых (размер зерен более 10 мкм) поликристаллов. В частности, металлы и сплавы в СМК и НС состояниях обладают повышенными прочностными характеристиками при сохранении удовлетворительной или даже, в некоторых случаях, более высокой пластичности, чем в мелкозернистом и крупнозернистом состояниях. В них наблюдается низкотемпературная и/или высокоскоростная сверхпластичность [1,7,8]. Необычное механическое поведение СМК и НС металлических материалов дает основание полагать, что в них реализуются кроме дислокационного и другие механизмы пластической деформации. Например, резкое увеличение объемной доли границ зерен может приводить к проявлению зернограничного проскальзывания при низких (вплоть до комнатной) температурах [9,10]. В ряде работ показана возможность повышения пластичности в наноструктурных материалах путем формирования бимодального распределения зерен по размерам [11]. Материал с такой структурой демонстрирует высокую прочность в сочетании с высокой пластичностью. Предполагается, что прочность обеспечивают нанозерна, а микрозерна стабилизируют квазиоднородное развитие деформации при растяжении [12,13]. Указанные свойства таких материалов и широкая перспектива их практического использования определили, наблюдающуюся в последние годы, переориентацию работ в области совершенствования методов воздействия пластической деформацией из разряда научно-исследовательских в категорию опытно-промышленных [2, 4, 14]. Особенно это актуально для материалов, не упрочняемых термической обработкой, в частности хромоникелевых коррозионностойких сталей, характеризующихся низким уровнем прочностных свойств. Систематические исследования показывают, что формирование СМК и HC состояний в сталях типа X18H10T воздействием интенсивной пластической деформацией (ИПД) является эффективным способом повышения прочностных характеристик [15–17]. В некоторых случаях при формировании двухфазной структуры ($\alpha' \sim 45\%$) удается добиться сочетания рекордно высокой прочности и достаточно высокой пластичности [17]. По мнению авторов, вероятной причиной высокой пластичности может являться однородная равноосная СМК структура, которая является благоприятной для реализации зернограничного проскальзывания (ЗГП), и оптимизация кинетики $\gamma > \alpha$ превращения (возможность реализации TRIP – эффекта (пластичность, наведенная превращением)).

Одним из перспективных и развиваемых в последние годы методов формирования СМК и НС состояний является поперечно-винтовая прокатка (ПВП), использование которой, в сочетании с продольной прокаткой, позволяет сформировать однородное СМК и даже НС состояние. На примере титана марки ВТ1-0 показано, что при реализации указанной схемы воздействия пластической деформацией формируется равноосная однородная зеренная структура с долей большеугловых границ зерен (БУГ) более 80% [2,4,14]. Особенностью поперечно-винтовой прокатки, позволяющей рассматривать ее как метод ИПД, является схема напряженного состояния, близкая к всестороннему сжатию с большими сдвиговыми деформациями [14,18]. В настоящее время данный ме-

№ 3

2013

тод не получил широкого распространения ввиду сохранившихся лишь единичных образцов станов винтовой прокатки (разработанных в России еще в 70-80 годы прошлого века), которые в основном использовались для получения прутков и труб широкого промышленного сортамента, ввиду высокой производительности таких станов и их универсальности [18,19]. В отличие от традиционных методов воздействия так называемой интенсивной пластической деформацией, таких как равноканальное угловое прессование, кручением под высоким давлением и всесторонняя ковка, указанный выше метод формирования СМК и НС состояний воздействием пластической деформацией является высокопроизводительным и малозатратным.

Целью настоящей работы является исследование возможности формирования наноструктурированного состояния в аустенитной стали 12Х18Н10Т с использованием сочетания методов продольной и поперечно-винтовой прокаток.

Материал и методика исследования

В качестве исходного материала был выбран пруток аустенитной стали 12X18H10T диаметром 20 мм в состоянии поставки со средним размером зерен порядка 10 мкм. Формирование HC состояния воздействием пластической деформации путем сочетания продольной и поперечно-винтовой прокаток заключалось в последовательной реализации продольной прокатки при комнатной температуре на стане ТРИО 180 по калибровкам через круг – эллипс – круг от диаметра 20 мм до диаметра 12 мм и последующей поперечно-винтовой прокатки от диаметра 12 мм до 8 мм (за один проход) при температуре 550 °C (температура нагрева заготовок перед деформацией).

При продольной прокатке истинная деформация оценивалась по формуле:

$$e_{\theta} = \ln \left(\frac{d_{H}}{d_{k}}\right)^{2},\tag{1}$$

где *d_µ* и *d_к* – начальный и конечный диаметры заготовки, соответственно. Для продольной прокатки от О 20 мм до О 12 мм величина истинной деформации (*e_s*) составила 1.02.

Величина истинной деформации при винтовой прокатке определяется суммой задаваемой деформации вытяжкой (e_{e}) и скручиванием (e_{r}):

$$e = e_{\scriptscriptstyle B} + e_{\scriptscriptstyle K} = \ln \left(\frac{d_{\scriptscriptstyle H}}{d_{\scriptscriptstyle K}}\right)^2 + \ln \left(\frac{90^0}{\gamma}\right), \tag{2}$$

где γ – угол подъема винтовой линии, который определяется по углу закручивания бороздки, предварительно нанесенной на поверхность прутка [14]. С учетом параметра γ , который составил ~70° для поперечно-винтовой прокатки от диаметра 12 мм до 8, величина истинной деформации составила $e = \ln(12/8)^2 + \ln(90^\circ/70^\circ) = 1.06$. При этом в центре прутка имеет место чистое растяжение со степенью истинной деформации 0.81.

Особенностью продольной прокатки по калибровкам круг – эллипс – круг, используемым в настоящей работе, является схема напряженного состояния, которая соответствует одноосному сжатию в направлении радиуса прутка при прокатке в эллипс и последующем одноосном сжатии в направлении наибольшего диаметра эллипса при прокатке в круг. При реализации такой схемы деформации характерно неоднородное напряженное состояние по сечению прутка и, как следствие, неоднородность в формировании микроструктуры. При этом наиболее сильному деформационному воздействию подвергается центральная область образца. Для поперечно-винтовой прокатки, в отличие от продольной прокатки, характерна иная схема напряженного состояния: в периферийной (кольцевой зоне поперечного сечения) реализуется схема, близкая к наличию больших сдвиговых деформаций в условиях значительного всестороннего сжатия (гидростатическая компонента тензора напряжений), а в центральной области – чистое растяжение. Поперечно-винтовая прокатка, в используемых в работе условиях, позволяет реализовать деформационное воздействие при высоком гидростатическом давлении (положительном или отрицательном) в очаге деформации, при наличии которого, релаксация внутренних напряжений идет по пути фрагментации кристаллитов с формированием субмикро- и наноструктур, а в предельном случае –образования микронесплошностей в центральной части образца.

Исследование структурно-фазового состояния и кристаллографической текстуры проводили с использованием методики автоматического анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ-анализ) на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG при ускоряющем напряжении 20 kV, токе электронного пучка 13 пА. Результаты обрабатывались с использованием программного обеспечения TexSEM Lab (TSL). Коэффициент неравноосности зерен в пределах каждой исследуемой области определяли как отношение среднего размера зерен в продольном направлении к среднему размеру зерен в поперечном направлении.

Для растровой электронной микроскопии образцы готовили с использованием установок механического шлифования-полирования LaboPol-5 (Struers), электрополировку поверхности образцов проводили на установке LectroPol-5 (Struers) в растворе 8% $HClO_4$, 9% H_2O , 73% C_2H_5OH , 10% C_4H_9OH при температуре T = 22 °C и напряжении U = 40 B.

Механические испытания на растяжение проводили при комнатной температуре на установке Instron 5882 со скоростью деформации 1,5 мм/мин. Деформация образца измерялась тензометром фирмы Instron. Испытания на растяжение проводили на плоских образцах (размеры рабочей части $15 \times 2 \times 0.5$ мм). Плоские образцы в форме двойной лопатки вырезались вдоль оси прутка с использованием электроискровой резки. Рабочие поверхности образцов подвергали механической шлифовке для удаления следов электроискровой резки. По результатам испытаний механических свойств на растяжение определялись характеристики прочности и пластичности: предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_p) и максимальное удлинение до разрушения (δ).

Микротвердость по Виккерсу определялась с использованием автоматического микротвердомера DM-8 (Affri) в трех областях прутка (центр, на удалении от центра равном половине радиуса образца и приповерхностном слое).

Результаты исследований и обсуждение

Согласно данным ДОРЭ-анализа при холодной (комнатная температура) продольной прокатке от диаметра 20 мм до диаметра 12 мм в центральной области прутка формируется равноосное наноструктурированное состояние со средним размером элементов зеренно-субзеренной структуры 230±20 нм (рис. 1а и 2а). При этом из рисунка 1а хорошо видно, что структура центральной

области неоднородна: помимо областей с наноструктурой наблюдаются крупные зерна размером более 4-5 мкм, в теле которых формируется развитая сетка малоугловых границ зерен (рис. 1г).

В переходной области (на удалении порядка половины радиуса от центра) и в приповерхностном слое (рис. 1б и 1в) также формируется наноструктурированное состояние со средним размером элементов зеренно-субзеренной структуры 270±20 и 330±20 нм, соответственно. В данных областях также имеет место неоднородная зеренно-субзеренная структура: из представленных на рисунках 1б и 1в гистограмм распределения зерен по размерам (рис. 2б и 2в) видно наличие отдельных достаточно крупных зерен (размером 3-4 мкм). При этом в в приповерхностном слое (рис. 1в) крупные зерна имеют вытянутую в направлении прокатки форму.



Рис. 1 Карта распределения кристаллографических ориентаций в цветовой гамме кристаллографического треугольника ГЦК аустенита и феррита с наложенной картой разориентировок в центральной области (а, г), половины радиуса (б, д) и периферии (в,г) прутка стали 12X18H10T после продольной прокатки при комнатной температуре. Белые и черные линии обозначают субграницы/границы зерен с разориентировкой $2^{\circ} \leq 0 < 15^{\circ}$ и $15^{\circ} \leq 0$, соответственно

Color EBSD map of the crystallographic orientations of the fcc lattice of austenite and ferrite for central area (a,z), half a radius (δ , δ) and periphery (θ ,z) of 18-10 steel rod after lengthwise rolling at room temperature. The black and white lines are for grain subboundaries/boundaries with misorientations ($15^{\circ} \le \theta$) and ($2^{\circ} \le \theta < 15^{\circ}$), respectively

Доля большеугловых границ зерен в трех исследуемых областях (центр, переходная область и периферия) примерно одинакова и составляет 54 – 56%. Как уже отмечалось выше, наряду с наноразмерными элементами зеренно-субзеренной структуры присутствуют достаточно крупные зер-

№ 3

2013



Рис. 2. Гистограммы распределения зерен по размерам в центральной (а), половине радиуса (б) и периферийной (в) областях прутка стали 12X18H10T после продольной прокатки при комнатной температуре

Histograms of grain size distribution for central area (a), half a radius (6) and periphery (6) of 18-10 steel rod after lengthwise rolling at room temperature

на размером 3 – 6 мкм с развитой внутренней субструктурой, которая проявляется в наличии сетки малоугловых и оборванных границ зерен (рис. 1г-1д).

Характер сформированной структуры свидетельствует о значительном отличии процессов структурообразования. Известно, что в стали 12Х18Н10Т аустенитная фаза является метастабильной, и при холодной прокатке (без принудительного нагрева, кроме тепла, выделяющегося при деформации) возможно $\gamma \rightarrow \alpha$ разовое превращение с образованием мартенсита деформации. По данным ДОРЭ-анализа продольная прокатка по выбранным режимам приводит к формированию двухфазного (α + γ) состояния. При этом доля α -фазы в центральной области составляет около 50%. С уменьшением интенсивности деформации от центра к периферии доля α -фазы уменьшается и составляет 34 и 28% соответственно для переходной области.

Различие фазово-структурного состояния также проявляется и при измерении микротвердости (H_{μ}) . Наибольшее значение H_{μ} соответствует центральной области ~ 4,90 ГПа. Монотонно снижаясь от центра к краю, значение микротвердости для переходной области и периферии составляет 4,70 и 4,45 ГПа, соответственно.

Последующая поперечно-винтовая прокатка при температуре 550 °С приводит к существенному изменению структурно-фазового состояния. В центральной области прутка, где имеет место чистое растяжение со степенью истинной деформации $e_e = 0,81$, равноосное HC состояние, сформированное при продольной прокатке (рис. 1а), трансформируется в вытянутую вдоль оси прутка (волокнистую) структуру (рис. 3а). Коэффициент неравноосности для данной области составил 3,3. По границам крупных вытянутых в направлении оси прутка фрагментов структуры наблюдаются отдельные скопления равноосных зерен размером от 100 до 500 нм, образование которых, по-видимому, обусловлено развитием процессов динамической рекристаллизации. Средний размер элементов зеренно-субезерной структуры составляет примерно 400 нм (рис. 4а). В переходной области (половина радиуса) прутка исследуемой стали после поперечно-винтовой прокатки также формируется неоднородная зеренно-субзеренная структура со средним размером элементов структуры 280±20 нм. Из рисунка 4б видно, что в основном размер элементов структуры изменятся в интервале от 0,1 до 2 мкм. Коэффициент неравноосности для переходной области составил 2,0.

Для центральной и переходной области после поперечно-винтовой прокатки наблюдается увеличение доли большеугловых границ зерен примерно на 8-10% и составляет 63 и 61%, соответственно (рис. 5а и 5б).



Рис. 3. Карта распределения кристаллографических ориентировок в цветовой гамме кристаллографического треугольника ГЦК аустенита и феррита с наложенной картой разориентировок в области центра (а), половины радиуса (б) и периферии (в) прутка стали 12X18H10T после сочетания продольной прокатки при комнатной температуре и последующей поперечно-винтовой прокатки при 550°C.

Color EBSD map of the crystallographic orientations of the fcc lattice of austenite and ferrite for central area (a), half a radius (6) and periphery (6) of 18-10 steel rod after lengthwise rolling at room temperature and subsequent helical rolling at 550°C





Histograms of grain size distribution for central area (a), half a radius (6) and periphery (6) of 18-10 steel rod after lengthwise rolling at room temperature and subsequent helical rolling at 550°C

Значительное измельчение структуры исследуемой стали в результате реализации поперечновинтовой прокатки происходит в приповерхностном слое (рис. 3в). Средний размер зерен составляет примерно 180±20 нм, при этом формируется достаточно однородная зеренная структура. Полученная структура имеет преимущественно зеренный, а не субзеренный характер. Доля высокоугловых границ зерен составляет более 81 % (рис. 5в), коэффициент неравноосности – порядка 2.1.

Реализация поперечно-винтовой прокатки при температуре 550°С позволила существенно снизить долю α -фазы за счет протекания обратного частичного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения. Согласно данным



Рис. 5. Гистограммы распределения границ по углу разориентации в центральной (а), половине радиуса (б) и периферийной (в) областях прутка стали 12X18H10T после сочетания продольной прокатки при комнатной температуре и последующей поперечно-винтовой прокатки при 550°С.

Histograms of misorientations of grains for central area (a), half a radius (b) and periphery (c) of 18-10 steel rod after lengthwise rolling at room temperature and subsequent helical rolling at 550°C.

