# Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures)

Научно-технический журнал

ISSN 1999-7590 http://www.issp.ac.ru/journal/composites

Издаётся с 2009 г.

#### Главный редактор профессор С.Т. Милейко

Редакционная коллегия

Алымов М.И., чл.-корр. РАН; Андриевский Р.А., проф.; Аннин Б.Д. академик; Бахвалов Ю.О., д-р. техн. наук; Викулин В.В., проф.; Георгиевский Д.В., проф.; Глезер А.М. проф.; Колобов Ю.Р. проф.; Костиков В.И. чл.-корр. РАН; Куперман А. М., проф.; Лурье С.А., проф.; Патлажан С.А., проф.; Победря Б.Е. проф.; Сапожников С.Б., проф.; Севастьянов В. Г. чл.-корр. РАН; Серебряков А.В., проф.; Сорина Т.Г., канд. техн. наук; Столин А.М., проф.; Шмотин Ю.Н., канд. техн. наук

Редакционный совет

Л.Р. Вишняков, проф. (Украина); С.В. Ломов, проф. (Бельгия); А.R. Bunsell, проф. (Франция); К.К. Chawla, проф. (США); Т-W Chou, проф. (США); Sh. Du, проф. (КНР); Т. Ishihara, д-р (Япония); А. Kelly, проф.(Англия); А. Kayama, проф. (Япония); W.М. Kriven, проф. (США); L.М. Manocha, проф. (Индия); V.М Orera, проф. (Испания); H. Schneider, проф. (Германия); K. Schulte, проф. (Германия); G.C. Sih, проф. (США); M. Singh, д-р (США); H.D. Wagner, проф. (Израиль)

Учредители: ИФТТ РАН; ООО «Научно-техническое предприятие «Вираж-Центр»	Издательство: ООО НТП «Вираж-Центр» Россия, 105264, Москва, ул. Верхняя Первомайская, д. 49, корп. 1 офис 401. Почтовый адресс: Россия, 105043, Москва, а/я 29 Тел.: 7 495 780-94-73
Редакция: ИФТТ РАН Россия, 142432, г. Черноголовка	http://www.machizdat.ru e-mail: virste@dol.ru
Московской оол. Тел./Факс:+7(49652)22493 http://www.issp.ac.ru	<b>Директор журнала:</b> М.А.Мензуллов
Ведущий редактор: Н.А.Прокопенко	Вёрстка: А.А.Мензуллов

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

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

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

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале, осуществляются только с разрешения редакции.

**На первой стр. обложки:** Рис. 1. Баллон для хранения ксенона, соединенный с несущим композитным корпусом аппарата сетчатой конструкции. ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО БАКА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ КОСМИЧЕСКОГО АППАРАТА

## **Composites and Nanostructures**

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

## Editor-in-Chief Professor Sergei T. Mileiko

**Editorial Board** 

Professor M.I. Alymov (Russia); Professor R.A. Andriyevskii (Russia); Professor B.D. Annin (Russia); Dr Yu.O. Bakhvalov, (Russia); Professor A.R. Bunsell (France); Professor K.K. Chawla (USA); Professor T-W Chou (USA); Dr T. Ishihara (Japan); Professor Sh. Du (China); Professor D.V. Georgievskii (Russia); Professor A.M. Gleser (Russia); Professor A. Kelly (UK); Professor A. Kayama (Japan); Professor Yu.R. Kolobov (Russia); Professor V.I. Kostikov (Russia); Professor W.M. Kriven (USA); Professor A.M. Kuperman (Russia); Professor S.V. Lomov (Belgium); Professor S.A. Lurie (Russia); Professor L.M. Manocha (India); Professor V.M. Orera (Spain); Professor S.A. Patlazhan (Russia); Professor B.E. Pobyedrya (Russia); Professor S.B. Sapozhnikov (Russia); Professor H. Schneider (Germany); Dr Shmotin Yu. N. (Russia); Dr T.G. Sorina (Russia); Professor A.M. Stolin (Russia); Professor K. Schulte (Germany); Professor A.V. Serebryakov (Russia); Professor V.G. Sevastyanov (Russia); Professor G.C. Sih (USA); Dr M. Singh (USA); Professor V.V. Vikulin (Russia); Professor L.R. Vishnyakov (Ukrain); Professor H.D. Wagner (Israel)

## Established by:

Solid State Physics Institute Russian Academy of Sciences (ISSP RAS) and Science Technical Enterprise «Virag-Centre» LTD

## **ISSP RAS:**

2, Institutskaya str., Chernogolovka, Moscow district., Russia, 142432
Tel./Fax: +7(49652)22493
http://www.issp.ac.ru/journal/composites/
Editor: Nelli Prokopenko

## **Publishing House:**

STE Virag-Centre LTD 49/1, Verchnyaya Pervomayskaya str., Moscow, Russia, 105043. Phone: 7 495 780 94 73 http://www.mashizdat.ru

# **Director of journal** M.A. Menzullov

Making-up A.A.Menzullov

Photo on the cover: Fig. 1. Xenon pressure vessel joined with lattice composite spacecraft body.

DESIGN AND FABRICATION OF A COMPOSITE SPACECRAFT TANK IN A FORM OF THE HIGH PRESSURE VESSEL

## СОДЕРЖАНИЕ

#### Е.И.Моисеев, С.А.Лурье, В.И.Корзюк, П.В.Нефедов

О РАЗРЕШИМОСТИ И ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЙ В ЗАДАЧАХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ОДНОРОДНЫХ И НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР

Вопросы разрешимости и единственности решения изучаются для уравнения Лапласа на полуплоскости. Устанавливаются условия разрешимости задачи. Показано, что введение в граничные условия слагаемого, соответствующего сухому трению обеспечивает регуляризацию решения. Для всех рассмотренных случаев указывается общее решение. (с. 6-22).

#### Г.Ф.Потапова, М.И.Иким, С.А.Корнейчук, А.С.Смолянский

ТЕКСТУРА И ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ

## В.В.Васильев

## А.В.Азаров, А.А.Бабичев, Ф.К.Синьковский

19-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛАМ (ICCM-19)......**58** 

## CONTENS

## E.I.Moiseev, S.A.Lurie, V.I.Korzuk, P.V.Nefedov

## G.F. Potapova, M.I. Ikim, S.A. Korneichuk, A.S. Smolyanskii

## TEXTURE AND SURFACE CHEMISTRY OF ELECTROCHEMICALLY

## V.V.Vasiliev

## A.V.Azarov<sup>1</sup>, A.A.Babichev<sup>2</sup>, F.K.Sinkovsky<sup>3</sup>

DESIGN AND FABRICATION OF A COMPOSITE SPACECRAFT TANK

## ICCM-19 – INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS...... 58

## Обращение к читателям журнала

Правительство РФ распоряжением № 1307-р от 24 июля 2013 г. утвердило документ под названием «План мероприятий («дорожная карта») «Развитие отрасли производства композитных материалов» (http://government.ru/docs/3422). Многие положения этого документа вызывают вопросы, некоторые – недоумение.

Во-первых, готовившие проект люди, по-видимому, не отдают себе отчет в том, что композитные материалы и традиционные металлические сплавы принципиально разнятся многими аспектами, в частности, тем, что они, как правило, рождаются вместе с конструкцией. Поэтому говорить о самостоятельной «отрасли производства композитных материалов» вредно, поскольку в этом случае «дорожная карта» уводит неискушённых новичков в сторону от столбовой дороги, имеющей конечный пункт назначения – конструкции с новыми технико-экономическими показателями.

Во-вторых, формалистика поражает. Например, вводится показатель «объём потребления композитных материалов на душу населения (кг)». Нужно ведь понимать, что есть мостовые конструкции, с одной стороны, и композитные лопатки газовой турбины, - с другой. Какой практический смысл имеет этот показатель?

В-третьих, «количество разработанных нормативно-технических и *других* (курсив – мой) документов» измеряется с точностью до 0.2%.

Понимаю, что этот документ нацелен на формирование своего рода «инфраструктуры» производства композитов (не композитных конструкций!) и, тем не менее, без указания основных технических характеристик материалов и результатов анализа их эффективности в конструкциях, он выглядит как фундамент под ещё не спроектированное здание. Кстати сказать, таких показателей нет и в сопряжённом документе - «Развитие производства композиционных материалов (композитов) и изделий из них» государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» (http:// www.minpromtorg.gov.ru/ministry/fcp/8).

Всё изложенное заставляет меня пригласить читателей журнала к дискуссии относительно плюсов и минусов этого документа и, таким образом, помочь нашему общему делу, внести и этот вклад в промышленное развитие России, а также помочь Правительству РФ содействовать этому развитию. Мы опубликуем ваши мнения, оценки и конкретные предложения в следующем номере журнала в феврале 2014 г и отправим в Правительство эти материалы.

*С. Милейко,* Главный редактор журнала «Композиты и Наноструктуры» УДК 539.3, 51-72

## О РАЗРЕШИМОСТИ И ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЙ В ЗАДАЧАХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ОДНОРОДНЫХ И НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР С УЧЕТОМ АДГЕЗИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

(Получено редакцией - 28.08.2013, в переработанном виде - 16.09.2013, принято к печати 17.09.2013)

Е.И.Моисеев<sup>1,3</sup>, С.А.Лурье<sup>2,3</sup>, В.И.Корзюк<sup>4</sup>, П.В.Нефедов<sup>1,3</sup>

 <sup>1</sup> Факультет вычислительной математики и кибернетики, МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия;
 <sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Прикладной механики РАН, Москва, Россия;
 <sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Вычислительный центр имени А.А. Дородницына РАН, Москва, Россия;
 <sup>4</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

В настоящей работе рассматриваются вопросы существования и единственности специальных краевых задач, к которым сводятся задачи теории упругости с адгезионными взаимодействиями. Показывается, что к такого рода проблемам приводит и модель Лапласа-Янга и более полная модель адгезии.

Вопросы разрешимости и единственности решения изучаются для уравнения Лапласа на полуплоскости. Устанавливаются условия разрешимости задачи. Показано, что введение в граничные условия слагаемого, соответствующего сухому трению обеспечивает регуляризацию решения. Для всех рассмотренных случаев указывается общее решение.

*Ключевые слова*: модели адгезии, уравнение Лапласа, условие разрешимости, единственность, интегральное преобразование Гильберта, интегральное преобразование Фурье.

## ON SOLVABILITY AND UNIQUENESS OF SOLUTIONS OF PROBLEMS OF DEFORMATION OF HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS STRUCTURE IN RESPONSE ADHESIVE INTERACTION

E.I.Moiseev<sup>1,3</sup>, S.A.Lurie<sup>2,3</sup>, V.I.Korzuk<sup>4</sup>, P.V.Nefedov<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>The Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; <sup>2</sup>Institute of Applied Mechanics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; <sup>3</sup>Institution of Russian Academy of Sciences Dorodnicyn Computing Centre of RAS, Moscow, Russia; <sup>4</sup>Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

In this paper we consider the existence and uniqueness of a special boundary value problems, which reduce the elasticity problem with the adhesive interactions. It is shown that the model Laplace-Young and more complete model of adhesion are connected to such problems. Questions of solvability and uniqueness of solutions are studied for the Laplace equation on the half-plane. We establish conditions for the solvability of the problem. It is shown that the introduction of boundary conditions term corresponding to the dry friction provides a regularization of the solution. The solutions has been received for all the above cases.

*Keywords*: adhesion model, Laplace equation, the solvability condition, the uniqueness of the integral Hilbert transform, Fourier integral transform.

#### 1. Введение

Исторически первые работы по исследованию поверхностных явлений относятся к 17-18 векам [1-2], когда впервые было введено понятие поверхностного натяжения для жидких сред. Позднее, теория поверхностного натяжения получила развитие в работах Юнга, Лапласа, Пуассона [3-5] и др., на основании представлений о межмолекулярных взаимодействиях. Понятие поверхностной энергии впервые было введено Гауссом в 1830 году [6]. Исследования поверхностного напряжения в твердых телах были инициированы Гиббсом [7] в конце 19 века. Дальнейшее развитие теория поверхностных взаимодействий твердых тел получила в работах [8-15.] и др. Подчеркнем, что в работе [8], пожалуй, впервые обсуждается вопрос о единственности решения задачи теории упругости с учетом поверхностных взаимодействий. Модель среды с учетом поверхностных эффектов в рамках теории упругости впервые была предложена в работах [9-10], в которых для учета поверхностных эффектов в неоднородных структурах были использованы модифицированные контактные условия в виде закона Лапласа-Янга. Эти исследования продолжались в работах [11-14].

Развитию теории упругости, которая принимает во внимание градиентные эффекты, сосредоточенные в окрестности границ контакта гетерогенных структур, а также учитывает адгезионные эффекты на поверхности тела в последнее время уделяется значительное внимание при изучении проблем нанотехнологии [15-16]. В механике композитов, попытки учета адгезионных свойств на границах контакта компонент при оценке механических свойств композитных структур систематически проводились в работах [17-27] и др. Отметим, что в работах [24-27] развита обобщенная модель адгезионных взаимодействий в теории упругости, дополняющая модель Лапласа-Янга.

В значительной степени адгезионные эффекты представляют интерес для моделирования сверхтонких структур (например, графеноподобные пленки), сверхтонких стрежней и пластин [28-30]. Можно полагать, что аномальное поведение таких структур более логично моделировать не с позиций градиентных теорий упругости [31], а путем привлечения моделей адгезии деформируемых тел. Как аргумент можно использовать сравнительные оценки масштабных эффектов, связанных с учетом нелокальных градиентных и адгезионных взаимодействий, (см., например, работу [32]). Действительно, если градиентные эффекты имеют прядок  $l^2$ , l- малый параметр структуры, то эффекты адгезии имеют порядок l и их влияние для сверхтонких структур может быть более существенным. В качестве примера, можно использовать сведения, показывающие, что механические эффективные свойства нанообразцов зависят от их размеров в отличие от макро-образцов. Например, модуль Юнга, измеренный для цилиндрического образца значительно возрастает, когда диаметр цилиндра становится очень малой величиюй. Конечно, подобные эффекты можно объяснять не только влиянием поверхностных свойств, но и связывать с масштабными эффектами и поврежденностью.

При использовании модели адгезии Лапласа-Янга возникает проблема построения решения неклассической краевой задачи на вектор-функцию перемещений, удовлетворяющую уравнению Ламе (оператор второго порядка) и краевым условиями, содержащим вторые производные от искомой функции по поверхностным координатам. С подобными задачами приходится иметь дело при исследовании деформирования сверхтонких структур и структур, в которых доля поверхности высока, при оценке механических свойств наполненных композитов с учетом эффектов адгезии по границам контакта.

Вопрос существования и единственности регулярных решений таких краевых задач не решен в общем случае. Некоторые частные условия существования регулярных решений такой задачи для круговой мембраны были рассмотрены в работе [33]. В этой же работе рассмотрены условия существования и единственности слабого решения в норме, совпадающей с полной энергией деформации, включающей энергию деформации поверхности для модели Лапласа-Янга.

Проблема существования и единственности регулярных решений в задачах теории упругости с учетом адгезии представляется весьма важной для прикладных задач. Например, подобные задачи возникают при оценке эффективных свойств периодических структур методом асимптотического осреднения, когда требуется решать краевую задачу на ячейке периодичности. В работе [34], посвященной неклассической задаче Лапласа, впервые подробно исследуется существование и единственность краевой задачи для уравнения Лапласа внутри круга D, на границе которого задается граничное условие специального вида. Такая задача возникает при моделировании деформации мембран, для которых учитываются поверхностные свойства на границах, а также при использовании приближенных моделей деформирования однородных и неоднородных тел. Исследуются условия разрешимости задачи в классе регулярных гармонических функций внутри области D, принадлежащих классу функций  $C^2$  в замыкании круга. Основным результатом данной работы является построение аналитического решения в виде биортогонального ряда при некоторых специальных предположениях относительно граничной функции  $f(\theta)$  (ортогональность счетной тригонометрической системе). Также интересным оказывается тот факт, что решение указанной задачи имеет различные свойства в зависимости от параметра, входящего в граничное условие при слагаемом со смешанной производной, содержащем производную по нормали к границе области, которое с физической точки зрения соответствует трению. Показано, что в случае, когда этот коэффициент отличен нуля, всегда существует единственное регулярное решение задачи. Следовательно, этот параметр обеспечивает регуляризацию решения, что представляет сбольшое прикладное значение.

В данной работе исследуются условия существовании регулярного решения для класса задач теории упругости с адгезионными взаимодействиями, сводящихся к неклассической краевой задаче для уравнения Лапласа для полуплоскости. Устанавливаются условия существования и единственности решений такого рода задач, определяются условия регуляризации.

Предварительно показывается, что и обобщенная модель адгезии, предложенная в работах [24-27], приводит к такой же неклассической краевой задаче, что и модель Лапласа-Янга.

#### 2. О модели адгезии теории упругости

Вариационная модель адгезионных взаимодействий для линейно упругих сред впервые сформулирована в работе [28], см. также [24-26]. Показано, что в общем случае плотность потенциальной энергии поверхности для линейной постановки определяется квадратичной формой  $U_F(d_{ks}) = (1/2) A_{ijmn} \partial R_i / \partial x_j \partial R_m / \partial x_n$ в которой тензор модулей упругости поверхностных свойств  $A_{ijnm}$  имеет следующий вид:

$$A_{ijnm} = [\lambda^{F} (\delta_{ij} - n_{i}n_{j})(\delta_{nm} - n_{n}n_{m}) + \delta^{F} n_{i}n_{n}(\delta_{jm} - n_{j}n_{m}) + (\mu^{F} + \chi^{F})(\delta_{in} - n_{i}n_{n})(\delta_{jm} - n_{j}n_{m}) + (\mu^{F} - \chi^{F})(\delta_{im} - n_{i}n_{m})(\delta_{jn} - n_{j}n_{n})],$$

где  $\lambda^F$ ,  $\mu^F$ ,  $\chi^F$  и  $\delta^F$  - адгезионные модули,  $n_i$  - компоненты вектора нормали к поверхности тела, а $(\delta_{ij} - n_i n_j)$  - плоский тензор Кронекера, определенный на поверхности с нормалью  $n_i$ .

Тензор адгезионных напряжений  $a_{ii}$  определяется с помощью формул Грина  $a_{ii} = \partial U_F / \partial R_{i,i}$ .

Далее предполагается, что равен нулю поверхностный модуль упругости  $\chi^{F}$ , определяющий упругую жесткость поверхности при деформировании с несимметричной частью тензора поверхностной дисторсии. Тогда справедливо, что:

$$a_{ij} = A_{ijmn} R_{m,n} = [\lambda^F \delta_{ij}^* \delta_{mn}^* + \mu^F (\delta_{im}^* \delta_{jn}^* + \delta_{in}^* \delta_{jm}^*) + \delta^F n_i n_m \delta_{jn}^*] R_{m,n} = C_{ijmn}^F R_{m,n}.$$

<u>№</u> 4

2013

Здесь тензор  $C_{ijnn}^{F}$  определяет свойства поверхности и является аналогом тензора модулей упругости в линейной теории упругости:

$$C_{ijmn}^{F} = \left[\lambda^{F} \delta_{ij}^{*} \delta_{mn}^{*} + \mu^{F} (\delta_{im}^{*} \delta_{jn}^{*} + \delta_{in}^{*} \delta_{jm}^{*}) + \delta^{F} n_{i} n_{m} \delta_{jn}^{*}\right].$$

В случае  $\delta^F = 0$  соотношения дают закон поверхностных взаимодействий Лапласа-Янга. Однако, как было показано в работах [24, 28], анализ структуры тензора  $A_{iinm}$  допускает существование и дополнитель-

ного модуля упругости  $\delta^F$ . Этот модуль представляется весьма важным при описании поверхностных свойств деформируемых сред, так как определяет капиллярные и менисковые поверхностные силы. Можно показать, что при определении эффективной жесткости сверхтонких структур этот модуль позволяет прогнозировать гораздо большую их изгибную жесткость по сравнению с моделью Лапласа-Янга.

Непосредственно из линейной вариационной формы  $\delta U_F = a_{ii} \delta R_{i,j}$  следует, что вклад адгезионных

сил дополнительно в статические граничные условия определяется выражением  $-a_{ij, j}\delta R_i$ . Нетрудно убедиться, что при этом все слагаемые от адгезионных составляющих включают только вторые производные от компонент перемещений по координатам, лежащим в плоскости поверхности. Следовательно, и для обобщенной модели адгезии имеет место такая же неклассическая краевая задача, как и для модели Лапласа-Янга.

Далее в работе исследуются условия существования и единственность решения неклассических краевых задач для уравнения Лапласа в полупространстве, к которым сводится, например, широкий класс прикладных задач теории упругости, когда по одной из декартовых координат принимается условие недеформируемости [34,35]. Покажем, что к достаточно широкий класс задач о деформировании упругих структур с адгезионно- активными поверхностями сводится к решению гармонической неклассической краевой задачи. Рассмотрим вариационную формулировку задачи о деформирования линейно упругого тела с адгезионно - активной поверхностью, которая описывается обобщенной моделью Лапласа-Янга. Воспользуемся принципом Лагранжа  $\delta L = 0$ . Лагранжиан *L* может быть представлен в виде:

$$\begin{split} L &= A - \frac{1}{2} \iiint \left[ \lambda \delta_{nm} \delta_{ij} + \mu (\delta_{in} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{jn}) \right] \frac{\partial R_n}{\partial x_m} \frac{\partial R_i}{\partial x_j} dV - \\ &- \frac{1}{2} \iint \left[ \lambda^F (\delta_{ij} - n_i n_j) (\delta_{nm} - n_n n_m) + \delta^F n_i n_n (\delta_{jm} - n_j n_m) + \\ &+ (\mu^F + \chi^F) (\delta_{in} - n_i n_n) (\delta_{jm} - n_j n_m) + (\mu^F - \chi^F) (\delta_{im} - n_i n_m) (\delta_{jn} - n_j n_n) \right] \frac{\partial R_n}{\partial x_m} \frac{\partial R_i}{\partial x_i} dF \,. \end{split}$$

Здесь  $R_i$  - компоненты вектора перемещений,  $\lambda$ ,  $\mu$  - коэффициенты Ламе,  $\delta_{ij}$  - дельта Кронеккера,  $n_i$  - компоненты вектора нормали к поверхности,  $\delta_{ij} - n_i n_j$  - «плоская» дельта Кронеккера, A - работа заданных сил в объеме тела и на его поверхности.

