

СОДЕРЖАНИЕ

- С.А.Фирстов, С.Т.Милейко, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка, Э.П.Печковский**  
МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОДНОФАЗНЫХ СПЛАВОВ  
С ОЦК КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ ..... 3
- Для 7-ми литых многокомпонентных однофазных высокоэнтропийных сплавов эквиатомного состава с ОЦК кристаллической решеткой (ОЦК-ВЭСов) установлена связь величины модуля упругости  $E_{\text{эксп}}$  с расчетными значениями их электронной концентрации  $C_{\text{sd}}$  и экспериментальными значениями параметра ОЦК решетки  $a_{\text{эксп}}$ . Если при изменении состава ОЦК-ВЭСов обеспечивается увеличение  $C_{\text{sd}}$ , оно сопровождается, как правило, уменьшением  $a_{\text{эксп}}$  и повышением  $E_{\text{эксп}}$ . Существование такой связи может быть обусловлено тем, что каждый из 13-ти металлов, входящих в составы изученных ОЦК-ВЭСов, в соответствии с особенностями строения их электронной  $d$ -зоны, имеет вполне определенное сочетание значений рассматриваемых характеристик. В связи с этим значительно облегчается предварительный выбор металлов, которые могут быть использованы для прогнозирования изменения известной величины модуля упругости путем замены или добавления элементов у сплава данного состава. Кроме того, представляется возможным получение конкретных составов ОЦК-ВЭСов с требуемыми значениями модуля упругости. Предложен графоаналитический способ формирования состава ОЦК-ВЭСов с заданной величиной модуля упругости  $E$  (с. 3-17; ил. 5).
- В.В.Васильев, А.Ф.Разин, Ф.К.Синьковский**  
ОПТИМАЛЬНАЯ ФОРМА КОМПОЗИТНОГО БАЛЛОНА ДАВЛЕНИЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЛЕЙНЕРОМ ..... 18
- Рассматривается композитная оболочка вращения с внутренним металлическим слоем (лейнером). Для описания композитного слоя используется монотропная (сетчатая) модель материала, а металлический слой считается упругопластическим и описывается соотношениями деформационной теории пластичности. Оптимальная форма оболочки переделяется из условия минимума напряжений в лейнере. Доказывается, что это условие обеспечивается если композитная оболочка проектируется без учета несущей способности лейнера (18-24; ил. 2).
- Ю.В.Столянков, Н.В.Антюфеева, А.Е.Раскутин, С.А.Каримова**  
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОНКОЛИСТОВЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ..... 25
- Задача перехода на новый технологический уклад не может быть решена без создания новых конструкционных материалов, к которым принадлежат, в первую очередь, разнообразные композиты. Одно из направлений развития слоистых композиционных материалов - комбинирование современных полимерных композиционных материалов с тонкими слоями аморфных металлических материалов. Высокие прочностные характеристики таких материалов в сочетании с их коррозионной стойкостью и подобием «структур», свойств и процессов, происходящих при формировании полимерных композиционных материалов, открывают возможности их совместимости и создания на их основе нового типа композиционных материалов (25-31; ил. 5).
- Ю.И.Димитриенко, С.В.Сборщиков, А.А.Прозоровский, Е.А.Губарева,  
Н.О.Яковлев, В.С.Ерасов, В.Д.Крылов, М.М.Григорьев, Н.Н.Федонюк**  
РАЗРАБОТКА МНОГОСЛОЙНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА  
С ДИСКРЕТНЫМ КОНСТРУКТИВНО-ОРТОТРОПНЫМ ЗАПОЛНИТЕЛЕМ ..... 32
- Разработана технология изготовления многослойного полимерного композиционного материала с дискретным конструктивно-ортотропным наполнителем сотового типа на основе модифицированного винилэфирного связующего, с использованием метода инфузии. Определены физико-механические свойства полимерной матрицы, сотового наполнителя, обшивок из стеклопластика, а также панелей из разработанного трехслойного сотового материала. Проведено компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояния панели из трехслойного сотового материала при четырехточечном изгибе, которое показало, что прочностные характеристики материала при изгибе существенным образом зависят от геометрических размеров панелей, что было подтверждено результатами испытаний. Разработанная компьютерная модель позволяет прогнозировать упруго-прочностные характеристики многослойного полимерного композиционного материала с дискретным конструктивно-ортотропным наполнителем сотового типа. (32-48; ил. 10).
- Хасков М.А., Гребенева Т.А., Бабин А.Н.**  
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ  
СМОЛ ДО И ПОСЛЕ ЗАСТЕКЛОВАНИЯ ..... 49
- В работе изучено влияние многостенных углеродных нанотрубок на динамику отверждения эпоксидных смол до и после процесса застекловывания. Показано, что присутствие нанотрубок в полимере приводит к понижению температуры стеклования ( $T_g$ ) и изменению кинетики процесса стеклования с увеличением индекса фрагильности. Предположено, что более высокий индекс фрагильности приводит к повышенному коэффициенту диффузии при температурах выше температуры стеклования и пониженному при температурах ниже  $T_g$ . Наблюдаемое явление, а также повышенная скорость физического старения отверждённого связующего приводят к более быстрому отверждению эпоксидной смолы при температурах выше  $T_g$  и замедлению процесса полиприсоединения после застекловывания (49-64; ил. 4).

## CONTENTS

- S.A.Firstov, S.T.Mileiko, V.F.Gorban, N.A.Krapivka, E.P.Pechkovsky**  
ELASTIC MODULUS OF HIGH-ENTROPY SINGLE-PHASE ALLOYS WITH BCC CRYSTALLINE LATTICE ..... 3  
A relationship between measured values of the Young's modulus,  $E$ , calculated values of valence electron concentration,  $C_{sd}$ , and measured values of the lattice parameter,  $a$ , is established for seven cast multicomponent high-entropy equi-atomic alloys with BCC crystalline lattice (BCC-HEAs). If a change in the composition of BCC-HEAs yields an increase in the valence electron concentration  $C_{sd}$  then this is normally accompanied by an decrease in the value of  $a$  and increase in the value of  $E$ . A reason for the existence of such relationship can be the fact that each of 13 metals, which are used for making the alloys studied, has quite a distinct combination of the values mentioned due to a structure of their electron  $d$ -zone. The results obtained can be used for a preliminary choice of metals to be mixed while aiming at a particular value of the Young's modulus of the alloy by adjusting the alloy composition. A graphical-analytical method for a choice of the composition of BCC-HEAs with a given value of the Young's modulus is developed (p. 3-17; fig. 5).
- V.V.Vasiliev, A.F.Razin, F.K.Sinkovsky**  
OPTIMAL SHAPE OF A COMPOSITE PRESSURE VESSEL WITH METAL LINER ..... 18  
The paper is concerned with design of metal-composite pressure vessels in which the composite layer is simulated with a monotopic (netting) model of fibrous composite, whereas the metal liner is described by a deformation theory of plasticity. Optimal shape of the vessel is obtained from the condition specifying the minimum level of stresses in the liner. As proved, to satisfy this condition, the vessel should be designed without the metal liner (p. 18-24; fig. 2).
- Yury V.Stolyankov, Natalia V.Antufeeva, Alexander E.Raskutin, Svetlana A.Carimova**  
A POSSIBILITY OF THE DEVELOPMENT OF METAL-POLYMERIC COMPOSITE MATERIAL WITH THE USAGE OF AMORPHOUS METALL ALLOYS ..... 25  
A new stage of the technological development cannot be realized without new structural materials. Composite materials are among new prospective structural materials. One of the promising directions of laminated materials seems to be a combination of the modern fiber reinforces polymer materials (FRPM) with thin layers of amorphous metal alloys. High strength level and corrosion resistance of materials of such kind and their «structure», properties and fabrication process resemblance with FRPM open a possibility to develop composite materials of a new type (p. 25-31; fig. 5).
- Yu.I.Dimitrienko, S.V.Sborschikov, A.A.Prozorovsky, E.A.Gubareva, N.O.Yakovlev, V.S.Erasov, V.D.Krylov, M.M.Grigorev, N.N.Fedonyuk**  
DEVELOPMENT OF A MULTILAYER POLYMER COMPOSITE MATERIAL WITH DISCRETE STRUCTURAL-ORTHOTROPIC FILLERS ..... 32  
Fabrication technology of multilayer polymer composite material with discrete structural-orthotropic fillers of honeycomb type on the base of modified vinyl-aether binder and is developed with the usage of the infusion method. Physical and mechanical properties of polymer matrix, honeycomb filler, skins of fiberglass and sandwich honeycomb panels were measured. Computer modeling of stress-strain state of sandwich honeycomb panels under four-point bending is conducted. The modeling and experimental investigation show that the bending strength depends on geometrical sizes of the panels. A computer model developed allow predicting elastic-strength properties of multilayer polymer composite material with discrete structural-orthotropic fillers of honeycomb type (p. 32-48; fig. 10).
- Khaskov M.A., Grebeneva T.A., Babin A.N.**  
THE INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON THE KINETICS OF EPOXY CURING BEFORE AND AFTER VITRIFICATION ..... 49  
The influence of the multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) additives on the kinetics of the epoxy resin curing before and after vitrification is investigated. It is shown, that the presence of MWCNT in the polymer decreases the glass transition temperature ( $T_g$ ) and changes the dynamics of the glass transition with increasing of the fragility index. The increased fragility and faster physical aging of the MWCNT-epoxy composite below the glass transition temperature ( $T_g$ ) result in the increasing of the diffusion coefficient at the temperatures higher than the glass transition and the decreasing of it below  $T_g$  in comparison with the neat resin, which leads to more rapid curing above  $T_g$  and slower curing after vitrification (49-64; fig. 4).

УДК620.178.152:669.265.295

## МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОДНОФАЗНЫХ СПЛАВОВ С ОЦК КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Поступила в редакцию 21.12.2013, принята к печати – 17.02.2014

С.А.Фирстов<sup>1</sup>, С.Т.Милейко<sup>2</sup>, В.Ф.Горбань<sup>1</sup>, Н.А.Крапивка<sup>1</sup>, Э.П.Печковский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

Для 7-ми литых многокомпонентных однофазных высокоэнтропийных сплавов эквиатомного состава с ОЦК кристаллической решеткой (ОЦК-ВЭСов) установлена связь величины модуля упругости  $E_{\text{эксп}}$  с расчетными значениями их электронной концентрации  $C_{\text{sd}}$  и экспериментально определенными значениями параметра ОЦК решетки  $a_{\text{эксп}}$ . Если при изменении состава ОЦК-ВЭСа обеспечивается увеличение  $C_{\text{sd}}$ , оно сопровождается, как правило, уменьшением  $a_{\text{эксп}}$  и повышением  $E_{\text{эксп}}$ . Существование такой связи может быть обусловлено тем, что каждый из 13-ти металлов, входящих в составы изученных ОЦК-ВЭСов, в соответствии с особенностями строения их электронной  $d$ -зоны, имеет вполне определенное сочетание значений рассматриваемых характеристик. В связи с этим значительно облегчается предварительный выбор металлов, которые могут быть использованы для прогнозирования изменения известной величины модуля упругости путем замены или добавления элементов у сплава данного состава. Кроме того, представляется возможным получение конкретных составов ОЦК-ВЭСов с требуемыми значениями модуля упругости. Предложен графоаналитический способ формирования состава ОЦК-ВЭСа с заданной величиной модуля упругости  $E$ .

**Ключевые слова:** литые однофазные высокоэнтропийные сплавы с ОЦК решеткой - ОЦК-ВЭСы, связь трех характеристик ОЦК-ВЭСов - модуль упругости  $E$ , электронная концентрация, параметр решетки.

## ELASTIC MODULUS OF HIGH-ENTROPY SINGLE-PHASE ALLOYS WITH BCC CRYSTALLINE LATTICE

S.A.Firstov<sup>1</sup>, S.T.Mileiko<sup>2</sup>, V.F.Gorban<sup>1</sup>, N.A.Krapivka<sup>1</sup>, E.P.Pechkovsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kiev, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics of RAS, Chernogolovka, Russia

A relationship between measured values of the Young's modulus,  $E$ , calculated values of valence electron concentration,  $C_{\text{sd}}$ , and measured values of the lattice parameter,  $a$ , is established for seven cast multicomponent high-entropy equi-atomic alloys with BCC crystalline lattice (BCC-HEAs). If a change in the composition of BCC-HEAs yields an increase in the valence electron concentration  $C_{\text{sd}}$  then this is normally accompanied by an decrease in the value of  $a$  and increase in the value of  $E$ . A reason for the existence of such relationship can be the fact that each of 13 metals, which are used for making the alloys studied, has quite a distinct combination of the values mentioned due to a structure of their electron  $d$ -zone. The results obtained can be used for a preliminary choice of metals to be mixed while aiming at a particular value of the Young's modulus of the alloy by adjusting the alloy composition. A graphical-analytical method for a choice of the composition of BCC-HEAs with a given value of the Young's modulus is developed

**Key words:** high-entropy alloys with BCC lattice (BCC-HEAs), elastic modulus, valence electron concentration, lattice parameter.

## 1. Введение

Отличительная особенность высокоэнтروпийных сплавов (ВЭСов) состоит в том, что при наличии в их составе большого количества элементов (5 и больше) имеется возможность получить однофазное состояние [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]. При этом оно представляет собой твердый раствор замещения всех содержащихся в сплаве элементов и приобретает кристаллическую структуру с простыми решетками – ГПУ, ОЦК, ГЦК. Тип кристаллической решетки ВЭСа может быть задан априори путем расчета усредненного значения электронной концентрации валентных  $ds$ -электронов металлов, входящих в шихтовой состав. Параметр кристаллической решетки ОЦК-ВЭСа, как правило, оказывается сопоставимым с таковым наиболее тугоплавкого ОЦК-металла. Наибольший эффект высокой энтропии смешения в сплаве достигается при эквиатомном содержании элементов.

Важным направлением в изучении природы ВЭСов является установление величины вклада каждого элемента в его электронную структуру и физико-механические свойства. В этом отношении особый интерес представляет изменение его характеристик упругости, в частности, модуля (модуля Юнга)  $E$  и связанных с ним (через коэффициент Пуассона) модуля сдвига  $G$  и объемного модуля упругости  $K$ .

Величина модуля упругости  $E$  многокомпонентного сплава является результатом взаимодействия различных по свойствам разнородных атомов металлов. Из Периодической системы элементов следует, что каждый металл имеет вполне определенное сочетание трех величин: электронной концентрации  $C_{sd}$ , параметра кристаллической решетки  $a_{\text{экср}}$  и модуля Юнга  $E_{\text{экср}}$  [25, 26, 27]. Наличие индивидуальных особенностей атомов металлов способствует тому, что в кристаллической решетке ОЦК-ВЭСа возникает чередование атомов с сильными и слабыми связями, т. е. присутствуют «слабые звенья». Это приводит к снижению модуля упругости многокомпонентного сплава по сравнению с наиболее жесткими металлами в сплаве за счет менее жестких. Другими словами, величина модуля упругости сплава является результатом своеобразного усреднения величин модуля упругости входящих в него металлов.

Цель работы: на основании изучения связи между электронной концентрацией, параметром кристаллической решетки и модулем Юнга металлов установить, в какой мере закономерности этих связей выполняются для литых многокомпонентных однофазных высокоэнтропийных сплавов эквиатомного состава с ОЦК кристаллической решеткой (ОЦК-ВЭСов), а также использовать эти закономерности для прогнозирования их характеристик.

## 2. Материалы и методы

Для формирования составов ВЭСов, кристаллизующихся с образованием одной фазы с ОЦК кристаллической решеткой, исходили из известных представлений о том, что среди чистых металлов и бинарных сплавов на их основе устойчивость различных кристаллических модификаций определяется концентрацией валентных ( $s+d$ ) электронов на атом  $C_{sd}$  [27, 28, 29]. В частности, ОЦК-решетка устойчива в диапазоне  $C_{sd}=4,25-7,2$  эл/атом [10, 20, 27, 28, 29]. В ряде работ показано [10, 15, 16, 17, 18, 19], что и для поликомпонентных высокоэнтропийных сплавов такая закономерность выполняется.

При изготовлении ОЦК-ВЭСов подбирали такое сочетание элементов, чтобы усредненное по их количеству значение электронной концентрации атомов металлов сплава  $C_{sd}$  по шихте соответствовало значению, которое отвечает ОЦК кристаллической структуре сплава (Табл. 1, 2). Полученные сплавы содержат преимущественно металлы, которые плавятся и кристаллизуются в ОЦК решетке.

Для изготовления ВЭСов использованы 13 металлов (Табл. 1), которые представляют III-V, VIII группы и 4, 5, 6 периоды Периодической системы элементов, имеют ГПУ, ОЦК, ГЦК кристаллические решетки.

Металлы с ГЦК решеткой: Al – в III группе ( $C_{sd}=3$  эл/атом), Ni – в VIII группе ( $C_{sd}=10$  эл/атом). При нагреве до температуры плавления эти металлы не претерпевают фазовых превращений.