ДОРЭ- и рентгенофазового анализа, полученное состояние имеет двухфазную структуру: в центральной переходной области доля феррита составила 3-4%, а в периферии порядка 7%.

Формирование наноструктурированного состояния в исследуемой стали 12X18H10T обеспечивает увеличение прочностных характеристик более чем в 2 раза (табл. 1) с сохранением высокой пластичности. При этом однородная деформация составляет порядка 15-16%. Данный, чрезвычайно важный для практики результат сочетания высокой прочности и пластичности, по-видимому, связан с формированием бимодальной структуры в центральной области и сверхмелкой зеренной структуры в периферии, характеризующейся высокой долей большеугловых границ зерен, вследствие чего ресурс пластичности не исчерпывается непосредственно в процессе деформации. Таким образом, указанные особенности сформированного аустенитно-ферритного HC состояния и протекания деформации в условиях одноосного растяжения позволяют предположить, что ответственными за повышение пластичности, по-видимому, могут являться зернограничное проскальзывание и ПНП-эффект, связанный с протеканием превращения метастабильного аустенита в мартенсит деформации.

Измерение микротвердости (табл. 1) показало достаточную однородность механических свойств по сечению прутка.

Таблица 1

Механические свойства стали 12Х18Н10Т при комнатной температуре в исходном и НС состоянии, сформированном сочетанием продольной прокатки при комнатной температуре и последующей поперечно-винтовой прокатки при 550 °C

| | | Микротвердос | њ, Н _м | | | д,% | |
|--------------------|-------------|-----------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------|--|
| Состояние | Центр | Переходная область | Периферия | у _{0.2} , (МПа) | у _в , (МПа) | | |
| Состояние поставки | | 210±5 | | $190 \ \pm 1$ | 510 ±3 | 40 ± 0.2 | |
| НС | 425 ± 9 | 420 ± 20 | 435 ± 15 | 1050 ± 5 | 1270 ± 6 | 20 ± 0.1 | |

Выводы

Показано, что воздействие пластической деформацией, сочетающей продольную прокатку при комнатной температуре и последующую поперечно-винтовую прокатку при температуре 550°С, позволяет сформировать двухфазное (аустенит + феррит) наноструктурированное состояние в коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т. При этом в центральной и переходной областях формируется преимущественно вытянутая в направлении прокатки структура с коэффициентом неравноосности 3,3 и 2,0 соответственно.

Формирование двухфазного наноструктурированного состояния в стали 12Х18Н10Т приводит к значительному увеличению прочностных характеристик ($\sigma_B = 1250$ МПа) при сохранении высокой пластичности ($\delta = 20\%$). Сочетание высокой прочности и пластичности, повидимому, обусловлено формированием бимодальной структуры, включающей наличие наноструктурированных областей и областей со сверхмелким зерном. Данная структура характеризуется бимодальным распределением зерен по размерам, высокой долей большеугловых границ зерен и является благоприятной для реализации в условиях деформации зернограничного проскальзывания и ПНП – эффекта.

Библиографический список

1. Kolobov Yu.R., Valiev R.Z. et al., Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials, Cambridge International Science Publishing, 2007, 250 pp. (Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др., Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.)

2. Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Кузьменко И.Н., Вейнов В.П., Нечаенко Д.А., Кунгурцев Е.С., Механические свойства наноструктурного титана серийного производства, *Российские нанотехнологии*, 2011, **6**, № 5-6, С. 108-114.

3. Голосов Е.В., Колобов Ю.Р., Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств наноструктурных металлических материалов, Перспективные технологии и методы контроля. – Витебск: изд-во УО «ВГТУ». – 2009. – С. 400-428.

4. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями, *Российские нанотехнологии*, 2009, № 11-12, С. 69-81.

5. Zehetbauer M., Groessinger R., Krenn H. et al., Bulk Nanostructured Functional Materials By Severe Plastic Deformation, *Advanced engineering materials*, 2010, **12**, №8, 692-700.

6. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В., Роль диффузионноконтролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов, *Композиты и наноструктуры*, 2009, №2 (2), С. 5-24.

7. Колобов Ю.Р., Дударев Е.Ф., Лэнгдон Т.Г., Почивалова Г.П., Найденкин Е.В., Проявление сверхпластичности и истинного зернограничного проскальзывания в сплавах Al-Mg-Li после равноканального углового прессования, *Металлы*, 2004, №2, С. 116.

8. Перевезенцев В.Н., Высокоскоростная сверхпластичность алюминиевых сплавов с субмикрои нанокристаллической структурой, *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, 2010, № 5 (2), С. 58–69.

9. Deformation mechanisms in nanocrystalline palladium at large strains / Yu. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, J. Weissmueller [et al.], *Acta Materialia*, 2009, No 57, 3391–3401.

| <u>No</u> 3 | Композиты и наноструктуры |
|-------------|--------------------------------------|
| 2013 | COMPOSITES and NANOSTRUCTURES |

10. Иванов М.Б., Манохин С.С, Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Исследование структурно-фазовых состояний медицинских титановых сплавов современными методами аналитической электронной микроскопии, *Заводская лаборатория*. Диагностика материалов, 2012, **78**, № 1, С. 43-54.

11. Wang Y., M. Chen, Zhou F., Ma E., High tensile ductility in a nanostructured metal, *Letters to Nature*, 2002, **419**, P. 912-914.

12 Андриевский Р.А., Глезер А.М., Прочность наноструктур, *Успехи физических наук*, 2009, **179**, №4, С. 337-358.

13. Поздняков В.А., Пластичность нанокристаллических материалов с двухмасштабной структурой, *Деформация и разрушение материалов*, 2007, №4, С. 9-14.

14. Иванов М. Б., Пенкин А. В., Колобов Ю. Р., Голосов Е. В., Нечаенко Д. А., Божко С. А., Теплая поперечно-винтовая прокатка в валках конической формы как метод интенсивной пластической деформации, *Деформация и разрушение материалов*, 2010, №9, С. 13-18.

15. Закирова А. А., Зарипова Р. Г., Структура, свойства и деформационное поведение коррозионно-стойкой стали 12Х18Н10Т после равноканального углового прессования, *Деформация* и разрушение материалов, 2011, №7, С.10-15.

16. Добаткин С. В., Рыбальченко О. В., Рааб Г. И., Формирование субмикрокристаллической структуры в аустенитной стали 08Х18Н10Т при РКУ прессовании и нагреве, *Металлы*, 2006, №. 1., С. 48-54.

17. Косицина И. И., Сагарадзе В. В., Фазовые превращения и механические свойства нержавеющей стали в наноструктурном состоянии, *Известия РАН. Серия физическая*, 2007, **71**, № 2, С. 293-296.

18. Шаповал А.Н., Горбатюк С.М., Шаповал А.А., Интенсивные процессы обработки давлением вольфрама и молибдена, М. : Издательский дом «Руда и Металлы», 2006, 352 с.

19. Галкин С.П., Харитонов Е.А., Михайлов В.К., Реверсивная радиально-сдвиговая прокатка. Сущность, возможности, преимущества, *Титан*, 2003, №1 (12), С. 39-45.

Сведения об авторах

Е.В.Голосов: канд. физ.-мат. наук, заведующий НИЛ перспективных материалов кафедры наноматериалов и нанотехнологий НИУ «БелГУ» на базе Научного центра РАН в Черноголовке, Белгород, Россия, с.н.с. ИСМАН, Черноголовка golosov@bsu.edu.ru, тел +7(49652) 2 81 37.

М. В.Жидков: аспирант НИУ «БелГУ», Белгород, Россия kemen7@mail.ru.

Ю.Р.Колобов: д-р. физ.-мат. наук, проф., руководитель Научно-образовательного и инновационного Центра «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, Белгород, Россия, в.н.с. ИПХФ РАН, Черноголовка, kolobov@bsu.edu.ru, тел +7(4722) 58 54 07. УДК 539.3

ЧИСЛЕНННОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СФЕРОПЛАСТИКОВ

Димитриенко Ю.И.¹, Сборщиков С.В.¹, Соколов А.П.¹, Гафаров Б.Р.², Садовничий Д.Н.²

¹Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия ²Федеральный центр двойных технологий «Союз», Моск.обл.,Россия

Представлены результаты численного конечно-элементного моделирования процессов микроразрушения полимерных материалов, наполненных микросферами. Моделирование осуществляется на основе конечно-элементного решения локальных задач на ячейке периодичности для сред с повреждаемостью, постановка которых обусловлена применением метода асимптотического осреднения периодических структур. Проведен детальный анализ полей тензоров концентрации напряжений в матрице и наполнителях. В качестве критерия прочности матрицы и микросфер использован модифицированный критерий прочности Писаренко-Лебедева. Проведено численное исследование процесса последовательного микроразрушения сферопластика вплоть до полного его разрушения. Проведено экспериментальное исследование упругих и прочностных характеристик эпоксидных сферопластиков, которое показало, что результаты численного моделирования обеспечивают достаточно высокую точность прогноза эффективных упруго-прочностных свойств композитов.

Ключевые слова: композиты, сферопластики, микроразрушение, численное моделирование, метод конечного элемента, метод асимптотического осреднения, критерий прочности, тензоры концентрации напряжений

COMPUTER AND EXPERIMENTAL STUDY MODELING OF FAILURE OF MICRO-SPHERE FILLED COMPOSITE

Dimitrienko Yu.I.¹, Sborshchikov S.V.¹, Sokolov A.P.¹, Gafarov B.R.², Sadovnichiy D.N.²

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia ²The Federal Centre for Dual-use Technologies «Soyuz», Moscow region, Russia

Results of computer simulation finite-element based and analysis are presented for processes of microdamage of polymer materials filled with microspheres. The simulation means finite-element approximate solving the local problems over a periodicity cell for media with damage, the statement of which is based on applying the asymptotic averaging method for periodic structures. Analysis has been conducted in detail for stress concentration tensor fields in a matrix and fillers. As a criterion of strength of the matrix and microspheres, the modified Pisarenko-Lebedev model has been used. Computational investigation has been conducted for the process of sequential microdamaging of the composite up to its final fracture. Experiments have been performed to observe elastic and strength characteristics of epoxy sphere-plastics, which show that the results of computational simulation provide a high accuracy of prediction of the effective elastic-strength properties of composites.

Key-words: composites, sphere-plastics, microdamage, computer simulation, finite-element method, asymptotic homogenization method, strength criterion, stress concentration tensor

1. Введение

Полимерные материалы, армированные микросферами - как правило, стеклянными, керамическими или полимерными, называют сферопластиками. В качестве полимерных матриц сферопластиков используют широкий спектр полимеров: эпоксидные, эпокси-фенольные, фенольные, кремнийорганические и другие полимеры. Благодаря применению микросфер сферопластики обладают рядом важных технических характеристик: пониженной плотностью при одновременно увеличенной жесткости, пониженной теплопроводностью, а также повышенными радиотехническими характеристиками. Сферопластики активно применяют при создании теплозащитных материалов [1-4]. Для создания композитов с заданными свойствами весьма эффективными являются методы математического и численного моделирования, которые позволяют оптимизировать состав и структуру композитов. Появление в последнее время мощной вычислительной техники и программных средств конечно-элементного анализа позволяет проводить численные эксперименты по исследованию внутренних микронапряжений в композитах, что чрезвычайно важно для понимания механизмов разрушения композитов. Численные методы позволяют также прогнозировать эффективные упругие и прочностные свойства и тем самым, дополняют или сокращают необходимый объем испытаний при разработке новых композитов и элементов конструкций на их основе. Некоторые виды испытаний сферопластиков, например корректные испытания при сдвиге, могут быть проведены только путем численных экспериментов.

Одним из наиболее эффективных методов расчета микронапряжений в композитах является метод асимптотического осреднения (МАО) (или метод гомогенизации)[5-9], использование которого позволяет обеспечить наиболее высокую с математической точки зрения точность расчета микронапряжений. Возможные погрешности расчета при использовании этого метода могут быть связаны только с погрешностями численной реализации метода, а также неточностью задания характеристик компонентов и геометрии микроструктуры. В работах [10-19] разработаны алгоритмы конечно-элементного решения так называемых локальных задач на ячейках периодичности, возникающих при использовании метода МАО.

Настоящая работа является продолжением исследований в этой области, она посвящена разработке методики расчета микронапряжений и моделирования микроразрушения сферопластиков, а также верификации результатов моделирования путем сопоставления результатов расчета эффективных упругих и прочностных характеристик с экспериментальными данными.

2. Математическая постановка локальных задач теории упругости

Фотография реальной микроструктуры сферопластика на основе стеклянных микросфер и эпоксидной матрицы показана на рис.1. Для расчетов микронапряжений и микроразрушения сферопластика рассмотрим модельную идеализированную микроструктуру композита, которая обладает периодичностью по всем трем координатным направлениям, и содержит элементарный повторяющийся объем - ячейку периодичности (ЯП) V_{ξ} . Предполагается, что ЯП имеет симметрию относительно всех 3-х координатных плоскостей (относительно преобразований ортотропии [20,21]), и вместо полной ЯП можно рассматривать ее 1/8 часть $\tilde{V_{\xi}}$. Эта область $\tilde{V_{\xi}}$ для сферопластика
состоит из N компонентов: N-1 штук микросфер $\tilde{V}_{\xi\alpha}$, $\alpha = 1...N - 1$, расположенных определенным образом, связывающей эти микросферы матрицы (компонента с номером N) и пустоты внутри микросфер. Под названием «микросфера» здесь и далее понимаем область $\tilde{V}_{\xi\alpha}$ трехмерного пространства, ограниченная сферическими поверхностями. Реальные микросферы имеют достаточно существенный статистический разброс значений радиусов (рис.1) их внутренней и внешней поверхности, поэтому в модельной ЯП микросферы имели различные радиусы, согласованные между собой таким образом, чтобы суммарная их объемная доля совпадала с заданным для нее значением. Толщина всех микросфер в модели полагалась одинаковой. Типичная ячейка периодичности сферопластика с 4 микросферами, расположенными по вершинам 1/8 ЯП, показана на рис. 2. Область границы раздела матрицы и микросфер явным образом не вводилась в данной работе, поскольку экспериментальные значения упругих и прочностных характеристик поверхности раздела сферопластиков определить было достаточно сложно.