Рассмотрим такое деформирование упругого тела, при котором отлична от нуля только одна компонента перемещений. Пусть, например,  $R_i = RX_i$ , R = R(x, y, z). Тогда имеем

$$L = A - \frac{1}{2} \iiint [\mu(\delta_{jm} - X_j X_m) + (2\mu + \lambda) X_j X_m] \frac{\partial R}{\partial x_m} \frac{\partial R}{\partial x_j} dV - \frac{1}{2} \iint [\delta^F(n_i X_i)(n_n X_n)(\delta_{jm} - n_j n_m) + (\mu^F + \chi^F)(1 - (n_i X_i)(n_n X_n))(\delta_{jm} - n_j n_m) + (\mu^F + \lambda^F - \chi^F)(X_j - n_j(n_n X_n))(X_m - (n_i X_i)n_m)] \frac{\partial R}{\partial x_m} \frac{\partial R}{\partial x_j} dF$$

Здесь используется декартова система координат, с ортами  $X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$ , и, соответственно,  $\delta_{im} = X_i X_m + Y_i Y_m + Z_i Z_m$ .

Рассмотрим теперь более частный случай, плоской деформации тела прямоугольной формы, ограниченного плоскими поверхностями. Две из них имеют нормаль, коллинеарную оси  $X_i$ ,  $n_iX_i = \pm 1$ , две другие имеют нормаль, перпендикулярную оси  $X_i$ ,  $n_iX_i = 0$ . Вектор перемещения направлен вдоль оси  $X_i$ и зависит только от двух координат  $R_i = RX_i$ , R = R(x, y),  $-l \le x \le l$ ,  $-h \le y \le h$ , l, h - определяют размеры прямоугольной области. В данном случае, имея ввиду записанное выше выражение, можно получить следующее вариационное уравнение, которое полностью описывает краевую задачу:

$$\delta L = \iint \left[ (2\mu + \lambda) \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} + (\mu + \chi) \frac{\partial^2 R}{\partial y^2} \right] \delta R dx dy + \int_{-h}^{h} \left\{ P^F - (2\mu + \lambda) \dot{R} + \delta^F \frac{\partial^2 R}{\partial y^2} \right\} \delta R dy \Big|_{x=-l}^{x=l} + \int_{-l}^{l} \left\{ -(\mu + \chi) \dot{R} + (2\mu^F + \lambda^F) \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} \right\} \delta R dx \Big|_{y=-h}^{y=h} + \left[ P^F - (2\mu^F + \lambda^F) \frac{\partial R}{\partial x} - \delta^F \frac{\partial R}{\partial y} \right] \delta R \Big|_{x=-l}^{x=l} \Big|_{y=-h}^{y=h} = 0.$$

Внеинтегральные слагаемые в записанном вариационном равенстве определяют условия согласованности в угловых точках.

Рассмотренная постановка задачи, которую будем называть двойной плоской постановкой теории упругости, таким образом, приводит к гармонической краевой задаче относительно перемещений. Подобная приближенная постановка задачи легко может быть получена и для плоского напряженного состояния, путем использования гипотезы несжимаемости в направлении одной из ортогональных координат и соотношений закона Гука, в которых следует принять что коэффициент Пуассона равен нулю. Такие модели деформирования, оказываются весьма удобными в прикладных задачах. Например, их можно использовать и в задачах механики разрушения при исследовании отдельно трещин нормального отрыва и трещин продольного сдвига. При этом приближенное решение дает те же самые асимптотические оценки решения в вершине трещины, что и полное решение, полученное в рамках классической теории упругости.

Рассмотрим граничные условия в вариационном уравнении. В случае отсутствия поверхностных усилий  $(2\mu^F + \lambda^F) = 0$ ,  $\delta^F = 0$  имеют место либо краевые условия Дирихле (краевые условия на перемещение), либо условия Неймана (статические граничные условия). В общем же случае ( $(2\mu^F + \lambda^F) \neq 0$ ,  $\delta^F \neq 0$ ) возникает неклассическая краевая задача, условия разрешимости и единственности которой будет изучаться далее в статье. Учет адгезионных составляющих в граничных условиях приводит к появлению дополнительно вторых производных по касательному направлению к поверхности. Далее, при формальной постановке краевой задачи адгезионные свойства учитываются параметром  $\beta$ . В статье мы будем рассматривать еще более общие краевые условия, содержащие слагаемые со смешанными вторыми производными по касательной и по нормали к поверхности (параметр  $\alpha$  в краевых условиях). В дальнейшем будет показано, что это слагаемое в граничном условии всегда обеспечивает регуляризацию решения, т.е. обеспечивает существование и единственность. Указанное расширение краевых условий можно считать формальной регуляризацией, однако, в работе [34] предложена и физическая трактовка дополнительных слагаемых. Их появление в краевых условиях можно связывать с приближенным учетом трения.

#### 3. Математическая постановка задачи

Рассмотрим теперь формальную математическую постановку неклассической задачи краевой задачи для гармонического уравнения, физическая трактовка которой кратко обсуждалась выше.

В верхней полуплоскости у >0 рассматривается следующая краевая задача для уравнения Лапласа:

$$\Delta u = 0, (x, y) \in D = \{-\infty < x < +\infty, y > 0\},$$
(1)

$$u_{y} + \alpha u_{xy} + \beta u_{xx} \Big|_{y=0} = f(x), -\infty < x < +\infty,$$
<sup>(2)</sup>

где  $\alpha$  и  $\beta$  - некоторые вещественные константы.

Решение задачи (1)-(2) ищется в классе  $u \in C^2(\overline{D})$ , причем дополнительно будем полагать, что:

$$|u(x, y)| \le M, |u_x(x, y)| \le M_1, |u_y(x, y)| \le M_2,$$
(3)

где  $M, M_1, M_2$  - некоторые константы.

Условие ограниченности первых производных можно переформулировать, если потребовать ограниченности  $|grad u| \le M_3 = const$ .

Далее исследуются вопросы, связанные с разрешимостью сформулированной задачи (1)-(3) и единственностью ее решения. Необходимо отметить, что также как и в работе [34] в граничное условие (2) входит дополнительное слагаемое ( $\alpha \neq 0$ ), которое определяется не моделью адгезии, а связано с введением «фиктивного сухого трения» [34].

#### 4. Существование решения задачи (1)-(3)

Далее изучается вопрос существования решения задачи (1)-(3).

1) Для начала рассматривается случай  $\alpha = 0$ ,  $\beta > 0$ .

Здесь граничное условие (2) принимает вид:

$$u_{y} + \beta u_{xx}\Big|_{y=0} = f(x), -\infty < x < +\infty,$$
(4)

причем  $|u(x, y)| \leq M$  в неограниченной области *D*, а при  $x^2 + y^2 \rightarrow +\infty$  дополнительно также требуется, что  $u(x, y) \rightarrow 0$  равномерно по (x, y) (это означает регулярность решения на бесконечности).

№ 4 2013

Через функцию v = v(x, y) здесь обозначается разность функций  $v = u - \beta u_y$ .

Тогда таким образом определенная функция v = v(x, y) удовлетворяет следующей краевой задаче в неограниченной области *D*:

$$\Delta v = 0, \, (x, y) \in D \,, \tag{5}$$

$$v_{y}\Big|_{y=0} = f(x), -\infty < x < +\infty$$
 (6)

Из (5)-(6) следует, что при y > 0 имеет место интегральное представление:

$$\frac{\partial v}{\partial y}(x,y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(t)y}{(x-t)^2 + y^2} dt$$
(7)

Предполагается, что граничную функцию f = f(x) можно представить в виде f(x) = F'(x), т.е. функция *F* - первообразная для функции f(x) (*прим.* - это «дополнительное» условие на функцию *f* на самом деле не накладывает каких-либо серьезных ограничений, т.к. в том случае, если, как минимум, функция *f* непрерывна, то ее первообразная *F* может быть представлена в виде интеграла с переменным верхним преде-

лом 
$$F(x) = F(0) + \int_{0}^{x} f(\xi) d\xi$$
).

Тогда из представления (7) в результате интегрирования по частям следует:

$$\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F'(t)y}{(x-t)^2 + y^2} dt = \frac{F(t)y}{(x-t)^2 + y^2} \bigg|_{t=-\infty}^{t=+\infty} -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{y}{(x-t)^2 + y^2} \right) dt = \\ = \left\{ \left| F(t) \right| < C \cdot \left| t \right|^{2-\varepsilon}, \ \varepsilon > 0, \ C = const \right\} = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y(t-x)F(t)}{\left( (x-t)^2 + y^2 \right)^2} dt.$$
(8)

С учетом того, что  $v(x, y) \rightarrow 0$  при  $y \rightarrow +\infty$ , имеет место очевидное представление:

$$v(x, y) = -\int_{y}^{+\infty} \frac{\partial v(x, \eta)}{\partial \eta} d\eta$$
(9)

Тогда на основании (8)-(9) можно получить представление функции v = v(x, y) в виде несобственного повторного интеграла:

$$v(x,y) = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \, (t-x)F(t) \int_{y}^{+\infty} \frac{\eta}{\left((x-t)^2 + \eta^2\right)^2} d\eta = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (t-x)F(t)J(x,t) \, dt \,. \tag{10}$$

Внутренний интеграл из представления (10) имеет вид:

$$J(x,t) = \int_{y}^{+\infty} \frac{\eta}{\left((x-t)^{2} + \eta^{2}\right)^{2}} d\eta = \lim_{A \to +\infty} \int_{y}^{A} \frac{\eta}{\left((x-t)^{2} + \eta^{2}\right)^{2}} d\eta$$
(11)

Интеграл, стоящий в формуле (11) под знаком предела, легко вычислить в явном виде:

$$\int_{y}^{A} \frac{\eta}{\left((x-t)^{2}+\eta^{2}\right)^{2}} d\eta = \frac{1}{2} \int_{y}^{A} \frac{d\left(\eta^{2}+(x-t)^{2}\right)}{\left((x-t)^{2}+\eta^{2}\right)^{2}} = -\frac{1}{2\left(\eta^{2}+(x-t)^{2}\right)} \bigg|_{\eta=y}^{\eta=A} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\left(x-t\right)^{2}+y^{2}} - \frac{1}{\left(x-t\right)^{2}+A^{2}}\right).$$
(12)

Так как  $\lim_{A \to +\infty} \frac{1}{(x-t)^2 + A^2} = 0$ , то, таким образом, имеет место следующее представление функции

v = v(x, y):

$$v(x, y) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(t-x)F(t)}{(t-x)^2 + y^2} dt .$$
(13)

Но по определению функция  $v = u - \beta u_y = -e^{\beta y} \frac{\partial}{\partial y} (ue^{-\beta y})$ , т.е.  $ve^{\beta y} = -\frac{\partial}{\partial y} (ue^{-\beta y})$ .

Следовательно, имеет место представление:

$$u(x,y)e^{-\beta y} = \int_{y}^{+\infty} v(x,\eta)e^{-\beta\eta}d\eta$$
(14)

Таким образом, окончательно получено, что:

$$u(x, y) = \frac{1}{\pi} e^{\beta y} \int_{y}^{+\infty} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(t-x)F(t)}{(t-x)^{2} + \eta^{2}} dt \right) e^{-\beta \eta} d\eta \,.$$
(15)

Очевидно, что полученное решение (15) принадлежит классу  $u \in C^{2}(\overline{D})$ .

Далее формулируются все предположения, для которых получено интегральное представление решения в виде (15):

•  $\alpha = 0, \beta > 0;$ 

- $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) d\tau = 0;$
- $f(x) \in C^2(-\infty, +\infty);$
- $\exists F(x): f(x) = F'(x);$
- $|F(x)| < C \cdot |x|^{2-\varepsilon}$  при  $x \to \infty$ .

Далее рассматривается случай α = 0, β < 0.</li>
 Интегральное преобразование Гильберта задается формулой [36]:

$$H[f] = \frac{1}{\pi} v.p. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(t)}{x-t} dt .$$
(16)

Известно, что образ функции f = f(t) при интегральном преобразовании Гильберта, задаваемом формулой (16), заведомо существует, если  $f \in C^{\alpha}(R)$  ( $\alpha > 0$ ). Имеет место равенство для интегрального преобразования Фурье, взятого в свою очередь от интегрального преобразования Гильберта [36]:

$$\mathbf{F}[\mathbf{H}[f]] = -i \cdot \operatorname{sign} \zeta \, \mathbf{F}[f] \,. \tag{17}$$

Далее рассматривается следующая задача:

$$\Delta u = 0, \, (x, y) \in D, \tag{18}$$

$$u_{y} + \beta w_{xx} \Big|_{y=0} = f \Big|_{y=0}, -\infty < x < +\infty,$$
(19)

причем здесь константа  $\beta < 0$  (это случай, не рассмотренный в п.1 настоящего раздела).

Преобразование Фурье задается:

$$u^*(\zeta) = A(\zeta)e^{-y|\zeta|},\tag{20}$$

где

$$A(\zeta)(-\left|\zeta\right| - \beta\left|\zeta\right|^{2}) = f^{*}(\zeta).$$
<sup>(21)</sup>

или

1

$$A(\zeta) = -\frac{f^*(\zeta)}{|\zeta|(1+\beta|\zeta|)}.$$
(22)

Здесь и далее символом \* обозначается образ, полученный в результате применения интегрального преобразования Фурье:  $f^* = F[f]$ .

Пусть граничная функция представима в виде f = F' (*прим.*: если f = f(x) - непрерывная функция, то ее первообразную всегда можно получить как интеграл с переменным верхним пределом:

$$F(x) = F(0) + \int_{0}^{x} f(\xi) d\xi$$
). Дополнительно предполагается, что  $\int_{-\infty}^{+\infty} F(x) dx = 0$  и  $\lim_{x \to \pm \infty} F(x) = 0$ ).

Последние условия вытекают из аналога условия Неймана разрешимости поставленной задачи.

Относительно функции F = F(x) далее предполагается, что она является решением следующего обыкновенного дифференциального уравнения:

$$\beta^2 \Phi'' + \Phi = F , \qquad (23)$$

где  $\lim_{x \to \infty} \Phi(x) = 0$ .

Решение уравнения (23), как известно, имеет следующий вид:

$$\Phi(x) = \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{x} \sin(x-\tau) F(\tau) d\tau \,. \tag{24}$$

Требуется выполнение двух дополнительных условий (условий ортогональности):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cos \frac{\tau}{\beta} d\tau = 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \sin \frac{\tau}{\beta} d\tau = 0.$$
(25)

Дополнительные условия ортогональности (25) являются следствием того, что решение однородного уравнения не является регулярным на бесконечности, так как синусы и косинусы являются немонотонными функциями и не стремятся к нулю на бесконечности.

Тогда

$$A(\zeta) = -\frac{f^{*}(\zeta)}{|\zeta|(1+\beta|\zeta|)} = -\frac{i\zeta F^{*}(\zeta)}{|\zeta|(1+\beta|\zeta|)} = \frac{-i \operatorname{sign}\zeta F^{*}(\zeta)}{1+\beta|\zeta|} =$$
$$= \frac{i \operatorname{sign}\zeta (\beta^{2}|\zeta|^{2}-1)\Phi^{*}(\zeta)}{1+\beta|\zeta|} = -i \operatorname{sign}\zeta (1-\beta|\zeta|)\Phi^{*}(\zeta).$$
(26)

Итак, функция  $A = A(\zeta)$  найдена в виде (26). Тогда решение краевой задачи (18)-(19) представимо как:

$$u(x, y) = -\frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\zeta x} \Phi^*(\zeta) (1 - \beta |\zeta|) sign\zeta e^{-y|\zeta|} d\zeta$$
(27)

В формуле (27)  $i \cdot \Phi^*(\zeta) sign \zeta = -F[H[\Phi]]$  и внутренний интеграл в формуле (27) выглядит как:

$$H[\Phi] = -i \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\zeta x} \Phi^*(\zeta) sign\zeta d\zeta$$
(28)

Таким образом, достаточно решить следующее интегральное уравнение:

$$\tilde{\Phi} = \mathbf{H}[\Phi] = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Phi(t)}{x - t} dt \,.$$
<sup>(29)</sup>

Пусть  $\tilde{\Phi} = \tilde{\varphi}$ .

Далее рассматривается следующая вспомогательная задача:

$$\Delta v = 0, \, (x, y) \in D \,, \tag{30}$$

$$v\big|_{y=0} = \tilde{\varphi}, -\infty < x < +\infty,$$
(31)

Решение этой задачи (30)-(31) представим в виде:

$$v(x,y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{\varphi}(t)y}{(t-x)^2 + y^2} dt + \frac{\partial}{\partial y} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{\varphi}(t)y}{(t-x)^2 + y^2} dt , \qquad (32)$$

где  $\varphi = H[\Phi]$ .

Таким образом, решение задачи (18)-(19) имеет вид:

$$u(x, y) = Ae^{-\frac{y}{\beta}} \sin \frac{x}{\beta} + Be^{-\frac{x}{\beta}} \cos \frac{x}{\beta} + v(x, y) + C, \qquad (33)$$

где С - произвольная константа.

Далее также формулируются все сделанные предположения, в которых получено представление решения в виде (33):

•  $\alpha = 0, \beta < 0;$ 

• 
$$f(x) \in C^{2,\alpha}(-\infty, +\infty);$$

• 
$$\exists F(x): f(x) = F'(x);$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cos \frac{\tau}{\beta} d\tau = 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \sin \frac{\tau}{\beta} d\tau = 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} F(\tau) d\tau = 0.$$

3) Далее рассматривается общий случай  $\alpha \neq 0$ ,  $\beta \neq 0$ . Формулируется граничная задача:

$$\Delta u = 0, \ (x, y) \in D = \{-\infty < x < +\infty, y > 0\},$$
(34)

$$u_{y} + \alpha u_{xy} + \beta u_{xx} \Big|_{y=0} = f(x), -\infty < x < +\infty.$$
(35)

Преобразование Фурье:

$$u^{*}(\zeta) = A(\zeta) \exp(-y |\zeta|), \qquad (36)$$

где

$$A(\zeta)(-|\zeta|-\alpha i|\zeta|^2+\beta|\zeta|^2)=f^*(\zeta), \qquad (37)$$

т.е.

$$A(\zeta) = -\frac{f^*(\zeta)}{|\zeta|(1+\alpha|\zeta|+\beta|\zeta|)}.$$
(38)

Тогда имеет место представление:

$$u(x, y) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\zeta x} \frac{f^*(\zeta) e^{-y|\zeta|}}{|\zeta|(1+\alpha i |\zeta| - \beta |\zeta|)} d\zeta .$$
(39)

Пусть функция  $\sigma(x) = x^2 f(x)$  является абсолютно интегрируемой на множестве  $R = (-\infty, +\infty)$ . Этого будет достаточно для того, чтобы определенная формулой (39) функция u = u(x, y) равномерно стремилась к нулю на бесконечности и являлась решением задачи из требуемого класса функций.

Далее будет показано, что в общем случае решение задачи действительно существует и единственно.

#### 5. Единственность решения задачи (1)-(3)

Далее методом «от противного» исследуется вопрос о единственности решения задачи (1)-(3).

Предполагается, что существует два различных решения поставленной задачи. Пусть это будут соответственно функции  $u_1(x, y)$  и  $u_2(x, y)$ , тождественно не равные друг другу в неограниченной области  $D = \{(x, y) : -\infty < x < +\infty, y > 0\}.$ 

Рассматривается функция  $w(x, y) = u_1(x, y) - u_2(x, y)$ . Эта функция, отличная от нуля в области *D*, ищется в классе  $w \in C^2(D)$  и удовлетворяет следующей однородной краевой задаче:

$$\Delta w = 0, \, (x, y) \in D \,, \tag{40}$$

$$w_{y} + \alpha w_{xy} + \beta w_{xx} \Big|_{y=0} = 0, -\infty < x < +\infty,$$
(41)

17

№ 4

2013

а также дополнительным требованиям:

$$|w(x, y)|, |grad w(x, y)| \le M$$
, (42)

где М - некоторая константа.

Учитывая, что  $w_{xx} = -w_{yy}$ , из условия (35) следует:

$$w_{y} + \alpha w_{xy} - \beta w_{yy}\Big|_{y=0} = 0, \ -\infty < x < +\infty.$$
(43)

Вводится следующее обозначение  $\omega(x, y) = w(x, y) + \alpha w_x(x, y) - \beta w_y(x, y)$ . Тогда при y = 0 выполняется, что:

$$\left. \frac{\partial \omega}{\partial y} \right|_{y=0} = 0, \ -\infty < x < +\infty \ . \tag{44}$$

В этом случае функцию  $\omega = \omega(x, y)$  можно четно продолжить на нижнюю полуплоскость y < 0 [36].

Тогда, на основании теоремы Лиувилля [37], можно утверждать, что  $\omega(x, y) \equiv const$  на всей числовой плоскости, т.е.:

$$w + \alpha w_x - \beta w_y \equiv K = const.$$
<sup>(45)</sup>

в любой точке плоскости (x, y).

Далее рассматривается два случая.

#### Случай 1.

Пусть параметр  $\alpha = 0$ . Здесь задача (40)-(41) немного упрощается, принимая вид:

$$\Delta w = 0, \ (x, y) \in \{-\infty < x, y < +\infty\},\tag{46}$$

$$w - \beta w_y \equiv K = const . \tag{47}$$

Из уравнения (47) следует, что:

$$w(x, y) = A(x)e^{\frac{y}{\beta}} + N(x)$$
 (48)

Функция A = A(x) находится из условия, что функция w = w(x, y) является гармонической, т.е.  $\Delta w = 0$ . В результате имеются два линейно независимых решения:

$$w_{1}(x, y) = \sin \frac{x}{\beta} e^{\frac{y}{\beta}} + N(x) + w_{2}(x, y) = \cos \frac{x}{\beta} e^{\frac{y}{\beta}} + N(x).$$
(49)

№ 4 2013

В силу предположения об ограниченности функции w = w(x, y) на бесконечности положительные значения параметра  $\beta > 0$  недопустимы, т.к. при  $y \to +\infty$  приводят к неограниченности решения на бесконечности.

Если же параметр  $\beta < 0$ , то имеются два линейно независимых решения.

#### Случай 2.

Пусть параметр  $\alpha \neq 0$ .

Выражение  $\alpha w_x - \beta w_y$  можно понимать как производную функции w = w(x, y) вдоль некоторого направления *l*, заданного фиксированным вектором  $l = (\alpha, -\beta)$ :

$$\alpha w_{x} - \beta w_{y} = (l, grad w) = \frac{\partial w}{\partial l}, \qquad (50)$$

причем в силу условия  $\alpha \neq 0$  это направление *l* не ортогонально оси y = 0.