4 металла с ГПУ решеткой: Ti, Zr, Hf – находятся в IV группе ( $C_{sd}=4$  эл/атом), при нагреве претерпевают фазовое превращение ГПУ  $\rightarrow$  ОЦК; к ним относится и Co, который находится в VIII группе ( $C_{sd}=9$  эл/атом), при нагреве претерпевает фазовое превращение ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК.

Таблица 1

Характеристики металлов, использованных при выплавке изученных ОЦК-ВЭСов; расположены в порядке возрастания группы в Периодической системе элементов 32-36

Металл	Группа	Период	Валентные электроны	Атомный радиус, нм	Тип решетки	Параметр решетки $a$ , нм	$T_{\text{фаз.пр.}}$ $T_{\text{плав.}}$ , °С	Модуль Юнга, $E$ , ГПа	Теплота сублимации кДж/моль
Cu	I	4	$3d^{10}4s^1$	0,1277	ГЦК	0,36147	1083	125	305,8
Al	III	3	$3s^23p^1$	0,1428	ГЦК	0,40414	660	70	285,2
Ti- $\alpha$	IV	4	$3d^24s^2$	0,1475	ГПУ	0,29504	882	100	447,3
Ti- $\beta$				0,1431	ОЦК	0,33065	1668		
Zr- $\alpha$	IV	5	$4d^25s^2$	0,1616	ГПУ	0,32317	863	75	504,0
Zr- $\beta$				0,1562	ОЦК	0,36090	1855		
Hf- $\alpha$	IV	6	$5d^26s^2$	0,1597	ГПУ	0,31883	1743	110	651,0
Hf- $\beta$				0,1562	ОЦК	0,36100	2222		
V	V	4	$3d^34s^2$	0,1309	ОЦК	0,30240	1950	135	445,2
Nb	V	5	$4d^45s^1$	0,1425	ОЦК	0,32940	2468	110	724,5
Ta	V	6	$5d^36s^2$	0,1429	ОЦК	0,33025	2996	185	756,0
Cr	VI	4	$3d^54s^1$	0,1248	ОЦК	0,28850	1875	250	306,5
Mo	VI	5	$4d^55s^1$	0,1361	ОЦК	0,31446	2620	310	537,6
W	VI	6	$5d^46s^2$	0,1370	ОЦК	0,31652	3395	400	777,0
Fe- $\alpha$	VIII	4	$3d^64s^2$	0,1239	ОЦК	0,28664	910	210	418,6
Fe- $\gamma$				0,1286	ГЦК	0,36370	1400		
Fe- $\delta$				0,1267	ОЦК	0,29250	1536		
Co- $\alpha$	VIII	4	$3d^74s^2$	0,1254	ГПУ	0,25071	380	200	390,6
Co- $\beta$				0,1254	ГЦК	0,35480	1493		
Ni	VIII	4	$3d^84s^2$	0,1245	ГЦК	0,35238	1453	200	430,5

Таблица 2

Однофазные ОЦК-ВЭСы эквивалентного состава; расположены в порядке возрастания электронной концентрации

№	Шихтовой состав, эквивалентный	Эл. конц. э/ат	$a$ эксп. нм	$a$ расч. нм	Отличие от $a_{\text{экс.}}$ %	$E$ эксп ГПа	$E$ расч ГПа	Отличие от $E_{\text{экс.}}$ %	$T_{\text{сол. расч.}}$ °С	Энтальпия смешения кДж/моль
1	Ti-Zr-Hf-V-Nb	4,40	0,33500	0,33470	0,09	90	102	-13,3	1969	+0,1
2	Ti-Zr-Hf-Nb-Ta	4,40	0,33520	0,34027	-1,51	88	112	-27,3	1953	0,0
3	Ti-Zr-V-Nb-Ta	4,60	0,33025	0,32957	0,21	115	123	-6,9	1929	+0,2
4	Ti-Zr-Hf-V-Nb-Mo	4,67	0,33199	0,33133	0,20	105	137	-30,5	2071	-3,2
5	Ti-V-Nb-Cr-Mo-Al	4,83	0,31298	0,31392	-0,23	179	163	8,9	2039	-7,1
6	V-Ta-Cr-Mo-W	5,60	0,31821	0,31043	2,44	225	256	-13,8	2566	-4,4
7	Cr-Fe-Co-Ni-Al	7,20	0,28860	0,29164	-1,05	168	186	-10,7	1358	-15,0

7 металлов с ОЦК решеткой: V, Nb, Ta – находятся в V группе ( $C_{\text{sd}}=5$  эл/атом) и Cr, Mo, W – в VI группе ( $C_{\text{sd}}=6$  эл/атом); не претерпевают фазовых превращений.

Особое место занимает ОЦК-Fe: находится в VIII группе ( $C_{\text{sd}}=8$  эл/атом), при нагреве до температуры плавления претерпевает два фазовых превращения - ОЦК→ГЦК, затем ГЦК→ОЦК. У всех металлов, за исключением алюминия, валентными являются ds - электроны, у алюминия sp - электроны.

Значения параметра  $a$  кристаллической решетки и модуля Юнга металлов взяты из опубликованных данных [27, 28, 29].

Изучены 7 ОЦК-ВЭСов эквиатомного состава (содержат 5 или 6 металлов), каждый из них представляет собой однофазный твердый раствор замещения всех металлов, содержащихся в шихте сплава, имеет ОЦК кристаллическую решетку (Табл. 2).

Электронная концентрация в многокомпонентном однофазном ОЦК-ВЭСе  $C_{sd}$  определялась по шихтовому эквиатомному составу как среднеарифметическое значение  $C_{sd}$  атомов металлов, входящих в сплав [19, 22].

Величины параметра  $a$  ОЦК кристаллической решетки и модуля Юнга  $E$  ВЭСов определялись методами, соответственно, рентгеновского фазового анализа и автоматического инструментального индентирования [30].

### 3. Результаты экспериментов

При изучении влияния электронной концентрации  $C_{sd}$  и параметра  $a$  кристаллической решетки металлов на величину модуля упругости ОЦК-ВЭСов принимался во внимание тот факт, что для рассмотренных металлов электронная концентрация валентных  $d$ -электронов дает четкую связь с модулем Юнга  $E$  в пределах периода, а параметр  $a$  кристаллической решетки – в пределах группы (Рис. 1-5). Таким образом, эти величины являются взаимодополняющими в оценках модуля Юнга.

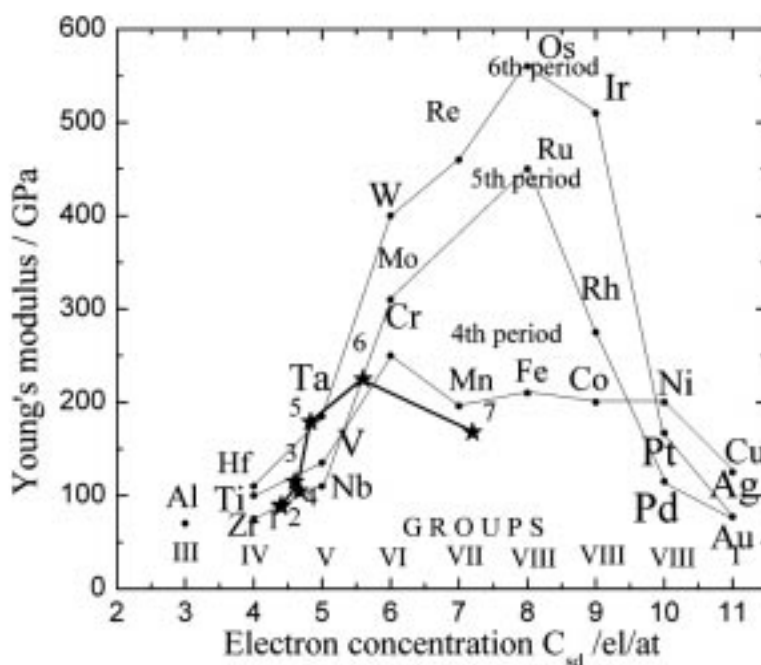


Рис. 1. Модуль Юнга  $E$  металлов в зависимости от их положения в периоде и группе Периодической системы элементов, а также от электронной концентрации валентных электронов  $C_{sd}$ . Показаны также величины  $E$  изученных однофазных ОЦК-ВЭСов эквиатомных составов (1 - 7) в зависимости от их электронной концентрации (Табл. 1, 2).

Fig. 1. The values of Young's modulus depend both metals on their position in a period and group of the Periodic table of elements and on valence electron concentration  $C_{sd}$ . The Young's modulus of BCC high entropy alloys of equiatomic composition studied are also shown by points 1 - 7 (Table 1, 2).

Следует обратить внимание на то, что для рассмотренных металлов в пределах каждой группы и каждого периода существуют свои конкретные уровни величин модуля Юнга, параметра  $a$  и температуры плавления, а также закономерности их изменений, что связано с особенностями строения их  $d$ -зоны и ее заполнения электронами.

На основании анализа влияния электронной концентрации  $C_{sd}$  на расчетные величины параметра решетки и модуля Юнга рассмотренных металлов и ОЦК-ВЭСов предложен графоаналитический способ установления состава ОЦК-ВЭСа с наперед заданной величиной модуля Юнга.

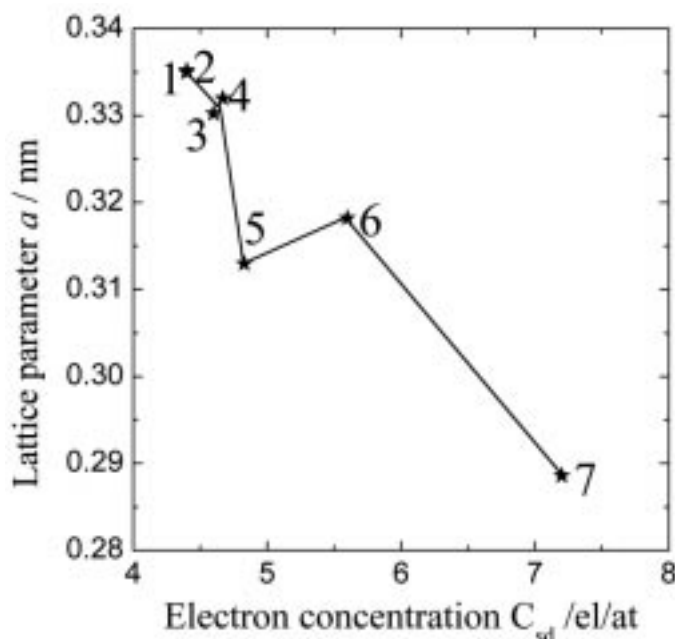


Рис. 2. Экспериментально измеренные величины параметра решетки однофазных ОЦК-ВЭСов экиатомных составов в зависимости от расчетных значений электронной концентрации  $C_{sd}$  (Табл. 2)

Fig. 2. Values of the lattice parameter of single-phase equiatomic BCC-HEAs versus calculated values of valence electron concentration  $C_{sd}$  (Table 2)

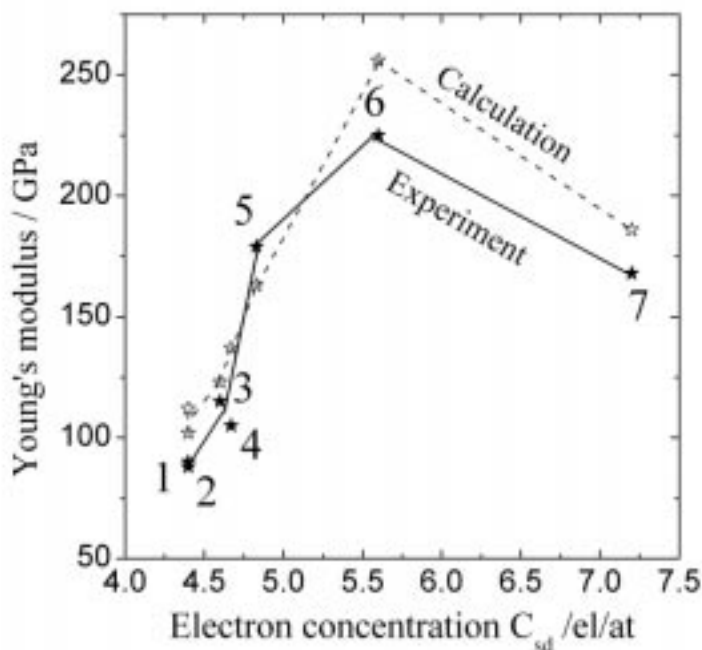


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные величины модуля Юнга  $E$  однофазных ОЦК-ВЭСов экиатомных составов в зависимости от их расчетных значений электронной концентрации  $C_{sd}$  (Табл. 2)

Fig. 3. Calculated and experimental values of Young's modulus of single-phase equiatomic BCC-HEAs versus values of their valence electron concentration  $C_{sd}$  (Table 2)

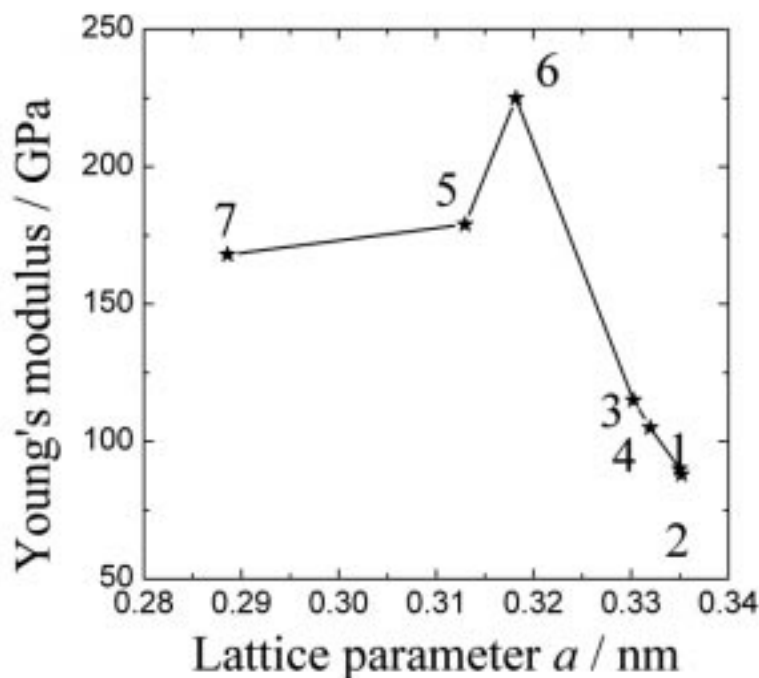


Рис. 4. Зависимость между экспериментальными величинами модуля Юнга однофазных ОЦК-ВЭСов эквипотных составов и их параметром  $a$  кристаллической решетки (Табл. 2)

Fig. 4. Experimentally values of the Young's modulus of single-phase equiatomic BCC-HEAs versus parameter  $a$  of crystalline lattice (Table 2)

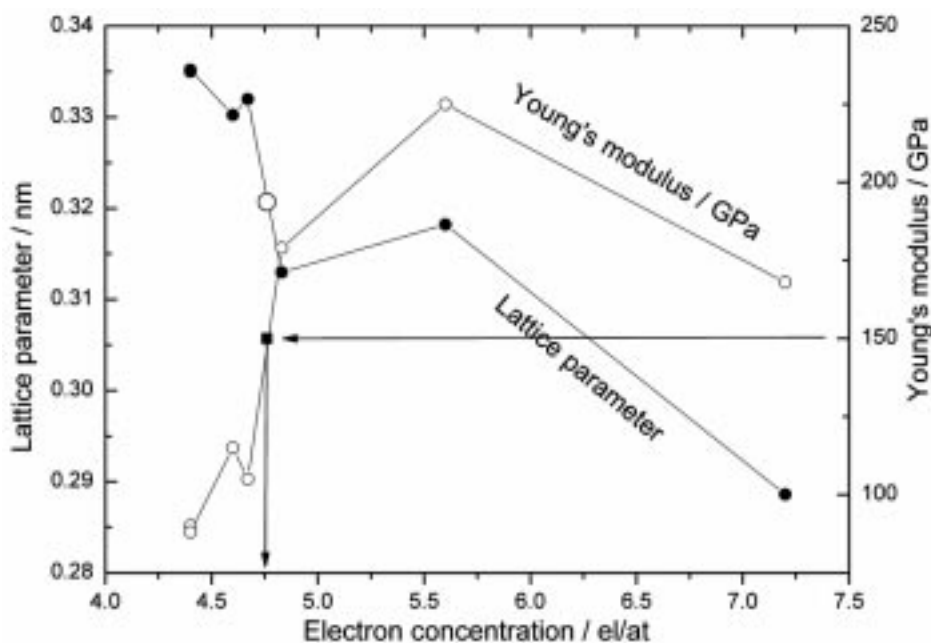


Рис. 5. Иллюстрация графо-аналитического способа выбора состава ОЦК-ВЭСа по заданной величине модуля упругости ( $E = 150$  ГПа)

Fig. 5. An example of graphical-analytical choice of the composition of single-phase equiatomic BCC-HEAs with the Young's modulus equal to 150 GPa



#### 4. Результаты

Принято считать, что физическая природа модуля упругости  $E$  металла заключается во взаимодействии электронных оболочек атомов, что находит отражение в обратимом упругом смещении атомов кристаллической решетки от своего равновесного положения в ее узлах [28, 29].