Для расчета микронапряжений в композитах с периодической структурой, согласно методу МАО [10-19], сформулируем серию так называемых локальных задач L_{pq} теории упругости на 1/8 части ЯП \tilde{V}_{ε} .

$$\begin{cases} \sigma_{ij(pq)/j} = 0, \ \ \ \delta \ \ \tilde{V}_{\xi} \\ \sigma_{ij(pq)} = C_{ijkl}(\xi_s, z) \varepsilon_{kl(pq)}, \ \ \ \delta \ \ \tilde{V}_{\xi} \cup \Sigma'_s \cup \Sigma_s \\ \varepsilon_{ij(pq)} = \frac{1}{2} \left(U_{i(pq)/j} + U_{j(pq)/i} \right), \ \ \ \delta \ \ \tilde{V}_{\xi}, \\ [U_{i(pq)}] = 0, \quad [\sigma_{ij(pq)}]n_j = 0, \quad ha \ \ \ \tilde{\Sigma}_{\xi\alpha N} \end{cases}$$



Рис. 1. Микроструктура эпоксидного сферопластика

Fig. 1. The microstructure of an epoxy polymer filled with spheres

(1)



Рис. 2. Изображения конечно-элементных сеток, созданных для расчетов микроразрушения сферопластика, (а) сетка на поверхности микросфер, (б) сетка в матрице

Fig. 2. The finite-element nets used in the calculations; (a) a net on the sphere surface; (b) a net in the matrix

где p, q – индексы локальных задач, изменяющиеся в пределах от 1 до 3 (всего имеется 9 различных задач L_{pq}), $U_{i(pq)}(\xi_s)$ - компоненты векторов перемещений (искомые неизвестные функции задачи) в задаче L_{pq} , $\sigma_{ii(pq)}$, $\varepsilon_{kl(pq)}$ – компоненты тензоров напряжений и деформаций в \tilde{V}_{ξ} , ξ_s - «локальные» безразмерные декартовы координаты в 1/8 ЯП, значения которых изменяются на отрезке $0 \le \xi_s \le 0.5$, операторы дифференцирования по локальным координатам обозначены так: $_{ii} = \partial / \partial \xi_i$, $[U_{i(pq)}]$ - скачки функций на поверхностях раздела $\tilde{\Sigma}_{\xi\alpha N}$ компонентов композита, где $\alpha = 1...N - 1$ - номера армирующих элементов (микросфер) композита, $\alpha = N$ - индекс, соответствующий матрице композита, $C_{ijkl}(\xi_s, z)$ - компоненты тензоров модулей упругости структурных компонентов композита (их различие для разных компонент - микросфер и матрицы, описывает зависимость от координат ξ_s), z - параметр повреждаемости компонентов композита, выражения для которого будут представлены далее.

Система (1) в методе МАО дополняется специальными граничными условиями на торцевых поверхностях $\Sigma'_{s} = \{\xi_{s} = 0.5\}$ 1/8 ЯП [10]:

$$\begin{split} &\mu a \ \Sigma'_{i} \colon U_{i(pp)} = \frac{1}{2} \overline{\varepsilon}_{pp} \delta_{ip}, \ U_{j(pp)/i} = 0, \ U_{k(pp)/i} = 0, \ i \neq j \neq k \neq i , \\ &\mu a \ \Sigma'_{j} \colon U_{i(pq)} = \frac{1}{4} \overline{\varepsilon}_{pq} \delta_{ip}, \ U_{j(pq)/j} = 0, \ U_{k(pq)} = 0, \ i, j = \{p,q\}, \\ &\mu a \ \Sigma'_{k} \colon U_{i(pq)/k} = 0, \ U_{j(pq)/k} = 0, \ U_{k(pq)} = 0, \ i \neq j \neq k \neq i, \ p \neq q , \end{split}$$

где $\bar{\mathcal{E}}_{pq}$ - заданные компоненты осредненного тензора деформации, являющиеся входными данными для задачи L_{pq}. Граничные условия на плоскостях симметрии имеют вид $\Sigma_s = \{\xi_s = 0\}$ аналогичный соотношениям (2), в которых следует положить $\bar{\mathcal{E}}_{pq} = 0$.

3. Эффективные упругие характеристики композита

Для определения компонент тензора эффективных модулей упругости композита \bar{C}_{ijpq} , связывающего осредненные по ЯП напряжения $\bar{\sigma}_{ij}$ и деформации $\bar{\varepsilon}_{kl}$ композита

$$\bar{\sigma}_{ij} = \bar{C}_{ijkl}\bar{\varepsilon}_{kl} \tag{3}$$

используем решение серий локальных задач L_{pq} (1),(2) - поля перемещений $U_{i(pq)}$ и напряжений $\sigma_{ij(pq)}(\xi_s)$ в ЯП при заданных значениях средних деформаций $\overline{\varepsilon}_{kl}$. По этим полям находим средние напряжения в ЯП

$$<\sigma_{ij}>=\sum_{p,q}^{3}\overline{\sigma}_{ij(pq)}, \, \text{где:} \, \overline{\sigma}_{ij(pq)}=\left\langle\sigma_{ij(pq)}\right\rangle=\int_{\tilde{V}_{\xi}}\sigma_{ij(pq)}(\xi_{k})dV_{\xi} \,, \tag{4}$$

тогда компоненты тензора эффективных модулей упругости композита вычисляются по формулам:

$$\bar{C}_{ijpq} = \frac{\bar{\sigma}_{ij(pq)}}{\bar{\varepsilon}_{pq}},\tag{5}$$

где по *p* и *q* суммирования нет. После расчета компонент тензора модулей упругости \overline{C}_{ijpq} рассчитывается тензор эффективных упругих податливостей $\overline{\Pi}_{ijpq}$, являющийся обратным к \overline{C}_{ijpq} , и технические упругие константы композита: $E_{\alpha} = 1/\overline{\Pi}_{\alpha\alpha\alpha\alpha} - эффективные модули Юнга; <math>v_{\alpha\beta} = -\overline{\Pi}_{\alpha\alpha\beta\beta}E_{\alpha} - эффективные коэффициенты Пуассона; <math>G_{\alpha\beta} = \overline{C}_{\alpha\beta\alpha\beta} - эффективные модули сдвига. В силу симметрии ЯП относительно преобразований ортотропии, эффективные упругие характеристики <math>\overline{C}_{ijpq}$ сферопластика будут также обладать симметрией относительно группы ортотропии. Результаты численных расчетов показывают, что для реальных сферопластиков различие упругих свойств по разным направлениям крайне незначительно, и им можно пренебречь, поэтому эффективные упругие свойства сферопластика можно рассматривать в рамках модели изотропной среды с двумя эффективные ными упругими константами: *E* и v.

4. Компоненты тензоров концентрации напряжений

Компоненты тензоров концентраций напряжений $B_{ijkl}^{(\alpha)}$ связывают микронапряжения $\sigma_{ij}^{(\alpha)}(\xi_k) = \sum_{p,q}^3 \sigma_{ij(pq)}(\xi_k)$ в матрице и в наполнителе (микросферах) со средними напряжениями $\overline{\sigma}_{kl}$ в композите по следующим формулам:

$$\sigma_{ij}^{(\alpha)}(\xi_k) = B_{ijkl}^{(\alpha)}(\xi_k) \overline{\sigma}_{kl}, \qquad \xi_k \in \tilde{V}_{\xi\alpha}, \qquad \alpha = 1...N.$$
(6)

Сами компоненты $B_{ijkl}^{(\alpha)}$ в матрице и в наполнителях вычисляются по формулам:

$$B_{ijkl}^{(\alpha)}(\xi_k) = \sigma_{ij(pq)}(\xi_s)\overline{\Pi}_{pqkl}, \qquad \xi_s \in \tilde{V}_{\xi\alpha}, \qquad \alpha = 1...N$$
(7)

где $\sigma_{ij(kl)}$ - решение задачи L_{pq} (1),(2).

5. Критерий прочности матрицы и наполнителей

В качестве критерия прочности изотропной матрицы и наполнителей (микросфер) выберем модифицированный критерий прочности типа Писаренко-Лебедева [22], который образован совокупностью 3-х отдельных критериев разрушения при растяжении, сжатии и совместном нагружении. Согласно этому критерию при разрушении и сжатии прочность описывается критерием Мизеса, а при совместном нагружении – критерием типа Ягна:

$$\sigma_{u}^{(\alpha)} = \sigma_{T}^{(\alpha)}, \text{ если } \sigma^{(\alpha)} > \sigma_{T}^{(\alpha)},$$

$$\sigma_{u}^{(\alpha)} = \sigma_{C}^{(\alpha)}, \text{ если } \sigma^{(\alpha)} < -\sigma_{C}^{(\alpha)},$$

$$B_{1}^{(\alpha)}\sigma^{(\alpha)} + B_{1}^{(\alpha)}\sigma^{(\alpha)2} + B_{2}^{(\alpha)}\sigma_{u}^{(\alpha)2} = 1, \text{ если } -\sigma_{C}^{(\alpha)} < \sigma_{T}^{(\alpha)},$$
(8)

где обозначены коэффициенты

$$B_1^{(\alpha)} = \frac{\sigma_C^{\alpha} - \sigma_T^{\alpha}}{\sigma_C^{\alpha} \sigma_T^{\alpha}}, \ B_0^{(\alpha)} = \frac{1}{\sigma_C^{(\alpha)} \sigma_T^{(\alpha)}} - \frac{1}{3\sigma_S^{(\alpha)2}}, \ B_2^{(\alpha)} = \frac{1}{3\sigma_S^{(\alpha)2}},$$
(9)

а также 1-й и 2-й инвариант тензора напряжений:

$$\sigma_{u}^{(\alpha)} = \sigma_{ii}^{(\alpha)},$$

$$\sigma_{u}^{(\alpha)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{11}^{(\alpha)} - \sigma_{22}^{(\alpha)})^{2} + (\sigma_{11}^{(\alpha)} - \sigma_{33}^{(\alpha)})^{2} + (\sigma_{22}^{(\alpha)} - \sigma_{33}^{(\alpha)})^{2} + 6(\sigma_{12}^{(\alpha)2} + \sigma_{23}^{(\alpha)2} + \sigma_{13}^{(\alpha)2})},$$
(10)

здесь обозначены также $\sigma_{C}^{(\alpha)}, \sigma_{T}^{(\alpha)}, \sigma_{S}^{(\alpha)}$ - пределы прочности компонентов на сжатие, растяжение и сдвиг. Далее прочностные характеристики всех микросфер полагались одинаковыми:

$$\boldsymbol{\sigma}_{C}^{(\alpha)} = \boldsymbol{\sigma}_{Cf}, \qquad \boldsymbol{\sigma}_{T}^{(\alpha)} = \boldsymbol{\sigma}_{Tf}, \qquad \boldsymbol{\sigma}_{S}^{(\alpha)} = \boldsymbol{\sigma}_{Sf}, \qquad \boldsymbol{\alpha} = 1...N - 1, \tag{11}$$

а прочностные характеристики матрицы обозначались как: $\sigma_{Cm}, \sigma_{Tm}, \sigma_{Sm}$.

6. Повреждаемость матрицы и дисперсных наполнителей

Критерий прочности (8) можно записать в единой форме с помощью функции Хевисайда h(X)(h(X) = 0, если X < 0, и h(X) = 1, если $X \ge 0$):

$$z(\sigma_{ii}^{(\alpha)}) = 1, \tag{12}$$

где обозначен параметр повреждаемости:

$$z(\sigma_{ij}^{(\alpha)}) = \frac{\sigma_{u}^{(\alpha)}}{\sigma_{T}^{(\alpha)}} h\left(\frac{\sigma^{(\alpha)}}{\sigma_{T}^{(\alpha)}}\right) + \frac{\sigma_{u}^{(\alpha)}}{\sigma_{C}^{(\alpha)}} h\left(-\frac{\sigma^{(\alpha)}}{\sigma_{C}^{(\alpha)}}\right) + (B_{1}^{(\alpha)}\sigma^{(\alpha)} + B_{1}^{(\alpha)}\sigma^{(\alpha)2} + B_{2}^{(\alpha)}\sigma_{u}^{(\alpha)2}) \left(1 - h\left(\frac{\sigma^{(\alpha)}}{\sigma_{T}^{(\alpha)}}\right)\right) \left(1 - h\left(-\frac{\sigma^{(\alpha)}}{\sigma_{C}^{(\alpha)}}\right)\right).$$

$$(13)$$

Этот параметр имеет значение 0 при отсутствии напряжений в композите, изменяется в диапазоне $0 < z(\sigma_{ij}^{(\alpha)}) \le 1$ в нагруженном состоянии при отсутствии разрушений и принимает значения $z(\sigma_{ij}^{(\alpha)}(\xi_s)) \ge 1$, если нарушилось условие прочности в данной точке ξ_s . Если условие $z(\sigma_{ij}^{(\alpha)}(\xi_s)) \ge 1$ выполняется в точке ξ_s или только в некоторой локальной области ЯП, то полного разрушения композита не происходит - реализуется частичное разрушение композита, называемое далее микроразрушением или повреждаемостью. Учет такого микроразрушения компонентов в модели вводится с помощью зависимости компонент модуля упругости от параметра повреждаемости:

$$C_{ijkl}(\xi_s, z) = (1 - h(z(\sigma_{ij}^{(\alpha)}(\xi_s) - 1))C_{ijkl}^{(\alpha)}, \quad \xi_s \in \tilde{V}_{\xi\alpha}, \alpha = 1...N,$$
(14)

где $C_{ijkl}^{(\alpha)}$ - компоненты тензора модулей упругости компонентов композита (константы). Согласно формуле (14) при наступлении микроразрушения в точке ξ_s модули упругости в данной точке обнуляются.

7. Критерии микроразрушения и полного разрушения композита

Для расчета прочности композита в целом необходимо вычислить предельные значения средних напряжений $\bar{\sigma}_{kl}$, при которых происходит вначале первое микроразрушение в каком-либо одном из компонентов (матрице или в наполнителях) в какой-либо одной точке $\xi_s^* \in \tilde{V}_{\xi}$ в момент времени t*, а затем и полное разрушение, при котором произойдет нарушение целостности всей ЯП с разделением ее на части. Для вычисления предельных значений напряжений в экспериментальных исследованиях, как правило, реализуют процесс линейного нагружения, при котором средние напряжения изменяются во времени пропорционально: $\bar{\sigma}_{kl}(t) = \tilde{\sigma}_{kl} t$, где $\tilde{\sigma}_{kl}$ - компоненты тензора скоростей изменения напряжений. Подставляя соотношения (6) в критерии прочности (12) матрицы или наполнителей, получаем условие первоначального разрушения композита:

$$\max_{\xi_s \in V_{\xi}} \{ z(B_{lnkm}^{(\alpha)}(\xi_s) \overline{\sigma}_{km}(t^*)) \} = 1,$$
(15)

где $\xi_s = \xi_s^*$ - координаты точки в ЯП, в которой происходит выполнение условия (15), t^* - момент времени, при котором впервые выполняется условие (15), а $\bar{\sigma}_{km}(t^*)$ - предельные напряжения, при которых происходит первичное разрушение композита.

После наступления первоначального разрушения происходит изменение модулей упругости в разрушенных областях матрицы или/и наполнителей в соответствии с описанной выше моделью. По мере дальнейшего увеличения значений средних напряжений $\bar{\sigma}_{km}(t)$ условие разрушения (15) выполняется в большем числе точек ξ_s^* ЯП, т.е происходит процесс распространения микроразрушения. В ЯП образуется некоторая область $V_{\xi}^*(t)$ частичного разрушения композита, образованная предельными точками ξ_s^* . При тех значениях $\bar{\sigma}_{km}(t^{**})$, при которых в области частичного разрушения $V_{\xi}^*(t^{**})$ впервые появляется хотя бы одна пара предельных точек ξ_s^* и $\tilde{\xi}_s^*$, принадлежащих противоположным граням области \tilde{V}_{ξ} 1/8 ЯП

$$\xi_s^*, \tilde{\xi}_s^* \in V_{\xi}^*(t^{**}), \quad \xi_i^* = 0.5, \tilde{\xi}_i^* = 0, \quad i \in \{1, 2, 3\},$$
(16)

происходит разделение всей ЯП на части, которое трактуется как полное разрушение композита.