В такой интерпретации условие (50) принимает вид:

$$w + \frac{\partial w}{\partial l} = K \ . \tag{51}$$

Таким образом, если перейти в новую систему координат, порожденную направлением l, выбрав переменную  $\xi$  как переменную, отсчитываемую вдоль направления *l*, а переменную  $\eta$  отсчитывать в направлении, перпендикулярном *l*, то решение уравнения (51) может быть представлено как:

$$w(\xi,\eta) = A(\eta)e^{-l\xi} .$$
<sup>(52)</sup>

Так как переменная  $\xi$  отсчитывается в направлении, не ортогональном оси y=0, то функция  $w = w(\xi, \eta)$ , определенная равенством (52), не является ограниченной, что является противоречием условию (42) ее ограниченности.

Далее формулируются основные выводы:

 $\alpha = 0$ ,  $\beta < 0$  - решение задачи (1)-(3) неединственно (показано, что в этом случае существуют два линейно независимых решения задачи);

•  $\alpha = 0$ ,  $\beta > 0$  - решение задачи (1)-(3) единственно;

•  $\alpha \neq 0$  - задача (1)-(3) решений, кроме тривиального, не имеет (но имеется неограниченное решение), что и обеспечивает единственность решения поставленной задачи.

Приведем краткий анализ полученных результатов. Во-первых, отметим, что в работе дается аккуратное с математической точки зрения доказательство достаточных условий существования регулярного решения.

Рассмотрим сначала условие  $\alpha = 0$ ,  $\beta > 0$ . Ранее такие же условия были сформулированы в работах [33, 34]. Причем в работе [33] это условие было установлено для слабого решения в круге. Единственность решения для полупространства, а также вид самого решения здесь установлено впервые. Физический смысл такого условия вполне ясен. Действительно, нетрудно установить, что в случае  $\alpha = 0$ ,  $\beta > 0$ соответствует положительная определенность потенциальной энергии поверхностных взаимодействий.

№ 4	Композиты и наноструктуры
2013	<b>COMPOSITES</b> and NANOSTRUCTURES

Полная потенциальная энергия также, очевидно, является положительно определенной.

Иная ситуация имеет место в случае  $\alpha = 0$ ,  $\beta < 0$ . При положительно определенной полной потенциальной энергии деформации, потенциальная поверхностная энергия деформации может быть отрицательной. Этому можно дать следующую физическую трактовку. Имеет место такой процесс деформирования, когда при действии внешнего нагружения работа внешних сил в значительной степени «закачивается» в энергию поверхности. В таком случае может возникать нестабильность при деформировании тела, когда полная энергия деформации равна нулю. Этому соответствуют и результаты доказанных теорем, указывающие на неединственость решения в рассматриваемом случае. Отметим, что подобные эффекты можно связывать с интересными экспериментальными исследованиями наноструктурированных материалов, полученных в результате интенсивного пластического деформирования и проведенных недавно под руководством Р.3. Валиева в Уфе. В таких материалах при некоторых условиях может проявляться нестабильность. Необычные механические свойства подобных материалов (например, положительный эффект Холла-Петча при уменьшении характерного размера структуры) может быть объяснен поверхностными эффектами, роль которых может стать определяющей при колоссальной плотности внутренних поверхностей.

#### 6. Заключение

В работе [34] были установлены условия существования регулярного решения неклассической краевой задачи в частных производных, которые позволяют определить решение в явной форме в виде разложений в ряды Фурье.

Настоящая работа является продолжением и развитием начатых исследований. По сравнению с результатами, изложенными в [33], где существование и единственность для классических решений и слабых решений установлено только для случая  $\alpha = 0$ ,  $\beta > 0$ , в настоящей работе условия существования классических решений поставленной задачи существенно расширены.

Так, к примеру, установлено, что решение неклассической задачи Лапласа для полуплоскости сохраняет те же свойства (и требования для существования классического решения на граничную функцию), что установлены ранее в [34] для неклассической задачи в круге. Это свидетельствует о единой физической природе этих задач вне зависимости от области моделирования адгезионных взаимодействий.

Работа выполнена в рамках программы поддержки ведущих научных школ (проект НШ-7332.2010.9) и поддержки молодых ученых-кандидатов наук (проект МК-7128.2012.9), Фонда РФФИ (проекты 11-01-12081-офи-м-2011, 11-01-00164-а, 12-01273-б, 13-01-00872-а) и при частичной финансовой поддержке Проектов ФЦП, Контракты 8208, 8221, 14.740.11.0995.

#### Библиографический список

1. Cabeon, 1629, Philosophia Magnetica, Ferrara, lib. II, cap. 20, (см. Shuttleworth. 1950 *Proc. Phys. Soc. A*, N 63).

2. Segnerj A., 1751, Comment. Soc. Reg. Gott., 1, 301 (см. Parkash and P.L. Kapur. 1950 Proc. Phys. Soc. A 63 457.

3. Young T., 1805, Collected Works, 1, 418. (см. *Philosophical Magazine A*, Volume **78**, Issue 5, 1998, 1093–1109).

4. Laplace S., 1806, Mecanique celeste, 10. (см. *Molecular theory of capillarity*, John Shipley Rowlinson, B. Widom, 1982).

5. Poisson S. D. Memoire sur l'equilibre et du mouvement des corps elastiques, *Memoires de l'Academie des sciences de Paris.* 1829, 8, 357 - 570.

6. Gauss C. F., 1830, Werke, 5, 31 (см. The determination of Gauss: Bull. Amer. Math. Soc. (N.S.). 1982, 7 (2), 441–441.

7. Gibbs J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, in: The Collected Works of *J. Willard Gibbs*, (Longmans, Green & Co, New York), 1928, 55–353.

8. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М., Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.

9. M.E. Gurtin and A.I. Murdoch, A continuum theory of elastic material surfaces, *Arch. Ration. Mech. Anal.* 1975, 57(4), 291–323.

10.M. E. Gurtin and A. I.Murdoch, Addenda to our paper A continuum theory of elastic material surfaces, *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 1975, 59 (4), 389–390.

11. Ya. S. Podstrigach and Ya. Z. Povstenko, *Introduction to Mechanics of Surface Phenomena in Deformable Solids* (in Russian), Naukova Dumka, Kiev, 1985.

12. Ya.Z. Povstenko, Theoretical investigation of phenomena caused by heterogeneous surface tension in solids, *J. Mech. Phys.Solids*, 1993, 41 (9), 1499–1514.

13.P. Podio-Guidugli and G.V. Caffarelli, Surface interaction potentials in elasticity, *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 1990, 109 (4), 343–383.

14.D. J. Steigmann and R.W. Ogden, Elastic surface-substrate interactions, Proc. R. Soc. Lond. A, *Math. Phys. Eng. Sci.* 1982, 455, 437–474.

15.H. L. Duan, J. Wang, Z.P. Huang, and B.L. Karihaloo, Size-dependent effective elastic constants of solids containing nanoinhomogeneities with interface stress, *J. Mech. Phys. Solids*, 2005, 53(7), 1574–1596.

16.H. L. Duan, J. Wang, and B. L. Karihaloo, Theory of Elasticity at the Nanoscale, *Advances in Applied Mechanics*, 2008, 1–68.

17. Sharma P., Ganti S., Bhate N., Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nanoinhomogeneities, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, 535–537.

18.P. Sharma, S. Ganti, Size-Dependent Eshelby's Tensor for Embedded Nano-Inclusions Incorporating Surface. Interface Energies, *Journal of Applied Mechanics*, 2004, 71, 663-671.

19.Benveniste Y., Miloh T., Imperfect soft and stiff interfaces in two-dimensional elasticity, *Mech. Mater.*, 2001, 33, 309–323.

20. Benveniste Y., A general interface model for a three-dimensional curved thin anisotropic interphase between two anisotropic media, *J. Mech. Phys. Solids.* 2006, 54, 708–734.

21. Hashin Z. 2002. Thin interphase/imperfect interface in elasticity with application to coated fiber composites, *J. Mech. Phys. Solids*, 2006, 50, 2509–2537.

22. Wang J., Duan H.L., Zhang Z., Huang Z.P., An anti-interpenetration model and connections between interphase and interface models in particle-reinforced composites, *Int. J. Mech. Sci.*, 2005, 47, 701–708.

23. Cuenot, S., Frertigny, C., Demoustier-Champagne, S., Nysten, B., Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy, *Phys. Rev.*, B 69, 2004, 165410.

24. Лурье С.А. Тучкова Н.П., Континуальные модели адгезии для деформируемых твердых тел и сред с наноструктурами, *Композиты и наноструктуры*, 2009, № 2(2), с. 25-43.

25.Lurie S., Volkov-Bogorodsky. D, Zubov V., Tuchkova N., Advanced theoretical and numerical multiscale modeling of cohesion/adhesion interactions in continuum mechanics and its applications for filled nanocomposites, *Computational Materials Science*, 2009, 45(3), p. 709-714.

26. Лурье С.А., Градиентные и адгезионые эффекты в механике деформирования гетерогенных материалов с микро- и наноструктурой, *Х ВСФПТПМ, 24-30 августа 2011*, *Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского*, Нижний Новгород, 2011, 4(5), 47-50.

27. Lurie S, Volkov-Bogorodsky D., Leontiev A., Aifantis E., Eshelby's inclusion problem in the gradient theory of elasticity. Applications to composite materials, *International Journal of Engineering Science*, 2011, № 49, 1517-1525.

28.Белов П. Лурье С. Теория идеальных адгезионных взаимодействий, *Механика композиционных* материалов и конструкций, 2007, 13 (4), 545-561.

29. Еремеев В.А., Альтенбах Х., Морозов Н.Ф., О влиянии поверхностного натяжения на эффективную жесткость наноразмерных пластин, *Доклады РАН*, 2009, 424(5), 618–620.

30. Альтенбах Х., Еремеев В.А., Морозов Н.Ф., Линейная теория оболочек при учете поверхностных напряжений, Доклады РАН, 2009, 429(4), 472–476.

31.Ma X.-L. Gao H.M., Reddy J.N., A microstructure-dependent Timoshenko beam model based on a modified couple stress theory, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2008, 56, 3379–3391.

№ 4	Композиты и наноструктуры
2013	<b>COMPOSITES and NANOSTRUCTURES</b>

32.Lurie S.A., Belov P.A., Tuchkova N.P., «Gradient theory of media with conserved dislocations. Particular models: generalized Cosserats media model with surface effects, porous media, media with free forming (media with «twinning»), generalized pseudo-continuum», in book *Mechanics of Generalized Continua: A hundred years after the Cosserats*, Springer, 2010, 110-119.

33.Altenbach H., Eremeyev V.A., Lebedev L.P., <u>http://www3.interscience.wiley.com/journal/5007542/</u> <u>homeZ.Angew., *Math. Mech.* (ZAMM). 2010, 90(3), 231–240.</u>

34. Моисеев Е.И., Лурье С.А., Нефедов П.В., Об условиях существования решения для краевых задач в моделях адгезионных взаимодействий, *Механика композиционных материалов и конструкций*, 2013, 19 (1), С. 545-561.

35. Лурье С.А., Белов П.А., Соляев Ю.О., Адгезионные взаимодействия в механике сплошных сред, Математическое моделирование систем и процессов, 2008, № 16, с. 75-85.

36. Мусхелишвили Н.И., Сингулярные интегральные уравнения (3-е изд.). М.: Изд-во «Наука», 1968, 513. 37. Бицадзе А.В., Основы теории аналитических функций комплексного переменного, М.: Изд-во «Наука», 1969, 241.

#### Сведения об авторах

**Моисеев Евгений Иванович**: д-р физ.-мат. наук, профессор, академик РАН, декан факультета ВМК МГУ имени М.В.Ломоносова, заведующий сектором проблем информатизации математической физики ВЦ РАН; Москва, Россия, email: decanvmk@rambler.ru; тел.: +7 495 939-30-10;

**Лурье Сергей Альбертович**<sup>1</sup>: д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Института прикладной механики РАН, ведущий научный сотрудник ВЦ РАН; Москва, Россия, email: lurie@ccas.ru, salurie@mail.ru; тел.: +7 903 794-72-79;

Корзюк Виктор Иванович: д-р физ.-мат. наук, профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Республики Беларусь, заведующий кафедрой математической физики факультета прикладной математики и информатики Белорусского государственного университета; Минск, Республика Беларусь, email: korzyuk@bsu.by; тел.: (8 017) 209-55-38;

**Нефедов Павел Владимирович**: аспирант факультета ВМК МГУ имени М.В.Ломоносова; Москва, Россия, email: paul.nefedov@gmail.com, p nefedov@mail.ru; тел.: +7 916 151-88-70.

<sup>1</sup>контактное лицо

## ТЕКСТУРА И ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОЛОВОКНА «ВИСКУМ»

(получена редакцией 25.06.2013, переработанный вариант - 23.09.2013, принята к печати - 04.10.2013)

#### <sup>1</sup> Г.Ф.Потапова, <sup>2</sup>М.И.Иким, <sup>3</sup>С.А.Корнейчук, <sup>1</sup>А.С.Смолянский

<sup>1</sup>ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, <sup>2</sup>НИЯУ МИФИ, Москва <sup>3</sup>ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва

Исследованы закономерности окислительной и гидролитической деструкции катодов на основе углеволокнистого материала «Вискум», используемых в аппаратах для электрохимической генерации озона. Обнаружен щелочной катализ процесса гидролитической деструкции материала катода, а также синергетический эффект совместного действия озона, кислорода и ионов гидроксила на деструкцию катода в процессе эксплуатации. Методами сорбционной ёмкости по йоду, растровой электронной микроскопии, рентгеновского энерго–дисперсионного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлена взаимосвязь между величиной наблюдаемых каталитических эффектов и изменением микроструктуры поверхности катода. Предположено, что гетероцепная природа углеволокна «Вискум», изготовленного из вискозы, может быть причиной обнаруженного эффекта щелочного катализа.

Ключевые слова: озон, углеволокно, катализ, гидролиз, деструкция, катод

## TEXTURE AND SURFACE CHEMISTRY OF ELECTROCHEMICALLY MODIFIED CATHODES BASED ON «VISCUM» CARBON FIBER

#### <sup>1</sup>G.F. Potapova, <sup>2</sup>M.I. Ikim, <sup>3</sup>S.A. Korneichuk, <sup>1</sup>A.S. Smolyanskii

<sup>1</sup>FSUE «Karpov Institute of Physical Chemistry», Moscow, Russia <sup>2</sup>National research nuclear university «MEPhI», Moscow, Russia <sup>3</sup>LLC «Systems for microscopy and analysis», Moscow, Russia

The regularities of oxidizing and hydrolytic destruction of cathodes prepared from the «Viscum» carbon fiber, which used in devices for electrochemical generation of ozone, have been studied. An effect of the alkaline catalysis on the process of hydrolytic destruction of the cathode material, as well as the synergetic effect of the joint action of ozone, oxygen and hydroxyl ions on the destruction of the cathode in the process of exploitation has been observed. By means of sorption activity on iodine, scanning electron microscopy and other experimental techniques a correlation between the magnitude of the observed catalytic effects and changes of the microstructure of the surface of the cathode has been established. It is assumed that the hetero-chain nature of the «Viscum» carbon fiber, made from viscose, may a reason for the discovered effect of alkaline catalysis.

Keywords: ozone, carbon fiber, catalysis, hydrolysis, destruction, cathode

#### 1. Введение

Необходимость прогнозирования эксплуатационного ресурса катодных материалов на основе углеграфитовых волокнистых материалов (УГВМ), применяемых в электролизёрах для синтеза озона [1], стимулирует изучение нано- и микроструктурных изменений поверхности катода, происходящих при воздействии повреждающих факторов различной природы (большие токи, химически агрессивные вещества – озон, пероксид водорода и проч.) и установления возможной взаимосвязи с параметрами, характеризующими работу электрохимического аппарата в целом (производительность по озону и пероксиду водорода, колебания температуры, изменение состава электролита и т.д.).

Цель настоящего исследования состояла в изучении нано- и микроструктурных изменений поверхности катодов на основе УГВМ марки «Вискум» в электролизёре для генерации озона, возникающих в различных режимах эксплуатации.

#### 2. Методика эксперимента

#### <u>2.1.Образцы</u>.

Исследовались образцы катодных материалов на основе углеволокнистого материала (УГВМ) марки «Вискум» (производство – ПО «Химволокно», Светлогорск, Республика Беларусь), который представляет собой пропитанные углеродные волокна, получаемые из гидратцеллюлозного сырья, обладающие высокой прочностью, термической и химической стойкостью, электропроводностью и устойчивостью к воздействию ионизирующих излучений. Образцы электродов в виде полотен размером 150×100 мм были изготовлены из углеродной ленты Вискум ЛН (ТУ 6-06-31-638-88) толщиной 0,6 мм. Испытания образцов УГВМ «Вискум» проводились в трёх режимах (Таблица 1): а) озонирование в газовой фазе, в дистиллированной воде или водных растворах пероксида водорода и NaOH – при этом материал размещался в ячейке, через которую пропускали поток озонкислородной смеси, образующейся на аноде. В других случаях образцы УГВМ «Вискум» применялись в качестве катода; при этом использовался электролит как без NaOH (б), так и с добавкой щёлочи (в).

2.2 .Описание установки и электрохимического процесса.

Схема экспериментальной установки, использованной для проведения испытаний образцов УГВМ «Вискум» в режимах «а», «б», приведена на Рис. 1. В этом случае в качестве электрохимического генератора озона использовали электролизёр СУ-20, разработанный в лаборатории электрохимии ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» [1], а образцы размещались в колбе Тищенко, куда подавали озон-кислородную смесь после очистки от паров воды в абсорбционной колонне.



*Рис. 1. Схема проведения испытаний в режимах «а», «б»: А* – электрохимический генератор озона СУ-20; *Б* – колба Тищенко с обрабатываемым раствором

*Schemattic of tests in modes «a» and «b»: A* - *Electrochemical ozone generator SU-20; B* - *Tishchenko bulb with spray solution* 

На Рис. 2 показана схема электрохимического генератора озона, использованного для проведения испытаний в режиме «в», который содержит коаксиально расположенные анод и катод, разделённые мембраной. В этом случае качестве анода использовался стеклоуглерод (СУ), катодом служил исследуемый образец УГВМ «Вискум».

В процессе эксплуатации электролизёра в режиме «в» на аноде протекают реакции образования и выделения озона и кислорода:

$CY + 3H_2O - 6e^- \rightarrow O_3\uparrow + 6H^+ + CY$	(I)
$CY + 2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2^\uparrow + 4H^+ + CY$	(II)
$CY + 2H_2O - 4e^- \rightarrow CO_2 + 4H^+ + CY$	(III)

В то же время на катоде протекает реакция образования водорода:

$$Y\Gamma BM + 2H_{2}O + 2e \rightarrow H_{2}\uparrow + 2OH^{-} + Y\Gamma BM$$
 (IV)

Перед началом эксперимента в режиме «в» в анодное пространство электрохимического генератора озона заливался водный раствор бифторида аммония (40% (масс.)). В качестве католита использовался водный раствор NaOH (Таблица 1).

В всех режимах испытаний электропитание устройства осуществлялось с помощью источника постоянного тока Б5-71, который позволяет варьировать величину рабочего тока в пределах от 10 до 100 А; при этом величина напряжения на электролизере не выше 12 В. В указанных условиях содержание озона в смеси составляло до 20% (по объёму) при токе 50 А.



**Рис. 2. Схема проведения испытаний в режиме «в»:** 1–анодное отделение (анолит - водный раствор бифторида аммония NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, анод из стеклоуглерода); 2–катодное отделение (католит – водный раствор NaOH, катод на основе углеволокнистых материалов «Вискум»); 3 – диафрагма; 4 – озонопровод для подачи озон-кислородной смеси в катодное отделение

The scheme of tests carrying out in the mode «6»: 1 - anode department (anolyte is a water solution of the ammonium bifluorode  $NH_4HF_2$ , the anode of the surface of glassy carbon); 2 - cathode compartment (catholyte - NaOH aqueous solution, the cathode on the basis of carbon-fiber based materials «Viscum»); 3 - aperture; 4 – an ozone tube for submission of ozone-oxygen mixture into the cathode compartment

№ 4

2013

Таблица 1

#### Изменение величины сорбционной ёмкости S<sub>e</sub>, г/г (или в относительных единицах) углеволокнистого материала марки «Вискум» по йоду в зависимости от режима обработки материала

Режим обработки	Сорбционная ёмкость по I2 УГВМ марки «Вискум»	
	$S_e, \Gamma/\Gamma$	S <sub>e</sub> , отн. ед.
Исходный образец	0,0058	1,0
а) Образец УГВМ помещён в поток озон-кислородной газовой смеси	0,0135	2,33
а) Озонирование образца УГВМ в водной среде в течение одного часа	0,014	2,41
<ul> <li>а) Озонирование образца УГВМ в водном растворе 1% NaOH</li> </ul>	0,068	11,72
a) Озонирован ие образца УГВМ в 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0159	2,74
a) Озонирование образца УГВМ в 1·10 <sup>-5</sup> % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,019	3,28
б) Озонирование катода на основе УГВМ в водном растворе 1 М		
$\rm NH_4HF_2$ , в течение:		
- одного часа	0,0063	1,09
- трёх часов	0,008	1,38
в) Озон ирование катода на основе УГВМ в водном растворе 10% NaOH при дополнительном воздействии образующегося озона и пероксида водорода, ток – 10 мА	0,357	61,56
в) Озон ирование катода на основе УГВМ в водном растворе 10% NaOH при дополнительном воздействии образующегося озона и пероксида водорода, ток – 1 мА	0,179	30,86
<ul> <li>в) Пропитка образца УГВМ в водном растворе 1 М NaF в течение 24 часов, затем озонирование катода на основе пропитанного УГВМ в водном растворе 10% NaOH при дополнительном воздействии образующегося озона и пероксида во дорода, ток – 1,0 мА</li> </ul>		42,76

2.3. Методы исследования.

Величина сорбционной ёмкости (S<sub>e</sub>) исследованных образцов УГВМ определялась йодометрическим методом. Для определения удельной поверхности образцов УГВМ использовался автоматический анализатор удельной поверхности и размера пор Quatrasorb SI (производство фирмы Quantachrome Instruments (США)).