В работе [28] показано, что упругие свойства металлов, в частности, модуль нормальной упругости  $E$ , зависят, в первую очередь, от сил межатомной связи и от межатомного расстояния, в частности, от параметра  $a$  кристаллической решетки. Другими словами, соотношение этих величин в конкретном металле определяет величину его модуля Юнга.

При анализе величины сил межатомного взаимодействия металлов, использованных в работе для выплавки ОЦК-ВЭСов, и их влияния на величину модуля упругости учитывались особенности строения и заполнения  $d$ -зоны.

Величина сил межатомного взаимодействия связана с особенностями заполнения  $d$ -зоны: у элементов с незаполненными  $d$ -оболочками увеличение сил межатомной связи происходит в пределах группы при переходе к последующему периоду. При этом происходит увеличение ширины  $d$ -зоны и, следовательно, вклада  $d$ -электронов в межатомное взаимодействие при переходе от элементов 4 периода к 5 и 6 периодам (Табл. 1).

В рамках теории валентных связей максимум сил связи у элементов VI группы (хром, молибден, вольфрам) непосредственно обусловлен увеличением числа валентных  $ds$ -электронов до шести [28, 31, 32]. Уменьшение теплоты сублимации и проявление ферромагнетизма у железа, кобальта и никеля указывает на то, что часть  $d$ -электронов локализуется и не участвует в формировании связи (Табл. 1).

В рамках зонной теории [28, 33] по мере заполнения  $d$ -зоны до пяти  $d$ -электронов энергия связи непрерывно увеличивается, пока не заполнится связующая часть  $d$ -зоны – у элементов VI группы. Затем вклад  $d$ -электронов в величину сил связи по мере заполнения разрыхляющей части  $d$ -полосы уменьшается (элементы VIII группы 4 периода) (Табл. 1).

Наличие в ВЭСе разнородных атомов металлов приводит к неравномерному распределению сил связи между атомами и расстоянию между ними (по сравнению с каждым металлом сплава в «чистом» состоянии) и, как следствие, – к искажению решетки. В результате происходит ослабление сил связи между разнородными атомами, т. е. снижение модуля упругости сплава [34, 35]. Следует заметить, что наличие только одного легирующего элемента в твердом растворе замещения (т. е. в двойных сплавах) может приводить и к повышению модуля упругости [37]. В связи с этим можно считать, что модуль упругости ВЭСа является результатом разнонаправленного (по знаку: больше – меньше) взаимного воздействия каждого элемента друг на друга в твердом растворе замещения.

##### 4.1. Влияние электронной концентрации $C_{sd}$ атомов металлов и параметра $a$ решетки на модуль Юнга

В соответствии с Периодической системой элементов для 9 металлов, из числа использованных в работе (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, все они кристаллизуются в ОЦК решетке – Табл. 1), при переходе от одной группы металлов к последующей в пределах одного периода происходит увеличение не только величины модуля упругости, но и интервала возможных величин (Табл. 1, Рис. 1). Такое поведение модуля  $E$  для всех металлов находится в соответствии с величиной теплоты сублимации, которая, как принято считать [28, 36], в наибольшей мере характеризует силы межатомного взаимодействия (Табл. 1). Влияние электронной концентрации на модуль  $E$  в пределах одного периода – возрастающее и значительное: в 4-м периоде  $E = 100 - 135 - 250$  ГПа, в 5-м периоде  $E = 75 - 110 - 310$  ГПа, в 6-м периоде  $E = 110 - 185 - 400$  ГПа.

Другим важным фактором, связанным с энергией взаимодействия между атомами, и определяющим величину модуля Юнга металла, является, как отмечалось выше, расстояние между атомами в его кристаллической решетке – параметр решетки.

Изменение модуля Юнга этих девяти металлов в его связи с параметром  $a$  решетки в пределах одного периода, т. е. при переходе от IV группы к V и VI характеризуется неоднозначностью (Табл. 1, Рис. 1).

Влияние параметра  $a$  решетки металлов на модуль Юнга (Табл. 1, Рис. 1) четко проявляется в пределах одной группы, т. е. при переходе от 4-го периода к 5 и 6-му. Влияние параметра решетки на модуль в разных

группах неидентичное: в IV группе величины модуля невелики ( $E = 100 - 75 - 110$  ГПа), связь модуля  $E$  с параметром  $a$  ниспадающая (хотя и с нарушением порядка расположения металлов в группе); в V группе – неоднозначная ( $E = 135 - 110 - 185$ ); в VI группе – связь модуля металла с параметром его решетки резко возрастающая, величины модуля очень высоки ( $E = 250 - 310 - 400$  ГПа).

В пределах одной группы металлов проявляется и эффект связи между энергией взаимодействия между атомами в кристаллической решетке (теплота сублимации) и расстоянием между ними (Табл. 1, Рис. 1).

Так, в IV группе титан (4-й период) и цирконий (5-й период) по величине модуля  $E$  как бы поменялись местами, если исходить из соотношения их теплоты сублимации, т. е. силы взаимодействия атомов. Однако параметр решетки титана значительно меньше такового для циркония. По-видимому, соотношение параметра решетки для этой пары металлов явилось главным в определении соотношения величин их модуля упругости.

В V группе аналогичное поведение проявляют ванадий и ниобий.

В VI группе «провал» модуля металла 5-го периода молибдена отсутствует, что может быть связано с более сильно выраженным «энергетическим» фактором (теплотой сублимации) в соотношении с расстоянием между атомами по сравнению с хромом.

Металлы VIII группы Fe, Co, Ni (Табл. 1, Рис. 1), принадлежащие к разным типам кристаллической структуры, имеющие разную величину электронной концентрации и значительные различия в параметре  $a$  решеток, а также претерпевающие фазовые превращения, тем не менее, характеризуются очень близкими величинами температуры плавления (около  $1500$  °C) и практически одной величиной модуля Юнга,  $\sim 200$  ГПа.

Металлы с ГЦК решеткой Al, Ni (Табл. 1, Рис. 1) несмотря на принадлежность к разным группам (соответственно III и VIII, т. е. различающиеся по электронной концентрации  $C_{sd} = 3$  и  $10$  эл/атом), между собой имеют четкую однозначную связь величины модуля с теплотой сублимации и параметром решетки.

Как показывают Табл. 1 и Рис. 1, сочетание трех характеристик каждого металла – электронная концентрация  $C_{sd}$ , параметр  $a$  кристаллической решетки, модуль Юнга  $E$  – «привязаны» к конкретным координатам в Периодической системе элементов (период – группа), в основе которых находится их непосредственная связь с особенностями строения и заполнения  $ds$ -зоны электронами.

Таким образом, из Таблицы Менделеева следует, что для рассмотренных металлов концентрация валентных  $ds$ -электронов  $C_{sd}$  в атоме определяет величину модуля Юнга металлов, располагающихся в пределах одного периода, в то время как параметр кристаллической решетки  $a$  определяет величину модуля Юнга металлов, располагающихся в пределах одной группы. В результате эти характеристики дополняют друг друга при выборе металла с определенным значением модуля Юнга. Совокупное использование указанных характеристик электронной структуры атома и кристаллической решетки конкретного металла может облегчить решение вопроса о введении его в состав ОЦК-ВЭСа экваторного состава для получения заданных характеристик.

#### 4.2. Влияние электронной концентрации $C_{sd}$ и параметра $a$ решетки ОЦК-ВЭСов на модуль упругости

Существование отмеченных закономерностей связи величин – электронной концентрации (валентных  $ds$ -электронов), параметра решетки  $a$ , модуля Юнга  $E$  металлов – позволяет использовать их для целенаправленного конструирования однофазных ОЦК-ВЭСов экваторного состава как с заданными величинами модуля Юнга, так и с достаточной степенью приближения к этим величинам.

Прежде всего, следует обратить внимание на некоторые установленные особенности связи модуля  $E$  с составом изученных однофазных ОЦК-ВЭСов экваторного состава.

Для подбора металлов, способствующих формированию однофазных ОЦК-ВЭСов экваторного состава, используем известный факт, состоящий в том, что металлы IV группы Ti, Zr, Hf, имея ГПУ решетку при комнатной температуре, при нагреве претерпевают фазовое превращение ГПУ  $\rightarrow$  ОЦК в твердом состоянии (Табл. 1), т. е. непосредственно перед плавлением они имеют ОЦК решетку. Следовательно, кристаллизуются они в ОЦК решетке, которая, как известно [39], может сохраниться при охлаждении до комнатной температуры при наличии в твердом растворе замещения атомов других металлов. Величина эффекта ОЦК-стабилизации определяется соотношением электронно-физических свойств этих ГПУ-металлов и

ОЦК-стабилизирующих металлов [37]. В частности, как известно [39], ОЦК-металлы V и Nb, находясь в сплаве в достаточном количестве, являются ОЦК-стабилизаторами титана, циркония и гафния при их охлаждении вплоть до комнатной температуры. Этому способствует и технологический фактор – достаточно высокая скорость охлаждения сплава.

Величина параметра решетки ОЦК-ВЭСа эквиатомного состава  $a_{\text{экс}}$  очень близка к параметру решетки, определенного расчетом по правилу смеси  $a_{\text{расч}}$ , а также к параметру решетки самого тугоплавкого ОЦК-металла в нем  $a_{\text{ТМ}}$ , отличие составляет не более 1,5 % (Табл. 1, 2).

Величина модуля упругости ОЦК-ВЭСа в значительной мере определяется количественным соотношением элементов, имеющих определенные значения электронной концентрации, параметра решетки и модуля упругости (Рис. 1-5).

Так, если ОЦК-ВЭСы состоят из металлов, имеющих электронную концентрацию IV и V групп (Табл. 1, 2, Рис. 1 – сплавы № 1 - 3), величина их модуля  $E$  оказывается равной или меньшей значений модулей всех металлов, входящих в их составы (сплавы:  $E = 88 - 115$  ГПа, металлы:  $E = 75 - 185$  ГПа). Дополнительное присутствие одного элемента VI группы молибдена (т. е. имеющего электронную концентрацию, равную шести, и очень высокое значение модуля  $E = 310$  ГПа) в таких сплавах оставляет величину его модуля упругости ( $E = 105$  ГПа) на уровне металлов IV и V групп (сравнить шестикомпонентный сплав №4 с пятикомпонентным сплавом № 1).

Если ОЦК-ВЭС включает 2 или 3 элемента VI группы Cr ( $E = 250$  ГПа), Mo ( $E = 310$  ГПа), W ( $E = 400$  ГПа) (сплавы № 5, 6), величина его модуля упругости превышает значения модуля металлов IV и V групп, но оказывается ниже модуля металлов VI группы ( $E = 179 - 225$  ГПа) (Табл. 1, 2, Рис. 1).

Сплав № 7, основу которого составляют элементы 4-го периода VIII группы Fe, Co, Ni ( $E = 200 - 210$  ГПа), а также содержащий металл VI группы Cr ( $E = 250$  ГПа) и металл III группы Al ( $E = 70$  ГПа), имеет величину модуля Юнга несколько ниже модуля металлов VIII группы ( $E = 168$  ГПа) (Табл. 1, 2, Рис. 1).

Таким образом, величина модуля упругости ОЦК-ВЭСа эквиатомного состава оказывается всегда ниже модуля упругости наиболее тугоплавких ОЦК-металлов, и величина снижения определяется количеством металлов, имеющих меньшие значения модуля упругости.

Существует понятие расчетного значения модуля упругости  $E_{\text{расч}}$ , которое определяется как среднеарифметическое значение модулей металлов, входящих в ОЦК-ВЭС эквиатомного состава. Оно сопоставимо с экспериментально измеренной величиной  $E_{\text{экс}}$  (Табл. 1, 2, Рис. 3). Однако величину  $E_{\text{расч}}$  можно рассматривать как предельное наибольшее возможное значение модуля ОЦК-ВЭСа, поскольку оно не учитывает снижение модуля в результате взаимодействия разнородных элементов с отличающимися модулями упругости. Это означает, что величина расчетного модуля упругости  $E_{\text{расч}}$  выше экспериментального, так как при его вычислении не учитывается эффект ослабления сил связи между разнородными атомами металлов в кристаллической решетке, когда атомы металлов с сильными связями замещаются атомами металлов с менее сильными связями. Фактически в кристаллической решетке ОЦК-ВЭСа возникает чередование атомов с сильными и слабыми связями, т. е. в ней присутствуют «слабые звенья», оказывающие меньшее сопротивление внешнему механическому и тепловому воздействию по сравнению с сильными связями.

Исключение из правила превышения расчетной величины модуля над экспериментальным представляет сплав № 5, который содержит Al. Это можно объяснить тем, что, имея малый модуль  $E = 70$  ГПа (Табл. 1), Al внес заметный вклад в снижение расчетной величины модуля  $E$  сплава. В то же время, находясь в составе 6-ти компонентного сплава (т. е. в уменьшенном атомном содержании), он внес незначительный вклад в ослабление сил связи между атомами сплава. В результате расчетное значение модуля упругости  $E$  оказалось ниже экспериментального.

Отмеченные особенности формирования величины модуля ОЦК-ВЭСов эквиатомного состава нашли непосредственное отражение в его связях с электронной концентрацией и параметром решетки. Так, если при изменении состава ОЦК-ВЭСа обеспечивается увеличение электронной концентрации  $C_{\text{sd}}$ , оно сопровождается уменьшением параметра решетки  $a_{\text{экс}}$  (Рис. 2). Одновременно происходит повышение модуля Юнга  $E_{\text{экс}}$  (Рис. 3, 4). Во втором случае обращает на себя внимание тот факт, что при переходе от сплава

с  $C_{sd} = 5.60$ , которую обеспечивает состав № 6, содержащий два металла V группы и три металла VI группы, к сплаву № 7 на основе металлов VIII группы, происходит снижение модуля упругости. Это находится в соответствии с поведением чистых металлов, рассмотренных выше (Рис. 1), и может быть объяснено особенностями строения электронной d-зоны.

Систематический анализ соотношений между электронной концентрацией, параметром решетки и модулем упругости, выполненный для металлов, и их сопоставление с такими же характеристиками, установленными в работе для ОЦК-ВЭСов эквиаомного состава (Табл. 1, 2, Рис. 1 - 4), показал, что эти соотношения аналогичны. Отсюда следует возможность использования трехсторонних связей  $C_{sd} - a - E$  и их закономерностей в научно-практических целях, например, для прогнозирования изменения величины модуля у имеющихся сплавов путем замены или добавления элементов, или для определения нового состава сплава с наперед заданной величиной модуля Юнга.

## 5. Применение полученных результатов

### 5.1 Управление величиной модуля упругости ОЦК-ВЭСа путем корректирования состава сплава

Зная состав ОЦК-ВЭСа и величину его модуля упругости  $E$ , можно целенаправленно изменять величину модуля в ту или иную сторону, заменяя или вводя металлы с определенными соотношениями  $C_{sd} - a - E$ . Это продемонстрировано нижеследующими примерами.

Сплав № 2 (Табл. 2) имеет модуль упругости  $E = 88$  ГПа. Замена в нем элемента Hf, который имеет соотношение  $C_{sd} - a - E: 4 - 0.31883 - 110$ , на элемент V (сплав № 3) с характеристиками  $5 - 0.3024 - 135$ , обеспечивает сплаву № 3 более высокие величины модуля упругости –  $E = 115$  ГПа. Это определяет совокупность двух характеристик ванадия - электронная концентрация выше, параметр решетки меньше. При этом сохранена однофазность сплава и ОЦК-тип кристаллической решетки.

Аналогичная ситуация имеет место при введении в сплав дополнительного элемента. Например, к пятикомпонентному сплаву № 1 дополнительно введен молибден, имеющий высокое значение электронной концентрации  $C_{sd} = 6$  (шестикомпонентный сплав № 4), что привело в однофазном сплаве № 4 с ОЦК решеткой к увеличению электронной концентрации и уменьшению параметра решетки и, как следствие, к возрастанию его модуля упругости (Табл. 2).

### 5.2 Выбор состава ОЦК-ВЭСа по заданной величине модуля упругости

С учетом представленных экспериментальных данных по ОЦК-ВЭСам эквиаомного состава и металлам, состоящим из них, представляется возможным устанавливать состав сплава с заданной величиной модуля Юнга.

Как следует из Табл. 2 и Рис. 5, для однофазных ОЦК-ВЭСов эквиаомных составов существует непосредственная связь между тремя величинами: расчетным значением электронной концентрации  $C_{sd}$ , измеренными величинами параметра решетки  $a$  и модуля Юнга  $E$ . Однако ясно, что для одного и того же значения электронной концентрации (например,  $C_{sd} = 4.60$ , которую имеет, сплав состава № 3) можно подобрать много эквиаомных составов сплавов, которые будут однофазными ОЦК-ВЭСами (предварительный анализ дает их число 9). Но каждый состав будет иметь свою пару (сочетание) значений параметра решетки и модуля (аналогичная ситуация имеет место и для чистых металлов, где в пределах одной группы, т. е. одного значения электронной концентрации, для каждого металла существует своя пара значений параметра  $a$  и модуля  $E$ , см. Рис. 1). Это означает, что в отсутствие экспериментальных данных для  $E$  и  $a$  (в промежутках между составами сплавов, представленных в Табл. 2 и на Рис. 5) возникает неопределенность в использовании значения электронной концентрации для установления состава ОЦК-ВЭСа и соответствующей ему величины модуля  $E$ . В связи с этим предлагается схема выбора состава ОЦК-ВЭСа эквиаомного состава, отвечающего заданной величине модуля Юнга. Покажем это на примере сплава с модулем  $E = 150$  ГПа.