8. Результаты численного моделирования микроразрушения сферопластиков

Методика численного решения локальных задач (1),(2) описана в работах [17-23]. Использовался конечно-элементный метод решения задач (1), (2) с применением 4-х узловых тетраэдальных конечных элементов. Конечно-элементные сетки генерировались с помощью свободно-распространяемых генераторов сеток, применялись сетки с различным числом узлов от 10⁴ до 10⁶. Сетки с большим количеством КЭ применялись при расчетах эффективных модулей упругости, когда не происходило микроразрушений. После начала микроразрушения задача (1),(2) становится нелинейной вследствие изменения модулей упругости в матрице или наполнителях, поэтому для ее решения применялся итерационный метод. Число итераций до достижения полного разрушения было достаточно велико (порядка 10³ итераций), поэтому для решения этих задач применялись КЭ сетки с меньшим числом элементов, позволяющие сократить время проведения численных экспериментов. Численное решение больших систем линейных алгебраических уравнений методами сопряженных градиентов, препроцессинг и постпроцессинг, в том числе 3D визуализация и анимация, осуществлялись в программном комплексе GCD, разработанном в научно-образовательном центре «Суперкомпьютерное инженерное моделирование и разработка программных комплексов» МГТУ им.Н.Э.Баумана [14].

Численные расчеты проводились для сферопластика со стеклянными микросферами и эпоксидной матрицей. Матрица имела следующие характеристики:

$$E_m = 3000 \text{ M}\Pi a, v_m = 0.4, \sigma_{Tm} = 62 \text{ M}\Pi a;$$

 $\sigma_{Cm} = 70 \text{ M}\Pi a;$
 $\sigma_{sm} = 42 \text{ M}\Pi a,$
(17)

Характеристики оболочки стеклянных микросфер были выбраны следующими:

$$E_f = 70000 \text{ MIIa}, v_f = 0.24, \sigma_{Tf} = 168 \text{ MIIa}, \sigma_{Cf} = 200 \text{ MIIa}, \sigma_{Sf} = 98.$$
 (18)

Коэффициент армирования (объемная доля микросфер в ЯП) был принят равным 0.5. При расчетах число микросфер в 1/8 ЯП было выбрано равным 5 (рис. 2), а число компонент композита N = 6. Относительные радиусы микросфер были выбраны в соотношениях: 1:1,5:1,5:1,5:3.

Ha puc.3 показаны распределения компонент тензора концентрации напряжений $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ в 1/8 ЯП, вычисленные по формулам (7) на основе КЭ-решения задач (1),(2), до начала микроразрушения. На всех рисунках оси Ох,у,*z* соответствуют осям О ξ_1, ξ_2, ξ_3 . Результаты расчетов показывают, что вследствие значительно более высокой жесткости микросфер (модуль упругости микросфер более, чем в 20 раз превышает модуль упругости матрицы), максимальные значения компонент тензоров концентрации $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ достигаются именно в микросферах (рис.3). Распределение компонент тензоров концентрации $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ по микросферам неравномерно - их максимумы приходятся на края 1/4 микросфер (рис.3) - в тех зонах, где микросферы наиболее близко расположены друг к другу. Значения компонент тензоров концентрации $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ по микросферы матрице существенно меньше, чем в микро-сферах (более, чем на порядок) и на рис. 3 не показано. Среди всех компонент концентрации $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ можно выделить 8 независимых компонент: $B_{3333}^{(\alpha)} B_{3311}^{(\alpha)} B_{1333}^{(\alpha)} B_{1313}^{(\alpha)} B_{1213}^{(\alpha)} B_{1213}^{(\alpha)}$, распределение компонент волого остальных компонент $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ могут быть получены путем преобразования замены соответствующих осей координат. Максимальные значения перечисленных 8 компонент тензора концентрации напряжений таковы: $B_{3333}^{(\alpha)} \approx 21$; $B_{3313}^{(\alpha)} \approx 21$; $B_{1333}^{(\alpha)} \approx 7,7$; $B_{1313}^{(\alpha)} \approx 33$; $B_{1123}^{(\alpha)} \square 7,9$; $B_{2311}^{(\alpha)} \approx 4$; $B_{123}^{(\alpha)} \approx 12,6$.





Fig. 3. Stress tensor components in a volume of stress concentration within the periodicy cell before microdamage occurs.

В тех зонах микросфер, где достигают максимальных значений компоненты $B^{(\alpha)}_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$, $B^{(\alpha)}_{\alpha\beta\alpha\beta}$, $B^{(\alpha)}_{\alpha\alpha\alpha\beta}$, реализуются и максимальные значения параметра повреждаемости до появления первого микроразрушения (рис.4 а). Практически одинаковые значения параметра z, близкие к 1, достигаются на краях всех 1/4 микросфер, это означает, что микросферы разрушаются практически одновременно. Значения параметра повреждаемости z в матрице значительно меньше 1, поэтому при микроразрушении микросфер разрушения матрицы не происходит.



Рис. 4. Распределение параметра повреждения z перед первым (частичным) разрушением - (а) и перед полным разрушением композита - (б)



При дальнейшем увеличении значений напряжений $\bar{\sigma}_{kl}$ (t) после начала первого микроразрушения, происходит полное изменение распределения компонент тензора концентрации напряжений $B_{ijpq}^{(\alpha)}$. Значения $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ в этой нелинейной области после начала микроразрушения уже зависят от конкретного вида нагружения, т.е. от $\bar{\sigma}_{kl}$ (в линейной области до начала микроразрушения такой зависимости нет - распределение компонент $B_{ijpq}^{(\alpha)}(\xi_s)$ в ЯП имеет универсальный характер). На рис.5 показаны поля концентраций напряжений $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ для случая задачи растяжения L_{11} , для которой отлична от нуля только компонента $\bar{\sigma}_{11}$. После начала микроразрушения микросфер максимальные значения компонент $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ достигаются в матрице, из рис.5 видно, что эти значения ниже, чем значения $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ в микросферах до начала микроразрушения (рис.3).

Максимумы компонент $B_{ijpq}^{(\alpha)}$ на этой стадии нагружения реализуются в наиболее «тонких» зонах матрицы, где сферы наиболее близко подходят друг к другу. Непосредственно перед полным разрушением композита при растяжении вдоль оси $O\xi_1$ (задача L₁₁) возникает 2 узких зоны в виде «нитей» (рис.5 для B₁₁₁₁) в матрице между двумя микросферами, эти «нити» располагаются в плоскости $O\xi_2\xi_3$, ортогональной к направлению действия растягивающего напряжения $\overline{\sigma}_{11}$. Вслед за появлением этих «нитей» разрушается вся область матрицы между двумя наиболее близко распо-

№ 3

ложенными микросферами - и ЯП разделяется на части, что означает реализацию состояния полного разрушения сферопластика. Поверхность разделения ЯП на части проходит по одной (наибольшей) микросфер и по матрице в зоне между этой и наиболее близко расположенной к ней микросфере.





Fig. 5. The distribution of stress tensor components in a zone of stress concentration just before the final fracture

На рис. 6 показаны последовательные стадии распространения микроразрушения в сферопластике при последовательном увеличении значений растягивающего напряжения $\bar{\sigma}_{11}$. Эти рисунки показывают, что в начальный момент микроразрушения возникает в микросферах, потом оно рас-

пространяется по поверхности разрушенных микросфер, в результате чего все сферы, кроме центральной - с наибольшим радиусом оказываются полностью разрушенными. Далее, как было отмечено, возникают «нити» разрушения между (рис. 6д) центральной и наиболее близкой к ней микросфере, а затем происходит полное разрушение композита (рис. 6е).

9. Результаты экспериментального исследования упругих и прочностных свойств сферопластиков

Были проведены экспериментальные исследования сферопластиков на основе микростеклосфер MCO-A9 (микросферы стеклянные с аппретированной поверхностью эпоксидной смолой A9), с модифицированной поверхностью и эпоксидного модифицированного связующего КДА, отвержденного ПЭПА (полиэтиленполиамин) при нормальной температуре в соотношении 10:1. Физико-механические характеристики микросфер соответствовали данным, приведенным в (18). Плотность отдельной микросферы с учетом ее внутренней полости составляла 466-509 кг/м³, насыпная плотность микрофер - 260-320 кг/м³, толщина стенок микросфер 0,5-1,5 мкм, диаметр основной фракции микросфер 40-120 мкм. Объемное содержание микросфер в композите - около 50%. Формование заготовки производилось в подготовленные формы при вакууммировании композиций. Из готовых заготовок были вырезаны образцы необходимых геометрических размеров в форме двусторонней лопатки. Геометрические размеры образцов определялись микрометром.

Испытание образцов на растяжение проводили на испытательной машине INSTRON 5650A. Захваты образцов считали жесткими. Замер продольных деформаций проводили на рабочей части *L* образца штатным оптическим экстензометром испытательной машины. Замер поперечных деформаций проводили тензометрическим датчиком кольцевого типа. Скорость перемещения захватов образца состсвляла 2 мм/мин. По диаграммам продольного и поперечного деформирования по каждому образцу –лопатке определяли модуль упругости и коэффициент Пуассона композита. Экспериментальные и расчетные значения упругих констант и прочности композита при растяжении представлены в табл. 1. Совпадение результатов экспериментов и расчетов достаточно хорошее, в том числе для прочности композита.

Экспериментальная и расчетная диаграмма деформирования сферопластика показаны на рис.7. В целом диаграммы достаточно близки и имеют общие характерные особенности. На расчетной

Таблица 1

№ 3

2013

| эпоксидного сферопластика | | | |
|---|-------------|--------------------|--|
| Характеристики | Эксперимент | Расчетное значение | |
| Модуль упругости Е, ГПа | 2.786 | 2.8 | |
| Коэффициент Пуассона <i>v</i> | 0.324 | 0.35 | |
| Прочность при растяжении σ_T , МПа | 1.91 | 1.97 | |

Экспериментальные и расчетные значения упругих и прочностных характеристик эпоксидного сферопластика



вдоль оси Ox при увеличении напряжения $ar{\sigma}_{_{11}}$

Fig. 6. The development of a microdamage zone at tension along the x-axis with stress $\bar{\sigma}_{11}$ going up



Рис. 7. Расчетная (P) и экспериментальная (Э) эффективные диаграммы деформирования сферопластика при одноосном растяжении

Fig. 7. The calculated (P) and experimental (Э) effective stress/strain curves of the composite under uni-axial tension

диаграмме деформирования имеются характерные изломы, соответствующие значениям напряжения, при котором происходит первоначальное микроразрушение композита, при котором начинают разрушаться микросферы. при дальнейшем увеличении напряжения расчетная диаграмма деформирования имеет излом, который несколько менее ярко выраженным образом имеется и на экспериментальной диаграмме.

Непосредственное экспериментальное исследование картины процесса микроразрушения композитов, как правило, затруднено, поскольку оно происходит в объеме материала и недоступно для обнаружения. В этом смысле численное моделирование микроразрушения является, практически единственным инструментарием для изучения особенностей микроразрушения композитов. Разработанный метод компьютерного моделирования процессов микроразрушения композитов может быть весьма полезным при разработке и внедрении новых композиционных материалов в технике.

10. Выводы

Разработана математическая модель микроразрушения полимерных композиционных материалов, армированных микросферами, основанная на использовании метода асимптотического ос-

№ 3

| <u>No</u> 3 | Композиты и наноструктуры |
|-------------|--------------------------------------|
| 2013 | COMPOSITES and NANOSTRUCTURES |

реднения и метода конечно-элементного решения локальных задач на ячейке периодичности. Проведена верификация модели путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными. Показано, что разработанная модель позволяет проводить численные исследования процессов микроразрушения сферопластиков и может служить в качестве инструментария при исследовании процессов и проектировании материалов с заранее заданными свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашения № 14.В37.21.0448, 14.В37.21.1869, государственный контракт № 14.514.11.4052) и грантов Президента РФ (МК-6421-2012-9, МК-765.2012.8, МК-6573.2013.3).

Библиографический список

1. Dimitrienko Yu.I., Efremov G.A., Chernyavsky S.A., Medvedev Yu.V., Theory and Synthesis of Advanced Thermal Protective Composite Materials, *Int. Journal of Applied Composite Materials*, 1995, **2**, № 6, P. 367-384.

2. Dimitrienko Yu.I., Efremov G.A., Chernyavsky S.A., Optimal Designing of Erosion-Stable Heat-Shield Composite Materials, *Int. Journal of Appl. Composite Materials*, 1997, 4, № 1. P. 35-52.

3. Dimitrienko Yu.I., Thermomechanics of Composites under High Temperatures, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht/Boston/London, 1999, 347 p.

4. Dimitrienko Yu.I., Dimitrienko I.D., Effect of Thermomechanical Erosion on Heterogeneous Combustion of Composite Materials in High-Speed Flow, *Combustion and Flame*, 2000, **122**, P. 211-226.

5. Бахвалов Н.С., Панасенко Г.П., *Осреднение процессов в периодических средах*, М.: Наука, 1984, 352 с.

6. Победря Б.Е., Механика композиционных материалов, М.: МГУ, 1984, 336 с.

7. Санчес-Паленсия Э., Неоднородные среды и теория колебаний, М.: Мир, 1984, 471 с.

8. Бардзокас Д.И., Зобнин А.И., *Математическое моделирование процессов в композиционных* материалах периодической структуры, М.: УРСС, 2003, 374 с.

9. Димитриенко Ю.И., *Механика композиционных материалов при высоких температурах,* М.:Машиностроение, 1997, 364 с.

10. Димитриенко Ю.И. Кашкаров А.И., *Расчет эффективных характеристик композитов с периодической структурой методом конечных элементов*, Вестник МГТУ им.Н.Э.Баумана. Естественные науки, 2002, № 2, С.95-108.

11. Димитриенко Ю.И., Кашкаров А.И., Макашов А.А., Конечно-элементный расчет эффективных упругопластических характеристик композитов на основе метода асимптотического осреднения, Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2007, №1, с. 102-116.

12. Y. I. Dimitrienko, A. P. Sokolov, Elastic properties of composite materials, *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2010, 2, # 1, P. 116-130.

13. Димитриенко Ю.И., Соколов А.П., *Разработка численного метода расчета эффективных упругих характеристик композиционных материалов*, Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Естественные науки, 2008, № 2, с. 56–67.

14. Димитриенко Ю.И., Соколов А.П., Система автоматизированного прогнозирования свойств композиционных материалов, Информационные технологии, 2008, №8, с. 31–38.

15. Димитриенко Ю.И., Соколов А.П., *Об упругих свойствах композиционных материалов*, Математическое моделирование, 2009, **21**, №4, с. 96-110. 16. Димитриенко Ю.И., Соколов А.П., *Многомасштабное моделирование упругих композицион*ных материалов, Математическое моделирование, 2012, **24**, № 5, с. 3-20.

17. Димитриенко Ю.И., Дубровина А.Ю., Соколов А.П., *Конечно-элементное моделирование усталостных характеристик композиционных материалов*, Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. Естественные науки. Спец.выпуск «Математическое моделирование», 2011, с. 34-50.

18. Димитриенко Ю.И., Соколов А.П., Юрин Ю.В., *Численное моделирование упругопластического деформирования пространственно-армированных композитов*, Вестник МГТУ им.Н.Э.-Баумана. Сер. Естественные науки. Спец.выпуск № 4 «Математическое моделирование», 2012, с. 40-54.