Состав и концентрация кислородсодержащих групп на поверхности образцов УГВМ определялись «обменным методом», путём исследования процесса обмена иона водорода на ион щелочного металла по специально разработанной методике. К анализируемому образцу УГВМ «Вискум» добавлялись водные растворы солей (NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH). По результатам протекания реакции обмена «натрий – водород» различались кислородсодержащие группы, обладающие различной химической структурой и кислотностью, поскольку водный раствор NaHCO<sub>3</sub> преимущественно нейтрализует карбоксильные группы, раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> нейтрализует карбоксильные группы, содержащиеся в лактонной группе, раствор NaOH нейтрализует фенольные группы.

Для изучения изменений нано- и микроструктуры поверхности УГВМ «Вискум» использовался многофункциональный сканирующий электронный микроскоп с интегрированной системой фокусированного ионного пучка для структурной диагностики и автоматизированных исследований Quanta 200 3D DualBeam. При выполнении измерений методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) также осуществлялся контроль элементного состава участков поверхности УГВМ «Вискум» посредством проведения рентгеновского энергодисперсионного анализа (РЭДА).

Определение состава и содержание химических групп на поверхности УГВМ «Вискум» также осуществлялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В измерениях использовался спектрометр Versa Probe II компании PHI, оборудованный монохроматическим сканирующим рентгеновским источником (излучение Al K альфа). Измерения проводились в вакууме 3·10<sup>-6</sup> мм рт. ст., размер площадки измерения 100×100 мкм, температура – комнатная, энергия электронов – 23,5 эВ, угол падения зондирующего электронного пучка - 45°.

#### 3. Результаты и обсуждение

Как следует из Таблицы 1, обработка озоном УГВМ «Вискум» во всех случаях приводит к увеличению сорбционной ёмкости S<sub>e</sub>. Выдержка образцов материала в озон-кислородной среде приводит к увеличению сорбционной ёмкости более чем в два раза. Возможно, природа наблюдаемого эффекта связана с образованием гидроксильных радикалов и ионов. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты измерения S<sub>e</sub> образцов УГВМ «Вискум», обработанных путём пропускания озон-кислородной смеси через водные растворы пероксида водорода и NaOH. Образование значительных концентраций ионов гидроксила вследствие процессов электролитической диссоциации NaOH и реакций с участием озона в воде, реакции между ионами и радикалами гидроксила с озоном [2–6], заметно увеличивают интенсивность окислительных и деградационных процессов на поверхности УГВМ «Вискум», и, следовательно, - приводят к последующему росту величины S<sub>a</sub>.

Следовательно, возрастание S<sub>e</sub> при проведении газофазной обработки образцов УГВМ «Вискум» может быть связано с комплексным взаимодействием между озоном, парами воды и поверхностью материала.

Проведение обработки образцов УГВМ «Вискум» непосредственно в электрохимическом аппарате с использованием в качестве католита водного раствора бифторида аммония, способного диссоциировать с образованием ионов фтора, оказывает незначительное влияние на рост величины  $S_e$  (Таблица 1). Напротив, применение электролитов на основе водных растворов NaOH приводит к резкому увеличению скорости процессов эрозии поверхности УГВМ «Вискум» - в 30 – 60 раз. При этом наблюдается эффект синергизма: совместное действие ионов гидроксила, образующихся на аноде и на катоде озона и пероксида водорода, соответственно, не равно суммарному увеличению  $S_e$  УГВМ «Вискум» при воздействии каждого из рассматриваемых химических агентов по отдельности (таблица 1). В самом деле, если сложить величину относительного увеличения  $S_e$  при обработке материала в дистиллированной воде, водных растворах пероксида водорода и NaOH (эта величина составит ~17,4, что вдвое меньше относительной величины  $S_e$  при проведении обработке уработке материала в электролизёре ~30,86 при токе 1 мA (Таблица 1)).

Таким образом, образование ионов фтора в электролите не вызывает существенного увеличения скорости поверхностной деструкции материала катода. Однако предварительное выдерживание образца УГВМ «Вискум» в водном растворе фторида натрия приводит к росту сорбционной ёмкости материала катода при последующей обработке в электролите на основе водного раствора 10% NaOH (Таблица 1). Сравнительный анализ удельной поверхности, химического состава и содержания кислородсодержащих групп на окисленной поверхности исходного и пропитанного в водном растворе фторида натрия образцов УГВМ «Вискум», осуществлённый «обменным методом», показывает, что предварительная обработка позволяет резко увеличить поверхностную концентрацию СООН-групп, полученных, вероятно, в результате распада лактонных групп при протекании катодных реакций на поверхности материала (таблица 2).

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что эффект щелочного катализа катодных реакций (IV, V), который наблюдается во всех режимах обработки материала при использовании в качестве католита водных растворов NaOH, можно рассматривать как основную причину возрастания S<sub>e</sub> УГВМ «Вискум», в результате гидролитической деструкции и поверхностного окисления.

Вывод о развитии поверхности УГВМ «Вискум», в результате взаимодействия с озон-кислородной смесью, подтверждается изучением изменений микроструктуры поверхности материала при взаимодействии с озоном методом РЭМ (Рис. 3). В соответствии с [7 – 9], поверхность исходного УГВМ «Вискум» содержит многочисленные углеродные частицы сферической и эллипсоидальной формы диаметром 40 – 60 нм и размером большой оси до 70 - 80 нм (Рис. 3, а). Протекание катодных процессов сопровождается эрозией поверхности УГВМ «Вискум», которая начинается с разрушения углеродных нано-и микрочастиц (Рис. 3,

Таблица 2

Удельная поверхность (м<sup>2</sup>/г), химическая структура и содержание (мг·экв/г) кислородсодержащих групп на поверхности катода из углеволокна «Вискум», подвергнутого комплексному воздействию электролита, озона и пероксида водорода в процессе эксплуатации электролизёра

	Условия обработки		
Химический состав, содержание и удельная поверхность УГВМ «Вискум»	Совместное действие озона, пероксида водорода и электролита на основе водного раствора 10% NaOH, при пропускании тока 10 мА	Пропитка в водном растворе 1 М NaF в течение суток, совместное действие озона, пероксида вод орода и электролита на осно ве водного раствора 10% NaOH, при пропускании тока 1.0 мA	
Карбоксильная группа, мг. экв/г	1,06.10-3	0,32.10-3	
Карбоксильная группа из лактонной, мг·экв/г	0,379.10-3	29,4·10 <sup>-3</sup>	
Фенольная группа, мг.экв/г	1,40.10-3	0,385·10 <sup>-3</sup>	
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	1,31	1,21	



**Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности углеволокнистого материала «Вискум», подвергнутых озонному воздействию в различных режимах: а)** исходный; **б)** совместное действие озона и пероксида водорода в 1 М водном растворе NH<sub>4</sub>HF<sub>3</sub>; **в)** совместное действие озона и пероксида водорода в водном растворе 10% NaOH

*Electron microscopy of the «Viscum» carbon fiber surface subjected to ozone exposure in various: a)* The surface of an initial sample; *6)* Same after a combined action of ozone and hydrogen peroxide in  $1 \text{ M NH}_4\text{HF}_2$  aqueous solution; *b)* A result of a combined action of ozone and hydrogen peroxide in 10% NaOH aqueous solution

б). При дальнейшей эксплуатации катода на его поверхности происходит образование многочисленных открытых пор размерами от 80 до 130 нм (Рис. 3, в). Следовательно, изменение сорбционной ёмкости материала может быть связано с изменением микроструктуры поверхности УГВМ «Вискум» - вначале происходит разрушение углеродных нано- и микрочастиц, а затем – образование массива открытых микропор.

Результаты измерения элементного состава поверхности методом РЭДА и РФЭС (Рис. 4, Таблица 3), для образцов исходного и обработанного в режиме «в» УГВМ «Вискум» показывают уменьшение общего содержания углерода на поверхности материала одновременно с ростом концентрации атомов кислорода. Очевидно, снижение содержания углерода происходит в результате разрушения углеродных нано-/микрочастиц на поверхности материала, в то время как увеличение содержания кислорода коррелирует с ростом концентрации кислородсодержащих групп (таблица 2, 3). Обращает внимание возрастание ошибки измерения поверхностных концентраций исследуемых элементов в образце УГВМ

Таблица 3

Элементный состав поверхности углеволокнистых материалов «Вискум» до и после обработки в электролизёре, в условиях совместного действия озона и пероксида водорода в водном растворе 10% NaOH, согласно данным рентгеновского энерго-дисперсионного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Время, час	Элемент, линия в спектре – результаты РЭДА / РФЭС	Содержание, % (вес.), РЭДА	Содержание, % (атомн.) РЭДА / РФЭС	Общее содержание, отн. ед. РЭДА	Ошибка измерения, % РЭДА
	Углерод (С(К))	94,46	95,78 / 88,6	455,12	1,0
0	Кислород (О(К))	5,54	4,22/10,1	8,29	11,0
	Кремний (Si(2p))	-	0/1,4	-	-
	Углерод (С(К))	93,64	95,25 / 78,7	264,76	2,33
	Кислород (О(К))	5,96	4,55/17,9	4,69	15,83
10,0	Натрий (Na(K))	0,19	0,1/3,4	1,01	46,77
	Алюминий (Al(K))	0,12	0,06/-	2,03	32,06
	Кремний (Si(K))	0,08	0,04 / -	1,7	43,6



Рис. 4. Элементный состав поверхности углеволокнистого материала «Вискум» до (I) и после (II) обработки озоном согласно данным рентгеновского энерго-дисперсионного анализа. На вставке приведён участок поверхности материала, где был сфокусирован зондирующий пучок рентгеновских фотонов

Chemical composition of the «Viscum» carbon fiber surface before (I) and after (II) the ozone treatment according to data of the X-ray energy dispersion analysis. The inset shows a plot of the surface of the material, where the probing beam of the X-ray photons has been focused





Spectra of the carbon-fiber-based material «Viscum» surface before (I) and after treatment with ozone (II) obtained by X-ray photoelectron spectroscopy

«Вискум» после обработки озоном. Можно предположить, что развитие окислительных и деградационных процессов в процессе эксплуатации электрохимического генератора озона формирует метастабильное состояние поверхности катода.

Наиболее интересным результатом следует считать качественные изменения в спектрах РЭДА и РФЭС после обработки озоном, которые связаны с появлением линий натрия (Рис. 5). Очевидно, что наряду с воздействием озона и кислорода имеют место процессы сорбции ионов натрия из католита. Появление линий кремния в спектрах РЭДА и РФЭС УГВМ «Вискум» после обработки озоном можно связать с кремнийорганическим связующим, используемым в технологии изготовления материала. Аналогично, на-

блюдаемые в спектре РЭДА следовые количества алюминия можно связать с остатками катализатора, присутствующими в матрице композиционного материала. Детальное изучение зарегистрированных спектров РФЭС УГВМ «Вискум» будет проведено в дополнительном исследовании.

#### 4. Заключение

Таким образом, наличие корреляции между результатами измерения сорбционной ёмкости, удельной поверхности, химического состава и содержания кислородсодержащих групп на поверхности катодных материалов из УГВМ «Вискум», с данными РЭМ, РЭДА и РФЭС показывает, что протекание катодных реакций при электрохимическом синтезе озона сопровождается значительными изменениями микроструктуры поверхности материала катода. Установлено, что наличие ионов и/или радикалов гидроксила в составе электролита оказывает каталитическое действие на протекание катодных реакций. При этом наблюдается синергетический эффект, заключающийся в неаддитивном возрастании скорости деградационных процессов на катодной поверхности УГВМ «Вискум» при совместном действии озона, пероксида водорода и гидроксил ионов/радикалов при эксплуатации электролизёра.

Особенностью химической структуры вискозы является наличие атомов кислорода в главной полимерной цепи. Как известно [10], гидролитическая деструкция гетероцепных полимеров, содержащих атом кислорода в главной цепи, резко ускоряется в присутствии ионов гидроксила. Возможно, механизм щелочного катализа процесса гидролитической деструкции гетероцепных полимеров, предложенный в [10], также применим для объяснения динамики изменения нано-/микроструктуры поверхности катодного материала, обнаруженных в настоящем исследовании при пропускании озон-кислородной смеси сквозь водные растворы NaOH, содержащие УГВМ «Вискум».

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт от 12 марта 2012 г. № 11.519.11.6032) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-00437), с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) «Карповский центр инструментальной физико-химической диагностики веществ и материалов (Карповский ЦКП)» действующего на базе ФГУП «НИФХИ им. Л.Я.Карпова», и ЦКП «Микроанализ» Технопарка Сколково. Авторы благодарят Н.В.Садовскую за помощь в проведении электронно-микроскопических измерений, Э.В.Касаткина и Ю.М.Шульгу – за плодотворное обсуждение вопросов, рассмотренных в настоящей статье.

#### Библиографический список

1 Электролизёр для получения озона: Патент 2285061 РФ МПК С25 В 1/13 (2006.01). Заявка 2004137009/ 15 от 2004.12.17. Опубл. 2006.05.27. Потапова Галина Филипповна, Блинов Александр Васильевич, Касаткин Эдуард Владимирович, Клочихин Владимир Леонидович, Путилов Александр Валентинович. ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова».

2 Wabner D., Grambow C. Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1985, V. 195, 95 – 108.

3 Kotz R., Stucki S., Carcer B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes, *J. Applied Electrochemistry*, 1991, V. 21, N 1, 14 – 20.

4 Bin Wang, Kwong-Yu Chan, Study of hydroxyl free radical generation on doped tin oxide anodes, *Abstract N* 2003, 219<sup>th</sup> ECS Meeting, 2011 The Electrochemical Society

5 Muff J., Bennedsen L.R., Sogaard E.G., Detailed parameter study on the mechanisms in electrochemical oxidation of p-nitrosodimethylaniline in chloride electrolyte, *Poster session presented at 2<sup>nd</sup> European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, Nicosia, Cyprus. 09 - 11 September, 2009* 

6 Кенова Т.А., Васильева И.С., Корниенко В.Л., Влияние материала электрода и условий электролиза на электрохимическое окисление тиоцианатов, *J. Siberian Federal Univ. Chem.*, 2011, N 4, C. 384 – 392

7 Серенко С.А., Электросорбция наночастиц гидрооксида марганца на углеволокнистый материал, Современные техника и технологии. Сборник трудов XIV Международной научно-практической кон-

№ 4	Композиты и наноструктуры
2013	<b>COMPOSITES and NANOSTRUCTURES</b>

ференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. Т. 1 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд?во Томского политехнического университета, 2012, С. 379 – 380

8 Гракович П.Н., Шелестова В.А., Жандаров С.Ф., Иванов Л.Ф., Данченко Г.Н., Беляцкий В.Н., Смирнов А.В., Лыбенко В.А., Горбацевич Г.В., Белорусские композиты на основе фторопласта-4. Проблемы создания и применения, *Вестник Белнефтехима*, 2011, № 1 (60), С. 48 – 53

9 Шелестова В.А., Серафимович В.В., Гракович П.Н., Плазмохимическое нанесение фторполимерных покрытий на углеродные волокна, Сборник материалов IV Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. ISPAC. - Иваново, 2005, Т. 1, С. 330 - 333

10 Моисеев Ю.В., Маркин В.С., Заиков Г.Е., Химическая деструкция полимеров в агрессивных жидких средах, *Успехи химии*, 1976, Т. 45, № 3, С. 510 - 547

#### Сведения об авторах

**Г.Ф.Потапова**: кхн, зав. лаб. электрохимии Федерального государственного унитарного предприятия «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», Москва, Россия, <u>pot1511@rambler.ru</u>, тел. +7(906) 085 39 01

**М.И.Иким**: студент кафедры «Химическая физика» Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия, <u>ikim1104@rambler.ru</u>, тел. +7(915) 463 86 25

**С.А.Корнейчук**: ведущий специалист лаборатории электронно-микроскопического анализа ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва, Россия, тел. +7 (903) 234 03 85

**А.С.Смолянский**<sup>1</sup>: кхн, вед. научный сотрудник лаб. электрохимии Федерального государственного унитарного предприятия «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», Москва, Россия, <u>assa@nifhi.ru</u>, тел. +7(905) 748 75 28.

<sup>1</sup> Контактное лицо

## МОДЕЛЬ ХРУПКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ С ТРЕЩИНАМИ

Поступила в редакцию 14.11.2013, принята к печати 19.11.2013

#### В.В.Васильев

Центральный НИИ специального машиностроения (Россия)

Рассматривается полупространство, на верхней плоской поверхности которого нанесено тонкое упругое и хрупкое покрытие. Предполагается, что при внешнем воздействии (например, при приложении нагрузок, изменении температуры или влажности, а также при усадке покрытия или естественном росте материала основания) в результате совместной деформации пространства и связанного с ним слоя покрытия в последнем образуется система трещин. Предлагается модель слоя с трещинами, позволяющая определить расстояния между трещинами и их направления в зависимости от условий нагружения слоя.

Ключевые слова: тонкий поверхностный слой, трещина, механика разрушения.

## A MODEL OF THE BRITTLE SURFACE LAYER WITH CRACKS

#### V.V. Vasiliev

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

A half-space with the upper flat surface covered with a thin elastic brittle coating is considered. Assumed that under the action of external factors (e.g., loading, temperature or moisture change, as well as under coating shrinkage or natural growth of the basic material) compatible deformation of the half-space and the coating layer results in the coating cracking. A model developed allows to predict the distances between the cracks and the cracks directions depending on the loading conditions.

Keywords: thin surface layer, crack, fracture mechanics.

#### 1. Введение

Рассмотрим тонкий упругий слой, покрывающий полупространство (Рис. 1). Предположим, что полупространство расширяется в направлении осей *x* и *y* так, что деформации в этих направлениях оказываются равными  $\varepsilon_x^0$  и  $\varepsilon_y^0$ , а деформация сдвига отсутствует. При определенной величине деформаций в слое из хрупкого материала возникают трещины. Такие трещины образуются, в частности, в кольцевом слое композитного баллона давления, форма разрушения которого показана на Рис. 2. Как известно [1], поперечная (ортогональная волокнам) предельная деформация композитного слоя армированного параллельными волокнами, составляющая для разных композитов (0,3-0,45)%, значительно меньше продольной (в направлении волокон) деформации, которая определяется сравнительно высокой деформативностью волокон и составляет (1,5-3)%. При действии внутреннего давления внутренний спирально армированный слой растягивает в осевом направлении кольцевой слой и поскольку осевая предельная деформация спирального слоя значительно больше чем у кольцевого слоя, в последнем образуется система кольцевых трещин. Исследованию процесса образования трещин в слоистых композитах посвящена работа [2]. Хорошо известны также трещины, образующиеся в коре деревьев [3] и в почве при высыхании, сопровождающейся усадкой поверхностного слоя (Рис. 3).

#### 2. Исходные уравнения

Деформации  $\varepsilon_x^0$  и  $\varepsilon_y^0$  основания вызывают в поверхностном слое образование системы напряжений



$$\sigma_x^0 = B_x \varepsilon_x^0 + B_{xy} \varepsilon_y^0, \ \sigma_y^0 = B_y \varepsilon_y^0 + B_{xy} \varepsilon_x^0, \ \tau_{xy}^0 = 0,$$
(1)

где  $B_{x,y} = E_{x,y} / (1 - \nu_{xy}\nu_{yx})$  и  $B_{xy} = \nu_{xy}B_x = \nu_{yx}B_y$ , а E и  $\nu$  - модули упругости и коэффициенты Пуассона. В качестве условия разрушения слоя воспользуемся критерием максимальных нормальных напряжений, действующих в плоскости слоя, согласно которому при достижении одним из напряжений, например напряжением  $\sigma_x$ , предела прочности материала слоя при растяжении  $\sigma_u$  в слое образуется трещина параллельная оси *y* (Рис. 1). Для слоя с образовавшейся трещиной, показанной на Рис. 1, (расположение и направление трещины являются произвольными и определяются случайными причинами), напряжения могут быть представлены следующим образом:

$$\sigma_{x} = \sigma_{x}^{0} + s_{x}(x, y), \ \sigma_{y} = \sigma_{y}^{0} + s_{y}(x, y), \ \tau_{xy} = 0.$$
<sup>(2)</sup>

Здесь  $s_x$  и  $s_y$  суть корректирующие напряжения, учитывающие наличие трещины. Предполагается, что эти напряжения не зависят от координаты z, т.е. они распределяются равномерно по толщине слоя. Поскольку слой соединен с основанием только по плоскости z = h (Рис. 1), для обеспечения физической корректности модели следует также предположить, что слой является абсолютно жестким при сдвиге в плоскостях xz и yz, т.е., что модули поперечного сдвига слоя  $G_{xz} \to \infty$  и  $G_{yz} \to \infty$ .

Для определения корректирующих напряжений  $s_x$  и  $s_y$  воспользуемся трехмерными уравнениями равновесия для слоя, записанными для напряжений  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  и  $\tau_{xy}$ . Учитывая, что напряжения  $\sigma_x^0$  и  $\sigma_y^0$ , входящие в равенства (2), не зависят от координат, получим:

$$\frac{\partial s_x}{\partial x} + \frac{\tau_{xz}}{\partial z} = 0, \ \frac{\partial s_y}{\partial y} + \frac{\tau_{yz}}{\partial z} = 0, \ \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} = 0.$$
(3)

Интегрируя первые два уравнения (3) по *z* и учитывая, что  $\tau_{xz} = 0$  и  $\tau_{yz} = 0$  на свободной поверхности слоя *z* = 0, найдем

$$\tau_{xz} = -z \frac{\partial s_x}{\partial x}, \ \tau_{yz} = -z \frac{\partial s_y}{\partial y}.$$
(4)

Подставляя эти напряжения в третье уравнение (3) и интегрируя его по*z* с учетом условия  $\sigma_z(z=0)=0$ , получим:

$$\sigma_z = \frac{z^2}{2} \left( \frac{\partial^2 s_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s_y}{\partial y^2} \right).$$
(5)

Поскольку уравнения равновесия и статические граничные условия на свободной поверхности слоя удовлетворены, напряжения *s<sub>x</sub>* и *s<sub>y</sub>* определяют систему статически возможных состояний слоя. Для выделения состояния наиболее близкого к истинному (в рамках принятых гипотез) воспользуемся принципом минимума потенциальной энергии деформации слоя

$$W = \frac{1}{2} \iint \left\{ \int_{0}^{h} \left[ \frac{s_{x}^{2}}{E_{x}} - \left( \frac{\mathbf{v}_{xy}}{E_{y}} + \frac{\mathbf{v}_{yx}}{E_{x}} \right) s_{x} s_{y} + \frac{s_{y}^{2}}{E_{y}} + \frac{\sigma_{z}^{2}}{E_{z}} \right] dz \right\} dx dy \,.$$
(6)

Заметим, что здесь отсутствуют касательные напряжения  $\tau_{xz}$  и  $\tau_{yz}$  так как соответствующие модули сдвига считаются, как отмечено выше, бесконечно большими и в связи с малой толщиной слоя не учитывается эффект Пуассона в плоскостях  $x_z$  и  $y_z$ . Подставляя в энергию (6) напряжения (5) и интегрируя по *z*, получим следующий функционал:

$$W = \frac{h}{2} \iint \left[ \frac{s_x^2}{E_x} - (\frac{v_{xy}}{E_y} + \frac{v_{yx}}{E_x}) s_x s_y + \frac{s_y^2}{E_y} + \frac{h^4}{20E_z} (\frac{\partial^2 s_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s_y}{\partial y^2})^2 \right] dx dy.$$
(7)

Соответствующие вариационные уравнения имеют вид:

$$\frac{h^4}{20E_z}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\partial^2 s_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s_y}{\partial y^2}\right) + \frac{s_x}{E_x} - \frac{1}{2}\left(\frac{\nu_{xy}}{E_y} + \frac{\nu_{yx}}{E_x}\right)s_y = 0.$$
(8)

$$\frac{h^4}{20E_z}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\left(\frac{\partial^2 s_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s_y}{\partial y^2}\right) + \frac{s_y}{E_y} - \frac{1}{2}\left(\frac{\nu_{xy}}{E_y} + \frac{\nu_{yx}}{E_x}\right)s_x = 0.$$
(9)

Рассмотрим некоторые частные случаи нагружения.