В основе схемы – зависимость  $a(C_{sd})$  и  $E(C_{sd})$  построенные в одном поле (Рис. 5) для 7-ми изученных ОЦК-ВЭСов эквиаомных составов (Табл. 2).

*Первый шаг.* Заданной величине модуля  $E = 150$  ГПа сплава эквиаомного состава соответствуют величины электронной концентрации  $C_{sd} = 4.74$  и параметра решетки  $a = 0.3207$  нм, определенные по зави-

симостям на Рис. 5 (показаны стрелками). Следовательно, искомым состав ОЦК-ВЭСа должен состоять из элементов, обеспечивающих электронную концентрацию  $C_{sd} = 4.74$ , и в то же время иметь значение параметра  $a$  его решетки, наиболее близкое к величине  $a = 0.3207$  нм.

*Второй шаг.* Исходя из величины электронной концентрации сплава  $C_{sd} = 4.74$ , подбираем соответствующие элементы IV-VI групп, способные образовать однофазный ОЦК-ВЭС эквиатомного состава (Табл. 1, 2).

*Третий шаг.* Один из элементов сплава устанавливается, исходя из полученных экспериментальных данных (Табл. 1, 2). Видно, что в каждом изученном ОЦК-ВЭСе эквиатомного состава присутствует ОЦК-металл, который является наиболее тугоплавким и параметр  $a$  которого наиболее близок к параметру  $a$  ОЦК-ВЭСа (Табл. 1, 2). Следовательно, имея значение параметра  $a = 0.3207$  нм ОЦК-ВЭСа, можно оценить, к какому из используемых ОЦК-металлов (Табл. 1) он наиболее близок.

Расчет относительного отличия параметра ОЦК-ВЭСа от параметра ОЦК-металла (отличие =  $(a_{ВЭС} - a_{металл})/a_{ВЭС}$ ) даёт следующее: Nb – 2.7 %; Ta – 3.0 %; Mo – 1.9 %; W – 1.3 % (V и Cr показывают более значительное отличие). Параметр ОЦК-ВЭСа оказывается наиболее близок к параметру ОЦК-вольфрама (Табл. 1, 2). Следовательно, присутствие вольфрама в искомом составе сплава является обязательным.

*Четвертый шаг.* Как отмечено выше, контролирующим фактором правильности выбора всей совокупности элементов сплава, отвечающих установленной электронной концентрации  $C_{sd} = 4.74$ , является величина параметра его решетки по сравнению с установленным параметром решетки сплава  $a = 0.3207$  нм.

Параметр решетки искомого состава определяли расчетным способом по методу смешения [39]. Оказывается, что ОЦК-ВЭС эквиатомного состава Ti-Zr-V-Nb-W имеет расчетное значение параметра  $a = 0.3133$  нм, относительное отличие которого от установленного составляет 2.3 %. Для данной схемы выбора состава ОЦК-ВЭСа по заданной величине модуля  $E$  такое отличие параметров можно считать вполне удовлетворительным.

*Пятый шаг.* Таким образом, величину модуля Юнга  $E = 150$  ГПа может обеспечить однофазный ОЦК-ВЭС эквиатомного состава Ti-Zr-V-Nb-W. Такой состав получен в пределах изученных эквиатомных составов ОЦК-ВЭСов и точности представленной графоаналитической схемы.

В случае, если заданная величина модуля упругости находится в области  $E = 200$  ГПа, его уровень пересекает зависимость модуля от электронной концентрации на двух ее ветвях – восходящей и ниспадающей. Следовательно, этой величине модуля будут соответствовать две пары величин электронной концентрации и параметра решетки. Поэтому представится возможность выбора, как минимум, двух составов ОЦК-ВЭСов эквиатомного состава. Эти составы, несомненно, будут отличаться свойствами, что обеспечит возможность их выбора для использования в тех или иных условиях эксплуатации.

## 6. Выводы

Показано, что для литых многокомпонентных однофазных высокоэнтропийных сплавов эквиатомного состава с ОЦК кристаллической решеткой (ОЦК-ВЭСов) связи между тремя характеристиками  $C_{sd} - a - E$  аналогичны их связям для металлов IV - VI групп, расположенных в 4 -6 периодах, и VIII группы – в 4 периоде, всего 13 металлов (Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni). Здесь  $C_{sd}$  – электронная концентрация (число валентных sd-электронов на атом) отражает силу взаимодействия между атомами; величина  $a$  – параметр кристаллической решетки;  $E$  – модуль нормальной упругости. Если изменение состава ОЦК-ВЭСа приводит к увеличению  $C_{sd}$ , это сопровождается, как правило, уменьшением  $a_{экср}$  и повышением  $E_{экср}$ .

Для металлов такой характер связей может быть обусловлен заполнением электронной  $d$ -зоны и количеством  $d$ -электронов в ней по мере перехода от металла к металлу в пределах IV-VI групп и 4-6 периодов. Это сопровождается увеличением сил связи между атомами и уменьшением расстояния между ними, что приводит к повышению модуля упругости  $E$  металла. Предполагается, что присутствие в ОЦК-ВЭСе совокупности разнородных атомов металлов со своими  $ds$ -зонами и расстояниями между атомами формирует результирующую  $ds$ -зону и параметр решетки ОЦК-ВЭСа, что и обеспечивает конкретную величину модуля упругости  $E$  сплава.

Показана возможность использования трехсторонних связей  $C_{sd} - a - E$  и их закономерного поведения в металлах и ОЦК-ВЭСах в практических целях – для прогнозирования изменения величины модуля у имеющихся сплавов путем замены или добавления элементов. С другой стороны, если требуется ОЦК-ВЭС с определенным значением  $E$ , можно, опираясь на существование этих трехсторонних связей в ОЦК-ВЭСах, методом подбора соответствующих элементов, установить состав с заданным уровнем (или величиной) модуля упругости  $E$ . Такой способ практически осуществим, но он трудоемкий и требует многократного экспериментального контроля процесса получения требуемого сочетания электронной концентрации, параметра и модуля.

Результаты настоящей работы позволяют значительно сократить объем поисковой работы для определения состава ОЦК-ВЭСа по заданной величине модуля упругости. На основе экспериментально полученных соотношений, отражающих трехстороннюю связь  $C_{sd} - a - E$  для изученных однофазных ОЦК-ВЭСов эквивалентного состава, предлагается графоаналитический способ определения состава таких сплавов с наперед заданной величиной модуля упругости  $E$ .

Сформулированные результаты представляются важными при проектировании структуры композитов, содержащих ВЭСы в качестве матрицы.

*Работа выполнена в рамках российско-украинского проекта, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований (проект 13-08-90459 Укр\_ф\_а) и Национальной академией наук Украины (проект № Ф53. 7/044).*

#### Библиографический список

1. Ranganathan S., Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails, *Current Science*, 2003, **85**, N 10, pp 1404-1406.
2. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. and Chen S.K., High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Materials Science Forum*, 2007, **560**, pp 1-9.
3. Zhang Y. and Zhou Y.J., Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys, *Materials Science Forum*, 2007, **561-565**, pp 1337-1339.
4. Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen, On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, *Materials Letters*, 2007, **61**, pp 1-5.
5. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S., Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **460**, pp 253-257.
6. Li B.S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C. and Fu H.Z., Effect of Mn, Ti, and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy, *Materials Science and Engineering*, 2008, **A 498**, pp 482-486.
7. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K., Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 2010, **18**, pp 1758-1765.
8. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F., Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**, N 20, pp 6043-6048.
9. Chin-You Hsu, Chien-Chang Juan, Woei- Ren Wang, Tsing-Shien Sheu, Jien-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCrFeMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys, *Materials Science and Engineering*, 2011, **A 528**, pp 3581-3588.
10. Sheng Guo, Chun Ng, Jian Lu, and C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. of Applied Physics*, 2011, **109**, 103505 (published online 16 May 2011).
11. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах, *Современные проблемы физического материаловедения*, 2008, **17**, С. 126-139.
12. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Механические свойства многокомпонентного титанового сплава, *Проблемы прочности*, 2010, № 5, С. 178-189.
13. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Высокоэнтропийные литые металлические сплавы эквивалентного состава с повышенными характеристиками жаростойкости и жаропрочности, *Материалы 49-й Международной Конференции «Актуальные проблемы прочности»*, ИПМ НАН Украины, Киев: Украина, 2010, С. 250.
14. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы в нанокристаллическом состоянии, *Материалы II Международной Конференции*

«Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина», ИМФ НАН Украины, Киев: Украина, 2010, С. 3.

15. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Самелюк А.В., Пономарев С.С., Ковыляев В.А., Распределение элементов в ОЦК-фазе и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, *Современные металлические материалы и технологии: труды международной научно-технической конференции*. – СПб.: Изд-во Политех. Ун-та, 2011, С. 407-408.

16. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Самелюк А.В., Структура и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, *Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»*, ННЦ ХФТИ, Харьков: Украина, 2011, С. 35.

17. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Самелюк А.В., Пономарев С.С., Ковыляев В.А., Формирование типа фаз и их атомного состава в литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах, *Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»*, ННЦ ХФТИ, Харьков: Украина, 2011, С. 36.

18. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Самелюк А.В., Влияние состава и структуры литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов на величину модуля Юнга, *Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»*, ННЦ ХФТИ, Харьков: Украина, 2011, С. 37.

19. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов, *Композиты и Наноструктуры*, 2011, №2, С. 5-20.

20. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Пономарев С.С., Ковыляев В.А., Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой, *Композиты и Наноструктуры*, 2012, №3, С. 48-64

21. Фирстов С.А., Роголь Т.Г., Крапивка Н.А., Пономарев С.С., Ткач В.Н., Ковыляев В.В., Горбань В.Ф., Карпец М.В., Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo, *Деформация и разрушение материалов*, 2013, №2, С. 9-16.

22. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Научные основы управления структурным состоянием и физико-механическими свойствами литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, *4 International Conference HighMatTech. Proceedings of the Conference. Ukraine, Kiev: IPMS, 2013, p. 42.*

23. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Величина модуля Юнга литых многокомпонентных высокоэнтропийных эквивалентных однофазных сплавов с ОЦК кристаллической решеткой, *4 International Conference HighMatTech. Proceedings of the Conference. Ukraine, Kiev: IPMS, 2013, p. 122.*

24. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P., Microstructures and Properties of High-entropy Alloys, *Progress in Materials Science*, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>.

25. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966, 287 с.

26. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А., Физические основы прочности тугоплавких металлов. К.: Наукова думка, 1975, 315 с.

27. Энциклопедия неорганических материалов. Ответственный редактор Федорченко И.М., Киев: Главная редакция УСЭ, 1977, т. 2, С. 158-162.

28. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н., Структура и свойства металлов и сплавов. *Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов*, Киев: Наукова думка, 1986, 598 с.

29. Тихонов Л.В., Кононенко В.А., Прокопенко Г.И., Рафаловский В.А., Структура и свойства металлов и сплавов. *Справочник. Механические свойства металлов и сплавов*. – Киев: Наукова думка, 1986, 567 с.

30. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов, Киев: Изд-во «Логос», 2010, 82 с.

31. Паулинг Л., Природа химической связи, М.: Госхимиздат, 1947.

32. Юм-Розери У., Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов, М.: Металлургия, 1966.

33. Баренблатт Г.И., Салганик Р.А., Черепанов Г.П., *ПММ*, 1962, **26**, 2.

34. Золоторевский В. С. Механические свойства металлов, М.: Металлургия, 1983, 352 с.

35. Бернштейн М.Л., Займовский В.А., Механические свойства металлов, М.: Металлургия, 1979, 495 с.

36. Наумов В.И., Химическая связь в переходных металлах 4-6 периодов, *Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева*, 2011, №4, С.252-262.

37. Цвиккер У., Титан и его сплавы, М.: Металлургия, 1979, 512 с.

### References

1. Ranganathan S., Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails, *Current Science*, 2003, 85, N 10, pp 1404-1406.
2. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. and Chen S.K., High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Materials Science Forum*, 2007, 560, pp 1-9.
3. Zhang Y. and Zhou Y.J., Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys, *Materials Science Forum*, 2007, 561-565, pp 1337-1339.
4. Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen, On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, *Materials Letters*, 2007, 61, pp 1-5.
5. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S., Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460, pp 253-257
6. Li B.S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C. and Fu H.Z., Effect of Mn, Ti, and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy, *Materials Science and Engineering*, 2008, A 498, pp 482-486.
7. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K., Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 2010, 18, pp 1758-1765.
8. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F., Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509, N 20, pp 6043-6048.
9. Chin-You Hsu, Chien-Chang Juan, Woei- Ren Wang, Tsing-Shien Sheu, Jien-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr<sub>x</sub>FeMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys, *Materials Science and Engineering*, 2011, A 528, pp 3581-3588.
10. Sheng Guo, Chun Ng, Jian Lu, and C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. of Applied Physics*, 2011, 109, 103505 (published online 16 May 2011).
11. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P., Danilenko N.I., Karpec M.V., Mechanical properties of cast multicomponent alloys at high temperatures, *Sovremenniye problemih fizicheskogo materialovedeniya - Modern problems of physical materials*, 2008, no 17, pp. 126-139. (In Russian).
12. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P., Danilenko N.I., Karpec M.V., The mechanical properties of titanium multicomponent alloys, *Problemih prochnosti - Problems of strength*, 2010, no. 5, pp. 178-189. (In Russian).
13. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P. [High-entropy alloy metal alloys of equiatomic composition with improved heat resistance and heat resistance characteristics], *Materialih 49-yy Mezhdunarodnoyy Konferencii «Aktualniye problemih prochnosti»* [Proceedings of the 49th International Conference «Actual Problems of Strength»] IPM NASU, Kiev: Ukraine]. IPM NAN Ukrain, Kiev: Ukraine, 2010, p. 250. (In Russian).
14. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P. [Alloy high-entropy multicomponent alloys in the nanocrystalline state] *Materialih II Mezhdunarodnoyy Konferencii «Nanostrukturniye materialih-2010: Belarus-Rossiya-Ukraina»* [Proceedings of the II International Conference on «Nanostructured Materials 2010: Belarus-Russia-Ukraine»] IMP NASU, Kiev: Ukraine, 2010, pp. 3. (In Russian).
15. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P., Karpec M.V., Samelyuk A.V., Ponomarev S.S., Kovihlyayev V.A., [The distribution of elements in the bcc phase and mechanical properties of cast vysokoentropiyniy multicomponent alloys, metal materials]. *Sovremenniye metallicheskie materialih i tekhnologii: trudih mezhdunarodnoyy nauchno-tekhnicheskoy konferencii*. [Modern technology: proceedings of the international scientific conference]. SPb. Izd-vo Politekh. Un-ta, 2011, pp. 407-408. (In Russian).
16. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P., Samelyuk A.V. [Structure and mechanical properties of the cast multicomponent high-entropy alloys]. *Materialih 51-yy Mezhdunarodnoyy konferencii «Aktualniye problemih prochnosti»* [Materials of the 51th International conference «Actual problems of strength»] KhFTI, Kharjkov: Ukraina, 2011, p. 35. (In Russian).
17. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P., Karpec M.V., Samelyuk A.V., Ponomarev S.S., Kovihlyayev V.A. [Influence of composition and structure of the cast multicomponent high-entropy alloys on the size of the module Yungth]. *Materialih 51-yy Mezhdunarodnoyy konferencii «Aktualniye problemih prochnosti»* [Materials of the 51th International conference «Actual problems of strength»], Kharjkov: Ukrain, NNC KhFTI, 2011, p. 36. (In Russian).
18. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P., Samelyuk A.V. [Influence of composition and structure of the cast multicomponent high-entropy alloys on the size of the modulus Yungth] *Materialih 51-yy Mezhdunarodnoyy konferencii «Aktualniye problemih prochnosti»* [Materials of the 51th International conference «Actual problems of strength»], Kharjkov: Ukrain, NNC KhFTI, 2011, p. 37. (In Russian).
19. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P. Work-hardening and mechanical properties of the



cast high-entropy alloys. *Kompozitih i Nanostrukturih - Composites and Nanostructures*, 2011, no. 2, pp. 5-20. (In Russian).

20. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P. Karpec M.V., Ponomarev S.S., Kovihlyayev V.A. Distribution of elements in the cast multicomponent high-entropy monophase alloys with BCC crystalline lattice, *Kompozitih i Nanostrukturih - Composites and Nanostructures*, 2012, no. 3, pp. 48-64 (In Russian).