19. Димитриенко Ю.И., Соколов А.П., *Современный численный анализ механических свойств* композиционных материалов, Известия РАН. Физическая серия, 2011, **75**, № 11, с. 1551-1556.

20. Димитриенко Ю.И., *Механика сплошной среды*, Т.1 Тензорный анализ, М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011, с. 524.

21. Димитриенко Ю.И., Нелинейная механика сплошной среды, М.: Физматлит, 2009, 624с.

22. Писаренко Г.С., Лебедев А.А., Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии, Киев: Наукова думка, 1976, с. 416.

Сведения об авторах

Ю.И.Димитриенко, д-р физ.-мат. наук, проф., зав.кафедрой «Вычислительная математика и математическая физика» МГТУ им.Н.Э.Баумана, dimit.bmstu@gmail.com, тел.+8(499)2636445.

С.В.Сборщиков, аспирант кафедры «Вычислительная математика и математическая физика» МГТУ им.Н.Э.Баумана, тел.+8(499)2636018.

А.П.Соколов, канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры «Вычислительная математика и математическая физика» МГТУ им.Н.Э.Баумана, alsokolo@bmstu.ru, тел.+8(499)2636018.

Б.Н.Садовничий, д-р техн. наук, начальник отделения ФЦДТ «Союз», тел.+8(495)5517813. **Б.Р.Гафаров**, канд. техн. наук, начальник лаборатории ФЦДТ «Союз», тел.+8(495)5517813. УДК 678.6/.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧЕСТИ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ГИДРООКИСЬЮ МАГНИЯ И СЛОИСТЫМ НАНОСИЛИКАТОМ

(поступила в редакцию 27.03.2013, исправленный вариант - 08.07.2013, принята к печати – 14.07.2013)

Систер В.Г.¹, Иванникова Е.М.¹, Ломакин С.М.², Новокшонова Л.А.³, Бревнов П.Н.³, Шилкина Н.Г.³, Ямчук А.И.^{1,4}

¹ Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), Москва, Россия;

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия; ³ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН Москва, Россия; ⁴ ООО «Национальная инновационная компания», г. Москва, Россия

Изучены особенности горения композиций полипропилена, содержащих гидроокись магния и нанонаполнитель - слоистый силикат. Основные параметры горючести композиций полипропилена определены с использованием кон-калориметра. Обнаружен эффект синергизма в снижении горючести полипропилена, проявляемый при комплексном использовании слоистого наносиликата и гидроокиси магния.

Ключевые слова: дымовыделение (характеристика SEA), интеркаляция, коксовый остаток, конкалориметр, монтмориллонит (органически-модифицированный), нанокомпозиты, полипропилен, расслоение (эксфолиация), скорость тепловыделения, слоистые силикаты, теплота сгорания.

A STUDY OF FLAMMABILITY OF POLYPROPYLENE COMPOSITIONS WITH MAGNESIUM HYDROXIDE AND LAYERED SILICATE

Sister V.G.¹, Ivannikova E.M.¹, Lomakin S.M.², Novokshonova L.A.³, Brevnov P.N.³, Shilkina N.G.³, Yamchuk A.I.^{1,4}

¹Moscow State University of Mechanical Engineering, Moscow, Russia;
 ²N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, RAS, Moscow, Russia;
 ³N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia;
 ⁴The National Innovative Company, Moscow, Russia

Combustion characteristics of polypropylene compositions with magnesium hydroxide and a layered silicate nanofiller are studied. The key burning behavior parameters of polypropylene compositions are evaluated with the use of cone calorimeter. It is discovered the synergistic effect on polypropylene flame retardation by the complex addition of the layered silicate nanofillers and magnesium hydroxide.

Keywords: Specific Extinction Area (SEA), smoke yield, Intercalation, carbonaceous residue, cone-calorimeter, organic-modified montmorillonite, organo-clay, nanocomposites, polypropylene, exfoliation, rate of heat release, layered silicates (clays), (specific) heat of combustion.

1. Введение

Процессы горения полипропилена (ПП), огнезащитных композиций ПП с гидроокисью магния и нанокомпозитов ПП, основанных на слоистых силикатах (монтмориллонитах - ММТ) широко изучены и представлены в мировой литературе [1-9]. Известен целый ряд классических антипиренов, снижающих горючесть ПП. К ним относятся галоген-содержащие антипирены, фосфор-содержащие антипирены, гидроксиды металлов, в основном, гидроокись магния, а также функциональные нанослоистые силикаты [1, 4]. Галоген- и фосфор-содержащие соединения на сегодняшний день являются наиболее распространенными и эффективными антипиренами. Однако, из-за соображений экологической безопасности, применение данных соединений является нежелательным. Еще в конце XX века в продуктах пиролиза бромированного дифенил оксида и других галоген-содержащих антипиренов при температурах выше 450 °C были обнаружены бромсодержащие диоксины и фураны [4]. Важность этих исследований трудно переоценить, поскольку дальнейшее применение целого класса галогенсодержащих антипиренов стало проблематичным вследствие выделения экстремально опасных продуктов загрязнения окружающей среды. В результате данных исследований в Германии и в Голландии были приняты меры по запрету применения и резкому сокращению производства бромированного дифенил оксида, из-за высокой вероятности образования в процессе горения и переработки высокотоксичных и канцерогенных бромированных диоксинов и фуранов [4, 10]. В дальнейшем эти решения коснулись и других представителей Европейского Союза, где был принят ряд нормативных документов практически запрещающих использование подобных соединений. Безопасными, с точки зрения экологических последствий, в настоящий момент являются неорганические гидроксиды. Так, гидроокиси магния и алюминия повсеместно применяются в качестве антипиренов к ПП и ПЭ.

Огнезащитное действие гидроксида магния обусловлено тем, что эндотермичность этой реакции существенно снижает температуру на поверхности разлагающегося полимера. С другой стороны, выделение большого количества воды приводит к разбавлению ею смеси летучих продуктов термодеструкции полимера, что изменяет тепловой баланс в зоне горения.

К сожалению, из-за высокой степени введения гидроксидов в полимерную матрицу (60% мас. и выше) полученные композиты обладают рядом существенных недостатков, таких как: неудовлетворительные физико-механические характеристики и технические проблемы, возникающие в процессе переработки в расплаве. Наряду с широко известными традиционными антипиренами большим повышенным интересом в последнее время пользуются полимерные нанокомпозиты на основе слоистых силикатов [6-9]. Механизм огнезащитного действия полимерных нанокомпозитов, содержащих слоистые силикаты основан на образовании защитного слоя на поверхности горящего полимера. Исследования горючести нанокомпозитов, содержащих ММТ, выполненные на конкалориметре показали, что поверхность образцов, покрытая композицией из частиц силиката и термостойкой органической составляющей кокса представляет весьма эффективный барьер на пути распространяющегося по поверхности пламени, что приводит к значительному снижению значения максимальной скорости тепловыделения (МСТ) [6-9]. В работе [11] изучалось влияние ММТ, модифицированного гексадецил (трибутил) фосфоний бромидом на огнестойкость композиции ПП, содержащей 60% масс. гидроокиси магния. Данные, полученные с помощью кон-калориметра показали промотирующий эффект ММТ на снижение горючести. Так, значение МСТ для композиции ПП/Mg(OH), (70% мас.) составляет 226.7 кВт/м², тогда как аналогичное значение для композиции ПП/Mg(OH)₂(70% масс.)/ММТ (5% масс.) уменьшается до 204.4 кВт/м².

В настоящей работе было проведено сравнительное исследование горючести композиций ПП, содержащих 60 и 30% мас. Mg(OH)₂, нанокомпозита ПП-ММТ(7% масс.), а также композиции ПП-ММТ(7% масс.)/Mg(OH)₂ (30% масс.) с целью создания трудногорючей полипропиленовой композиции, в которой наряду со снижением горючести возможно сохранить полезные физико-механические свойства ПП за счет значительного уменьшения концентрации неорганической добавки гидроксида магния.

2. Экспериментальная часть

1.2 Объекты исследования и материалы

В качестве полимерной матрицы использовали изотактический ПП (Московский Нефтеперерабатывающий завод) с индексом расплава ПТР = 0,7 г/10 мин. Как наполнитель для получения нанокомпозитов использовали органически модифицированный слоистый силикат марки Cloisite 20A (MMT), фирмы Southern Clay, представляющий собой природный Na⁺-монтмориллонит (MMT), модифицированный четвертичым диметил- диалкиламмоний хлоридом, в котором непредельный алкильный заместитель состоит из групп ~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄. В качестве добавки полярного совместителя ПП использовали малеинированный олигомер ПП (мПП) марки Licomont AR 504, фирмы Clariant; M₂~2900 г/моль; содержание малеинового ангидрида ~ 4 мас.%, T_{ред} ~ 156°C.

В работе использовалась гидроокись магния (Реахим) марки чда.

2.2 Приготовление нанокомпозитов

Композиции ПП-мПП-(ММТ) получали смешением компонентов в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе (Брабендер) в две стадии. На первой стадии в течение 2 минут 190 °C смешивали два полимера ПП и мПП в соотношении 5:1, после чего в расплав добавляли порошок Cloisite 20А в количестве 7 мас.% (2,7 об.%). Смешение компонентов на второй стадии осуществляли в течение 10 мин при температуре 190 °C и скорости вращения роторов 60 об/мин. Образцы для испытаний на кон-калориметре в виде пластин размером 70 x 70 x 3 (мм) готовили прессованием при 190 °C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 16 град/мин. Композиции ПП/Mg(OH)₂ и ПП-мПП-(MMT)/ Mg(OH)₂ получали смешением компонентов в расплав в на лабораторном двухроторном смесителе (Брабендер) в течение 2 минут при 190 °C.

3.2 Методы исследования

<u>3.2.1.Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)</u>

Дисперсность наполнителя в композитах изучали методом ПЕМ с использованием просвечивающего электронного микроскопа фирмы PHILIPS (Голландия) марки EM-301 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Для ПЕМ исследований готовили тонкие срезы пленочных образцов на ультрамикротоме фирмы LKB (Швеция) марки ULTRATOME III®.

3.2.2. Характеристики горючести (кон-калориметр)

Испытания на горючесть образцов проводились по стандартным методикам ASTM 1354-92 и ISO/DIS 13927 на кон-калориметре [12].

3. Результаты и обсуждение

3.1.Исследование структуры нанокомпозита ПП

Для характеристики структурных особенностей нанокомпозитов широко применяются совместные PCA, ПЭМ и ACM исследования. В настоящей работе мы ограничились структурными исследованиями с помощью ПЭМ, поскольку ранее нами были опубликованы данные, полностью характеризующие структуру и степень распределения нанонаполнителя (ММТ) в аналогичных нанокомпозитах ПП, содержащих слоистый силикат [9]. На фотографиях ПЭМ для композиции ПП-мПП-(ММТ) при различном увеличении хорошо видны области интеркалированных упако-

вок (тактоидов), содержащие 10 и более ламинарных силикатных слоев (а), а также зоны с деламинированной силикатной структурой, в которых присутствуют отдельные монослои ММТ (б) (рис.1).



Рис. 1. Просвечивающая электронная микроскопия нанокомпозита ПП-мПП-Cloisite 20A(MMT): (а) - область интеркаляции, (б) - зоны с эксфолиированной силикатной структурой

Fig.1 TEM micrographs of polypropylene-based nanocomposites: (a) - an area of intercalation; (b) - areas of exfoliated silicate microstructure

3.2.Исследование горючести композиций ПП

Испытания характеристик горючести полученных композиций ПП на кон-калориметре были проведены при воздействии внешнего теплового потока равном 35 кВт/м² для образцов стандартной площади поверхности 70×70 мм и одинаковой массы 14.0 ± 0.2 г. На рисунках 2 и 3 представлены графики зависимости основных характеристик горючести: скорости тепловыделения (СТВ) и эффективной теплоты сгорания от времени для исходного ПП, а также композиций ПП/Mg(OH)₂ и ПП-мПП-(MMT)/ Mg(OH)₂. Из рисунка 2 видно, что максимальное значение скорости тепловыделения ПП равно 2060 кВт/м², Аналогичный показатель максимальной СТВ для нанокомпозита ПП-мПП-Cloisite 20A (7 масс.%) составляет 936 кВт/м², что свидетельствует о снижении значения максимальной СТВ более чем в два раза (на 55%) по сравнению с исходным ПП. Введение 30% мас. гидроокиси магния в полипропилен приводит к небольшому понижению значения максимальной СТВ на 32% (1390 кВт/м²), относительно исходного ПП, тогда как введение 60% Mg(OH)₂ понижает максимальную СТВ в 6.5 раз до 317 кВт/м²

№ 3

2013

(на 84 %). Из полученных данных становится очевидным, что для эффективного снижения горючести композиций ПП, содержащих гидроокись магния, необходимо существенное введение неорганического антипирена, превышающего по массе саму полимерную матрицу. Анализ горючести нанокомпозита ПП-мПП-(ММТ-7% мас.), содержащего 30% масс. Mg(OH), показал синергетический характер снижения параметра максимальной СТВ: максимальное значение СТВ для композиции ПП-мПП-(ММТ-7% мас.)/Мg(OH)₂(30% мас.) уменьшилось в 5 раз (на 81%) по сравнению с исходным ПП и составило 398 кВт/м² (Рис. 2). По-видимому, данный эффект синергизма снижения горючести возникает при совместном влиянии MMT и Mg(OH), на твердофазные и газофазные процессы, протекающие при горении композиции ПП. Наночастицы ММТ участвуют в образовании карбонизованного углерод/керамического защитного слоя, влияющего на процессы массо- и теплопередачи на поверхности горящего полимера [7-9], а Mg(OH), оказывает воздействие на газофазные процессы в пламени за счет разбавления продуктов пиролиза полимеров водой. Анализ экспериментальных данных, представленных на рисунке 2, показывает увеличение периода индукции воспламенения композиций ПП-мПП-ММТ-7%мас./Mg(OH), -30% мас. (4) и ПП/Mg(OH), - 60% мас., по сравнению с остальными испытанными образцами. Значения периодов индукции воспламенения для ПП и композиций на его основе составляют: ПП – 73 с, ПП-мПП-ММТ (7 мас.%) – 72 с, ПП/Mg(OH), 30% масс. – 76 с, ПП-мПП-ММТ(7%) мас./Mg(OH), 30% мас. – 97 с и ПП/Mg(OH), 60% мас. – 103 с.



Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения от времени для образцов ПП (1), ПП/Mg(OH)₂ - 30% масс. (2), ПП-мПП-ММТ-7% мас. (3), ПП-мПП-ММТ-7% мас./Mg(OH)₂ -30% мас. (4) и ПП/ Mg(OH)₂ - 60% мас. (5) в режиме испытаний на кон-калориметре при внешнем тепловом потоке 35 кВт/м²

Fig. 2. The rate of heat release versus time for specimens $\Pi\Pi$ (1), $\Pi\Pi/Mg(OH)_2 - 30\%$ mass. (2), $\Pi\Pi-M\Pi\Pi-MMT-7\%$ mass. (3), $\Pi\Pi-M\Pi\Pi-MMT-7\%$ mass./ $Mg(OH)_2 - 30\%$ mass. (4) and $\Pi\Pi/Mg(OH)_2 - 60\%$ mass. (5). The experiments by using cone-calorimeter were conducted at external heat flow of 35 kW/m²

<u>№</u> 3

2013

№ 3 2013

В настоящей работе испытания характеристик горючести (скорости тепловыделения) полученных композиций ПП на кон-калориметре проводились по международным стандартам ISO 5660-1 и ASTM 1354. В соответствии с ГОСТ 28157 дополнительно были определены категории стойкости композиций полипропилена к горению в условиях вертикально закрепленных образцов. Сравнительные результаты исследования горючести по ГОСТ 28157 и по ISO 5660-1 композиций ПП представлены в Табл. 1.