## 3. Одноосное растяжение

Рассмотрим одноосное растяжение изотропного слоя. При  $E_x = E_y = E_z = E$  и  $s_y = 0$  уравнение (8) принимает вид

$$\frac{d^4 s_x}{dx^4} + \frac{20}{h^4} s_x = 0.$$
(10)

Локализованное вблизи трещины с координатой *x* = 0 (Рис. 1) решение этого уравнения можно записать следующим образом:

$$s_x = e^{-tx} (C_1 \sin tx + C_2 \cos tx),$$

где

$$t = \frac{\sqrt[4]{20}}{h\sqrt{2}} = \frac{1,495}{h}.$$
(11)

Суммарное напряженное состояние определяется первым равенством (2). Постоянные  $C_1$  и  $C_2$  находятся из граничных условий, согласно которым на краю трещины x = 0 имеем  $\sigma_x = 0$  и  $\tau_{xz} = 0$ . Учитывая первую формулу (4), окончательно получим

$$\sigma_x = \sigma_x^0 \Big[ 1 - e^{-tx} (\sin tx + \cos tx) \Big]. \tag{12}$$

Зависимость отношения  $\sigma_x/\sigma_x^0$  от безразмерной координаты x/h показана на Рис. 4, из которого следует, что кривая имеет максимум, расположенный на расстоянии *l* от начала координат. Для определения
этого расстояния используем условие  $\partial \sigma_x / \partial x = 0$ , которое дает

$$l = \frac{\pi h}{t} = 2,1h. \tag{13}$$

Величина максимального напряжения определяется равенством

$$\sigma_x(x=l) = \sigma_x^0 (1+e^{-\pi}).$$
(14)

Заметим, что максимальное напряжение больше номинального значения  $\sigma_x^0$ , при котором образова-

лась первая трещина. Отсюда следует, что одна трещина существовать не может. Если напряжение  $\sigma_r^0$ 

достигает предела прочности материала слоя при растяжении  $\sigma_u$  и в слое образуется трещина, то она сопровождается появлением второй трещины, расположенной на расстоянии *l* от первой, затем третьей на расстоянии *l* от второй и т.д. Таким образом, слой покрывается системой трещин, расположенных на расстоянии *l* друг от друга. Для изотропного слоя расстояние между трещинами зависит, согласно равенству (13) только от толщины слоя и не зависит от его жесткости и прочности.



При дальнейшем нагружении слоя, в котором образовалась система трещин, расстояние между которыми определяется равенством (13), распределение напряжений  $\sigma_x$  на участке между трещинами описывается симметричной функцией, принимающей максимальное значение в точке, разделяющей участок между трещинами пополам. Таким образом, при каждом последующем растрескивании слоя число трещин увеличивается так, что расстояния между ними оказываются равными сначала l/2 затем l/4 и т.д.

#### 4. Всестороннее растяжение

Рассмотрим слой, нагруженный напряжениями  $\sigma_x^0 = \sigma_y^0 = \sigma_0$ . Для такого напряженного состояния в равенствах (2) следует принять  $s_x = s_y = s$  и уравнения (8) и (9) для изотропного слоя принимают вид

$$\frac{h^4}{20}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Delta s + (1-\nu)s = 0, \quad \frac{h^4}{20}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\Delta s + (1-\nu)s = 0, \tag{15}$$

где  $\Delta$  - оператор Лапласа. Решение уравнений (15) будем искать в форме

$$s(x, y) = Ce^{\lambda(x+y)}$$

<u>№</u> 4

2013

Подстановка в уравнения (15) приводит к следующему характеристическому уравнению для параметра  $\lambda$ :

$$\frac{h^4}{20}\lambda^4 + 1 - \nu = 0.$$

Это уравнение имеет четыре комплексно-сопряженных корня с модулем

$$t = \frac{\sqrt{20(1-\nu)}}{\sqrt{2}h}.$$

Тогда решение уравнений (15) локализованное в окрестности начала координат имеет вид:

$$s = e^{-t(x+y)} \left[ C_1 \sin t(x+y) + C_2 \cos t(x+y) \right].$$

Суммарные напряжения, как и ранее, определяются равенствами (2), т.е.

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma = \sigma_o + s(x, y)$$

Предположим, что при некотором напряжении  $\sigma$  в окрестности начала координат образовалась трещина и определим постоянные  $C_1$  и  $C_2$  из условий

$$\sigma(x=0, y=0) = 0, \ \tau_{xz}(x=0, y=0) = \tau_{yz}(x=0, y=0) = 0.$$

В результате получим следующее распределение напряжений

$$\sigma = \sigma_0 \Big\{ 1 - e^{-t(x+y)} \Big[ \sin t(x+y) + \cos t(x+y) \Big] \Big\}.$$
(16)

Распределение напряжений  $\sigma/\sigma_0$  в окрестности начала координат показано на Рис. 5 (при v = 0). Как следует из графика, максимальные значения напряжений располагаются на прямой, составляющей угол 45° с осями *x* и *y*. Действительно, воспользуемся условиями максимума функции (16)  $\partial \sigma/\partial x = 0$  и  $\partial \sigma/\partial y = 0$ , из которых следует sin t(x + y) = 0. Таким образом, уравнение прямой, на которой располагаются максимальные напряжения, имеет вид:

$$x + y = \frac{\pi}{t}.$$
(17)

Максимальное значение напряжения определяется равенством (14) и, как и в случае одноосного растяжения, рассмотренном выше, превышают номинальное значение  $\sigma_0$ . Таким образом, образование микротрещины в окрестности начала координат вызывает появление прямолинейной трещины, уравнение которой имеет форму (17).

Сделаем одно важное замечание. Проведенный выше анализ соответствует вполне определенному положению системы координат x, y. Однако для изотропного слоя направления осей x и y могут быть совершенно произвольными, т.е. в слое должна образоваться система трещин, состоящих из прямолинейных участков, описываемых уравнением (17), в котором оси x и y поворачиваются на некоторые углы вокруг оси z (Рис. 1). Для выявления величины и числа таких возможных углов поворота введем следующую основную гипотезу: будем считать, что слой, являющийся изотропным до появления трещин сохраняет свойство изотропии и после образования трещин.



Stress distribution in the vicinity of a crack under two-axial tension

№ 4 2013

Рассмотрим элемент слоя с параллельной системой трещин, составляющих угол  $\phi_i$  с осью *x* (Рис. 6) и введем систему координат 1,2, направив ось 1 вдоль трещин. Такой слой является ортотропным в координатах 1,2 и обладает некоторыми эффективными упругими постоянными  $E_1, E_2, G_{12}, \nu_{12}, \nu_{21}(\nu_{12}E_1 = \nu_{21}E_2)$ . Для такой феноменологической модели слоя с трещинами можно записать обобщенный закон Гука, т.е.

$$\varepsilon_{1}^{i} = \frac{\sigma_{1}^{i}}{E_{1}} - \nu_{12} \frac{\sigma_{2}^{i}}{E_{2}}, \ \varepsilon_{2}^{i} = \frac{\sigma_{2}^{i}}{E_{2}} - \nu_{21} \frac{\sigma_{1}^{i}}{E_{1}}, \ \varepsilon_{12}^{i} = \frac{\tau_{12}^{i}}{G_{12}}.$$
(18)

Деформации слоя в системе координат x, y связаны с деформациями в координатах 1,2 следующим образом [4]:

$$\varepsilon_{x}^{i} = \varepsilon_{1}^{i} \cos^{2} \phi_{i} + \varepsilon_{2}^{i} \sin^{2} \phi_{i} - \varepsilon_{12}^{i} \sin \phi_{i} \cos \phi_{i},$$

$$\varepsilon_{y}^{i} = \varepsilon_{1}^{i} \sin^{2} \phi_{i} + \varepsilon_{2}^{i} \cos^{2} \phi_{i} + \varepsilon_{12}^{i} \sin \phi_{i} \cos \phi_{i},$$

$$\varepsilon_{xy}^{i} = (\varepsilon_{1}^{i} - \varepsilon_{2}^{i}) \sin 2\phi_{i} + \varepsilon_{12}^{i} \cos 2\phi_{i}.$$
(19)

Соответственно, напряжения в осях 1,2 аналогичным образом могут быть выражены через напряжения в осях *x*, *y* не зависящие от направления трещин, т.е. [4]

$$\sigma_{1}^{i} = \sigma_{x} \cos^{2} \phi_{i} + \sigma_{y} \sin^{2} \phi_{i} + \tau_{xy} \sin 2\phi_{i},$$

$$\sigma_{2}^{i} = \sigma_{x} \sin^{2} \phi_{i} + \sigma_{y} \cos^{2} \phi_{i} - \tau_{xy} \sin 2\phi_{i},$$

$$\tau_{12}^{i} = (\sigma_{y} - \sigma_{x}) \sin \phi_{i} \cos \phi_{i} + \tau_{xy} \cos 2\phi_{i}.$$
(20)



Будем считать, что в слое последовательно образуются системы трещин с углами  $\phi_1, \phi_2, ..., \phi_i ..., \phi_k$  и предположим, что с появлением каждой новой системы трещин податливость слоя увеличивается так что деформации слоя, содержащего *k* систем трещин, складываются из деформаций (19), т.е.

$$\varepsilon_x = \sum_{i=1}^k \varepsilon_x^i, \ \varepsilon_y = \sum_{i=1}^k \varepsilon_y^i, \ \varepsilon_{xy} = \sum_{i=1}^k \varepsilon_{xy}^i.$$
(21)

Установим связь между деформациями и напряжениями в слое в координатах *x*, *y*. Для этого подставим деформации (19) в суммы (21) и выразим напряжения в координатах 1,2 через напряжения в координатах *x*, *y* с помощью соотношений (20). В результате получим следующие соотношения упругости

$$\varepsilon_{x} = c_{11}\sigma_{x} + c_{12}\sigma_{y} + c_{13}\tau_{xy},$$

$$\varepsilon_{y} = c_{21}\sigma_{x} + c_{22}\sigma_{y} + c_{23}\tau_{xy},$$

$$\varepsilon_{xy} = c_{31}\sigma_{x} + c_{32}\sigma_{y} + c_{33}\tau_{xy}$$
(22)

Входящие сюда коэффициенты податливости слоя имеют вид

$$c_{11} = \sum_{i=1}^{k} \left[ \frac{\cos^{4} \phi_{i}}{E_{1}^{k}} + \frac{\sin^{4} \phi_{i}}{E_{2}^{k}} + \left( \frac{1}{G_{12}^{k}} - \frac{\nu_{21}^{k}}{E_{2}^{k}} - \frac{\nu_{12}^{k}}{E_{2}^{k}} \right) \sin^{2} \phi_{i} \cos^{2} \phi_{i} \right],$$

$$c_{12} = c_{21} = \sum_{i=1}^{k} \left[ \left( \frac{1}{E_{1}^{k}} + \frac{1}{E_{2}^{k}} - \frac{1}{G_{12}^{k}} \right) \sin^{2} \phi_{i} \cos^{2} \phi_{i} - \frac{\nu_{21}^{k}}{E_{1}^{k}} \sin^{4} \phi_{i} - \frac{\nu_{12}^{k}}{E_{2}^{k}} \cos^{4} \phi_{i} \right) \right],$$

$$c_{13} = c_{31} = \sum_{i=1}^{k} \left[ \frac{\cos^{2} \phi_{i}}{E_{1}^{k}} (1 + \nu_{21}^{k}) - \frac{\sin^{2} \phi_{i}}{E_{2}^{k}} (1 + \nu_{12}^{k}) - \frac{\cos 2\phi_{i}}{2G_{12}^{k}} \right] \sin 2\phi_{i} , \qquad (23)$$

$$c_{22} = \sum_{i=1}^{k} \left[ \frac{\sin^{4} \phi_{i}}{E_{1}^{k}} + \frac{\cos^{4} \phi_{i}}{E_{2}^{k}} + \left( \frac{1}{G_{12}^{k}} - \frac{\nu_{21}^{k}}{E_{2}^{k}} - \frac{\nu_{12}^{k}}{E_{2}^{k}} \right) \sin^{2} \phi_{i} \cos^{2} \phi_{i} \right],$$

$$c_{22} = \sum_{i=1}^{k} \left[ \frac{\sin^{4} \phi_{i}}{E_{1}^{k}} + \frac{\cos^{4} \phi_{i}}{E_{2}^{k}} + \left( \frac{1}{G_{12}^{k}} - \frac{\nu_{21}^{k}}{E_{2}^{k}} - \frac{\nu_{12}^{k}}{E_{2}^{k}} \right) \sin^{2} \phi_{i} \cos^{2} \phi_{i} \right],$$

$$c_{23} = c_{32} = \sum_{i=1}^{k} \left[ \frac{\sin^{2} \phi_{i}}{E_{1}^{k}} (1 + \nu_{21}^{k}) - \frac{\cos^{2} \phi_{i}}{E_{2}^{k}} (1 + \nu_{12}^{k}) + \frac{\cos 2\phi_{i}}{2G_{12}^{k}} \right] \sin 2\phi_{i},$$

$$c_{33} = \sum_{i=1}^{k} \left[ \frac{1 + \nu_{21}^{k}}{E_{1}^{k}} + \frac{1 + \nu_{12}^{k}}{E_{2}^{k}} \right] \sin^{2} 2\phi_{i} + \frac{1}{G_{12}^{k}} \cos^{2} 2\phi_{i} \right].$$

<u>No</u> 4	Композиты и наноструктуры
2013	<b>COMPOSITES and NANOSTRUCTURES</b>

Верхний индекс *k* у упругих постоянных учитывает снижение жесткости слоя при увеличении числа трещин.

Для того, чтобы соотношения упругости (23) описывали изотропный слой, необходимо, чтобы коэффициенты податливости удовлетворяли следующим условиям:

$$c_{13} = c_{23} = 0, \ c_{11} = c_{22} = 1/E_k, \ c_{12} = -\nu_k/E_k, \ c_{33} = 1/G_k = 2(1+\nu_k)/E_k.$$
 (24)

Первое условие (24) выполняется, если система трещин является симметричной относительно оси x, т.е. если системе трещин с углом  $\phi_i$  соответствует такая же система трещин с углом ( $\pi - \phi_i$ ) или с углом  $-\phi_i$ . Коэффициенты  $c_{13}$  и  $c_{23}$  являются нечетными функциями угла  $\phi_i$  и для симметричной структуры трещин обращаются в ноль. Подставляя коэффициенты податливости (23) в условие  $c_{11} = c_{22}$ , получим

$$\sum_{i=1}^{k} \left( \frac{1}{E_{1}^{k}} - \frac{1}{E_{2}^{k}} \right) \cos 2\phi_{i} = 0.$$
  
Так как  $E_{1}^{k} \neq E_{2}^{k}$ , отсюда имеем  
$$\sum_{i=1}^{k} \cos 2\phi_{i} = 0.$$
 (25)

Это условие является необходимым, но не достаточным для того, чтобы слой с трещинами был изотропным. Действительно, минимальное число систем трещин, при котором выполняется равенство (25) равно двум (система трещин должна быть симметричной). Первая структура слоя характеризуется двумя углами  $\phi_1 = 45^\circ$  и  $\phi_2 = 135^\circ$  (или  $\phi_2 = -45^\circ$ ). Вторая структура характеризуется углами  $\phi_1 = 0$  и  $\phi_2 = 90^\circ$ . Очевидно, что обе структуры являются ортотропными в координатах *x*, *y*. Слой может быть изотропным, если число систем трещин  $k \ge 3$ . Действительно, в этом случае справедливы следующие тригонометрические тождества:

$$\sum_{i=1}^{k} \sin^2 \phi_i = \sum_{i=1}^{k} \cos^2 \phi_i = \frac{k}{2}, \ \sum_{i=1}^{k} \sin^4 \phi_i = \sum_{i=1}^{k} \cos^4 \phi_i = \frac{3k}{8}, \ \sum_{i=1}^{k} \sin^2 \phi_i \cos^2 \phi_i = \frac{k}{8}.$$

С учетом этих тождеств равенства (23) для коэффициентов податливости приводятся к виду

$$c_{11} = c_{22} = \frac{1}{E_k} = \frac{k}{8} \left( \frac{3 - \nu_{21}^k}{E_1^k} + \frac{3 - \nu_{12}^k}{E_2^k} + \frac{1}{G_{12}^k} \right),$$

$$c_{12} = -\frac{\nu_k}{E_k} = \frac{k}{8} \left( \frac{1 - 3\nu_{21}^k}{E_1^k} + \frac{1 - 3\nu_{12}^k}{E_2^k} - \frac{1}{G_{12}^k} \right),$$

$$c_{33} = \frac{1}{G_k} = \frac{k}{2} \left( \frac{1 + \nu_{21}^k}{E_1^k} + \frac{1 + \nu_{12}^k}{E_2^k} + \frac{1}{G_{12}^k} \right).$$
(26)

Непосредственной проверкой можно убедиться в том, что условие  $G_k = E_k / 2(1 + \nu_k)$  выполняется.

Рассмотрим случай k = 3. Уравнение (25) удовлетворяется, если  $\phi_1 = 0$ ,  $\phi_2 = 60^\circ$ , и  $\phi_3 = 120^\circ$ . Таким образом, исходную систему координат (направление оси *x* при этом не имеет значения) и соответственно прямую линию, определяемую уравнением (17), необходимо повернуть на 60°, и еще раз на 60°. Результат компьютерного моделирования показан на Рис. 7(а). Система трещин имеет три оси симметрии и трещины совпадают со сторонами шестиугольника.

Теоретически возможны системы трещин с более высокой степенью симметрии. Например, при k = 4 уравнение (25) имеет следующее решение:  $\phi_1 = 0$ ,  $\phi_2 = 45^\circ$ ,  $\phi_3 = 90^\circ$ ,  $\phi_4 = 135^\circ$ . Система имеет четыре оси симметрии и трещины располагаются по сторонам восьмиугольника (Рис. 7(б)). При k = 5 система трещин имеет пять осей симметрии, угол между которыми составляет 36°. При k = 6 угол между осями оказывается равным 30° и т.д. При  $k \to \infty$  трещина принимает круговую форму. Как следует из равенств (26), при увеличении k коэффициенты податливости слоя увеличиваются. Чем больше количество трещин, тем большую работу совершают номинальные напряжения  $\sigma_0$  на образование трещин. Можно предположить, что для реализации реальной системы трещин требуется минимальная работа, т.е. реальная система трещин соответствует k = 3 и показана на Рис. 7(а), которые приближенно соответствуют Рис. 3.



#### Библиографический список

1. И.Ф. Образцов, В.В. Васильев, В.А. Бунаков, Оптимальное армирование оболочек вращения из композиционных материалов, М.: Машиностроение, 1977, с. 144.

2. В.В. Васильев, А.А. Дудченко, А.Н. Елпатьевский, Об особенностях деформирования ортотропного стеклопластика при растяжении. *Механика полимеров*, 1970, №1, с.144-146.

3. А.В. Думанский, А.Ю. Ишлинский, *О закономерностях растрескивания коры деревьев*, ДАН СССР, 1952, Том **84**, №1, 161-164.

4. В.В. Васильев, Механика конструкций из композиционных материалов. М. Машиностроение, 1988, с. 270.

#### Сведения об авторе

**В.В. Васильев:** д-р техн. наук, член-корр. РАН, зам главного конструктора Центрального НИИ специального машиностроения (ЦНИИСМ); г. Хотьково Московской обл., Россия; тел.: 495-223-0109, vvvas@dol.ru

№ 4

2013

# ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО БАКА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ КОСМИЧЕСКОГО АППАРАТА

поступила в редакцию 20.11.2013, принята к печати 25.11.2013

А.В.Азаров<sup>1</sup>, А.А.Бабичев<sup>2</sup>, Ф.К.Синьковский<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ЗАО «Центр перспективных разработок ОАО «ЦНИИСМ», Россия <sup>2</sup> ОАО «Центральный НИИ специального машиностроения», Россия <sup>3</sup> ОАО «Информационные спутниковые системы им. М.Ф. Решетнева», Россия

Статья посвящена расчету, проектированию и технологии изготовления композитного бака, высокого давления, предназначенного для хранения ксенона для системы коррекции космического аппарата. Предложена конструкция крепления бака к композитному несущему корпусу космического аппарата сетчатой конструкции [1]. Представлен расчет бака и соединительного отсека методом конечных элементов в нелинейной постановке, приведены результаты испытаний.

Ключевые слова: баллоны давления, композиты, проектирование, технология изготовления

# DESIGN AND FABRICATION OF A COMPOSITE SPACECRAFT TANK IN A FORM OF THE HIGH PRESSURE VESSEL

A.V.Azarov<sup>1</sup>, A.A.Babichev<sup>2</sup>, F.K.Sinkovsky<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Center of Advanced Technology, CRISM, Russia <sup>2</sup> Central Research Institute of Special Machinery (CRISM), Russia <sup>3</sup> Academician M.F. Reshetnev Information Satellite Systems, Russia

The paper is concerned with the analysis, design and manufacturing of the composite tank in a form of the high pressure vessel, which is used for xenon storage in a system of the orbit correction of a spacecraft. The joint between the tank and the spacecraft body is proposed. Nonlinear finite element analysis of the tank and the joint is considered. Tests results are presented.