21. Firstov S.A., Rogulj T.G., Krapivka N.A., Ponomarev S.S., Tkach V.N., Kovihlyayev V.V., Gorbanj V.F., Karpec M.V., Solid-solution work-hardening of high-entropy alloy of AlTiVCrNbMo, *Deformatsiya i razrushenie materialov - Deformation and destruction of materials*, 2013, no. 2, pp. 9-16. (In Russian).

22. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P., [Scientific government bases by the structural state and physical-mechanical properties of the cast multicomponent high-entropy alloys] *4 International Conference HighMatTech. Proceedings of the Conference*. Ukraine, Kiev: IPMS, 2013, p. 42. (In Russian).

23. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy Eh.P., Value of the Yung modulus the cast multicomponent high-entropy equiatomic of monophase alloys with BCC crystalline lattice, *4 International Conference HighMatTech. Proceedings of the Conference*. Ukraine, Kiev: IPMS, 2013, p. 122. (In Russian).

24. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P., Microstructures and Properties of High-entropy Alloys, *Progress in Materials Science*, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>.

25. Grigorovich V.K. *Periodicheskiy zakon Mendeleeva i ehlektronnoe stroenie metallov* [Periodic law of Mendeleev and electronic structure of metals]. Moskow, Nauka, 1966, 287 p. (In Russian).

26. Trefilov V.I., Miljman Yu.V., Firstov S.A. *Fizicheskie osnovni prochnosti tugoplavkikh metallov* [ Physical bases of strength of refractory metals]. Kiev: Naukova dumka, 1975. 315 p. (In Russian).

27. *Ehnciklopediya neorganicheskikh materialov. Otvetstvenniy redaktor Fedorchenko I.M.* [Encyclopaedia of inorganic materials. Managing editor of Fedorchenko I.M.], Kiev: Glavnaya redaktsiya USEh, 1977, vol. 2, pp. 158-162. (In Russian).

28. Barabash O.M., Kovalj Yu.N., *Struktura i svoystva metallov i splavov. Spravochnik. Kristallicheskaya struktura metallov i splavov* [Structure and properties of metals and alloys. Reference book. Crystalline structure of metals and alloys]. Kiev: Naukova dumka, 1986, 598 p. (In Russian).

29. Tikhonov L.V., Kononenko V.A., Prokopenko G.I., Rafalovskiy V.A., *Struktura i svoystva metallov i splavov. Spravochnik. Mekhanicheskie svoystva metallov i splavov* [Structure and properties of metals and alloys. Reference book. Mechanical properties of metals and alloys]. Kiev: Naukova dumka, 1986, 567 p. (In Russian).

30. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Pechkovskiy Eh.P. *Novaya metodologiya obrabotki i analiza rezultatov avtomaticheskogo indentirovaniya materialov* [New methodology of treatment and analysis of results of automatic indentation of materials], Kiev: Izdatelstvo «Logos», 2010, 82 p. (In Russian).

31. Pauling L. *Priroda khimicheskoy svyazi* [Nature of chemical connection]. Moskow: Goskhimizdat, 1947. (In Russian).

32. Yum-Rozeri U., *Ehlektronnaya struktura perekhodnikh metallov i khimiya ikh splavov* [Electronic structure of transitional metals and chemistry of their alloys]. Moskow: Metallurgiya, 1966. (In Russian).

33. Barenblatt G.I., Salganik R.A., Cherepanov G.P., *PMM*, 1962, 26, 2. (In Russian).

34. Zolotarevskiy V. S. *Mekhanicheskie svoystva metallov* [Mechanical properties of metals], Moskow: Metallurgiya, 1983, 352 p. (In Russian).

35. Bernshteyn M.L., Zayimovskiy V.A. *Mekhanicheskie svoystva metallov* [Mechanical properties of metals]. Moskow: Metallurgiya, 1979, 495 p. (In Russian).

36. Naumov V.I. [Chemical connection in transitional metals of 4-6 periods] *Trudih Nizhegorodskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. R.E. Alekseeva* [Proc. of State technical university of Nignii Novgord of the of P.E. Aleekseev]. 2011, no. 4, pp. 252-262. (In Russian).

37. Cvikker U. *Titan i ego splaviv* [Titan and his alloys]. Moskow: Metallurgiya, 1979, 512 p. (In Russian).

#### **Сведения об авторах**

**С.А. Фирстов:** академик Национальной академии наук Украины, д.ф.-м.н., проф., зам. директора, зав. отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [fsa@ipms.kiev.ua](mailto:fsa@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-33-60;

**С.Т. Милейко:** д-р техн. наук, проф., гнс, ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия, [mileiko@issp.ac.ru](mailto:mileiko@issp.ac.ru)

**В.Ф. Горбань:** д-р техн. наук, вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [gvf@ipms.kiev.ua](mailto:gvf@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51;

**Н.А. Крапивка:** канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [gvf@ipms.kiev.ua](mailto:gvf@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51;

**Э.П. Печковский:** д-р. физ.-мат. наук., вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [ep@ipms.kiev.ua](mailto:ep@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51.

## ОПТИМАЛЬНАЯ ФОРМА КОМПОЗИТНОГО БАЛЛОНА ДАВЛЕНИЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЛЕЙНЕРОМ

В.В.Васильев<sup>1</sup>, А.Ф.Разин<sup>1</sup>, Ф.К.Синьковский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Центральный НИИ специального машиностроения», Россия

<sup>2</sup>ОАО «Информационные спутниковые системы им. М.Ф.Решетнева», Россия

Рассматривается композитная оболочка вращения с внутренним металлическим слоем (лейнером). Для описания композитного слоя используется анизотропная (сетчатая) модель материала, а металлический слой считается упругопластическим и описывается соотношениями деформационной теории пластичности. Оптимальная форма оболочки переделяется из условия минимума напряжений в лейнере. Доказывается, что это условие обеспечивается если композитная оболочка проектируется без учета несущей способности лейнера.

**Ключевые слова:** композит, баллон давления, оптимальное проектирование.

## OPTIMAL SHAPE OF A COMPOSITE PRESSURE VESSEL WITH METAL LINER

V.V.Vasiliev<sup>1</sup>, A.F.Razin<sup>1</sup>, F.K.Sinkovsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Central Research Institute of Special Machinery (CRISM), Russia

<sup>2</sup>Academician M.F. Reshetnev Information Satellite System, Russia

The paper is concerned with design of metal-composite pressure vessels in which the composite layer is simulated with a monotropic (netting) model of fibrous composite, whereas the metal liner is described by a deformation theory of plasticity. Optimal shape of the vessel is obtained from the condition specifying the minimum level of stresses in the liner. As proved, to satisfy this condition, the vessel should be designed without the metal liner.

**Keywords:** composite, pressure vessel, optimal design.

### 1. Основные соотношения

Рассмотрим двухслойную оболочку вращения, внутренний слой которой изготовлен из металла, а наружный – из композитного материала, образованного методом намотки под углом  $\varphi$  к меридиану оболочки (Рис. 1). Используя анизотропную модель композита, т.е. предполагая, что его жесткость и прочность обеспечивается только волокнами, напишем следующие соотношения для меридиональных и кольцевых усилий, действующих в оболочке:

$$\begin{aligned} N_{\alpha} &= \sigma_1 h_c \cos^2 \varphi + \sigma_{\alpha} h_m, \\ N_{\beta} &= \sigma_1 h_c \sin^2 \varphi + \sigma_{\beta} h_m. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_1$  – напряжение в композитном материале в направлении волокон,  $h_c$  – толщина композитного слоя оболочки,  $\sigma_{\alpha}$  и  $\sigma_{\beta}$  – меридиональное и кольцевое напряжение в металлическом слое с толщиной  $h_m$ .

Для замкнутой в вершине оболочки, нагруженной давлением  $p$ , усилия  $N_{\alpha}$  и  $N_{\beta}$  имеют вид

$$N_{\alpha} = \frac{pR_2}{2}, \quad N_{\beta} = \frac{pR_2}{2} \left( 2 - \frac{R_2}{R_1} \right), \quad (2)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – главные радиусы кривизны поверхности, выражающиеся через уравнение образующей  $Z(r)$  следующим образом:

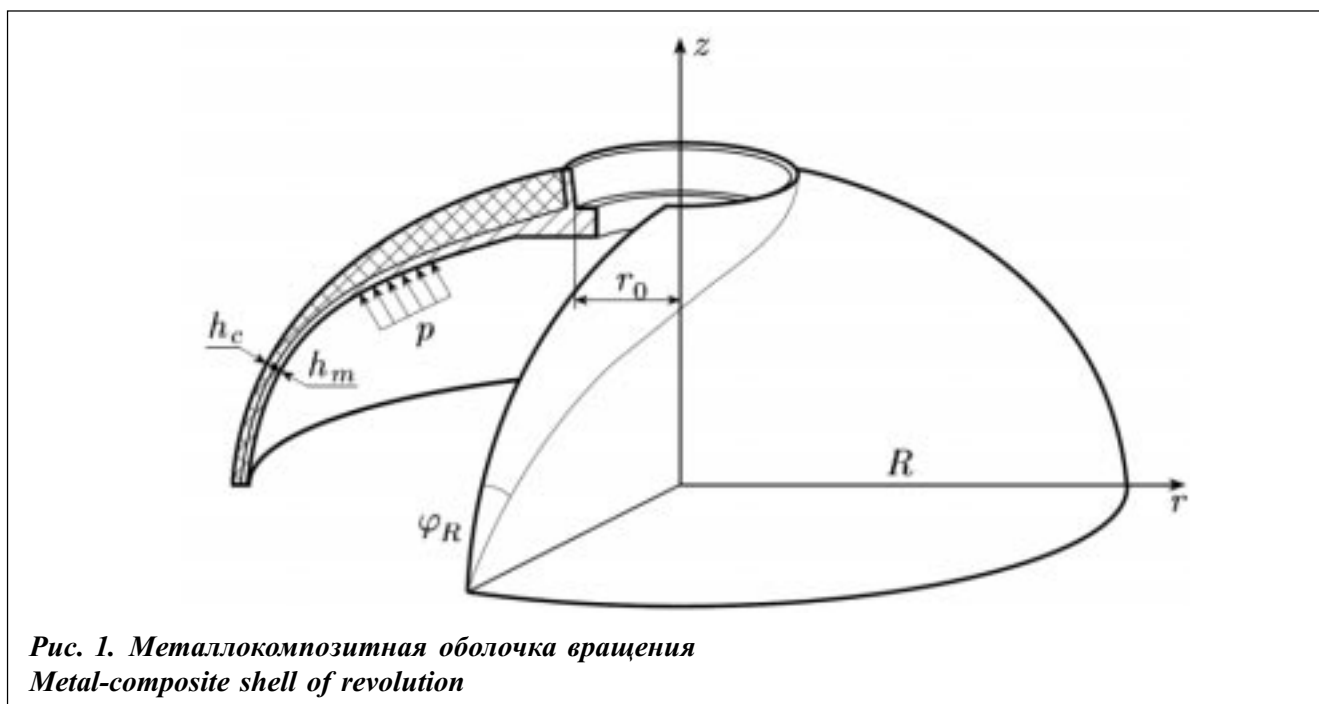


Рис. 1. Металлокомпозитная оболочка вращения  
Metal-composite shell of revolution

$$R_1 = -\frac{1}{z''} [1+(z')^2]^{3/2}, R_2 = -\frac{r}{z'} [1+(z')^2]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $z' = dz/dr$ .

## 2. Композитная оболочка

Если металлический слой отсутствует ( $h_m = 0$ ), равенства (1) и (2) дают следующее уравнение, определяющее равновесную форму монотрпной композитной оболочки:

$$2 - \frac{R_2}{R_1} = \operatorname{tg}^2 \varphi. \quad (4)$$

Угол армирования, как правило, определяется из условия совпадения траектории волокон с геодезической линией поверхности, задаваемой формулой Клеро:

$$R \sin \phi(r) = r_0. \quad (5)$$

где  $r_0$  - радиус отверстия в вершине композитной оболочки, на контуре которого  $\varphi = 90^\circ$  (Рис. 1). Толщина композитного слоя  $h_c$ , входящая в равенства (1), определяется из условия непрерывности армирования. Учитывая, что через все сечения  $r = \text{const}$  композитной оболочки проходит одно и то же количество волокон, получим [1]

$$h(r) = h_R \frac{\sqrt{R^2 - r_0^2}}{\sqrt{r^2 - r_0^2}}. \quad (6)$$

Здесь  $h_R = h_c (r = R)$  - толщина оболочки на экваторе  $r = R$  (Рис.1). Заметим, что на контуре полюсного отверстия  $r = r_0$  формула (6) определяет бесконечно большую толщину оболочки. Это связано с тем, что

эта формула соответствует оболочке, намотанной бесконечно тонкой нитью. На практике композитные оболочки изготавливаются намоткой ленты, обладающей конечной шириной  $W$  и формула (6) так, же как и обсуждаемая теория, несправедливы на участке  $r_o \leq r \leq r_o + W$ , где композитная оболочка работает в контакте с жестким металлическим фланцем (Рис.1).

Подставляя радиусы кривизны и угол армирования из соотношений (3) и (5) в равенство (4), окончательно получим следующее уравнение для меридиана оболочки [1]:

$$\frac{Rz''}{z'[1+(z')^2]} = 2 - \frac{r_0^2}{r^2 - r_0^2} \quad (7)$$

Это уравнение решается численно с граничными условиями, задаваемыми на экваторе оболочки  $r = R$ , согласно которым (Рис.1).  $z = 0$  и  $(1/z') = 0$ . Если оболочка имеет форму, соответствующую уравнению (7), то формулы (2) для усилий принимают вид

$$N_\alpha = \frac{pR^3}{2r^2} \frac{\sqrt{r^2 - r_0^2}}{\sqrt{R^2 - r_0^2}}, \quad N_\beta = \frac{pR^3}{2r^2} \frac{r_0^2}{\sqrt{(r^2 - r_0^2)(R^2 - r_0^2)}} \quad (8)$$

Можно показать [1], что полученная композитная оболочка является равнонапряженной, т.е. что напряжения в композитном материале

$$\sigma_1 = \frac{pR^3}{2h_R(R^2 - r_0^2)}, \quad (9)$$

не зависят от радиальной координаты.

### 3. Металлокомпозитная оболочка с идеально-пластическим металлическим слоем

Рассмотрим теперь металлокомпозитную оболочку (Рис.1). Наиболее распространенная модель композитной оболочки с металлическим лайнером [1] предполагает, что лайнер является идеально-пластическим и равнонапряженным, т.е., что  $\sigma_\alpha = \sigma_\beta = \sigma_T$ , где  $\sigma_T$  - предел текучести материала лайнера, а композитная оболочка – равнонапряженной. Толщина лайнера  $h_m$ , входящая в равенства (1), считается постоянной, а толщина композитного слоя определяется равенством (6). Принимая в равенствах (1)  $\sigma_1 = \text{const}$  и  $\sigma_2 = \sigma_\beta = \sigma_T$ , получим следующее уравнение, обобщающее уравнение (4):

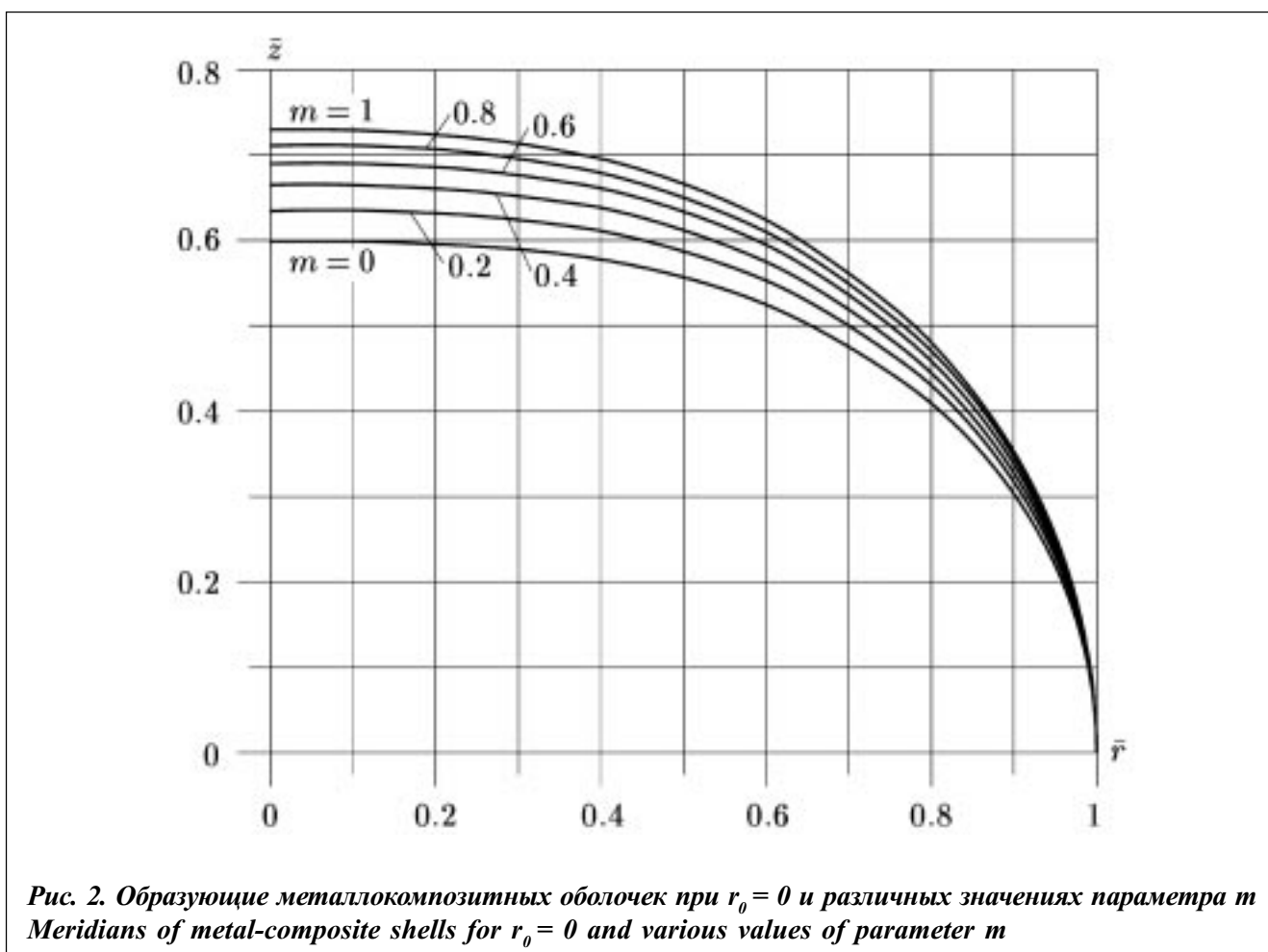
$$2 - \frac{R_2}{R_1} = \frac{\sigma_1 h_c \sin^2 \phi + \sigma_T h_m}{\sigma_1 h_c \cos^2 \phi + \sigma_T h_m}$$