Таблица 1

| Образец | стойкость к горению (категория) ГОСТ 28157 | Максимальная скорость тепловыделения, кВт/м ² ISO 5660-1 |
|---|---|---|
| ПП | Не выдерживает | 2060 |
| ПП/Мg(OH) ₂ - 30% масс. | ПВ-2 | 1390 |
| ПП-мПП-ММТ-7% мас. | ПВ-2 | 936 |
| ПП-мПП-ММТ-7% мас./Mg(OH) ₂ -30% мас. | ПВ-0 | 317 |
| ПП/Mg(OH) ₂ - 60% мас. | ПВ-0 | 398 |

Характеристики горючести композиций ПП

Рис. 3 иллюстрирует зависимость эффективной теплоты сгорания от времени, которая практически идентична для ПП и ПП-мПП-ММТ. Это является подтверждением того, что силиктная добавка не проявляет свойств антипирена, ингибируещего газофазные процессы в пламени, и не влияет на теплоту сгорания. Незначительное уменьшение эффективной теплоты сгорания образца ПП/Mg(OH)₂ – 30% мас. свидетельствует о малой эффективности воздействия добавки Mg(OH)₂ в количестве 30% мас на газофазные процессы в пламени. Однако, при введении 60% мас. Mg(OH)₂ в композицию с ПП наблюдается практически двукратное снижение эффективной теплоты сгорания по сравнению с ПП. Заметное снижение эффективной теплоты сгорания для композиции ПП-мПП-ММТ -7% мас./Mg(OH)₂ - 30% мас., по сравнению с исходным ПП, нанокомпозитом ПП-мПП-ММТ и ПП/Mg(OH)₂ – 30% мас., указывает на синергизм снижения горючести композиции ПП при совместном введении добавок MMT и Mg(OH)₂.

Величина, характеризующая среднее количество выделившегося моноксида углерода (CO) практически не меняется для всей серии испытуемых образцов, однако, незначительное увеличение выделения CO для образцов, содержащих ММТ нанокомпозитов может свидетельствовать о переходе активного горения в кислород-дефицитную фазу тления (табл. 1). Важно отметить, что несмотря на эффективное коксообразование нанокомпозитов ПП среднее значение дымовыделения при горении нанокомпозитов ПП незначительно превышант аналогичное значение для обычного ПП (табл. 2).

4. Выводы

1) Совместное введение традиционного антипирена $Mg(OH)_2$ в относительно небольшой концентрации и слоистого нанонаполнителя ММТ делает возможным получить трудногорючий материал на основе ПП. При этом появляется возможность сохранения полезных физико-механических свойств исходного полимера.



Рис. 3. Зависимость эффективной теплоты сгорания от времени для образцов ПП (1), ПП/ $Mg(OH)_2$ -30% мас. (2), ПП-мПП-ММТ-7% мас. (3), ПП-мПП-ММТ-7% мас./ $Mg(OH)_2$ -30% мас. (4) и ПП/ $Mg(OH)_2$ - 60% мас. (5) в режиме испытаний на кон-калориметре при внешнем тепловом потоке 35 кВт/ M^2

Fig. 3. The specific heat of combustion versus time for specimens $\Pi\Pi$ (1), $\Pi\Pi/Mg(OH)_2$ - 30% mass. (2), $\Pi\Pi-M\Pi\Pi-MMT-7\%$ mass. (3), $\Pi\Pi-M\Pi\Pi-MMT-7\%$ mass./ $Mg(OH)_2$ - 30% mass. (4) and $\Pi\Pi/Mg(OH)_2$ - 60% mass. (5). The experimental condition are the same as in Fig. 2

Таблица 2

Характеристики дымовыделения и образования СО при горении композиций ПП, полученные на кон-калориметре при воздействии внешнего теплового потока, равного 35 кВт/м²

| Образец | Среднее значение дымовыделения, м ² /кг | Среднее значение выделения СО, кг/кг |
|---|--|---|
| ПП | 444.7 | 0.0218 |
| ПП-мПП-ММТ-7% мас. | 486.3 | 0.0267 |
| ПП/Mg(OH) ₂ -30% мас. | 421.9 | 0.0207 |
| ПП-мПП-ММТ-7% мас./Mg(OH) ₂ -30% мас. | 465.2 | 0.0219 |
| ПП/Mg(OH) ₂ -60% мас. | 396.8 | 0.0189 |

2) Дальнейшее фундаментальное исследование эффекта синергизма комплексного действия нанонаполнителей и традиционных антипиренов, несомненно, найдет свое развитие в создании экологически-безопасных систем снижения горючести полимерных материалов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской федерации (Государственный контракт от 21 октября 2011 г. № 11.519.11.3025).

Библиографический список

1. Zhang S., Horrocks A.R., A review of flame retardant polypropylene fibres, *Progress in Polymer Science* (Oxford), 2003, **28**, (11), pp.1517-1538.

2. Jha N.K., Misra A.C., Bajaj P. Flame-retardant additives for polypropylene, *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1984, C24 (1), pp. 69-116.

3. Rothon R.N., Hornsby P.R., Flame retardant effects of magnesium hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 54 (2-3), pp. 383-385.

4. Lomakin S.M., Zaikov G.E., Modern Polymer Flame Retardancy, VSP Int. Sci. Publ. Utrecht, Boston, 2003, pp. 274.

5. S.M. Lomakin, G.E. Zaikov, E.V. Koverzanova, The Thermal Degradation and Combustion of Polypropylene Filled with Magnesium Hidroxide Micro-Filler and Polypropylene Nano-Filled Alumino Silicate Composite, in *Fire Retardance of Polymers*, Eds. M. Le Bras, Ch.A. Wilkie, S. Bourbigot, The Royal Chemical Society, Cambridge, UK, 2005, pp. 100-113,.

6. Gilman J.W., Kashiwagi T., Nyden M.R., Brown J. E. T., Jackson C. L., Lomakin S. M., Giannelis E. P., Manias E., Flammability Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Polyolefin, Epoxy, and Vinyl Ester Resins, in *Chemistry and Technology of Polymer Additives*. Eds. Ak-Malaika S., Golovoy A., Wilkie C.A., Blackwell Science Inc., Malden, MA, 1999, pp. 249-265.

7. Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R. H., Jr., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H., Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites, *Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites*. *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, No. 7, pp.1866-1873.

8. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов, *Высокомолекулярные Соединения, сер. Б* (обзор), 2005, **47**, №1, с. 104-120.

9. С.М. Ломакин, И.Л. Дубникова, С.М. Березина, Г.Е. Заиков, Термическая деструкция и горение нанокомпозита полипропилена на основе органически-модифицированного слоистого алюмосиликата, *Высокомолекулярные Соединения, сер. А*, 2006, **48**, №1, с. 90-105.

10. Lomakin S.M., Zaikov G.E., Polyhalogenated flame retardants and dioxins, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 2003, 4(1), pp. 95-119.

11. Cai X., Yu B., Zeng X., Tan S., Application of phosphonium montmorillonites in polypropylene/MH flame retardant system, *International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering*, MACE2010; Wuhan; 26 June 26-28, 2010, Article number 5536636, Pages 6099-6100.

12. Babrauskas, V. Specimen Heat Fluxes for Bench-Scale Heat Release Rate Testing., *Fire and Materials*, 1995, **19**, No. 6, pp. 243-252.

Сведения об авторах:

1. Систер Владимир Григорьевич, д-р техн. наук, проф., чл.-корр. РАН, зав. кафедрой, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), vgs001@mail.ru, +7 (499) 267-19-70;

2. **Иванникова Елена Михайловна**, канд. техн. наук, доцент кафедры, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), iegh510@yandex.ru, +7 (499) 267-19-70, +7 (926) 611-36-96;

3. Ломакин Сергей Модестович, канд. хим. наук, зав. лабораторией, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, lomakin@sky.chph.ras.ru, +7 (495) 939-71-91;

4. Новокшонова Людмила Александровна, д-р хим. наук, зав. лабораторией, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, lnov@chph.ras.ru, +7 (495) 939-73-73;

5. Бревнов Петр Николаевич, канд. хим. наук, ст. научный сотрудник, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, lnov@chph.ras.ru, +7 (495) 939-73-73;

6. Шилкина Наталия Георгиевна, научный сотрудник, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, lnov@chph.ras.ru, tashi05@list.ru, +7 (495) 939-74-88;

7. Ямчук Анастасия Игоревна, начальник отдела, ООО «Национальная инновационная компания», nastya831983@mail.ru, +7 (495) 623-58-77.

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОСТИ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)

(поступила в редакцию - 27.08.2013, принята к печати – 06.09.2013)

М.И.Душин, Д.И.Коган, А.В.Хрульков, Ю.А.Гусев

ФГУП «ВИАМ», г. Москва

Рассмотрены причины образования пористости в изделиях из полимерных композиционных материалов, изготовленных автоклавным и безавтоклавными методами, даны рекомендации по ее снижению.

Ключевые слова: пористость, автоклавное формование, безавтоклавное формование, инфузия, влага.

POROSITY FORMATION IN POLYMER MATRIX COMPOSITES (REVIEW)

M.I. Dushin, D.I. Kogan, A.V. Hrulkov, Y.A. Gusev

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow

Reasons for porosity formation in polymer matrix composites produced by autoclave and non-autoclave methods are examined. There are also given some recommendations for porosity reduction. *Keywords*: Porosity, autoclave molding, non-autoclave molding, infusion, moisture.

words. Torosity, autociave moranig, non autociave moranig, infusion, mors

1. Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) вне изделия существуют только в виде составляющих компонентов: армирующих волокон, синтетических смол, отвердителей, пластификаторов и т.п. Процессы формования детали и синтез материала совмещены во времени и пространстве. Поэтому любой способ получения конструкций из ПКМ сочетает в себе механические и физико-химические процессы. С технологической точки зрения ПКМ по сравнению с металлами отличаются существенно более высокой склонностью к образованию структурных дефектов в процессе переработки.

Возникновение и развитие дефектности структуры в ПКМ является непрерывным по ходу этапов технологического процесса и дальнейшей эксплуатации изделий, как на земле, так и в космосе. Она функционально связана с технологическими режимами [1]. Поры в композитных изделиях, как известно, серьезно ухудшают механические свойства материала, особенно при действии сжимающих и сдвиговых нагрузок. Поэтому американские стандарты, например, не допускают пористости конечного продукта более 2%.

При изготовлении деталей из ПКМ методом автоклавного формования с использованием высоких давлений при отверждении препрега все растворяемые компоненты связующего остаются в нем, поэтому полученные детали, как правило, содержат минимальное количество пор.

С переходом на более дешевые способы изготовления деталей из ПКМ, такие как вакуумное формование препрегов, вакуумная инфузия (VaRTM) и пропитка под вакуумом сухого пакета наполнителя пленочным связующим (RFI), потребовалось выяснить причины образования пор в

| Композиты и наноструктуры | № 3 |
|-------------------------------|------|
| COMPOSITES and NANOSTRUCTURES | 2013 |

этих технологиях. Переход от автоклавного формования к вакуумному позволяет уменьшить капитальные вложения, увеличить энергоэффективность, избавиться от необходимости использования дорогостоящего азота и ограничений по размеру деталей [2,3,4,5].

Однако, перед тем как технологии вакуумного формования могут быть использованы в конструкциях, необходимо добиться, чтобы качество детали было эквивалентно деталям, изготовленным автоклавным методом.

Во ФГУП «ВИАМ» на протяжении ряда лет проводятся научно-исследовательские работы, направленные на разработку безавтоклавных технологий изготовления ПКМ с целью снижения их стоимости [6,7,8,9]. С этой целью синтезированы соответствующие безавтоклавные связующие, как для препрегов, так и для инфузионных технологий, позволяющие получать материалы по свойствам, не уступающим автоклавному формованию [10].

Ниже будут рассмотрены причины и механизмы образования пористости как при вакуумном формовании препрегов, так и при инфузии, а также рекомендуемые способы устранения образования пористости.

2. Вакуумное формование препрегов

Разработанные за рубежом препреги нового поколения, не требующие автоклавного формования, известные как безавтоклавные (OOA) или препреги для вакуумного формования (VBO) позволяют изготавливать детали с применением только вакуумного формования, что сделало их очень привлекательными для аэрокосмической отрасли [11,12]. Одновременно встал вопрос о снижении до 1% пористости получаемых из этих препрегов изделий. Препреги изготавливаются расплавным способом, не содержат растворителя, количество нанесенного связующего то же, что и в будущем изделии. Препреги изготавливаются в основном из однонаправленных жгутовых наполнителей, обладающих малым коэффициентом проницаемости. Из таких препрегов трудно удалить не только связующее, но и остатки паровоздушных включений. Коэффициент проницаемости межволоконного пространства таких наполнителей в зависимости от их пористости находится по нашим данным в пределах 10⁻¹³-10⁻¹⁴ м² [13].

Механизмы образования и роста пор в пластиках, изготавливаемых из препрегов, не слишком хорошо изучены. Существуют противоположные мнения в зависимости от того, что считать главной причиной их образования. Некоторые исследователи считают, что влага, растворенная в связующем, является главной причиной образования пор [14], в то время как другие считают причинами воздух и летучие вещества [15,16]. Третьи считают, что все три фактора играют важную роль [11,12,17,18], хотя нет единого мнения в отношении относительного влияния каждого из них.

Тем не менее, препреги для вакуумного формования разрабатываются для того, чтобы избежать образования пор от воздуха и летучих. Они содержат вакуумные каналы для облегчения удаления воздуха. [3,4,5,19].

Имеется предположение, что поры растут посредством диффузии воды, находящейся в связующем. Движущимися силами данного процесса диффузии является температура и давление, и диффузия может способствовать как росту пор, так и их растворению в зависимости от растворимости влаги в связующем и градиента концентрации [16,11,12]. Рост пор начинается когда давление внутри поры превосходит гидростатическое давление в окружающем связующем. Поры, содержащие воздух, разрушаются под действием давления, но когда в них содержится вода, давление водяных паров будет возрастать по экспоненте при увеличении температуры, что вызовет стабилизацию и рост пор [15,16,19,20]. Высокие температуры и низкие давления способствуют росту пор, т.к. оба эти фактора усиливают диффузию влаги в связующем. В работе [21] для лучшего понимания и контроля образования дефектов в деталях, изготавливаемых из препрегов, проведены исследования образования пор в ООА препрегах в зависимости от содержания влаги в связующем. В этой работе неотвержденный препрег был увлажнен в течение 24 часов при 70%, 80% и 90% относительной влажности и температуре 35 °C. Из увлажненного препрега были выложены 16-ти слойные плиты размером 203·292 мм с квазиизотропной структурой армирования и отформованы по методу вакуумного формования и в автоклаве. Также были изготовлены контрольные образцы, выдержанные при той же температуре, но без влагонасыщения для исключения возможности образования пор от нагрева.