Keywords: pressure vessels, composites, design, manufacturing, carbon fibre reinforced plastic

#### 1. Введение

В настоящее время в космической технике все большее распространение получают баки в форме баллонов высокого давления с композитной силовой оболочкой. Такие баллоны обладают высокой весовой эффективностью и имеют структуру, состоящую из металлического лейнера и силовой оболочки, полученной методом намотки композиционного материала на металлический лейнер. Рассматриваемый в настоящей работе баллон (Рис. 1) предназначен для хранения ксенона для системы коррекции космического аппарата и обладает следующими параметрами: объем 350 литров, рабочее давление 10,0 МПа, разрушающее давление – 15,0 МПа.

Баллон состоит из внутреннего герметизирующего слоя переменной толщины 0,7-1,5 мм, изготовленного из титанового сплава BT1, и наружного слоя из углепластика на основе волокон IMS-60, имеющего реализуемые в баллонах давления предел прочности при растяжении  $\overline{\sigma}_1 = 1900$  МПа, модуль упругости  $E_1 = 175$  ГПа и плотность  $\rho = 1560$  кг/м<sup>3</sup>.

#### 2. Проектирование композитного бака высокого давления

При проектировании композитного баллона давления принимаются следующие гипотезы.

1. Предполагается, что композитный материал является монотропным, т.е. не учитывается несущая способность однонаправленного слоя при растяжении поперек волокон и сдвиге.



Рис. 1. Баллон для хранения ксенона, соединенный с несущим композитным корпусом аппарата сетчатой конструкции

Xenon pressure vessel joined with lattice composite spacecraft body

2. Считается, что внутреннее давление воспринимается только композитным слоем, т.е. несущая способность внутреннего металлического лейнера не учитывается.

Для проектирования используются соотношения теории армированных оболочек вращения[2].

Рассмотрим оболочку вращения, показанную на Рис. 2.

Предположим, что под действием предельного (разрушающего) давления  $\overline{p}$  в однонаправленном

композитном материале образуются напряжения  $\overline{\sigma}_1$ , равные пределу прочности материала при растяжении вдоль волокон. Тогда уравнение равновесия части оболочки, лежащей выше сечения r = const на Рис. 1, имеет вид (в предположении, что полюсное отверстие радиуса  $r_0$  закрыто)



$$2\pi r \bar{\sigma}_1 h(r) \cos^2 \phi(r) \sin \alpha(r) = \pi \bar{p} r^2, \tag{1}$$

где h(r) – толщина оболочки в сечении r = const,  $\phi(r)$  - угол между направлением волокон и образующей оболочки,  $\alpha(r)$  - угол между нормалью к поверхности и осью оболочки.

Толщина оболочки h(r), входящая в уравнение (1), зависит от радиуса и увеличивается при приближении к полюсному отверстию (Рис. 3). Так как через все сечения оболочки проходит одно и то же число волокон (что обеспечивается непрерывностью процесса намотки), толщина оболочки в сечении r = const может быть связана с ее толщиной  $h_R$  на экваторе r = R, т.е.

$$h(r) = h_R \frac{R \cos \phi_R}{r \cos \phi(r)},\tag{2}$$

где  $\phi_R = \phi(r = R)$ . Угол  $\alpha$  между нормалью к поверхности и осью оболочки определяется следующим образом:

$$tg\alpha = -\frac{dz}{dr} = -z', \quad \sin\alpha = -\frac{z'}{\sqrt{1 + (z')^2}}.$$
(3)

Угол  $\phi(r)$  определяется траекторией намотки. Как правило, при изготовлении баллонов давления используется геодезическая намотка, траектория которой определяется известной формулой Клеро, т.е.

 $r\sin\phi(r) = C$ .



Константа C определяется из условия на экваторе оболочки. Так как при r = R имеем  $\phi = \phi_R$ , то  $C = R \sin \phi_R$  и

$$r\sin\phi(r) = R\sin\phi_R.$$
(4)

При  $r = r_0$  лента касается полюсного отверстия, т.е.  $\phi(r = r_0) = 90^0$ . Тогда из равенства (4) определяется радиус полюсного отверстия

$$r_0 = R \sin \phi_R. \tag{5}$$

и равенство (4) принимает окончательную форму

$$r\sin\phi(r) = r_0, \quad \sin\phi = \frac{r_0}{r}, \quad \cos\phi = \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{r}\right)^2}.$$
(6)

Подставляя теперь h(r),  $\cos \phi(r)$  и  $\sin \alpha(r)$  из равенств (2), (3) и (6) в уравнение (1), получим

$$-2\bar{\sigma}_{1}h_{R}R\cos\phi_{R}\frac{z'}{\sqrt{1+(z')^{2}}}\sqrt{1-\frac{r_{0}^{2}}{r^{2}}}=\bar{p}r^{2}.$$

Выражая отсюда z', найдем

$$z' = -\frac{r^{3}}{\sqrt{\lambda^{2} \left(r^{2} - r_{0}^{2}\right) - r^{6}}},$$
(7)

где

$$\lambda = 2 \frac{\overline{\sigma_1}}{\overline{p}} R h_R \cos \phi_{R_\perp} \tag{8}$$

На экваторе оболочки, т.е. при r = R, касательная к меридиану должна быть параллельной оси вращения оболочки (Puc.3), т.е.

$$z'(r=R) \to -\infty.$$
 (9)

Приравнивая нулю знаменатель правой части равенства (7) и учитывая формулу (5), получим следующее

выражение для толщины оболочки на экваторе:

$$h_R = \frac{\overline{p}R}{2\overline{\sigma}_1 \cos^2 \phi_R}.$$
(10)

Тогда, согласно равенствам (6) и (8),

$$\lambda = \frac{R^2}{\cos \phi_R} = \frac{R^3}{\sqrt{R^2 - r_0^2}},$$

и уравнение (7) принимает окончательный вид

$$z' = -\frac{r^3 \sqrt{R^2 - r_0^2}}{\sqrt{R^6 (r^2 - r_0^2) - r^6 (R^2 - r_0^2)}}.$$
(11)

Это уравнение определяет образующую оболочки на участке  $b \leq r \leq R$  (Рис. 3). На участке  $r_0 \leq r \leq b$ , где оболочка соприкасается с фланцем, контур с радиусом  $r_0$  свободен от нагрузки, а на оболочку действует контактное давление  $p_1$  (Рис. 3). Это давление может быть найдено из условия равновесия фланца, который с одной стороны нагружен давлением  $\overline{p}$ , а с другой – давлением  $p_1$ , т.е.

$$\pi \overline{p}b^2 = \pi p_1(b^2 - r_0^2).$$

Отсюда

$$p_1 = \frac{\overline{p}b^2}{b^2 - r_0^2}.$$
 (12)

Уравнение равновесия отсеченной части оболочки (при  $r_0 \le r \le b$ ), аналогичное уравнению (1), имеет вид

$$2\pi r\overline{\sigma}_1 h(r) \cos^2 \phi(r) \sin \alpha(r) = \pi p_1 (r^2 - r_0^2).$$
<sup>(13)</sup>

С учетом равенств (2), (3), (5) и (12) окончательно получим

$$z_1' = -\frac{r\sqrt{r^2 - r_0^2}}{\sqrt{\lambda_1^2 - r^2(r^2 - r_0^2)}},$$
(14)

где

$$\lambda_{\rm I} = \frac{2\overline{\sigma}_{\rm I}}{\overline{p}b^2} h_{\rm R}R\cos\phi_{\rm R}(b^2 - r_0^2)$$

и  $z_1(r)$  - уравнение меридиана оболочки на участке  $r_0 \leq r \leq b$ . Учитывая равенство (5), запишем  $\lambda_1$  в виде

$$\lambda_{1} = \frac{R^{2}(b^{2} - r_{0}^{2})}{b^{2}\cos\phi_{R}} = \frac{R^{3}(b^{2} - r_{0}^{2})}{b^{2}\sqrt{R^{2} - r_{0}^{2}}}$$

и представим уравнение (14) в окончательной форме

$$z_{1}' = -\frac{rb^{2}\sqrt{(r^{2} - r_{0}^{2})(b^{2} - r_{0}^{2})}}{\sqrt{R^{6}(b^{2} - r_{0}^{2})^{2} - r^{2}(r^{2} - r_{0}^{2})(R^{2} - r_{0}^{2})b^{2}}}.$$
(15)

Заметим, что на краю фланца, т.е. при r=b, согласно уравнениям (11) и (15)

$$z'(r=b)=z_1'(r=b),$$

т.е. образующая оболочки не имеет излома на краю фланца. Введем безразмерные параметры

$$\overline{r} = \frac{r}{R}, \quad \overline{r_0} = \frac{r_0}{R}, \quad \overline{z} = \frac{z}{R}, \quad \overline{z_1} = \frac{z_1}{R}, \quad \overline{b} = \frac{b}{R}.$$
 (16)

Уравнения (11) и (15) определяют форму меридиана оболочки. С учетом равенств (16) имеем

$$\overline{z}' = -\frac{\overline{r}^3 \sqrt{(1 - \overline{r_0}^2)}}{\sqrt{\overline{r}^2 - \overline{r_0}^2 - \overline{r}^6 (1 - \overline{r_0}^2)}} \operatorname{при} \overline{b} \le \overline{r} \le 1$$
(17)

$$\overline{z}_{1}^{\prime} = -\frac{\overline{r}\overline{b}^{2}\sqrt{(\overline{r}^{2} - \overline{r_{0}}^{2})(\overline{b}^{2} - \overline{r_{0}}^{2})}}{\sqrt{(\overline{b}^{2} - \overline{r_{0}}^{2})^{2} - \overline{r}^{2}\overline{b}^{2}(\overline{r}^{2} - \overline{r_{0}}^{2})(1 - \overline{r_{0}}^{2})}} \operatorname{при} \overline{r_{0}} \leq \overline{r} \leq \overline{b}.$$
(18)

Здесь  $\overline{r_0} = \sin \phi_R$ , где  $\phi_R$  - угол армирования при  $\overline{r} = 1$ . Уравнения (17) и (18) интегрируются численно при граничных условиях

$$\overline{z}(\overline{r}=1)=0, \overline{z}(\overline{r}=\overline{b})=\overline{z}_1(\overline{r}=\overline{b}).$$

49

Как следует из уравнения (18), при  $\overline{r} = \overline{r_0}$  и  $\overline{z_1}' = 0$ , т.е. на контуре полюсного отверстия касательная к контуру ортогональна оси оболочки.

Внутренний объем баллона может быть найден по формуле

$$V = -2R^3 \left( \int_{\overline{r_0}}^{\overline{b}} \overline{z_1} \overline{r}^2 d\overline{r} + \int_{\overline{b}}^{1} \overline{z} \overline{r}^2 d\overline{r} \right).$$
(19)

где  $\overline{z}'$  и  $\overline{z}_1'$  определяются равенствами (17) и (18).

Масса композитной оболочки баллона может быть найдена следующим образом:

$$M = 2\rho n f L, \tag{20}$$

где  $\rho$  - плотность материала, n - число однонаправленных композитных лент (жгутов), проходящих через сечения оболочки, f- площадь сечения ленты, L - длина ленты от r = R до  $r = r_0$ . Рассмотрим экваториальное сечение r = R. Площадь сечения оболочки, с одной стороны, можно выразить через число и площадь сечения лент, а с другой – через толщину оболочки, т.е.

$$\frac{nf}{\cos\phi_R} = 2\pi Rh_R$$

Подставляя nf из этого равенства в формулу (20), получим

$$M = 4\pi\rho h_R LR\cos\phi_R = 4\pi\rho h_R L\sqrt{R^2 - r_0^2} \,. \tag{21}$$

Длина ленты L определяется следующим образом

$$L = 2 \int_{r_0}^{R} \sqrt{1 + (z')^2} \frac{dr}{\cos \phi(r)}.$$

Учитывая равенство (6), получим

$$L = 2R \left( \int_{\overline{r_0}}^{\overline{b}} \sqrt{\frac{1 + (\overline{z}')^2}{\overline{r}^2 - \overline{r_0}^2}} \overline{r} d\overline{r} + \int_{\overline{b}}^{1} \sqrt{\frac{1 + (\overline{z}')^2}{\overline{r}^2 - \overline{r_0}^2}} \overline{r} d\overline{r} \right).$$
<sup>(22)</sup>

Для рассматриваемого баллона радиус полюсного отверстия  $r_0$  и радиус фланца *b* задаются из конструктивно-технических условий и составляют  $r_0 = 35$  мм, b = 70 мм. Тогда из равенств (16) следует  $r_0 = 0,069$ . При  $\overline{r_0} \cong 0,07$  из равенства (19) получим объем баллона  $V = 2,72R^3$ . При заданном внутреннем

объеме 350 л получим R = 505 мм.

Уравнения (17) и (18) определяют форму образующей срединой поверхности композитного слоя, разделяющей его толщину пополам. Толщина композитного слоя *h* определяемая равенством (2), нарастает при приближении к полюсному отверстию. Преобразуя равенство (2) с помощью формул (4) и (5), получим

$$h(r) = hR \ \frac{\sqrt{R^2 - r_0^2}}{\sqrt{r^2 - r_0^2}} = h_R \frac{\sqrt{1 - \overline{r_0}^2}}{\sqrt{\overline{r}^2 - \overline{r_0}^2}}.$$
(23)

Как следует из формулы (23), при  $\overline{r} = \overline{r_0}$  толщина обращается в бесконечность. Такой результат связан с тем, что при выводе формулы (23) не учитывается, что намотка осуществляется лентой конечной ширины и не все волокна ленты касаются контура полюсного отверстия. Для ленты конечной ширины  $\omega$  формула (23) справедлива при  $r \ge r = r_0 + \omega$ . При  $r \le r_{\omega}$  толщина обычно считается постоянной и равной значению  $h\omega = h(r=r\omega)$ . При радиусе экватора баллона R = 505 мм максимально допустимая по опыту разработки композитных баллонов давления толщина композитной оболчки составляет 20-30 мм. При ширине одного жгута 3 мм рекомендуемая ширина ленты составляет  $\omega = 24$ мм. При этом равенство (23) даст  $h\omega = 25,6$  мм.

Расчетная толщина композитной оболочки на экваторе определяется формулой (10), которая при  $\overline{\sigma}_1 = 1800$  МПа дает  $h_R = 2,1$  мм. При толщине элементарного слоя 0,25 мм количество двойных спиральных слоев получается равным  $n_c = 4,2$ . В результате принято  $n_c = 4$  и  $h_R = 2$  мм. Тогда согласно равенству (21), которое определяет массу композитного слоя, получим M = 13,1 кг. Масса лейнера – 13,9 кг. Таким образом, расчетная масса баллона составляет 27,0 кг. Угол намотки на экваторе определяется равенством (5), которое даст  $\phi_R = 4^0$ .

#### 3. Расчет и испытания баллона высокого давления

Анализ напряженно-деформированного состояния лейнера проводился с использованием MSC.MARC. Была разработана конечно-элементная модель баллона, состоящая из металлического лейнера с фланцами и композитной оболочки. Использовались осесимметричные элементы типа 2D Solid. Расчет проводился в нелинейной постановке, учитывалось контактное взаимодействие металлического лейнера с композитной оболочкой (без учета трения между ними), геометрическая нелинейность, связанная с изменением формы баллона под действием внутреннего давления и физическая нелинейность, связанная с возникновением в лейнере пластической деформации. Трение между контактными поверхностями не учитывалось. В связи с тем, что угол армирования композитной оболочки изменяется по образующей, оболочка была разбита на зоны, внутри которых свойства материала принимались постоянными. Узлы на экваторе закреплялись по всем степеням свободы, кроме осевого перемещения, к внутренней поверхности лейнера прикладывалось давление 15 МПа. Модель содержала около 30000 узлов.

В результате расчета были определены деформации композитной оболочки и напряжения в ней, а также осевое удлинение баллона. Максимальные напряжения в композитной оболочке возникают на экваторе и составляют  $\sigma_1 = 1750$  МПа. Напряжения в оболочке незначительно изменяются вдоль образующей. Расчетное осевое удлинение баллона при давлении 15,0 МПа составило 29,9 мм.

Изготовленный баллон показан на Рис. 1. Масса баллона составила 29,5 кг. В процессе нагружения баллона измерялись деформации композитного слоя датчиками, направленными вдоль волокон и показанными на Рис. 4. Датчик №1 находился у полюсного отверстия, датчик № 5 - на экваторе баллона. Зависимости показаний тензодатчиков от давления приведены на Рис. 5. Как следует из Рис. 5. экспериментальные результаты хорошо совпадают с расчетными (сплошная линия). При испытаниях баллон разрушился при давлении 15,2 МПа в результате множественных разрывов композитного слоя. Характер разрушения показан на Рис. 6.



Рис. 4. Расположение тензодатчиков на баллоне

Location of strain gauges on a pressure vessel



Puc. 5. Зависимость показаний тензодатчиков и расчетной деформации композитной оболочки от давления Calculated (line) and experimental (dots) dependences of the strains along the fibers on the inside pressure (numbers 1...5 correspond to the strain gauges shown in Fig.4)



#### 4. Разработка конструкции узлов крепления

Одной из основных проблем при проектировании баллонов с композиционной оболочкой является организация мест закрепления изделия к смежным отсекам.

Величина нагрузки на отсек космического аппарата (КА) в случае гидроиспытаний составляет около 390 кгс (масса воды и масса изделия), что соответствует перегрузке меньше 1g, в то время как при выводе КА на орбиту величина перегрузок составляет от -6,1g до 11,1g в осевом направлении и  $\pm$ 3,5g в поперечном, что при массе заправленного бака около 540 кг соответствует в максимальном случае 59 кН. Таким образом, для сохранения свойств силовой оболочки, необходимо крепление баллона, способное распределить внешнюю нагрузку по всей поверхности. Подобное крепление представлено на Рис. 7.

Соединительный отсек, посредством которого баллон крепится к цилиндрическому сетчатому корпусу, представляет собой систему ребер, изготавливаемую методом намотки из органопластика на основе волокон Армос и эпоксидного связующего ЭД-ИК. Отсек состоит из 24 пар спиральных ребер и имеет следующие параметры:

- радиус меньших оснований конусов (средний) 449 мм;
- радиус больших оснований конусов (средний) 574 мм;
- высота конуса (без узла соединения) 148 мм;
- ширина сечения ребер 10 мм, толщина ребер 1 мм;
- угол между спиральным ребром и образующей корпуса в сечении с большим радиусом 10°.

Для изготовления соединительного отсека используется навесная оснастка, устанавливаемая после проведения термообработки силовой оболочки баллона. Оснастка состоит из 24 одинаковых алюминиевых элементов, представленных на Рис. 10. Элементы оснастки являются сборными и состоят из четырех частей для возможности извлечения оснастки из изделия после полимеризации. Элементы имеют резиновые накладки для создания достаточного сцепления с поверхностью силовой оболочки бака и исключения возможности ее повреждения. Оснастка и ребра соединительного отсека показаны на Рис. 8.

Как уже отмечалось, конструкция соединительного отсека должна сохранять работоспособность под воздействием механических нагрузок, действующих при наземной эксплуатации и на участке выведения





Рис. 8. Формирование зоны искусственного расслоения.

# Winding of truss elements

КА. Основным расчетным случаем является совместное воздействие продольной перегрузки 11g и боковой перегрузки 3,5g.

На этапе выведения КА, бак заправлен рабочим давлением, что приводит к появлению в ребрах соединительного отсека растягивающих усилий. Для определения перемещений баллона, приводящих к натяжению ребер, была разработана конечно-элементная модель композитной оболочки, нагруженной

№ 4 2013

внутренним давлением 10 МПа, что соответствует рабочему давлению в баллоне. При расчете были использованы следующие характеристики материалов соединительного отсека: модуль упругости и предел прочности при растяжении вдоль волокон  $E_1 = 66$  ГПа и  $\sigma_1 = 1276$  МПа. В результате расчета были определены перемещения точек крепления соединительного отсека к баллону, осевое перемещение составило 1,95 мм; радиальное - 0,94 мм.

Конечно-элементная модель соединительного отсека показана на Рис. 9. Ребра соединительного отсека моделировались балочными элементами и прикреплялись в 24 точках к участку цилиндрической оболочки корпуса посредством жестких элементов.

Расчет проводился в два этапа. На первом этапе, к ребрам соединительного отсека в точках их соединения с баллоном прикладывались вынужденные перемещения, приведенные выше. На втором этапе к предварительно растянутым ребрам отсека через жесткие элементы, имитирующие баллон, прикладывалась осевая сила 58300 Н и боковая сила 18550 Н, что при массе баллона 530 кг соответствует перегрузкам 11g и 3,5g соответственно. Расчет проводился с учетом геометрической нелинейности, что позволило описать потерю устойчивости сжатой части ребер переходного отсека и перераспределение нагрузки с них на растянутые ребра.

На первом этапе расчета были определены растягивающие усилия в ребрах соединительного отсека, возникающие после заправки баллона рабочим давлением, а также нагрузки, действующие на узлы крепления соединительного отсека к корпусу аппарата. Наибольшие растягивающие усилия в ребре составили 785 Н. При этом на узлы крепления действует радиальная нагрузка, максимальное значение которой достигает 1790 Н. В сетчатой структуре корпуса вблизи мест крепления наиболее опасными являются сжимающие напряжения в кольцевых ребрах, достигающие 90 МПа (при прочности ребер 480 МПа запас составляет 5,3).

Под действием перегрузок часть ребер соединительного отсека разгружается и растягивающие усилия в них постепенно уменьшаются, в то время как нагрузка на остальные ребра увеличивается. При величине нагрузки, равной 0,6 от расчетной, начинает проявляться потеря устойчивости сжатых ребер соединительного отсека и при дальнейшем увеличении нагрузки нагрузка воспринимается только растянутыми ребрами. Максимальное значение растягивающего усилия в ребре под действием перегрузки равно 2650 H, что соответствует напряжениям в ребре 265 МПа (запас прочности более 8,0). Изменения осевого усилия в ребрах в процессе нагружения показаны на графике на Рис. 10.

Напряженно-деформированное состояние сетчатой структуры корпуса вблизи мест крепления бака показано на Рис. 11. Наибольшие сжимающие напряжения в кольцевых ребрах, расположенных в зоне закрепления, составляют 220 МПа (при прочности ребер 480 МПа запас составляет 2,18).

Также были расчитаны собственные частоты колебаний конструкции до и после заправки баллона (Таблица 1). Заметим, что в результате заправки бака натяжение в стропах увеличивается, что приводит к возрастанию собственной частоты.