С учетом равенств (3), (5) и (6) можно записать окончательное уравнение для меридиана равнонапряженной металлокомпозитной оболочки

$$\frac{rz''}{z'[1+(z')^2]} = 2 - \frac{mr^2 \sqrt{r^2 - r_0^2} + Rr_0^2}{mr^2 \sqrt{r^2 - r_0^2} + R(r^2 - r_0^2)}, \quad (10)$$

где 
$$m = \frac{\sigma_T h_m R}{\sigma_1 h_R \sqrt{R^2 - r_0^2}}.$$

При  $m = 0$  т.е. для композитной оболочки, уравнение (10) вырождается в уравнение (7), а при  $m \rightarrow \infty$ , т.е. для металлической оболочки, решение этого уравнения определяет меридиан сферической оболочки. Уравнение (10) так же, как и уравнение (7), интегрируется численно при граничных условиях, которые записываются на экваторе оболочки  $r = R$ , т.е.  $z = 0$  и  $(z') = 0$  (Рис.1). Для замкнутой в вершине оболочки ( $r_0 = 0$ ) решения уравнения (10) в относительных координатах  $\bar{r} = r/R$  и  $\bar{z} = z/R$  показаны на Рис.2.



Напряжения, действующие в композитном слое, определяются из первого уравнения (1) если записать его для экватора оболочки  $r = R$ . Полагая  $N_\alpha = pR/2$ ,  $h_c = h_R$ ,  $\sigma_\alpha = \sigma_T$  и учитывая равенство (5), получим

$$\sigma_1 = \frac{pR^3}{2h_R (R^2 - r_0^2)} \left( 1 - \frac{2\sigma_T h_m}{pR} \right).$$

Сравнивая этот результат с формулой (9), определяющей напряжение в композитной оболочке, можно заключить, что учет несущей способности металлического слоя в металлокомпозитной оболочке снижает напряжение, действующее в композитном слое.

#### 4. Металлокомпозитная оболочка с упруго-пластическим лейнером

Опыт эксплуатации металлокомпозитных баллонов давления показывает, что при циклическом воздействии внутреннего давления прочность баллона определяется напряженным состоянием металлического лейнера. Согласно формуле Коффина-Менсона [2].

$$N = C\varepsilon_p^n,$$

используемой для оценки малоциклового усталости металлов, число циклов нагружения  $N$  обратно пропорционально величине пластической деформации  $\varepsilon_p$ , развивающейся в металлическом слое при нагружении ( $C$  и  $n$  – экспериментальные константы; для большинства металлов постоянная  $n$  близка к 2). Таким образом, чем меньше уровень напряжений в лейнере, тем меньше  $\varepsilon_p$  и, следовательно, тем больше число циклов нагружения  $N$ , выдерживаемое баллоном.

В связи с этим рассмотрим новую формулировку задачи оптимального проектирования металлокомпозитного баллона давления, предполагающую определение формы образующей баллона, обеспечивающей минимальный уровень напряженного состояния лейнера.

Для описания напряженно-деформированного состояния лейнера воспользуемся соотношениями деформационной теории пластичности в форме, соответствующей методу переменных параметров упругости т.е. [3], т.е.

$$\sigma_\alpha = \bar{E}_S (\varepsilon_\alpha + \nu_s \varepsilon_\beta), \quad \sigma_\beta = \bar{E}_S (\varepsilon_\beta + \nu_s \varepsilon_\alpha), \quad (11)$$

где  $\varepsilon_\alpha$  и  $\varepsilon_\beta$  – меридиональная и кольцевая деформации,

$$\bar{E}_S = \frac{E_S}{1 - \nu_s^2}, \quad \nu_s = \frac{1}{2} - \frac{E_S}{E} \left( \frac{1}{2} - \nu \right)$$

$E_S$  – секущий модуль, зависящий от интенсивности напряжений

$$\sigma_i = \sqrt{\sigma_\alpha^2 - \sigma_\alpha \sigma_\beta + \sigma_\beta^2},$$

$\nu_s$  – пластический коэффициент Пуассона,  $E$  и  $\nu$  – упругие постоянные. Напряжение в композитном слое определяется равенством [1]

$$\sigma_1 = E_1 (\varepsilon_\alpha \cos^2 \varphi + \varepsilon_\beta \sin^2 \varphi), \quad (12)$$

где  $E_1$  – модуль упругости композита при растяжении вдоль волокон. С учетом равенств (11) и (12) соотношения (1) для усилий принимают вид:

$$N_\alpha = B_{11} \varepsilon_\alpha + B_{12} \varepsilon_\beta, \quad N_\beta = B_{12} \varepsilon_\alpha + B_{22} \varepsilon_\beta, \quad (13)$$

где  $B_{11} = \bar{E}_S h_m + E_1 h_c \cos^4 \phi$ ,  $B_{22} = \bar{E}_S h_m + E_1 h_c \sin^4 \phi$ ,  $B_{12} = \nu_s \bar{E}_S h_m + E_1 h_c \sin^2 \phi \cos^2 \phi$ .

Решая уравнения (13) относительно деформаций, получим:

$$\varepsilon_\alpha = \frac{1}{B} (B_{22}N_\alpha - B_{12}N_\beta), \quad \varepsilon_\beta = \frac{1}{B} (B_{11}N_\beta - B_{12}N_\alpha).$$

Подставляя деформации в выражения (11) для напряжений и учитывая равенства (2) для усилий, найдем

$$\sigma_\alpha = \frac{N_\alpha}{h_m (E_s h_m + \lambda E_1 h_c)} [E_s h_m + E_1 h_s \sin^2 (\sin^2 \varphi - \nu_s \cos^2 \varphi) - E_1 h_c \left( 2 - \frac{R_2}{R_1} \right) \cos^2 \varphi (\sin^2 \varphi - \nu_s \cos^2 \varphi)] \quad (14)$$

$$\sigma_\beta = \frac{N_\beta}{h_m (E_s h_m + \lambda E_1 h_c)} [E_s h_m + E_1 h_c \cos^2 \varphi (\cos^2 \varphi - \nu_s \sin^2 \varphi) - \frac{E_1 h_c \sin^2 \varphi}{2 - R_2 / R_1} (\cos^2 \varphi - \nu_s \sin^2 \varphi)]$$

$$\text{где } \lambda = 1 - 2(1 + \nu_s) \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi = 1 - \frac{2(1 + \nu_s)}{r^4} r_0^2 (r^2 - r_0^2) \quad (15)$$

Натяжение в композите определяется равенством (12), которое даёт

$$\sigma_1 = \frac{E_1}{E_s h_m + \lambda E_1 h_c} [N_\alpha (\cos^2 \varphi - \nu_s \sin^2 \varphi) + N_\beta (\sin^2 \varphi - \nu_s \cos^2 \varphi)]. \quad (16)$$

Рассмотрим выражения для напряжений (14). Усилия  $N_\alpha$  и  $N_\beta$  возрастают согласно формулам (2) пропорционально давлению. Первый член в квадратных скобках включает секущий модуль металлического слоя  $E_s$ . Как известно, величина упругой деформации металлов, используемых для изготовления лейнера, не превышает 0,3%, что значительно меньше предельной деформации упругих волокон (1,5-3)%. При деформации, превышающей упругую деформацию лейнера, модуль  $E_s$  уменьшается, т.е. первое слагаемое в квадратных скобках равенств (14) определяет напряжения, которые при нагружении баллона возрастают значительно медленнее давления. Однако остальные слагаемые в квадратных скобках равенств (14) включают модуль упругости композита  $E_1$ , который является постоянным, и возрастают пропорционально давлению. Очевидно, что при произвольной форме баллона, его несущая способность определяется прочностью лейнера, который предназначен главным образом для обеспечения герметичности баллона.

Для снижения уровня напряженного состояния лейнера естественно потребовать, чтобы внутреннее давление воспринималось в основном композитным слоем. Вернемся в связи с этим к уравнению (4), определяющему форму баллона при отсутствии металлического слоя. Преобразуя равенства (14) с учетом этого уравнения, получим

$$\sigma_\alpha = \frac{N_\alpha}{h_m \left( 1 + \frac{E_1 h_c}{E_s h_m} \lambda \right)} \quad \sigma_\beta = \frac{N_\beta}{h_m \left( 1 + \frac{E_1 h_c}{E_s h_m} \lambda \right)} \quad (17)$$

При уменьшении  $E_s$  знаменатель выражений возрастает и напряжения в лейнере оказываются значительно меньшими напряжений  $\sigma_\alpha = N_\alpha/h_m$  и  $\sigma_\beta = N_\beta/h_m$  характерных для металлических баллонов. Из равенств (17) также следует, что напряжения в лейнере снижаются при увеличении модуля упругости и толщины композитного слоя.

Рассмотрим выражение (16) для напряжения в композитном слое. Преобразуя его с помощью равенств (5), (6), (8) и (15), окончательно получим

$$\sigma_1 = \frac{pR^3}{2h_R(R^2 - r_0^2)} \frac{1}{1 + \frac{E_s h_m}{E_1 h_R \lambda} \sqrt{\frac{r^2 - r_0^2}{R^2 - r_0^2}}} \quad (18)$$

Сравнивая это результат с равенством (9), можно заключить, что в отличие от оптимальной композитной оболочки, композитный слой в рассматриваемой металлокомпозитной оболочке не является равнонапряженным. Однако как следует из равенства (18), напряжение в композитном слое такой оболочки меньше напряжения (9) в композитной оболочке такой же толщины за счёт наличия металлического слоя.

## 5. Заключение

Существующие в настоящее время металлокомпозитные баллоны давления можно условно разделить на два класса. К первому классу относятся баллоны, в которых лейнер обеспечивает герметичность баллона и не является несущим. К таким баллонам, которые проектируются без учета несущей способности лейнера, относятся баллоны с композитным слоем из углепластика и тонким лейнером из алюминиевых сплавов. Баллоны второго класса, обладающие относительно толстым лейнером из алюминиевых сплавов, а также лейнером из титана и стали, сочетающимся с композитной оболочкой из стеклопластика, органопластика и углепластика, проектируются, как правило, с учетом несущей способности лейнера. Как следует из приведенного анализа, в случае если работоспособность баллона определяется лейнером, а не композитным слоем, баллоны второго класса также следует проектировать без учета несущей способности лейнера.

## Библиографический список

1. И.Ф.Образцов, В.В. Васильев, В.А. Бунаков. *Оптимальное армирование оболочек вращения из композиционных материалов*. М.: Машиностроение, 1977. 144 с.
2. С.В.Серенеев, В.П.Когаев, Р.М.Шнейдерович. *Несущая способность и расчеты деталей машин на прочность*. М.: Машиностроение, 1975, 488 с.
3. И.А.Биргер. *Круглые пластинки и оболочки вращения*. М.:Обorongиз, 1961, 368 с.

## References

1. I.F.Obraztsov, V.V. Vasiliev, V.A.Bunakov. *Optimal'noe armirovanie obolochek vratheniya iz kompozitsionnykh materialov*, [Optimal reinforcement of shells of revolution made of composite materials].Moskow: Mashinostroenie, 1977, p. 144 p, (in Russian).
2. S.V. Sereneen, V.P.Kogaev, R.M.Shneyjderovich. *Nesuthaya sposobnostj i raschetih detaleyj mashin na prochnostj* [Bearing capacity and strength analysis]. Moskow: Mashinostroenie, 1975, 488 p. (in Russian).
3. I.A. Birger. *Kruglihe plastinki i obolochki vratheniya* [Circular plates and shells of revolution]. Moskow:Oborongiz, 1961, 368 p. (in Russian).

## Сведения об авторах

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

**А.Ф.Разин:** д-р техн. наук, зам. главного конструктора Центрального НИИ специального машиностроения (ЦНИИСМ); г. Хотьково Московской обл., Россия; тел.: 495-223-0109, [razin@crism-cat.ru](mailto:razin@crism-cat.ru)

**Ф.К.Синьковский:** заместитель директора – главный конструктор ОЦ КТМС ОАО «ИСС им. Академика М.Ф.Решетнева», Железнодорожск Красноярского края, Россия, [sfk@iss-reshetnev.ru](mailto:sfk@iss-reshetnev.ru) тел. +7(39197)64121.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОНКОЛИСТОВЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

(поступила в редакцию – 09.08.2013, отредактированный вариант – 24.03.2014, принята в печать 25.03.2014)

Ю.В.Столянков, Н.В.Антюфеева, А.Е.Раскутин, С.А.Каримова

ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,  
«ВИАМ» ГНЦ РФ

Задача перехода на новый технологический уклад не может быть решена без создания новых конструкционных материалов, к которым принадлежат, в первую очередь, разнообразные композиты. Одно из направлений развития слоистых композиционных материалов - комбинирование современных полимерных композиционных материалов с тонкими слоями аморфных металлических материалов. Высокие прочностные характеристики таких материалов в сочетании с их коррозионной стойкостью и подобием «структуры», свойств и процессов, происходящих при формировании полимерных композиционных материалов, являются залогом совместимости и открывает возможность создания на их основе нового типа композиционных материалов.

**Ключевые слова:** металлополимерный композиционный материал, аморфные сплавы, коррозия, коррозионная совместимость материалов.

## A POSSIBILITY OF THE DEVELOPMENT OF METAL-POLYMERIC COMPOSITE MATERIAL WITH THE USAGE OF AMORPHOUS METALL ALLOYS

Yury V.Stolyankov, Natalia V.Antufeeva, Alexander E.Raskutin, Svetlana A.Karimova

FEDERAL STATE UNITARY ENTERPRISE «All-Russian Institute of Aviation Materials, «VIAM»

A new stage of the technological development cannot be realized without new structural materials. Composite materials are among new prospective structural materials. One of the promising directions of laminated materials seems to be a combination of the modern fiber reinforced polymer materials (FRPM) with thin layers of amorphous metal alloys. High strength level and corrosion resistance of materials of such kind and their «structure», properties and fabrication process resemblance with FRPM open a possibility to develop composite materials of a new type.

**Key words:** metal-polymeric material, amorphous materials, corrosion resistance, corrosion.

### 1. Введение

Слоистые металлополимерные композиционные материалы конструкционного назначения активно разрабатываются с 80-х годов XX века. Комбинирование различных по своей природе составляющих позволяет выгодно использовать преимущества одних материалов, одновременно компенсируя недостатки других компонентов композиционного материала. Традиционно металлопластики состоят из металлических слоев (например, сплавов на основе Al или Ti) и слоев полимерных композитов (органо-, угле- и стеклопластиков). Такие материалы известны под наименованиями АЛОР, Алкар, ТИУР и др. [1, 2, 3].

Основным преимуществом материалов такого рода является их высокая стойкость к распространению усталостных трещин. Они обеспечивают снижение скорости роста усталостных трещин в 5-100 раз, повышение вибро- [4, 5] и акустической выносливости в 10 раз [2, 3, 6], снижение массы деталей до 10-15% и обладают повышенными теплоизоляционными свойствами, стойкостью к ударному воздействию, огнестойкостью и жаростойкостью [7, 8].

В статье рассматривается возможность создания слоистого металлополимерного композиционного материала, состоящего из слоев высокопрочного коррозионностойкого аморфного металлического сплава типа металл-металлоид на основе никеля (например, типа ВПр-51 – VPr-51) или типа металл-металл на основе титана, и слоев угле- или органопластика.