Содержание влаги в связующем определялось кулонометрическим анализом по методу Фишера. Содержание пор определялось при помощи анализа изображения срезов отвержденного пластика.

Была разработана аналитическая модель для прогнозирования образования пор в зависимости от содержания влаги в связующем. Модель основана на диффузионной модели роста пор, разработанной в [22]. Рост пор в течение термореактивного процесса отверждения зависит от времени, что делает данную модель естественным выбором. Из-за природы препрегов для вакуумного формования влага в связующем рассматривалась как главная причина образования пор.

Теоретическая основа модели вытекает из предположения, что поры растут посредством диффузии воды из окружающего его связующего. Движущими силами данного процесса диффузии являются температура и давление, и диффузия может способствовать как росту пор, так и их растворению в зависимости от растворимости влаги в связующем и градиента концентрации [11,12,16]. Рост пор начинается, когда давление внутри поры превосходит гидростатическое давление в окружающем связующем. Поры, содержащие воздух, разрушаются под воздействием давления, но когда в них содержится вода, давление водяных паров будет возрастать по экспоненте при увеличении температуры, что вызовет стабилизацию и рост пор [15,19,22,23]. Высокие температуры и низкие давления способствуют росту пор, так как оба этих фактора усиливают диффузию влаги в связующем.

Для упрощения анализа предположено, что рост происходит в псевдо-однородной среде [22]. В связи с этим предположением можно использовать хорошо изученную модель масс – диффузии роста пузырьков [11,12]. Подробности допущений аналитического подхода представлены в [22]. Основные уравнения для данной модели определяют диаметр пор d мм [15,22,23] и движущую силу роста пор β [15,22,23].

$$d = 4\beta\sqrt{Dt}$$
 ,

$$\beta = \frac{Cbulk - Cvoid}{Pg}$$

где *D* - коэффициент диффузии воды в связующем; *t* – время; *Cbulk* - концентрация воды внутри связующего; *Cvoid* – концентрация воды на поверхности пор; *Pg* – плотность газа.

Формула (2) показывает, что рост пор наблюдается только если, Cvoid < Cbulk, поэтому в качестве начальной точки по времени и температуре для аналитической модели принимается тот случай, когда Cvoid = Cbulk [16,22].

Коэффициент диффузии воды, используемый в данной модели рассчитывается по формуле:

$$D = 10, 5 \exp(\frac{-2817}{T}).$$

Хотя коэффициент диффузии, характерный для связующего выбранного препрега неизвестен, указанное выше (также используемое Kardos и др. для похожего связующего) примерно одинаково для множества неотвержденных эпоксидных связующих [11,21].

Плотность газа в порах была принята как плотность чистого водяного пара [22]:

$$Pg = \frac{\text{MH2o } p}{RT},$$

где Мн2о – молекулярная масса воды; *P* - давление в связующем (приложенное давление при формовании); *R* - газовая постоянная.

Концентрация воды на поверхности пор зависит от температуры и давления по формуле: [22,23]

$$Cvoid = 8,651 \cdot 10^{-17} \cdot \exp(\frac{9784}{T}) \cdot P^2$$

Cbulk - определяется экспериментально.

Значение *Cbulk* являющееся последним параметром, необходимым для аналитической модели, было получено из данных по растворимости связующего. Образцы связующего помещались в соответствующие влажностные условия, потом в них было измерено содержание влаги. По данным была построена параболическая кривая растворимости (Рис. 1).

Значения весового содержания влаги в связующем, измеренные по методу Фишера, были эквивалентны значениям полной потери веса при проведении ТГА. Это подтвердило предположение о том, что в данном случае летучие вещества не оказывают существенного влияния на рост пор.

Модельные вычисления показали, что для вакуумного метода диаметр пор должен возрастать по экспоненте при увеличении относительной влажности. Для автоклавного метода, напротив, из-за повышенного давления условие *Cvoid* < *Cbulk* не выполняется и поры не должны формироваться и расти (Puc. 2).

Микроснимки вакуумных и автоклавных пластиков показали содержание и структуру пор и то, что содержание пор увеличивается при увеличении относительной влажности. Размер пор обычно составляет от 0,2 до 2 мм.

Проведенные исследования показали, что основным источником образования пор является вода, убрав которую можно получить беспористые материалы не только автоклавным методом, но и вакуумным формованием. Под вакуумом вода вскипает при температуре 70 °C.

Хотя содержание влаги в препреге кажется относительно малым, когда выражается в весовом содержании, ее мольная доля гораздо выше, а водяной пар потенциально может занимать большой объем, т.к. литр воды образует под вакуумом 1000 литров пара. Это указывает на то, что растворенная влага может быть источником образования пор [16,19].

Отмечается, что относительная влажность 45% соответствует весовому содержанию влаги в связующем примерно 0,25%. Обычно поставляемое связующее содержит 0,24 \pm 0,03% влаги, что несколько выше, чем то количество, которое можно контролировать при формовании при атмосферном давлении. Если препрег находится в распакованном виде в течение 24 часов в лаборатории при относительной влажности 50 \pm 5%, то содержание влаги в нем вырастет до 0,30 \pm 0,01%. Производство больших деталей часто требует нескольких дней для нарезки и выкладки препрегов.



Рис. 1. Изменение содержания влаги в связующем от относительной влажности воздуха Fig. 1. Moisture content in the matrix versus air relative humidity



Рис. 2. Рассчитанный диаметр пор для вакуумного и автоклавного формования в зависимости от относительной влажности.

Fig. 2. Calculated pore diameter for vacuum and autoclave molding versus air relative humidity

№ 3

Следовательно, для получения качественных деталей безавтоклавным методом необходим контроль за влажностью внутри рабочего помещения. Одна из проблем, которую необходимо учитывать – применимость вакуумного метода формования к большим деталям. Внутри больших и сложных деталей поддержание полного вакуума на всей площади детали во время цикла отверждения обычно очень трудно достичь. К тому же необходимо создавать длинные пути дренирования летучих веществ и воздуха. Чем длиннее путь до дренажа, тем сложнее воздуху покинуть деталь.

Проведенные в цитируемой статье исследования внесли ясность в спор о том, какой источник пор (влага или запертый воздух) является основным, а также позволяет сделать вывод, что производство беспористых деталей вакуумным методом возможно, но отсутствие высокого внешнего давления требует тщательного контроля влажности помещения в процессе выкладки для предотвращения набирания влаги связующим. Кроме того, необходимо подбирать режим формования, который обеспечивает удаление влаги и летучих из собранного пакета, и если толщина изделия достаточно большая, то проводить послойное вакуумирование в процессе сборки пакета препрегов. В работе [1] отмечается, что потери массы в композитах после длительной экспозиции в космосе связаны с десорбцией влаги и остатков низкомолекулярных компонентов из объема композитов на начальном этапе экспонирования. В работе [24] с помощью подобранного режима формования пакета наполнителя по методу RFI удалось снизить пористость в пластике с 1,25% до 0,75%.

3. Инфузионное формование

Переход на технологию так называемого жидкого формования LCM (Liguid Composite Molding), такие как пропитка под давлением (RTM), вакуумная инфузия (VaRTM) и пропитка пленочным связующим (RFI) важной проблемой этих технологий также являются дефекты, обусловленные пористостью, которые ухудшают механические свойства пластиков, такие как прочность при межслойном сдвиге, прочность при изгибе и сжатии [25,26,27,28].

В методах жидкого формования основным источником пористости считается запертый воздух [29,30,31,32,]. Известно, что неоднородное течение связующего обусловлено гетерогенной структурой волокнистой преформы и воздух запирается по мере продвижения фронта течения связующего в процессе пропитки. В микроструктуре текстильных материалов существуют два типа пор с сильно отличающимися размерами: микропоры (внутри пучков волокон), которые занимают крошечное пространство между отдельными волокнами наполнителя, и макропоры, которые представляют собой пустое пространство между нитями основы и утка.

Таким образом, наполнитель рассматривается как пористая среда с бимодальным распределением размера пор [33]. В макропорах происходит течение связующего за счет созданного вакуумом давления, а в микропорах течение производится за счет капиллярного давления, которое обратно пропорционально размеру радиуса капилляра-поры, являющегося условным понятием, используемым для оценки размера пор. Под радиусом поры понимают либо условный радиус цилиндрических пор, либо отношение объема поры к ее поверхности (гидравлический радиус) [34].

Из экспериментальных данных получено, что формирование пор во фронте течения коррелирует с безразмерной величиной, называемой капиллярным числом Са, которое является отношением вязкости к поверхностному натяжению [33,35,36,37].

$$Ca = \frac{\mu \cdot u}{m \cdot \gamma \cdot CosQ},$$

где μ - вязкость связующего, u - скорость течения связующего, γ – поверхностное натяжение связующего, Q – угол смачивания, m – пористость армирующего наполнителя.

Если скорость связующего велика (большое капиллярное число), течение связующего в макропорах опережает течение связующего в микропорах. В результате, воздух запирается в микропорах. В противоположном случае пузырек воздуха образуется в макропоре. Если связующее подается под постоянным давлением, поры образуются внутри пучков волокон во фронте течения связующего около мест впрыска связующего, так как там самая высокая скорость потока. С другой стороны, поры, образующиеся между пучков волокон, формируются на отдалении от мест впрыска, т.е. там, где скорость потока минимальна. После того, как пузырьки воздуха образуются во фронте течения связующего, их размеры и местоположения со временем изменяются. Если давление связующего вокруг воздушного пузырька увеличивается, то он сжимается. Если пучек волокон недостаточно пропитан, то связующее продолжает пропитывать его даже после прохождения фронта связующего за счет капиллярных сил. Некоторые пузырьки могут перемещаться совместно с потоком связующего.

На образование пористости пластиков, изготавливаемыми инфузионными методами, влияет не только воздух, содержащийся в армирующих наполнителях, но и влага, которая находится в них и связующих. Ткани, используемые для изготовления изделий инфузией, если они хранятся в обычных цеховых условиях, всегда содержат так называемую капиллярную влагу в зонах касания и переплетения моноволокон (соседних волокон) в жгутах, которая удерживается тканью тем прочнее, чем меньше радиус капилляра [38]. Поэтому необходимо от нее избавиться до процесса пропитки с помощью сушки при повышенной температуре. Воздух, находящийся в тканях, удаляется вакуумом, а удаление капиллярной влаги требует нагрева для превращения капель воды в пар. Под вакуумом вода превращается в пар при температуре 70 °C. Поэтому перед проведением процесса инфузии ткань должна быть просушена до сборки пакета, а затем хорошо отвакуумирована под герметичной пленкой, а связующие дегазированы для удаления растворенной в них влаги и летучих продуктов.

На образование пористости влияет также поверхностное натяжение пропитываемого волокна, которое должно быть выше поверхностного натяжения связующего, что достигается нанесением аппретирующих составов, наносимых на волокна. Аппретирование увеличивает смачивающуюся способность волокна.

При использовании полиэфирных связующих летучими продуктами становится стирол, который вскипает при хорошем вакууме даже при нормальной температуре.

С точки зрения физики процесс выглядит так: растворимость газа снижается при уменьшении давления (закон Генри) и в абсолютном вакууме растворимость газов становится равна нулю. Так, если давление уменьшается в определенный момент, связующее станет более насыщено и газ должен выйти из раствора.

Растворенный газ рассеивается в виде молекул, а не в виде пузырей. Таким образом, газ будет исходить только из раствора, если пузырьки или ядра пузырей уже присутствуют в связующем. На самом деле, когда давление понижается, пузыри, которые были взбиты при смешивании компонентов связующего, будут увеличиваться в размерах (закон Газа). С увеличением размеров пузырей их скорость возрастает, что приводит к вспениванию связующего и его дегазации. На Средненевском судостроительном заводе в Санкт-Петербурге для получения беспористого стеклопластикового корпуса корабля противоминной обороны проекта 12700 длиной около 80 метров было разработано специальное оборудование с непрерывным процессом дегазации, дозации и смешивания компонентов и подачей связующего в матрицу, исключив, таким образом, попадание воздуха в формуемую конструкцию при смешивании компонентов. Данное оборудование позволило исключить «человеческий фактор» при дозировании всех компонентов, производить подготовку связующего в закрытых емкостях, тем самым исключив попадание вредных летучих веществ в окружающую среду, и самое главное: подавать связующее с уровня пола в оснастку корпуса, преодолев гидростатическое давление, так как высота борта обшивки корпуса составляет порядка 8 метров [39]. Опыт применения вакуумной инфузии в сочетании с дегазацией и перемешиванием показывает, что композиты, изготовленные данным методом, обладают высоким качеством с высокой долей объемного армирования и низкой долей воздушных включений, значительно меньшими изменениями толщины материала по площади конструкции.

Помимо описанных причин образования пористости в изделиях из ПКМ, большое влияние оказывают условия образования структуры материала. В процессе формования изделия и образования самого материала проявляется склонность ПКМ к спонтанному возникновению в структуре различного рода дефектов, среди которых недопустимыми являются макродефекты типа межслоевых трещин и сильных искривлений армирующих волокон (текстурной волнистости). Одной из главных причин сравнительно высокой склонности ПКМ к образованию макродефектов является низкая прочность этих материалов при поперечном (трансверсальном) отрыве и межслоевом сдвиге.

Возникновение и развитие дефектности структуры в ПКМ является непрерывным по ходу этапов технологического процесса и функционально связанным с технологическими режимами: неравномерность прогрева в процессе отверждения, а также разности усадок материала в направлении укладки волокон и коэффициентов линейного расширения волокна и связующего приводит к короблению изделий и, как следствие, к образованию расслоений. С целью исключения коробления и образования расслоений иногда проводят дополнительную термообработку изделий в заневоленном виде.

Поры, как уже отмечалось, при инфузионном процессе распределяются неравномерно: мелкие (микропоры) образуются чаще всего в зоне высокой скорости подачи связующего (в зоне впрыска), а крупные (макропоры) образуются на выходе связующего, где скорость движения связующего минимальна.

На метод вакуумной инфузии имеется большое количество патентов, направленных на повышение качества получаемых изделий [40, 41]. Эти патенты относятся к так называемым не автоклавным инжекционным технологиям (out-of-autoclave) и позволяют изготавливать волокнистые композиты больших размеров с высоким качеством и с меньшими (по сравнению с автоклавными технологиями)энергетическими и стоимостными затратами [42].

Известен способ изготовления волокнистых композитов по технологии вакуумной инфузии, разработанной фирмой EADS [43], согласно которому рабочая полость, куда помещена преформа, сообщается с емкостью для связующего и вакуумным насосом. Рабочая полость образована полупроницаемой мембраной, прикрепленной к оснастке с помощью герметичных уплотнителей. Поверх мембраны расположена газонепроницаемая пленка, также прикрепленная к оснастке при помощи герметизирующих уплотнителей, в результате чего между мембраной и герметичной пленкой образуется герметично отделенная от внешнего пространства вторая полость, также как и первая (рабочая) полость, связанная с вакуумным насосом. При этом за счет полупроницаемой мембраны создается воздушное сообщение первой и второй полостями. Во второй полости между мембраной и газонепроницаемой пленкой находится вентиляционная ткань, предназначенная для направленного перемещения воздуха и других летучих компонентов, проходящих из рабочей полости через мембрану во вторую полость к вакуумному насосу.