Таблица 1

	Первая собственная частота,		
Форма	Гц		
колебаний		После	
	до заправки	заправки	
Боковые	26,5	27,2	
Продольные	41,6	45,7	

# Собственные частоты колебаний конструкции





Local Finite Element Model of a spacecraft body with truss elements





Stress-strain state of the lattice spacecraft structure in the vicinity of the joints with the pressure vessel under loading of the vessel

Испытания соединительного отсека совместно со смежным отсеком показали, что при значении нагрузки 120 кН произошло разрушение смежного отсека. Такая нагрузка соответствует перегрузке полностью заправленного бака более 22g, что в два раза превышает требуемое значение.

# 5. Выводы

Описаны основные этапы разработки металло-композитного бака высокого давления для хранения ксенона на борту космического аппарата. Предложена конструкция системы соединения бака с композитным сетчатым корпусом космического аппарата. Представлены результаты проектирования и анализа напряженного состояния бака и элементов системы соединения.

#### Библиогафический список

1. В.В. Васильев, В.А. Барынин, А.Ф Разин, С.А. Петроковский, В.И. Халиманович., *Анизогридные композитные сетчатые конструкции - разработка и приложение к космической технике*, Композиты и Наноструктуры. 2009. №3(3). С 38-50.

1. И.Ф. Образцов, В.В. Васильев, В.А. Бунаков., Оптимальное армирование оболочек вращения из композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1977. 144 с.

#### Сведения об авторах

**А. В. Азаров**: ктн, вед. инженер-прочнист ЗАО «ЦПР ОАО ЦНИИСМ», Хотьково Московской области, Россия, avazar@crism-cat.ru, тел +7(496) 543 82 26;

**А. А. Бабичев**: ктн, инженер-конструктор ОАО ЦНИИСМ, Хотьково Московской области, Россия, ant@crism-cat.ru, тел +7(496) 543 82 26;

Ф. К. Синьковский: главный конструктор ОЦ ТМС ОАО «ИСС им. М.Ф. Решетнева», Железногорск Красноярского края, Россия, sfk@iss-reshetnev.ru, +7(39197) 64121.

# 19-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛАМ (ICCM-19)

#### 1.Введение

ICCM-19 – International Conference on Composite Materials проходила в г. Монреале (Канада) с 28 июля по 2 августа 2013 года.<sup>1</sup> Конференции серии ICCM проводятся регулярно (каждые 2 года), начиная с 1975 года по очереди в Америке, Европе и Азии. К слову сказать, эта серия чередуется с ЕССМ - не менее престижной Европейской конференцией по композитным материалам. Автор отчета участвовал в пяти последних конференциях и может представить свое мнение о тенденциях развития композитной тематики в 21 веке. Главный сайт конференции – www.iccm-central.org, на котором можно найти много полезной информации, включая труды ICCM вплоть до 1997 года (с возможностью свободного скачивания!).

Важно заметить, что с 2013 года Россия избрана в число полноправных стран-участниц ICCM (на предыдущей конференции стараниями профессора С.Т. Милейко и автора этого обзора вместе с другими коллегами из России вопрос об включении России был впервые поставлен на голосование в Исполнительном комитете конференции). Теперь, после избрания, мы можем активнее участвовать и оказывать влияние на принятие решений самой авторитетной конференции в мире по композитным материалам.

Председателем ICCM-19 был профессор Сон Хо (Suong V. Hoa) из университета Конкордия (Монреаль), председателем программного комитета - профессор Паскаль Убер (Pascal Hubert) из университета МакГилла (Монреаль).

О масштабе конференции говорят следующие цифры: 1592 участника из 49 стран, 1304 доклада (371 постер). Среди докладчиков было 33 приглашенных и ключевых. Работало 13 параллельных секций ежедневно, было 43 тематических секции. Вряд ли возможно найти в мире ещё форумы технической направленности подобного масштаба! К слову, представительство России держится на уровне 13-17 человек последние три конференции.

За всю историю число докладов на конференциях серии ICCM увеличилось с 200 до 1300 (Рис.1), что, по мнению организаторов, коррелирует с производством и использованием высокоэффективных (и, прежде всего, углеродных) волокон в мире в таких отраслях, как аэрокосмическая, автомобилестроение, ветроэнергетика и др. Следует также отметить непрерывный поиск новых матриц на основе термостойких и термопластичных полимеров, металлов и керамики с активным использованием наномодификаторов (тру-



<sup>1</sup>В обзоре использованы иллюстрации - фотографии показанных докладчиком слайдов, при отсутствии запрета на фотографирование

бок, частиц, плателетов, волокон). Все это определяет рост интереса к композитам и ко встречам такого уровня, как ICCM, которые представляют собой вполне репрезентативный срез мирового сообщества по данному направлению в науке и практике.

Девиз конференции: Композитные материалы: огромные перспективы (Composite materials: the great advance) – отразил в сжатой форме представление композитного сообщества о современном уровне использования этих материалов и одновременно отметил недостаточное внимание к их возможностям.

Уровень организации таких конференций зачастую характеризуется списком спонсоров-производителей композитных конструкций мирового уровня. Обозреваемая конференция была в этом смысле не примером: ее не почли вниманием ни Boeing, ни Airbus. Все ограничилось фирмами Bell-Textron и Bombardier. Выставка достижений также была очень небольшой: малые предприятия и университетские спин-офф компании. Все это несравнимо с уровнем предыдущей ICCM18 в Корее, на острове Чеджу. Организаторы там обеспечили и представительство крупнейших мировых компаний в качестве титульных спонсоров и ключевых докладчиков; выставка также была очень представительной (практически все корейские фирмы и университеты, участвующие в композитной индустрии, имели свои стенды).

Интересен также факт (Табл.1) изменения пропорции за 38 прошедших лет между численностью среди докладчиков ICCM представителей университетской науки (academia), исследовательских центров/лабораторий и промышленности.

				Таблица
	ICCM-1		ICCM-19	
By Presenter	Total	%	Total	%
Academia	50	40	909	79
Research Centre/Lab	44	35	188	16
Industry	32	25	52	5

By focus	Total	%	Total	%
Knowledge Generation	95	79	1085	95
Use/Practice	26	21	57	5

Изменение пропорций говорит о сегодняшнем повышенном внимании к получению новых научных знаний.

Перечислим доклады из числа ключевых (информация об авторах и краткое содержание докладов можно скачать в pdf-формате из интернет-ресурса http://iccm19.org/speakers.htm):

- 1. Fabrication and Evaluation of FRTP Using In-situ Polymerizable PA6 with VaRTM (Goichi Ben)
- 2. Hierarchical Biocomposites By Design (Markus J. Buehler)
- 3. Vitrimers (Ludwik Leibler)
- 4. 50 Years of Advanced Composites Research and Innovation: A Canadian Perspective (Anoush Poursartip)
- 5. A review: carbon fiber reinforced composites for automotive (Mohini Sain)
- 6. Virtual testing of composites: Opportunities and challenges (Anthony Waas)
- 7. The challenge of predicting failure in composites (Michael R. Wisnom)
- 8. How to make high-performance structural composites multifunctional (Xiaosu Yi)
- 9. Challenges of Applying Composite Materials to the Next Generation of Aeroengines (Dale Carlson)
- 10. How do carbon nanotube fibers gain their strength? (Tsu Wei Chou)
- 11. Recent Advances in ONR composites research (Yapa Rajapakse)
- 12. Stimulus response polymer and multifunctional composites: challenges and prospects (Jinsong Leng)

13. From smart sensing to multifunctional materials: Are we ready for the challenges? (Fu-Kuo Chang)

14.Introduction of Society of Automotive Composites Japan - A new wave of composites for automobile industry (H. Hamada and A. Nakai)

15. Multifunctional Composite Materials for Bio-inspired Systems Allowing Autonomic Response (B. Les Lee)

№ 4

2013

No 4	Композиты и наноструктуры
2013	<b>COMPOSITES</b> and NANOSTRUCTURES

16. Applications of Composite Technologies to Aerospace Systems in Korean Aeronautical Research Institute (Seung Jo Kim)

17. Fusion Bonding of Thermoplastic Composites (Ali Yousefpour)

18. The worldwide failure exercise - Strength prediction is not easy - But we are getting there (Mike J. Hinton)

Этот перечень показывает, что из восемнадцати докладов шесть (2,8,10,12,13 и 15) были напрямую посвящены многофункциональным нанокомпозитам. В докладах 9,11,14 и 16 были большие разделы по нанокомпозитам. Другими словами, более половины приглашенных докладчиков подробно рассматривали композитные материалы в аспекте нанотехнологий.

Организаторами ICCM19 было предложено 43 названия тематических секций для направления докладов, Табл.2.

Ниже, в настоящем обзоре, доклады сгруппированы по обобщающим признакам, см. Таблицу 3.

#### 2. Проблемы прочности

Анализ данных Таблицы 3 показывает, что проблемы прочности при наличии повреждений, методы оценки долговечности, прогнозирование старения и усталостной прочности остаются в центре внимания мирового научного сообщества (около 14% докладов).

В докладе директора центра ACCIS M.Wisnom (Bristol University, UK), «The challenge of predicting failure in composites», сделан акцент на необходимость моделирования микроструктуры и ее изменений в процессе производства и эксплуатации изделий. Отмечается также на необходимость учета концов слоев (ply drops), свободных кромок и искривлений волокон при производстве, а также на взаимодействие различных механизмов микроповреждения (расслоения, разрывы, трещины).

Директор Национального композитного центра **M.Hinton (National Composites Centre, UK)** «**The world–wide failure exercises : strength prediction is not easy .... but we're getting there !»** сделал упор на завершенность теорий прочности композитных материалов при сложном нагружении (и сложном напряженном состоянии). Пришла пора проводить бенчмаркинги – соревнования на качество предсказания прочностных и деформационных характеристик композитных материалов, и конструкций. Наука о композитных материалах уже достаточно созрела. Он отметил, что серия WWFE-I, -II и III (worldwide failure exercise) уже помогла очертить круг наиболее современных и точных теорий прочности композитов, в которых в явной форме рассматривается накопление повреждений на мезоуровне (в рамках однонаправленного монослоя). Отказ от учета микроповреждений в слоях, вызванных воздействием перепада температур и механическими нагрузками, не позволяет получить требуемую точность и надежность результатов. Им было также выдвинуто предложение по расширению числа таких инициатив на другие задачи: прогнозирование ударных повреждений и оценку остаточной прочности, усталость и старение (влияние факторов внешней среды) и т.д. К слову, финансирование WWFE и подобных исследований и обобщений было обеспечено Министерством обороны Великобритании контрактом с фирмой QinetiQ, в которой работали организаторы серии WWFE.

#### 3. Проблемы технологии композитов с полимерной матрицей

Развитие технологий производства материалов и изделий - на втором месте (12% докладов). Здесь первые по значимости факторы - стабильность и производительность процессов изготовления - главные характеристики для массового производства. Стабильность достигается автоматизаций производства. По этому пути идут компании Boeing, Airbus, ESA и другие крупные производители, используя роботы для выкладки лент из препрегов углепластика. Основные проблемы связаны с качественным компактированием при выкладке (минимальная пористость, максимальная объемная доля волокон). В работе **D.Ivanov, Y.** Li, C.Ward, K.Potter (Bristol University, UK) 'Transitional behaviour of prepregs in automated fibre deposition processes' указано, что достижение высокого качества укладки требует тщательного контроля температуры препрега (а, следовательно, и вязкости матрицы), давления и времени выдержки (скорости

Таблица 2

1	Active and Passive Health Monitoring	Активный и пассивный мониторинг состояния
2	Applications of Composites	Применение композитов
3	Automated Composites Manufacturing	Автоматизация производства
4	Bio-inspired Composites	Композиты, вдохновленные природой
5	Biomedical Composites	Композиты биомедицинского назначения
6	Biomimetic Composites	Композиты, копирующие природу
7	Carbon Matrix Composites	Композиты с углеро лной матриней
8	Ceramic Matrix Composites	Композиты с керамической матриней
9	Damage and Fracture	Поврежления и разрушение
10	Durability and Aging	Ло повечность и старение
11	Emerging NDE Technology and Relia-	Объединенные технологии неразрушающего контро-
	bility issues	ля и опенки належности
12	Energy Technology Applications	Приложения в энергетике
13	Environmental Awareness and Life	Экологическое сознание и анализ жизненного шикла
10	Cycle Analysis	
14	Experimental Techniques	Экспериментальные метолы
15	Fatigue of Composites	Усталость композитов
16	Fibers, Matrices and Interfaces	Волокна, матрицы и граница раздела
17	Green Composites	Экологичные композиты
18	Impact and Dynamic Responses	Удар и динамический отклик
19	Infrastructures	Инфраструктура
20	Interfaces and Interphases	Границы раздела и межграничные фазы
21	Interlaminar Reinforcements	Упрочнение границы раздела слоев
22	Joints	Соединения
23	Liquid Composite Molding	Жидкофазные технологии
24	Low Cost Technologies	Технологии низкой стоимости
25	Mechanical Properties	Механические свойства
26	Metal Matrix Composites	Композиты с металлической матрицей
27	Modelling of Laminated Plates and Shells	Модели слоистых пластин и оболочек
28	Multi-functional Composites	Многофункциональные композиты
29	Multi-scale Modeling	Многомасштабное молелирование
30	Nanotechnology Composites	Нано-композиты
31	Physical Properties	Физические свойства
32	Preforms	Полуфабрикаты
33	Probabilistic Analysis, Reliability and	Вероятностный анализ, належность и проектирова-
	Design	ние
34	Processing and Manufacturing Tech-	Технологии переработки и производство
	nologies	
35	Recycling	Рециклинг
36	Repair Technologies	Технологии ремонта
37	Sandwich Technologies	Технологии трехслойных конструкций
38	Standardization	Стандартизация
39	Structural Power Materials	Кон струкционные материалы энергетики
40	Structural Response and Design	Проектирование конструкций
41	Technology Transfer	Передача технологий
42	Textile Composites	Текстильные композиты
-	·	1

Тематика секций ІССМ19

Таблица 3

Число	докладов	по	направлениям
-------	----------	----	--------------

N⁰	Тема (укрупненно)	Число докладов
1	Проблемы прочности (повреждения, удар, разрушение, усталость, старение)	185
2	Проблемы тех нологии композитов с полимерной матрицей	173
3	Многофункциональные композиты и мониторинг состояния кон- струкций	138
4	Приложения	133
5	Компьютерное микро- и макромоделирование	111
6	Натуральные и биокомпозиты	95
7	Механические свойства и экспериментальные методы	82
8	Соединения и интерфейсы	78
9	Углеродные наноматериалы и композиты, нанокомпозиты на основе УНТ	72
10	Материалы с керамической и металлической матрицей, термопла- сты	56
11	Конструкции и оптимальное проектирование	28
12	Доклады научной молодежи на призы С.В. Цая	10

выкладки). В работе **D. Jaredson, R. B. Dacal, G. Ramusat, G. Pilchen (ESA, Noordwijk, Netherland) 'European composites developments for launcher applications**' рассмотрены вопросы производства криогенных сосудов давления из углепластика с термореактивной и термопластичной матрицами для ракетносителей нового поколения. В производстве армированных термопластов используется объемный ТВЧнагрев. После изготовления детали проводится размерный анализ, механическая обработка и ультразвуковое исследование скрытых дефектов, затем проводятся испытания на герметичность и финальные криоиспытания (захолаживание) с последующим контролем герметичности.

Однако, для мелкосерийного производства роботизация экономически не оправдана, поэтому в докладе **M.Elkington, D.Bloom, C.Ward, A.P.Chatzimichali, K.D. Potter (Bristol University, UK) 'Understanding the lamination process'** ставится и решается задача изучения опыта ручной выкладки (hand lay-up) и анализа причин погрешностей с целью их минимизации. Основное внимание следует уделить драпируемости ткани (препрега) в связи с наличием уклонов поверхности детали: чем больше угол уклона, тем дольше укладчик вытягивает ткань, обеспечивая качественное прилегание ее к форме, без складок. Авторы ссылаются на программу VFP (Virtual Fiber Placement), разработанную в Бристольском университете в помощь рабочему-укладчику. Очень полезна также возможность использования лазерных проекционных систем, указывающих куда и как укладывать следующий слой.

Основной технологический прогресс делается сейчас в сфере термопластичных матриц, имеющие низкую вязкость при нагревании, обеспечивающую минимальную пористость и качественную адгезию к волокнам. Предлагается использовать весь спектр химических и физических видов активации поверхности волокон, включая травление, выращивание нанотрубок, плазменную обработку и др. Для авиационных деталей сложной формы предложено использовать горячее прессование хаотически уложенных коротких лент (ROS - Randomly Oriented Strand) из однонаправленного углепластика с термопластичной матрицей, - доклад **M.Selezneva, K.Kouwonou, L.Lessard, P.Hubert (McGill University, Canada) 'Mechanical properties of randomly oriented strands thermoplastic composites'**. Здесь отмечено, что стремление получить более высокие объемные содержания волокон (по сравнению с матами) не оправдалось из-за локализованных зон «концов волокон» на каждом странде, что привело к обогащенным матрицей зонам (resin reach matrix areas). Показано, что разброс прочности такого материала на образцах достигает 30% (толщина 3 мм). Для образцов толщиной 6 мм разброс уменьшается в 1,5-2 раза. Иными словами, тонкие детали таким способом делать нецелесообразно.

# 4. Многофункциональные композиты и мониторинг состояния (11% докладов)

По мнению автора обзора, наиболее интересным в информационном плане был доклад руководителя AFOSR - офиса научных исследований американских военно-воздушных сил (**B.-L.Lee**) - об итогах многолетних исследований многофункциональных структур, которые должны быть автономными (имеются в виду космические объекты), обладать органами чувств, системами самодиагностики, нейтрализации угроз и самоохлаждения. Речь, таким образом, идёт о конструкциях, реагирующих на воздействия подобно природным образцам. Видение этой проблемы было обозначено в отчете AFOSR 2002 года (Puc.2):

- Биомиметика (копирование природы)
- Проекты со связной функциональностью
- Наноматериалы
- Многомасштабное моделирование
- Микро- и наноустройства
- Научное сопровождение производства
- Нейронные сети и информационные науки



Реализуя этот подход, AFOSR объединил ряд программ:

- Механика конструкций
- Конструкционные материалы
- Органическая химия
- Биологические науки
- Микроэлектроника

в одну большую программу «Механика многофункциональных материалов и микросистем», из которой финансировались отдельные направления:

<u>№</u> 4

2013

- AFOSR BRI'12 (биомолекулы)
- AFOSR/RW CoE'12 (физика быстропротекающих процессов)
- AFOSR MURI'09 (сенсорные сети)
- Discovery CT'09 (реконфигурация)
- GameChanger'07 (по интеграции антенных устройств в конструктивные элементы)
- AFOSR MURI'06 (накопление энергии извне)
- AFOSR MURI'05 (самозалечивание)
- AFRL/RB (реконфигурация)
- AFRL/RW (сенсоры беспилотных устройств)
- AFRL/RX (термомагнетизм)
- AFRL/RX (кровообращение)
- AFRL/RX (композиты)
- AFRL/RX (снижение массы)

К выполнению (и финансированию) этих направлений были привлечены три стороны: 1)NSF, ESF, NASA; 2) Army, Navy, DARPA; 3) Университеты и промышленность.

В качестве примера совмещения конструкционных свойств и функциональных (размещение залечивающих агентов) приведена трехмерная плетеная микроканальная структура по проекту MURI'05 (Рис. 3).





Биоморфные структуры использованы при создании системы «тепловых труб» (MEMS технология) для надежной передачи тепла потоком жидкости при наличии больших ускорений (разработчики - Университеты Корнелла и Гарварда). Принцип - проницаемые стабильные мембраны на кремниевой основе, которые используются для пассивного охлаждения авионики (без насосов).

Еще один пример успешной интеграции - программа MURI'06 (накопление энергии извне): с 2007 по 2011 год потрачено более 3 млрд. долларов на создание несущих композитных конструкций, выполняющих функции сбора и накопления энергии солнца. Созданы многофункциональные композиты со слоями фотовольтаиков, пьезо- и термоэлектриков, а также электрохимических батарей/суперконденсаторов на основе уг-

леродных нанотрубок. Эти достижения уже реализованы фирмой Titan Aerospace в 2013 году в виде «атмосферного спутника» - беспилотного летательного аппарата Solara, который может находиться без посадки на высоте более 20 км до 5 лет, обеспечивая качественные снимки поверхности земли, сотовую связь целому городу (как ретранслятор) и т.д.

Программа AFOSR/RW CoE'12 (физика быстропротекающих процессов) реализуется в университетах CALTECH и UCLA для понимания динамики работы специальных композитных материалов при сверхвысоких скоростях деформации (10<sup>5</sup>-10<sup>7</sup> с<sup>-1</sup>) и давлениях до 100 ГПа при создании материалов, рассеивающих энергию деформирования в виде электромагнитного излучения (скорость передачи несравнимо выше, чем в случае тепловых процессов). Это очень перспективно для новых систем защиты космических аппаратов от метеоритных ударов.

И в завершение обзора **B.-L.Lee**, приведем его слайд по конструкционным нанокомпозитам в рамках программы Initiative'06, на котором отмечены успешные завершившиеся проекты (рис.4). Здесь отмечены: наностержни из сплавов с памятью формы для актюаторов в системах привода; УНТ, выращенные на графитовых волокнах; непрерывные «волокна», созданные скручиванием углеродных нанотрубок из их «леса»; композиты, полученные наслаиванием УНТ; ориентирование наноупрочнителей; нанопластинки на основе соединений графит/висмут/теллур/селен/молибдена; геккон-прилипание на основе ориентированных УНТ; самозалечивание с использованием нанокапсул; реагирующие УНТ для активной брони; экспериментальная наномеханика.



ные к выполнению проектов)

Чтобы увидеть достаточно тесную связь только что приведенного отчета AFOSR с темами ICCM, обратимся к Таблице 2. Здесь более 2/3 тем по сути практически совпадают с темами AFOSR. Это говорит о действительной важности конструкционных и многофункциональных композитных материалов для аэрокосмической отрасли, которая является локомотивом для многих других отраслей.

В других работах по мониторингу состояния акцент сделан на необратимом изменении электрических (проводимость) свойств нанокомпозитов или Брэгговских сенсоров после внешних воздействий. Сенсоры

<u>№</u> 4

2013

№ 4	Композиты и наноструктуры
2013	<b>COMPOSITES</b> and NANOSTRUCTURES

встраивают в структуру композитов: Y. Ito, T. Obo, S. Minakuchi, N. Takeda (University of Tokyo) 'Direct measurement of out-of-plane and inplane cure shrinkage strain in composites by embedded fiber-optic sensors', что позволяют получить информацию о времени развития деформаций химической усадки и температурных деформаций (охлаждение), позволяют оптимизировать процесс отверждения с позиции минимизации дилатационных изменений (и остаточных напряжений в частности).