## 2. Получение материала

Одним из компонентов разрабатываемого слоистого металлополимерного композиционного материала является аморфный металлический материал. К особенностям аморфных металлических материалов следует отнести их высокую структурную и химическую однородность, обеспечиваемую состоянием перегретой жидкости (расплава), зафиксированного высокими скоростями охлаждения расплава (1-10 млн. градусов в секунду) [9]. Металлический материал в таком состоянии обладает уникальным комплексом физико-механических свойств: высокими прочностными характеристиками, сравнимыми с прочностью современных угле- и органопластиков, высокой коррозионной стойкостью, стойкостью к многократному изгибу и др.

Аморфные металлические материалы можно получать различными способами. Одним из высокопроизводительных ресурсо- и энергосберегающих способов является высокоскоростная закалка расплава. При помощи высокоскоростной закалки могут быть получены металлические порошки, ленты, «путанка» и другие полуфабрикаты. Кроме того, к преимуществам способа следует отнести возможность получения материалов неравновесных систем, псевдосплавов и дисперсно-упрочненных композиционных материалов.

Созданный в ВИАМе замкнутый производственный цикл позволяет получать аморфные металлические материалы в виде лент из сплавов на основе титана и никеля. Этот цикл включает выплавку мерных расходуемых заготовок на свежих шихтовых материалах в вакуумной индукционной печи с отливкой за один технологический прием до 30 кг «пальчиковых» заготовок в многорядном медном кокиле (Рис 1). Использование многорядного медного кокиля позволяет обеспечить условия кристаллизации расплава и получать шихтовые расходуемые заготовки требуемой чистоты по включениям и примесям, а также необходимого для их последующего передела типоразмера.

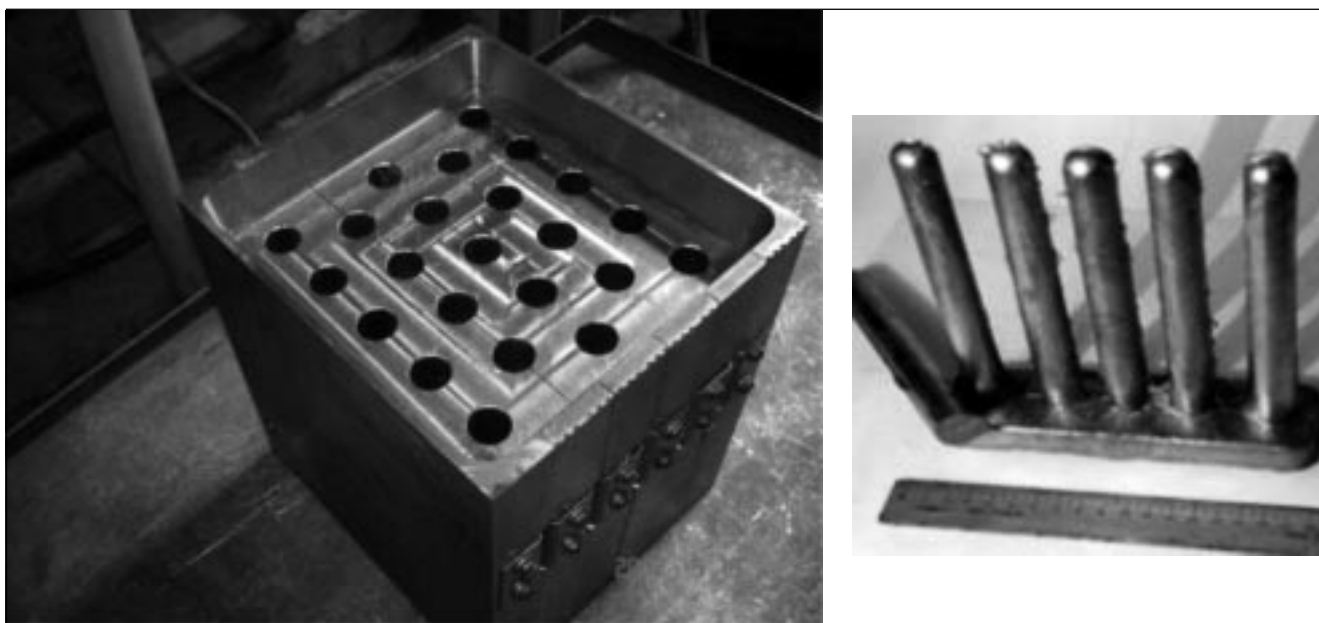
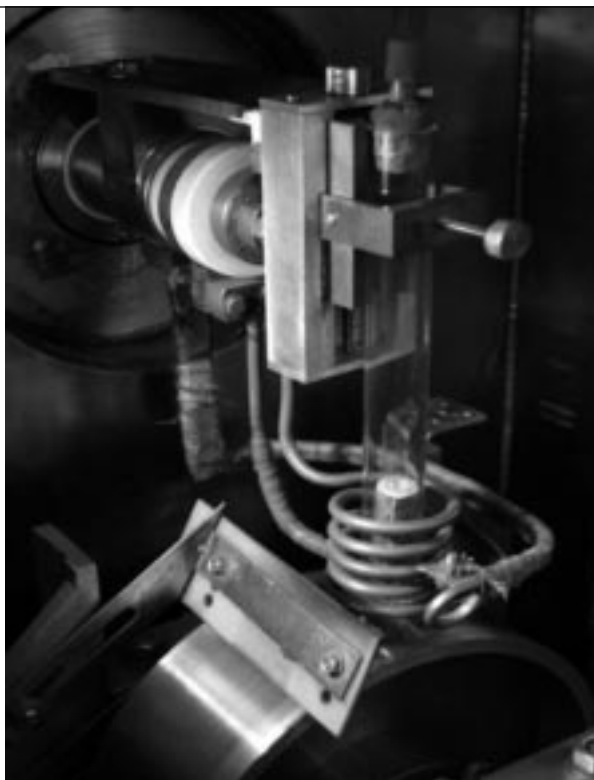


Рис. 1. Многорядный медный кокиль и «пальчиковая» мерная шихтовая заготовка  
Fig. 1. Multilane copper chill mould and «finger-like» normalized charge metal block



*Рис. 2. Установка «Кристалл 702»*  
*Fig. 2. Mashine «Crystall-702»*

Процесс изготовления аморфных металлических лент методом литья плоской струи расплава на медный диск-кристаллизатор реализован на установке «Кристалл 702» (Рис. 2). Предварительно выплавленный материал расходуемой шихтовой заготовки загружается в кварцевый тигель с профилированным соплом. Производится нагрев материала заготовки до температуры, превышающей температуру плавления на 250-300 °С. Выдержкой достигается равномерность прогрева расплава. Формирование материала осуществляется затвердеванием расплава на поверхности медного диска-кристаллизатора с фиксацией «структуры» перегретой жидкости. Контролируемая структура (степень аморфности) получаемого материала достигается поддержанием основных технологических параметров процесса в области оптимальных значений системой автоматизированного контроля. Могут быть получены аморфные ленты различной толщины от 25-30 мкм до 90-110 мкм и шириной до 50 мм. При лимитированных скоростях охлаждения толщина получаемой ленты зависит от склонности той или иной металлической системы к образованию аморфной фазы в количестве, необходимом для обеспечения требуемого комплекса физико-механических свойств.

Металлополимерный композиционный материал изготавливался путем прессования пакета, полученного выкладкой чередующихся слоев препрега органо- или углепластика и слоев аморфных металлических лент с использованием современных полимерных связующих [10]. Объемное содержание тонких металлических слоев составляет 15-20%.

### **3. Свойства материала**

Коррозионные испытания показали отсутствие контактной коррозии между металлическими слоями и углепластиком после выдержки в течение 3-х месяцев в условиях 100% влажности с термоциклированием до 150°С. Снижение прочности составило 3-5% относительно прочности металлокомпозита в исходном состоянии. При испытании на растяжение монолитность образцов сохраняется вплоть до разрушения. Разрушение носит объемный характер: образец практически рассыпается на составляющие, причем при ис-

следовании образцов после испытаний (Рис. 3) зафиксировано преимущественное расслоение по границе раздела углеродное волокно-матрица.

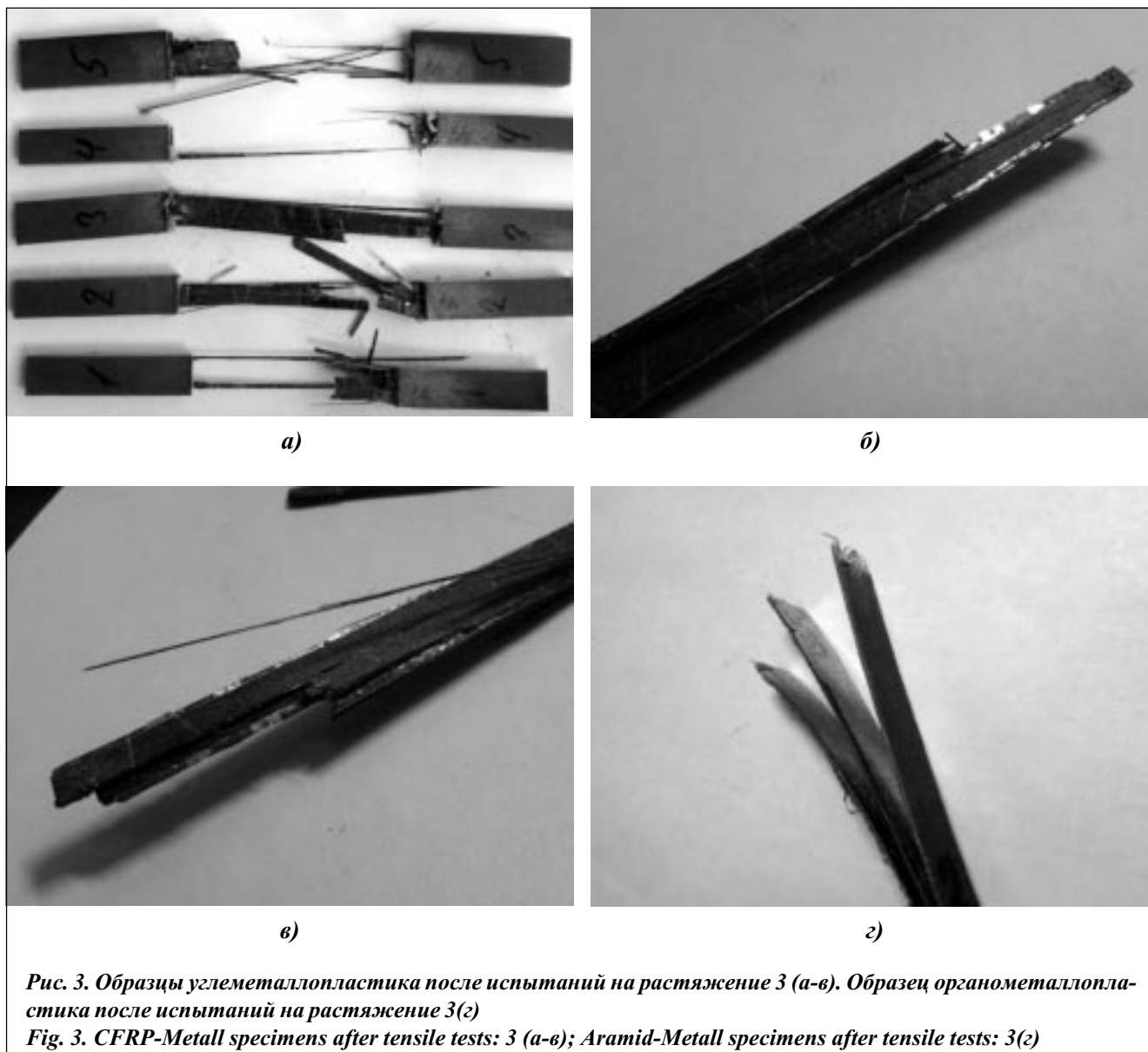
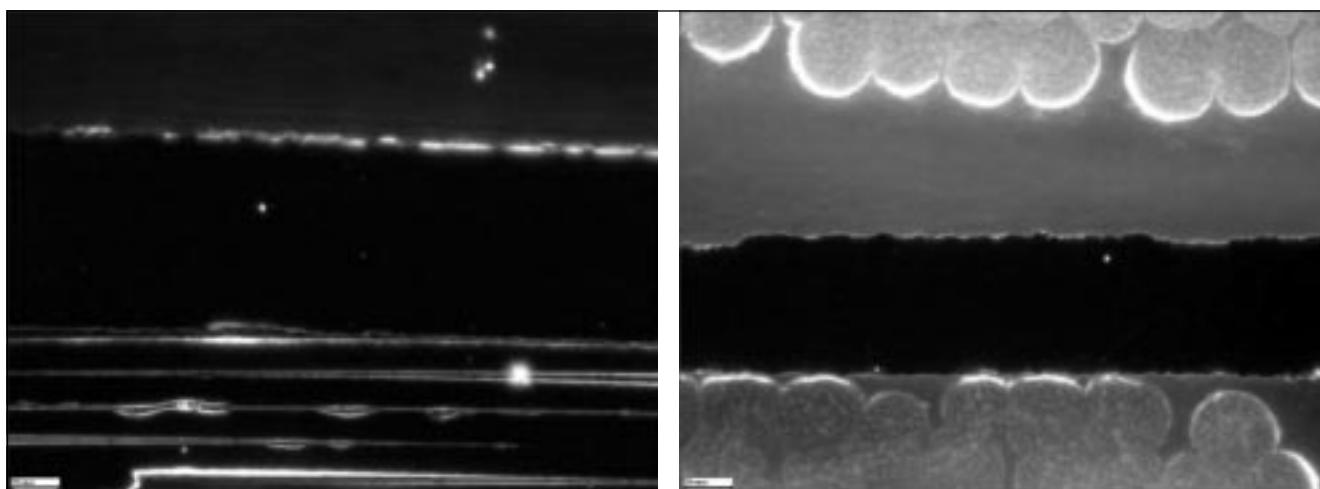


Рис. 3. Образцы углеметаллопластика после испытаний на растяжение 3 (а-в). Образец органометаллопластика после испытаний на растяжение 3(г)

Fig. 3. CFRP-Metall specimens after tensile tests: 3 (a-в); Aramid-Metall specimens after tensile tests: 3(г)

На Рис. 4 представлена микроструктура образцов (а) углеметаллопластика и (б) органометаллопластика, в центральной части которых хорошо различим слой аморфного металлического материала. Отчетливо прослеживается граница раздела компонентов: наполнителей (арамидные и углеродные волокна и аморфный металлический материал) и полимерной матрицы. Дефекты по границе раздела при металлографическом исследовании не обнаружены.

При плотности 2.0-2.1 г/см<sup>3</sup> предел прочности полимерно-металлического материала с использованием аморфного металлического материала на основе никеля типа ВПр-51 и углепластика составил 1800-1850 МПа, модуль упругости - 130-150 ГПа. Из представленных данных можно сделать вывод об упругом характере деформации образцов при их испытании на растяжение. Практически отсутствует пластическая составляющая деформации, что свидетельствует о высокой степени монолитности композиционного материала и структурно-механической совместимости его компонентов (Рис. 5а). В случае органометаллопластика (Рис. 5б) изменение наклона линейной зависимости напряжение-деформация говорит об изменении характера

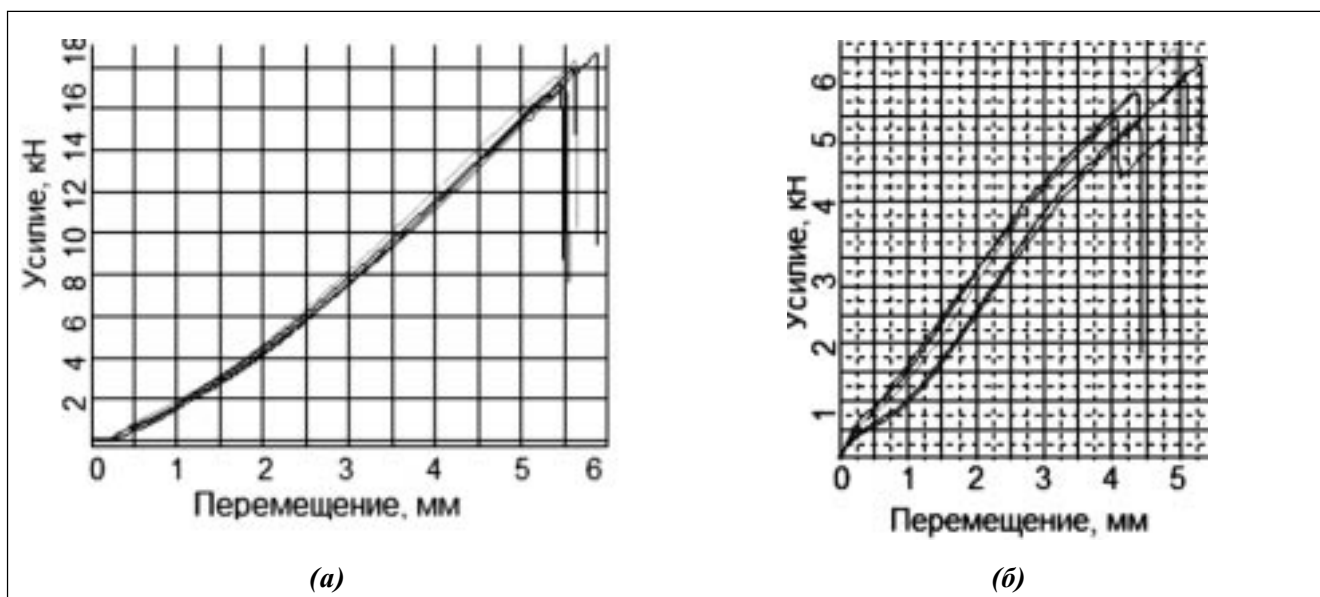


а) x1000

б) x1000

Рис. 4 Микроструктура образцов а) - углеметаллопластика и б) - органометаллопластика  
Fig. 4. Microstructure of the CFRP-Metall and Aramid-Metall specimens

упругой деформации и связанное с ним перераспределение нагрузки, что в дальнейшем приводит к нарушению монолитности материала с последующим расслоением композиционного материала (Рис. 3г) по границе раздела компонентов. Полученные данные свидетельствуют о меньшей степени совместимости материалов металлического наполнителя и органопластика в сравнении с углепластиком. Диаграммы растяжений образцов углеметаллопластика и органометаллопластика показаны на Рис. 5.