Полупроницаемая мембрана проницаема для газов, но непроницаема для связующего, пропитывающего волокнистую преформу, что позволяет использовать ее для дегазации рабочей полости и уменьшения вероятности возникновения локальной воздушной пористости в пропитываемой преформе.

Патент США [44] рекомендует осуществлять непрерывную откачку воздуха и газообразных продуктов из рабочей полости с противоположных поверхностей преформы. Рабочая полость сообщается посредством полупроницаемых мембран, прилегающих к преформе, с расположенными с противоположных сторон от преформы первой и второй полостями, каждая из которых связана с вакуумным насосом. Во второй полости, обращенной к поверхности волокнистой преформы, на которую подается связующее, размещена вентиляционная ткань для транспортирования газообразных компонентов, поступающих во вторую полость из рабочей полости к вакуумному насосу. Все это осуществляется с целью снизить образование пористости в изделиях.

В Российской Федерации многие предприятия используют метод вакуумной инфузии для изготовления изделий из ПКМ, обращая внимание на недопущение образования пористости в получаемых пластиках. Примером использования инфузии является цитированная работа ОАО « Средне-Невского судостроительного завода» по изготовлению тральщика.

В Российском патенте [45] для снижения образования пористости и удаления излишков связующего при изготовлении изделий методом инфузии за счет создания в вакуумном канале, связанном с рабочей полостью, в которой размещается волокнистая заготовка, более глубокого разрежения по сравнению с вакуумными каналами, посредством которых производится удаление газообразных включений с противоположных поверхностей преформы, позволяет организовать в рабочей полости пропиточный канал, обеспечивающий эффективную пропитку преформы связующим и одновременное вытеснение из преформы воздуха и газообразных включений с последующей транспортировкой их к дренажному материалу и далее – в вакуумный канал. При этом свойства полупроницаемой мембраны используются в полной мере, что позволяет гибко управлять процессом пропитки преформы за счет действия полупроницаемой мембраны, обеспечивающей вакуумирование по всей поверхности соприкосновения с преформой и акцентирование потока связующего за счет введения дополнительного вакумного канала, связывающего рабочую полость с источником вакуумирования.

Вопросами снижения пористости и уменьшения веса изделий занимаются и технологи, которые предлагают использовать двойные мешки, из которых нижний (первый) мешок предназначен для введения связующего в преформу, а верхний (второй) – для повышения уплотнения и удаления излишков связующего из пропитанной преформы [46]. Этим самым двойной мешок обеспечивает в получаемых изделиях от 60 до 70% наполнения волокном при снижении веса рыболовного судна с 320 кг до 280 кг и одновременного снижения пористости и увеличения прочности.

В комментарии к статье «Двойной мешок – 70 % объема волокна» [46] говорится, что тот же результат можно получить, если использовать один герметизирующий мешок, но для этого требуется правильно организованная технология проведения инфузии. Основным достоинством использования двойного мешка – это улучшение общей целостности герметичности, так как герметичность имеет первостепенное значение для сохранения объема уплотненного пакета преформы. Существуют четыре основные проблемы, возникающие в инфузии. Первое – герметичность, которая может быть решена одним мешком с использованием высокопрочной гермопленки. Второй проблемой является дегазация стирола, которая решается использованием качественного стирола. Третья проблема это полная дегазация большого количества связующего, которая решается правильным использованием вакуума в процессе инфузии, так как в вакууме связующее, наполненное газами, резко увеличивается в объеме и может влиять на объем заполняемой преформы. Однако, при инфузии связующее находится под давлением ближе к атмосферному, чем к вакуумному, так как связующее связано с емкостью, а не с вакуумным насосом. Поэтому при инфузии вряд ли выйдут газы из связующего. Вероятным виновником вспенивания является воздух, замешанный при смешении. И последнее – это вода, находящаяся в самой преформе в виде капиллярной влаги [38], которая при испарении литра под вакуумом образует 1000 литров пара. Это действительно декомпрессор мешка. Это показывает, что преформа при инфузии должна быть обязательно просушена, если необходим реальный результат по недопущению образования пористости.

В работе [47] проведены исследования по моделированию процесса образования пористости и перемещения пор в процессе инфузии. Представлена объединенная модель формирования, сжатия и перемещения пор. Формирование пор было смоделировано для различной ориентации волокон. Разработанные модели были подтверждены сравнением с экспериментальными результатами, которые хорошо совпали. На контурном графике степени насыщения показано наличие частично насыщенных зон, находящихся за глобальным фронтом потока связующего, учитывая макро и микро поры. Оценено содержание пор для различных давлений в вакуумных каналах при едином перепаде давлений (между давлением впрыска и давлением вакуума). Показано, что на содержание пор влияет не только скорость потока связующего (согласно капиллярному методу), но также и вакуумное давление в вакууумных каналах. Установлена корреляция между формированием пор внутри и между волокнами с модифицированным капиллярным числом, влияние давления вакуума на сжатие пузырьков воздуха и насыщения волокон. Наличие частично насыщенных областей показывает необходимость дренажа с поддержанием давления вакуума уже после прохождения глобального фронта связующего через всю деталь.

4. Выводы

Из приведенного обзора можно констатировать, что на образование пористости влияет как при автоклавном и вакуумном формовании препрегов, так и при инфузионных методах влага и летучие продукты в связующих и наполнителях. При автоклавном формовании образующиеся поры уменьшаются до малых размеров за счет приложенного избыточного давления. Что касается вакуумного формования препрегов для получения безпористых пластиков требуется тщательный контроль влажности помещений сборки пакетов и проработки режимов формования и температурно-влажностных условий как хранения, так и сборки пакета. Длительный процесс сборки пакета требует поэтапного вакуумирования после укладки нескольких слоев препрега.

При инфузионных методах формования на пористость пластиков также влияет влага и летучие в связующих, которые в обязательном порядке должны быть тщательно дегазированы, а также влага, содержащаяся в наполнителях. Поэтому перед сборкой пакета наполнители должны быть просушены, сборка должна проводиться в так называемых «чистых комнатах» с влажностью не более 45-50%, а в процессе пропитки должен использоваться более глубокий вакуум для отведения газообразных продуктов, оставшихся в собранных преформах с использованием полупроницаемых мембран.

Библиографический список

1. Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, И.С. Деев, Е.Ф. Никишин, Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах. Все материалы, Энциклопедический справочник, 2012, №10, стр. 2-9.

2. Tavares SS, Michaud V, Manson JAE, Through thickness air permeability of prepregs during cure, *Composites: Part A*, 2009; 40:1587-96.

3. Thomas S, Nutt SR, In situ estimation of though-thickness resin flow using ultrasound, *Compos Sci Technol*, 2008; 68:3093-8.

4. Tavares SS, Michaud V, Manson JAE, Assessment of semi-impregnated fabrics in honeycomb sandwich structures, *Composites: Part A*, 2010; 41:8-15.

5. Jackson K., Crabtree M., Autoclave guality composites tooling for composite from vacuum bag only processing, In: *47-th International SAMPLE symposium*; 2002, p. 800-7.

| Композиты и наноструктуры |
|--------------------------------------|
| COMPOSITES and NANOSTRUCTURES |
| |

6. Е. Н. Каблов, Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года, *Юбилейный сборник «Авиационные материалы и технологии»*, 2012, ВИАМ, стр. 7-19.

7. Д. В. Гращенков, Л.В. Чурсова, Стратегия развития композиционных и функциональных материалов, Юбилейный сборник «Авиационные материалы и технологии», 2012, ВИАМ, стр.231-242.

8. М.И. Душин, А.В. Хрульков, Д.И. Коган, Р.Р. Мухаметов, Р.Ю. Караваев, Углепластики, получаемые методом инфузии расплава связующего, *Композиты и наноструктуры*, 2013, № 2, стр. 42-50.

9. Д. И. Коган, М. И. Душин, А. В. Борщев, Е. А. Вешкин, П. А. Абрамов, К. В. Макрушин, Свойства конструкционных углепластиков, изготовленных пропиткой под вакуумом, Известия Самарского научного центра Российской академии наук, **14**, № 4 (2), 2012.

10. Р. Р. Мухаметов, К.Р. Ахмадиева, М. А. Ким, А. Н. Бабин, Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения, *Юбилейный сборник «Авиационные материалы и технологии»*, 2012, ВИАМ, с. 260-265.

11. Wood JR, Bader MG, Void control for polymer-matrix composites (1) theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles, *Compos Manuf*, 1994; 5(3): 139-47.

12. Wood JR, Bader MG. Void control for polymer-matrix composites (1) theoretical and experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles, *Compos Manuf*, 1994; 5(3): 149-58.

13. М.И. Душин, А.В. Хрульков, А.Е. Раскутин, К вопросу удаления излишков связующего при автоклавном формовании изделий из полимерных композиционных материалов, *Труды ВИАМ*, 2013, №1.

14. Liu L, Zhang B, Wang D, Wu Z, Effects of cure cycle on void content and mechanical properties of composite laminates, *Compos Struct*, 2006; 73: 303-9.

15. Liu L, Zhang B, Wu Z, Wang D, Effects of cure pressure induced voids on the mechanical strength of carbon/epoxy laminates, *J Mater Sci Technol*, 2005; 21 (1): 87-91.

16. Olivier P, Cottu JP, Ferret B, Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates, *Composites*, 1995; 26 (7): 509–15.

17. Huang H, Talreja R, Effects of void geometry on elastic properties of unidirectional fiber reinforced composites, *Compos Sci Technol*, 2005, 65: 1964–81.

18. Costa ML, Almeida SFM, Rezende MC, The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates, *Compos Sci Technol*, 2001; 61:2101–8.

19. Campbell FC, Mallow AR, Porosity in carbon fiber composites, an overview of causes, *J Adv Mater*, 1994:18–33.

20. Thorfinnson B, Biermann TF, Measurement and control prepreg impregnation for elimination of porosity in composite parts, In: *Fabricating composites conference proceedings*, Philadelphia, Pennsylvania; 1988, p. 534-1–534-14.

21. L. K. Grunenfelder, S. R. Nutt, Void formation in composite prepregs – effect of dissolved moisture, *Composites Science and Technology*, 70 (2010), p. 2304-2309.

22. Kardos JL, Dudukovic MP, Dave R, Void growth and resin transport during processing of thermosettingmatrix composites, *Adv Polym Sci*, 1986; 80: 102-23.

23. Boey FYC, Lye SW, Void reduction in autoclave processing of thermoset composites part 1: high pressure effects on void reduction, *Composites*, 1992; 23(4):261-5.

24. М.М. Григорьев, Д.И. Коган, О.Н. Твердая, Н.Н. Панина, Особенности изготовления ПКМ методом RFI, *Труды ВИАМ*, 2013, № 4, стр. 19-24.

25. Greszczuk LB. Effect of voids on strength properties of filamentary composites, In: *Proceedings* of 22nd annual meeting of the reinforced plastics, Division of the Society of the Plastics Industry; 1967, p. 20(A-1)-20(A-10).

№ 3

2013

26. Hancox NL, The effects of flaws and voids on the shear properties of CFRP, J Mater Sci, 1977; 12:884-92.

27. Judd NCW, Wright WWW, Voids and their effects on the mechanical properties of composites - an appraisal, *SAMPE J*, 1978;14:10-4.

28. Liu L, Zhang BM, Wang DF, Wu ZJ, Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates, *Compos Struct*, 2006; 73(3): 303-9.

29. Hayward JS, Harris B, Effect of process variables on the quality of RTM mouldings, *SAMPE J*, 1990; 26(3):39-46.

30. Hayward JS, Harris B, Effect of vacuum assistance in resin transfer moulding, *Compos Manuf*, 1990; 1(33):161-6.

31. Lundstrom TS, Gebart BR, Lundemo CY, Void formation in RTM. In: *The 49th annual conference*, Composite Institute of the Society of the Plastics Industry; 1992, Session 16-F.

32. Patel N, Lee LJ, Effect of fiber mat architecture on void formation and removal in liquid composite molding, *Polym Compos*, 1995;16 (5):386-99.

33. Patel N, Rohatgi V, Lee LJ, Modeling of void formation and removal in liquid composite molding, part II: model development, *Polym Compos*, 1996;17(1): 104-14.

34. С. П. Рудобашта, Массоперенос в системах с твердой фазой, М., Химия, 1980.

35. Chen YT, Davis HT, Macosko CW, Wetting of fiber mats for composite manufacturing: I. Visualization experiments, *AlChE J*, 1995; 41(10):2261-73.

36. Rohatgi V, Patel N, Lee LJ, Experimental investigation of flow induced microvoids during impregnation of unidirectional stitched fiberglass mat., *Polym Compos*, 1996; 17(2):161-70.

37. Patel N, Rohatgi V, Lee LJ., Micro scale flow behavior and void formation mechanism during impregnation through a unidirectional stitched fiberglass mat., *Polym Eng Sci*, 1995; 35(10):837-51.

38. А. В. Лыков., Теория Сушки, Энергия. М., 1968.

39. А.В. Веденецкий, М. И. Бирюкова, А.Ю. Софронов, Корабль противоминной обороны проекта 12700, Интернет, 2012г, 11 августа.

40. Патент США 6964561,МПКВ29С70/48, 2005г.

41. Патент США 6630095, МПКВ29С70/44,2003г.

42. K.E. Mason, Autoclave guality out-side the autoclave high-performance composites, March, 2006, pp. 44-49.

43. Патент ЕПВ 1181149, МПК7В29С70/44, 2003г., J. W. Gillespie, Jr. et al. Process and Performance Evaluation of the Vacuum-Assisted Process, *Journal of Composite Materials*, 2004, 38, No 20, pp. 1803-1814.

44. Патент США 2008/0136060, МПК8В29С70/44, 2008.

45. Патент PU (11) 2480335 (13) (51) МПК В29С70/44 (2006.01). (54) Способ изготовления волокнистых композитов вакуумной инфузией и устройство для осуществления способа.

46. Sybo Composites Double - bag Infusion Process Composites Technology, December 2010, Ginger Gardiner Share This. Poster on: 11/30/2010.

47. Chung Hae Park, Aurelie Lebel, Abdelghani Sgouab, Joel Breard, Woo JL dee, Modeling and simulation of voids and saturation in liguid composite molding processes, *Composites: Part A*, 2011, No 2, p. 005.

Сведения об авторах

1. *М.И. Душин*, ВНС, канд. техн. наук, лаб.25, тел.8-(499)-263-89-16, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;

2. *Д.И.Коган,* Зам. генерального директора, канд. техн. наук, тел. 8-(499)-263-88-44, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;

3. *А.В.Хрульков*, нач. лаб. 25, тел. 8-(499)-263-89-55, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;

4. *Ю.А.Гусев*, инженер, лаб. 25, тел. 8- (499)-263-87-22, ФГУП «ВИАМ», г. Москва.

№ 3

2013

ALL FOR PAPERS Astract Deadline • October 15, 2013

Montecatini Terme - Italy • June 8-20/2014

 13^{th} International Ceramics Congress June 8-13/2014

6th Forum on New Materials June 15-20/2014 www.cimtec-congress.org