В работе P.Mertiny, M.Ocker, C.Ayranci (University of Alberta, Canada), C.Hansen (Universitat Hannover, Germany) 'Structural health monitoring in composite structures using embedded wire sensors' использован менее экзотический, но не менее информативный метод – метод длинного металлического проволочного датчика (константановая проволока диаметром 150 мкм в изоляции), известного еще применением в бетонных конструкциях. Однако область его работы по деформациям мала (стекло- и углепластики разрушаются при деформациях более 1%, а область упругих деформаций константана 0,1%).

#### 5. Практические приложения (11% докладов)

Секцию приложений заняли, в основном, автомобилестроители, «авиационщики» и в меньшей степени строители и кораблестроители, поэтому основное внимание было уделено высокопроизводительным технологиям с использованием углепластиков (для корпусных деталей), композитов с керамических и металлической матрицами для «горячих» деталей двигателей.

В докладе H. Hamada, A. Nakai (Kyoto Institute of Technology, Japan) 'Introduction of Society of Automotive Composites Japan -A new wave of composites for automobile industry' четко поставлена задача: снижение массы кузова – снижение расхода топлива. Альтернативы углепластику пока не видно и технических проблем достаточно много. Для их решения коллективными усилиями в 2012 году в Японии учреждено японское общество композитов для автомобилестроения (Society of Automotive Composites), в котором на базе совместного участия университетов и промышленности создаются материалы и технологии, которые идут в производство. В этом же ряду было сообщение N.Kawamura (Toyota Motor Corporation) 'Development of CFRP Body Structure for Lexus LFA and the Technology advancement towards Mass Production' о разработке углепластикового корпуса для автомобиля премиум-класса.

В докладе Seung Jo Kim (Korean Aerospace Research Institute, Daejeon, Korea) 'Applications of Composite Technologies to Aerospace system in KARI' отмечается широкое использование различных углеродных волокон (высокомодульных или высокопрочных, но, преимущественно, с промежуточными свойствами) в аэрокосмических конструкциях. Японская фирма Тогау поставила в Корее завод по производству высококачественных углеродных волокон в Корее с мощностью около 20000 тонн в год. Из этих волокон около 40% идут на аэрокосмические приложения (самолеты, ракеты, спутники), ~30% на спортивные изделия и суда, ~20% на электронику, ~10% на строительство и автомобилестроение.

#### 6. Компьютерное микро- и макромоделирование (9% докладов)

Весьма активно развивается трехмерное моделирование структур композитных материалов с хаотической и регулярной структурой (в основном, тканевых – 2D и 3D) с целью прогноза как физико-механических (жесткости и прочности, коэффициентов линейного расширения и др.), так и технологических свойств (проницаемости, драпируемости). К числу наиболее совершенных программных продуктов следует отнести WiseTex (KU Leuven, автор S.V. Lomov). Компьютерные модели экспортируются во все популярные пакеты (ANSYS, NASTRAN, ABACUS и др.). Чтобы расчетные оценки технологичности (драпируемость) были корректными в работе M-H. Ha, L.Cauvin, A.Rassineux 'Simulation of the mechanical behavior of a three dimensional composite' контактные зоны касающихся нитей имеют более мелкую сетку конечных элементов.

Идеализированные микро- и макроструктуры заменяют в расчетах структурами с технологическими дефектами (imperfections), чтобы описать наблюдаемые в экспериментах разбросы и нелинейные эффекты (доклады S.Abrate 'Nonlinear response of shells to blast and impact'; Y. Nikishkov, G. Nikishkov, A.



Makeev 'Ply waviness detection and mesh generation for composites based on x-ray computed tomography', см. рис.6 с иллюстрациями дефектов и автоматически сгенерированной сеткой конечных элементов).



Рис.6. Рентгеновская томография детали и сетка элементов для расчетов

# 7. Натуральные и биокомпозиты (8% докладов).

Авторы из Европы (Франция, Бельгия, Нидерланды), Юго-Восточной Азии (Малайзия, Корея, Вьетнам) широко изучают возможности использования волокон джута, конопли, кокоса, хлопка в композитах на основе реакто- и термопластичных матриц. Стоимость таких материалов в 2-3 раза ниже стоимости стеклопластиков, а механические характеристики сравнимы, - доклад E.Trujillo, J.Vertommen, L.Osorio, A.Van Vuure, J.Ivens, I.Verpoest (KU Leuven, Belgium) 'Investigating the flexural properties of bamboo fibre – PP composites consolidated under inert atmosphere'. Полипропиленовая матрица достаточно термостойкая, чтобы обеспечить высокие потребительские свойства композита при нормальных условиях.

В экономическом аспекте большое внимание уделяется также производству углеродных волокон низкой стоимости (из растительного сырья – бамбук, другие волокна), а также производству полимерных матриц из возобновляемых источников (этерификация природных масел), см. доклад **M.Sain** (University of Toronto,

№ 4	Композиты и наноструктуры
2013	<b>COMPOSITES</b> and NANOSTRUCTURES

Canada) 'A review: carbon fiber reinforced composites for automotive', в котором автор показывает уже разработанные технологии, которые начинают реализовываться в изделиях.

Интересно заметить, что экспериментальные исследования твердых и эластичных природных материалов (паутина, кожа, кости, раковины моллюсков) показали присутствие «коротких» (но сверхкритической длины) волокон, пластинок, белковых кристаллов, в окружении пластичной матрицы, расположенной в виде тонких прослоек (доклады L.Martikainen, A.Walther, O.Ikkala 'Cytidine functionalization promotes synergistic mechanical properties in nacremimetic nanocomposites'; A.K. Dastjerdi, R.Rabiei, F.Barthelat 'Interlaminr fracture toughness of nacre: a high performance bilogical composite'). Такая структура имеет прекрасное сочетание высокой прочности, жесткости и трещиностойкости с возможностью самовосстановления.

#### 8. Механические свойства и экспериментальные методы -7% докладов

Серьезного прогресса в росте упругих и прочностных свойств современных армированных пластиков не произошло. Лучшие углеродные волокна обеспечивают однонаправленным композитам с объемной долей 60-65% прочность на растяжение на уровне 4-5 ГПа, тогда как трансверсальная и сдвиговая прочность не выходит за пределы 100-150 МПа.

В области экспериментальных методов исследования полей деформаций продолжает бурное шествие DIC – Digital Image Correlation – цифровая корреляция изображений, которая присутствует как метод во всех уважающих себя университетах и научных организациях в Европе, Америке и Азии уже более 10 лет. Метод DIC имеет ограничения, накладываемые возможностью наблюдать деформирующуюся поверхность (покрытую предварительно краской, содержащей контрастные точки - стохастическим «спеклом»), но зато как при статических, так и динамических нагружениях (в последнем случае необходимы высокоскоростные цифровые камеры). В Интернете есть сайты, посвященные DIC, где бесплатно можно скачать программное обеспечение и, пользуясь обычной цифровой камерой, получать поля деформаций интересующих объектов (с плоской поверхностью).

### 9. Соединения и интерфейсы – 6,5% докладов

По-прежнему актуальны подходы механики разрушения с определением коэффициентов интенсивности напряжений, раскрытия вершины трещины и сравнением этих величин с экспериментально полученными критическими значениями. В конечно-элементных расчетах широко используется пакет ABACUS, позволяющий вводить собственные модели разрушения.

В экспериментальном плане активно разрабатываются методы повышения трансверсальной и сдвиговой прочности композитов как за счет специальных макроскопических элементов-иголок, расположенных в направлении нормали (z-pin), так и за счет ориентированных УНТ: группа **N.De Greef, A.Magrez, J.-P.Locquet, L.Forró, J.W.Seo (KU Leuven, Belgium)** в докладе **'CNT-grafted carbon fiber composites: characterization of the fiber/matrix interface'** вырастила углеродные нанотрубки на поверхности углеродных волокон без ухудшения их продольной прочности. Такая «щетка» призвана обеспечить резкое повышение трансверсальной прочности композита. Однако для обеспечения требуемой высокой объёмной доли волокон приходится такой композит компактировать при давлении в 5-10 раз большем, чем в случае композита с обычными волокнами. И, более того, эксперименты показали лишь 15-20% повышение трансверсальной прочности при большом разбросе характеристик.

# 10. Углеродные наноматериалы и композиты, нанокомпозиты на основе УНТ (6% докладов)

К углеродным наноматериалам относят УНТ, фуллерены, графен, нанопористый стеклоуглерод. Нанокомпозиты на основе УНТ чаще всего используются либо как усовершенствованные матрицы в типичных композитах, либо как функциональные материалы с особыми свойствами. Стоит заметить, что революционных изменений в механических свойствах волокнистых композитов с применением УНТ и других наноматериалов за последние 10-15 лет не произошло. Все эффекты укладываются в 10-15%, максимум 20% повышения трансверсально-сдвиговых свойств. Наноматериалы значительно увеличивают вязкость полимеров даже при небольших наполнениях, затрудняют пропитку композитов, при использовании технологии RTM (пропитка под давлением) агломераты УНТ фильтруются волокнистым наполнителем. Об этом не принято говорить на конференциях и в статьях, но это так, и требуется к этим фактам относиться без предубеждения.

Для примера приведем работу **F. N. Nguyen, K.Yoshioka, A.Haro, N. Hirano S.T.Tun (Toray Composites America, Toray Industries Inc. и R.Ovale-Robles (University of Texas at Dallas) 'Interlaminar reinforcement by aligned carbon nanotubes in carbon fiber reinforced polymer composites**', где авторы рассмотрели вопрос наполнения межслоевого промежутка слоистого углепластика ориентированными и неориентированными УНТ (вдоль волокон) и получили 20% увеличения  $G_{IIC}$  (сдвиговая трещиностойкость) и одновременное снижение  $G_{IC}$ , т.е. трещиностойкости на отрыв. Они не стали объемно модифицировать матрицу, так это привело бы к значительному удорожанию материала.

Продолжаются работы по изготовлению «волокон», а, точнее, «нитей» из скрученных УНТ (из «леса» УНТ, выращенных на субстрате) и композитов на их основе: **S. Park, A. Brieland-Shoultz, M. Maschmann, S. Tawfick, M. De Volder, J.W. Baur, A.J. Hart 'Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube composite microtrusses'.** Зачем это нужно? Очевидно, чтобы попытаться реализовать чрезвычайно высокую прочность УНТ! Пока не удается вырастить непрерывные УНТ (рекорд – около 20 сантиметров). На скрученных трубках после пропитки смолой удается достичь предела прочности на уровне 1000 МПа, что, однако, почти на порядок ниже прочности лучших углеродных волокон.

# 11. Материалы с керамической и металлической матрицами – 4,7% докладов

В работе S. Lin, J. Guan, B. Simard, D. Morphy, M. Bielawski, P. Au, J. Lo, M. Bolduc (NRC, Canada) 'Development of SWCNT/AL2O3 composites for ballistic applications' авторами предложено использовать одностенные углеродные нанотрубки для упрочнения керамики на основе оксида алюминия (методы спекания без давления и под давлением). Функционализация УНТ проведена для соединения оксида алюминия (разложение хлорида алюминия) и улучшения связи с матрицей из порошка оксида алюминия. Гомогенизация в шаровой мельнице, прессование и обжиг в целом мало что дали. Твердость возросла на 15 %. Про прочность ничего не говорится, баллистических испытаний нет. Это анти-пример статьи на популярную тему.



Рис. 7. Нанопорошок ZrO,/Ni

В докладе D. Carlson (General Electric Aviation, USA) 'Challenges of Applying Composite Materials to the Next Generation of Aeroengines' отмечается возможность замены жаропрочных и дорогих суперсплавов, содержащих рений и тантал, на композиты с оксидными и карбидными компонентами. Однако ни конкретных примеров, ни особенностей технологий не приводится. Полярным, положительным примером может служить работа C.F.Gutierrez-Gonzalez, S.Agouram, R.Torrecillas, J.S.Moya, S.Lopez-Esteban 'Ceramic/Metal Nanocomposites: Lyophilization and Spark Plasma Sintering', где на основе коммерческого порошка оксида циркония (10-50 мкм), порошка никеля (50 мкм) и гексагидрата никеля была подготовлена суспензия (обработки ультразвуком и в шаровой мельнице). После чего ее распылили над жидким азотом, а замороженный порошок осушили в вакууме, обожгли при 600°С до получения ZrO<sub>2</sub>/NiO, далее оксид никеля восстановили в водородно/аргоновой атмосфере (10/ 90) при 500°С. Получили нанопорошок ZrO<sub>2</sub>/Ni, Рис. 7.

Порошок поместили в установку плазменно-искрового спекания под нагрузкой при температуре 1350 °C на 5 минут и получили беспористый композит, твердость которого на 30% превышает твердость чистого оксида циркония (14 ГПа по сравнению с 11 ГПа)!

#### 12. Конструкции и оптимальное проектирование – 2,3% от общего числа докладов

Для расчета на прочность, жесткость, колебания и др. воздействия реальных конструкций стало стандартом использование метода конечных элементов (FEA) и пакетов ANSYS, NASTRAN, ABACUS, LS-DYNA и др. Аналитические методы используются лишь для получения оценочных значений. Особенности оптимизации реальных структур таковы, что центр тяжести работ переносится с испытания прототипов на испытания виртуальных моделей со все большей детализацией. В этом процессе часто задействуются суперкомпьютеры и алгоритмы нейронных самообучаемых сетей. Уже более 10 лет развивается система LMS (разработка spin-off компании из университета KU Leuven), в которой все опыты предыдущих лет суммируются и используются при разработке новых конструкций, результаты расчетов верифицируются на отдельных агрегатах, что позволяет в 2-3 раза сократить время на разработки и в 3-5 раз снизить стоимость проекта. Эта система уже используется на фирмах Boeing, Airbus, Bombardier, Ford, Volkswagen и др. К сожалению, тематика конференции не позволила её широко рассмотреть.

Типичным примером традиционного подхода является работа **D.Siromani, T.Tan, J.Awerbuch (Drexel University, USA) 'Finite element modeling of the crushing behavior of graphite/epoxy members'**, где использован пакет LS-DYNA (метод конечных элементов, явная схема интегрирования) для оценки энергоемкости и оптимального проектирования (анализ ряда вариантов) конструктивных элементов автомобилей, поглощающих энергию удара.

#### 13. Доклады научной молодежи (на специальной секции) на призы С.В. Цая – 0,8% докладов

Уже четвертый раз эта очень интересная инициатива проф. Стива Цая (Стэнфорд, США) привлекает молодых исследователей. С.Цай проводит такие конкурсы работ на всех крупных международных конференциях по композитам. Есть еще одна немаловажная причина для участия: материальное выражение призов (за 1, 2 и 3 место), способное покрыть значительную часть расходов на участие в конференции. Требования небольшие: студент/аспирант должен быть первым в списке авторов публикации и лично презентовать свою работу. И, конечно, работа должна быть мирового уровня! В этот раз было представлено 80 работ, 6 из них были признаны финалистами, победила Seira Morimune из Университета Кобе (Япония) с работой **'Poly (vinyl alcohol)/graphene oxide fiber prepared by gel process'**. В этой работе добавка 1% окисленного графена в ПВА матрицу обеспечила модуль упругости вытянутого (коэффициент вытяжки 50) волокна 60 ГПа и предел прочности 1,5 ГПа. Отмечается, что увеличение коэффициента вытяжки приводит к росту упругих и прочностных характеристик материала. В работе применен широкий арсенал аналитического оборудования: от атомно-силовой микроскопии до рентгеновской дифрактометрии, ИК-Фурье анализа и термогравиметрии.

#### 14. Общие выводы

Анализ публикационной активности научных коллективов показывает, что здесь имеется тесная связь с выполняемыми проектами (грантами различных фондов и контрактами с фирмами-производителями). Известно, что одним из условий в отчетности по грантам в Европе и Америке установлено участие в международных конференциях с устными (не стендовыми) докладами, публикации в печатных изданиях.

В связи с этим приводим таблицу активности (более пяти докладов одного участника), позволяющую по имени участника-лидера научной группы и места его работы выделить наиболее успешные в этом смысле коллективы.

№ 4 2013

N₫	4
201	3

Лидер научной группы (фамилия, имя)	Место работы	Число докладов
Hamada Hiroyuki	Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, Japan	18
Nakai Asami	Department of Mechanical and Systems Engineering, Gifu University, Gifu, Japan	15
Verpoest Ignaas	Department of Metallurgy and Materials Engineering, KU Leuven, Leuven, Belgium	15
Takahashi Jun	The University of Tokyo, Tokyo, Japan	12
Bi smarck Alexander	Department of Chemical Engineering, Polymer and Composite Engineering (PaCE) Group, Imperial College London, London, U.K.	12
Hubert Pascal	Depart ment of Mechanical Engineering, McGill University, Montréal, Canada	12
Hoa Suong	Department of Mechanical and Industrial Engineering, Concordia University, Montreal, Cana- da	10
Levesque Martin	Laboratory for Multiscale Mechanics (LM2), Department of Mechanical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada	10
Ohtani Akio	Department of Mechanical and Systems Engineering, Gifu University, Gifu, Japan	10
Mitschang Peter	Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Germany	9
Ohsawa Isamu	Department of Systems Innovation, School of Engineering, University of Tokyo, Japan	9
Wisnom Michael	Advanced Composites Centre for Innovation and Science, University of Bristol, Bristol, UK	9
Yang Yuqui	College of Textiles, Donghua University, Shanghai, China	9
Mi sra Manj usri	School of Engineering, University of Guelph, Guelph, Canada	8
Mohanty Amar	School of Engineering, University of Guelph, Guelph, Canada	8
Milani Abbas	School of Engineering, University of British Columbia, Kelowna, Canada	7
Pinho Silvestre	Department of Aeronautics, Imperial College London, London, UK	7
Potluri Prasad	North-West Composites Centre, The University of Manchester, UK	7
Uzawa Kiyoshi	School of Engineering, Kanazawa Institute of Technology, Ishikawa, Japan	7
Berggren Christian	Department of Mechanical Engineering, Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby, Denmark	6
Greenhalgh Emile	Department of Aeronautics, Imperial College London, UK	6
Gu Yizhuo	Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Bei- jing, China	6
Hallett Stephen	Advanced Composites Centre for Innovation and Science, University of Bristol, Bristol, UK	6
Hart A. John	Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA	6
Hinterhoelzl Poland	Institute for Carbon Composites, Technische Universität München, Garching bei München,	6
Rotalu	Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education) School of	
Li Min	Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing, China	6
Potter Kevin	Advanced Composites Centre for Innovation and Science, University of Bristol, Bristol, UK	6
Robinson Paul	Department of Aeronautics, Imperial College London, London, UK	6
Trochu Francois	Ecole Polytechnique de Montréal, Station Centre Ville, Montréal, Canad a	6
ChoMaenghyo	Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea	5
Drechsler Klaus	Inst itute for Carbon Composites, Technische Universität München, Garching bei München, Germany	5
Hojo Masaki	Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto, Japan	5
Kim Seong Su	Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Korea	5
Li Shuguang	Faculty of Engin æring, University of Nottingham, UK	5
Long Andrew	Faculty of Engin æring – Division of Materials, Mechanics & Structures, University of Not- tingham, U.K.	5
Maeder Edit	Dept. Composite Materials, Leibniz-Institut für Polymerforschung, Dresden, Germany	5
Poursartip Anoush	Depart ment s of Civil Engin æring and Materials Engineering, University of British Columbia, Vancouver, Canada	5
Prusty B. Gangadhara	School of Mechanical and Manufacturing Engineering, University of New South Wales, Sydney, Australia,	5
Sinclair Ian	Faculty of Engineering and the Environment, University of Southampton. Southampton. UK	5
Wang Hai	School of Aeronautics and Astronautics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China	5
Zhang Zuogu ang	Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics. China	5
Zhao Yan	School of Materials Science & Engineering, Beihang University, Bei jing, China	5

№ 4	Композиты и наноструктуры
2013	<b>COMPOSITES and NANOSTRUCTURES</b>

Безусловное лидерство Великобритании - 11 научных школ, Канада (хозяйка конференции) - 7 школ, Япония - 7 научных школ, Китай - 6 школ, Германия - 3 школы, Корея - 2 школы, Австралия, Бельгия, Дания и США - по 1 школе. Россия в этом списке не представлена вообще.

На рынках Великобритании, Японии и Европы композитные материалы и конструкции представлены весьма широко как в гражданском, так и в военном секторе, обеспечивая повышение топливной экономичности транспортных средств в первую очередь. Китай уже опережает Европу по композитной активности, имея несколько государственных программ по развитию композитной отрасли. Автору удалось побывать в сентябре 2013 года в Пекине на СССМ (китайская конференция по композитным материалам) и ICACME (международной конференции по современным композитам в морской инженерии), а также посетить выставку «China Composites», чтобы понять реальный масштаб китайской активности во всех сферах: производство волокон и матриц, изделий, научные разработки, образование.

В России заметен поворот внимания с нефтегазовой темы на композитную: Минпромторг РФ запланировал проведение масштабных исследований (обзоры, прогнозы) на ближайшие три года. Однако отсутствие широкого рынка потребления современных композитов (угле- и органопластиков) сдерживает как производство, так и научные исследования. В России практически нет своего производства спортивного инвентаря (лыжи, клюшки, ракетки и т.п.), автомобилей, малой и большой авиации с широким использованием углепластиков. Дошло до того, что Минобороны разрешает включать иностранные композиты в том числе) в изделия оборонного назначения! Создание холдинга «Композит» пока не привело к заметным сдвигам в этой отрасли. Отставание уже давно стало системным, при этом непрерывные «новации» в образовательной и академической среде точно не идут на пользу ни науке, ни практике.

#### 15. Послесловие

Как уже было отмечено в начале обзора, в 2013 году Россия наконец-таки стала членом международной организации ICCM (кстати, вместе с Малайзией и Новой Зеландией). В предыдущем отчете проф. С.Т.Милейко о конференции ICCM-18 было выражено пожелание «привести» ICCM в Россию, но до этого ее примет Копенгаген (Дания) в 2015г. и Сиань (Китай) в 2017г. Нам всем предстоит большая работа по подъему композитной тематики до мирового уровня, по преодолению притяжения нефтегазовой Трубы...

С.Б.Сапожников