(а)

(б)

Рис. 5. Кривые деформирования при растяжении образцов (а) - углеметаллопластика и (б) - органометаллопластика  
Fig. 5. Tensile stress/strain diagrams of CFRP-Metall and Aramid-Metall specimens

Перспективная область применения металлополимерных композиционных материалов на основе аморфных сплавов видится в создании на их базе высокоресурсных деталей с повышенными требованиями по надежности и живучести. Эти материалы могут применяться при изготовлении деталей несущих конструкций, таких как силовые обшивки крыла и планера, балки, лонжероны, в том числе сверхзвуковых и гиперз-

вуковых летательных аппаратов, в составе конструкций, работающих в условиях знакопеременных нагрузок в коррозионно-активных средах и, в особенности, в местах соединения металлических материалов и деталей, выполненных из углепластика. В такого рода ответственных узлах и конструкциях крайне актуальным является вопрос контроля напряженно-деформированного состояния материала непосредственно в процессе эксплуатации в режиме непрерывного мониторинга. Это позволит перейти от эксплуатации по ресурсу к эксплуатации по состоянию материала. Встроенный контроль состояния металлополимерного КМ может быть реализован введением в его состав сенсорных элементов на основе, например, волоконно-оптических брегговских решеток. В качестве сенсорных элементов могут быть также использованы непосредственно углеродные и органические волокна углеметаллопластиков и органометаллопластиков, соответственно [11].

Уникальные свойства металлических быстрозакаленных материалов (высокая прочность, пластичность, совместимость с другими основными компонентами металлополимерного КМ) проявляются также в их способности менять свои электромагнитные характеристики в зависимости от их напряженно-деформированного состояния в составе композита [9]. Полученные результаты по исследованию возможности использования таких материалов для целей встроенного контроля состояния КМ, показали перспективность применения быстрозакаленных металлических материалов в качестве армирующих и чувствительных элементов полимерных КМ.

Возможность адаптации материалов разрабатываемого типа может быть реализована введением в структуру композита электромеханического элемента на основе пьезокерамического актюатора [12, 13]. Такого рода системы предназначены для изменения деформационно-напряженного состояния, когда при прохождении электрического тока через расположенный в приповерхностной области обшивки актюатор, происходит изменение геометрического профиля поверхности обшивки.

Металлополимерные КМ на основе ленточных быстрозакаленных металлических материалов могут быть также использованы для целей электромагнитной защиты и защиты от воздействия молний, для виброизоляции и звукоизоляции.

#### 4. Выводы

В результате проведенных исследований экспериментально подтверждена возможность создания металлополимерных КМ нового класса конструкционного назначения на основе современных органопластиков, углепластиков и тонких аморфных лент, в том числе с возможностью самодиагностики напряженно-деформированного состояния материала и с функцией адаптации к условиям эксплуатации. Применение таких материалов позволит обеспечить надежность и безопасность эксплуатации ответственных узлов и конструкций изделий авиационной техники, машиностроения, они найдут свое применение в строительной индустрии и других отраслях промышленного производства.

#### Библиографический список

1. Постнов В.И., Петухов В.И., Казаков И.А., Абрамов П.А., Постнов А.В., Сенаторова О.Г., Железина Г.Ф. Изготовление из МПКМ конструктивных элементов планера самолета и особенности их формообразования, *Авиационные материалы и технологии*, 2009, № 3. С. 10-19.
2. Постнов В.И., Сенаторова О.Г., Железина Г.Ф., Казаков И.А., Абрамов П.А., Герасимов В.А., Постнова М.В. Опыт применения МПКМ АЛОР Д16/41 в носовой части крыла самолета Ан-124-100, *Авиационные материалы и технологии*, 2009, № 4, С. 8-17.
3. Постнов В.И., Сенаторова О.Г., Каримова С.А., Павловская Т.Г., Железина Г.Ф., Казаков И.А., Абрамов П.А., Постнова М.В., Котов О.Е. Особенности формования крупногабаритных листов металлополимерных КМ, их структура и свойства, *Авиационные материалы и технологии*, 2009, № 4, С. 23-32.
4. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Большаков В.А. Новые вибропоглощающие материалы, *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 2. С. 51-54.
5. Сытый Ю.В., Кислякова В.И., Сагомонова В.А., Антюфеева Н.В. Перспективный вибропоглощающий материал ВПБ-3В, *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 3, С. 47-49.

6. Железина Г.Ф., Бейдер Э.Я., Раскутин А.Е., Мигунов В.П., Столянков Ю.В. Материалы для звукопоглощающих конструкций самолетов, *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2012, № 4. С. 12-16.
7. Барботько С.Л., Кириллов В.Н., Шуркова Е.Н. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов авиационного назначения, *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 3, С. 56-61.
8. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Сидельников В.В. Исследование пожаростойкостислойных гибридных алюмокомпозитов класса СИАЛ, *Авиационные материалы и технологии*, 2011, № 3, С. 36-41.
9. K. Suzuki, H. Fujimori, and K. Hashimoto, *Amorphous Metals*, Ed. by T. Masumoto (Butterworths, London, 1982).
10. Мухаметов Р.Р. Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструктивных волоконных ПКМ, *Авиационные материалы и технологии*, 2011, №2. С. 38-42.
11. Гуляев И.Н., Гуняев Г.М., Раскутин А.Е. Полимерные композиционные материалы с функциями адаптации и диагностики состояния//«Авиационные материалы и технологии». Научно-технич. сб. М.: ВИАМ, 2010. № 3. Вып. 2. С. 242-253.
12. Столянков Ю.В., Гуляев И.Н., Сиваков Д.В. К вопросу использования аморфных металлических лент в составе многослойных пьезоэлектрических элементов для интеллектуальных материалов//XXII Международная инновационно-ориентированная конференция молодых ученых и студентов (МИКМУС-2010) с элементами научной школы для молодежи «Будущее машиностроения России»: избранные труды конференции. (Москва, 26-29 октября 2010 г.)/М.: Изд-во ИМАШ им. А.А. Благоднарова РАН, 2011. С.134-139.
13. Патент РФ RU №101271 (публ. 10 января 2011 г.) «Пьезоэлектрический актюатор» Каблов Е.Н., Сиваков Д.В., Столянков Ю.В., Гуляев И.Н., Железина Г.Ф., Раскутин А.Е.

#### Referencies

1. Postnov V.I., Petukhov V.I., Kazakov I.A., Abramov P.A., Postnov A.V., Senatorova O.G., Zhelezina G.F. Fabrication of airframe structural elements of metal-polymeric composite materials (MPCM) and features of their formation, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2009, no. 3. pp. 10-19 (in Russian).
2. Postnov V.I., Senatorova O.G., Zhelezina G.F., Kazakov I.A., Abramov P.A., Gerasimov V.A., Postnova M.V. Experience of metal-polymeric composite materials (MPCM) ALOR D16/41 application in the bow wing aircraft An-124-100, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2009, no. 4, pp. 8-17 (in Russian).
3. Postnov V.I., Senatorova O.G., Karimova S.A., Pavlovskaya T.G., Zhelezina G.F., Kazakov I.A., Abramov P.A., Postnova M.V., Kotov O.E. Features of large sheets of metal-polymeric composite materials (MPCM), their structure and properties, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2009, no. 4, pp. 23-32 (in Russian).
4. Sihtihyj Yu.V., Sagomonova V.A., Kislyakova V.I., Boljshakov V.A. New vibration-absorbing materials, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2012, № 2. S. 51-54 (in Russian).
5. Sihtihyj Yu.V., Kislyakova V.I., Sagomonova V.A., Antyufeeva N.V. A perspective vibration absorbing material VPB-3V, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2012, № 3, pp. 47-49 (in Russian).
6. Zhelezina G.F., Beyjder Eh. Ya., Raskutin A.E., Migunov V.P., Stolyankov Yu.V. Materials for sound absorption aircraft design *Vse materialih. Ehnciklopedicheskiy spravochnik - All the materials. encyclopedic Reference*, 2012, no. 4. pp. 12-16 (in Russian).
7. Barbotjko S.L., Kirillov V.N., Shurkova E.N. Evaluation of fire safety of polymeric composite materials for aviation applications (Russia), *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2012, № 3, pp. 56-61 (in Russian).
8. Antipov V.V., Senatorova O.G., Sideljnikov V.V. Study of fire resistance of laminated class alumina-glass hybrid plastics SIAL, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2011, no. 3, pp. 36-41 (in Russian).
9. K. Suzuki, H. Fujimori, and K. Hashimoto, *Amorphous Metals*, Ed. by T. Masumoto (Butterworths, London, 1982).
10. Mukhametov R.R. Akhmadieva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. New polymeric resin for advanced manufacturing techniques of structural fiber reinforced polymeric materials (FRPM), *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2011, no. 2. pp. 38-42 (in Russian).
11. Gulyaev I.N., Gunyaev G.M., Raskutin A.E. Fiber reinforced polymeric materials (FRPM) with load adaptation and strain state monitoring feature, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2010, № 3, pp. 242-253. (in Russian).
12. Stolyankov Yu.V., Gulyaev I.N., Sivakov D.V. On the question of amorphous metal alloys usage in multilayer piezoelectric element for smart materials, *Conference proceeding*, Moscow, October 26-29, 2011, pp.134-139 (in Russian)
13. Kablov Eu.N., Sivakov D.V., Stolyankov Yu.V., Gulyaev I.N., Zhelezina G.F., Raskutin A.E. *Piezoelectric actuator RU №101271* (publ. 2011.01.10).

#### Сведения об авторах

**Ю.В.Столянков<sup>1</sup>**: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Россия, stolyankov@mail.ru, тел. +7(495) 366-67-88;

**Н.В.Антюфеева**: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Россия, тел. +7(499) 263-89-02;

**А.Е.Раскутин**: канд. техн. наук, начальник лаборатории, ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Россия, тел. +7(499) 263-85-34;

**С.А.Каримова**: канд. техн. наук, начальник лаборатории, ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Россия, тел. +7(499) 263-85-31.

<sup>1</sup> Контактное лицо

УДК 620.172/.178.2

## РАЗРАБОТКА МНОГОСЛОЙНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ДИСКРЕТНЫМ КОНСТРУКТИВНО-ОРТОТРОПНЫМ ЗАПОЛНИТЕЛЕМ

(поступила в редакцию – 14.03.2014, в переработанном виде – 04.04.2014, принята в печать - 10.04.2014)

\*Ю.И.Димитриенко, \*С.В.Сборщиков, \*А.А.Прозоровский, \*Е.А.Губарева,  
\*\*Н.О.Яковлев, \*\*В.С.Ерасов, \*\*В.Д.Крылов, \*\*\*М.М.Григорьев, \*\*\*Н.Н.Федонюк

\*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Россия;  
\*\* ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»  
ГНЦ РФ, Москва, Россия;  
\*\*\*ФГУП «Крыловский государственный научный центр», Санкт-Петербург, Россия

Разработана технология изготовления многослойного полимерного композиционного материала с дискретным конструктивно-ортотропным наполнителем сотового типа на основе модифицированного винилэфирного связующего, с использованием метода инфузии. Определены физико-механические свойства полимерной матрицы, сотового наполнителя, обшивок из стеклопластика, а также панелей из разработанного трехслойного сотового материала. Проведено компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояния панели из трехслойного сотового материала при четырёхточечном изгибе, которое показало, что прочностные характеристики материала при изгибе существенным образом зависят от геометрических размеров панелей, что было подтверждено результатами испытаний. Разработанная компьютерная модель позволяет прогнозировать упруго-прочностные характеристики многослойного полимерного композиционного материала с дискретным конструктивно-ортотропным наполнителем сотового типа.

**Ключевые слова:** полимерный композиционный материал, дискретный конструктивно-ортотропный наполнитель, сотовые конструкции, компьютерное моделирование, физико-механические характеристики, четырёхточечный изгиб.

## DEVELOPMENT OF A MULTILAYER POLYMER COMPOSITE MATERIAL WITH DISCRETE STRUCTURAL-ORTHOTROPIC FILLERS

\*Yu.I.Dimitrienko, \*S.V.Sborschikov, \*A.A.Prozorovsky, \*E.A.Gubareva  
\*\* N.O.Yakovlev, \*\*V.S.Erasov, \*\*V.D.Krylov, \*\*\*M.M.Grigorev,  
\*\*\*N.N.Fedonyuk

\*Bauman Moscow State Technical University, Russia;  
\*\*FSUE «VIAM», Moscow, Russia;  
\*\*\*Krylov State Research Center, St Petersburg, Russia;

Fabrication technology of multilayer polymer composite material with discrete structural-orthotropic fillers of honeycomb type on the base of modified vinyl-ether binder and is developed with the usage of the infusion method. Physical and mechanical properties of polymer matrix, honeycomb filler, skins of fiberglass and sandwich honeycomb panels were measured. Computer modeling of stress-strain state of sandwich honeycomb panels under four-point bending is conducted. The modeling and experimental investigation show that the bending strength depends on geometrical sizes of the panels. A computer model developed allow predicting elastic-strength properties of multilayer polymer composite material with discrete structural-orthotropic fillers of honeycomb type.



**Keywords:** polymer composite material, discrete structural-orthotropic fillers, honeycomb panels, computer modeling, physical and mechanical properties, 4-point bending

## **1. Введение**

Одним из важнейших достоинств полимерных композиционных материалов (ПКМ) является возможность создавать из них элементы конструкций с заранее заданными свойствами, наиболее полно отвечающими характеру и условиям их эксплуатации. К числу таких элементов конструкций относятся трехслойные (сэндвичевые) конструкции [1, 2], состоящие из внешних силовых обшивок и дискретного конструктивно-ортотропного заполнителя, в качестве которого наиболее широко используются сотовые заполнители. Трехслойные сотовые конструкции благодаря высокой жесткости и низкой плотности находят широкое применение в различных отраслях промышленности: авиации, судостроении и др. [3-5]. Одним из недостатков трехслойных сотовых конструкций является их относительно низкая прочность на межслойный сдвиг и отрыв, обусловленная недостаточно высокой адгезией обшивок и заполнителя. Повышение сдвиговой прочности трехслойных конструкций может быть достигнуто как за счет улучшения адгезионных характеристик, так и вследствие рационального выбора внутренних геометрических параметров, характеризующих отношение числа слоев обшивок и толщины заполнителя, размер ячейки сот и толщины заполнителя. Для нахождения оптимальных геометрических характеристик трехслойных конструкций необходимо применение специализированных методов компьютерного моделирования. Целью настоящей работы была разработка технологии изготовления многослойного полимерного композиционного материала

с дискретным конструктивно-ортотропным заполнителем (МПКМ ДКЗ), на основе гибридных материалов – стеклопластиковых силовых обшивок на модифицированном винилэфирном связующем и сотового заполнителя на основе фенолформальдегидного стеклопластика. Винилэфирное связующее является перспективным материалом для использования его в судостроении. Рациональный выбор геометрических характеристик материала осуществляется на базе специализированных вычислительных технологий моделирования композиционных материалов [6-11].

## **2. Разработка технологии изготовления МПКМ ДКЗ**

Для изготовления материала МПКМ ДКЗ был выбран метод вакуумной инфузии, который широко применяется для создания многослойных сотовых конструкций, в том числе сложной геометрии. Этот метод заключается в заполнении жидким полимерным связующим пространства в предварительно отвакуумированном армирующем материале. Вакуумная инфузия в настоящее время является одной из наиболее перспективных технологий получения ПКМ и конструкций на их основе, в том числе с различными заполнителями, как обладающая рядом преимуществ по сравнению с технологиями вакуумирования и открытого формования. К главным достоинствам метода вакуумной инфузии можно отнести:

- возможность изготовления крупногабаритных деталей и элементов конструкций сложной геометрии, в том числе с использованием ортотропных заполнителей, за одну технологическую операцию;
- отсутствие препрегов;
- неограниченное время подготовки и сборки вакуумного мешка;
- отсутствие необходимости использования дорогостоящего технологического оборудования: автоклавов, прессов и др.

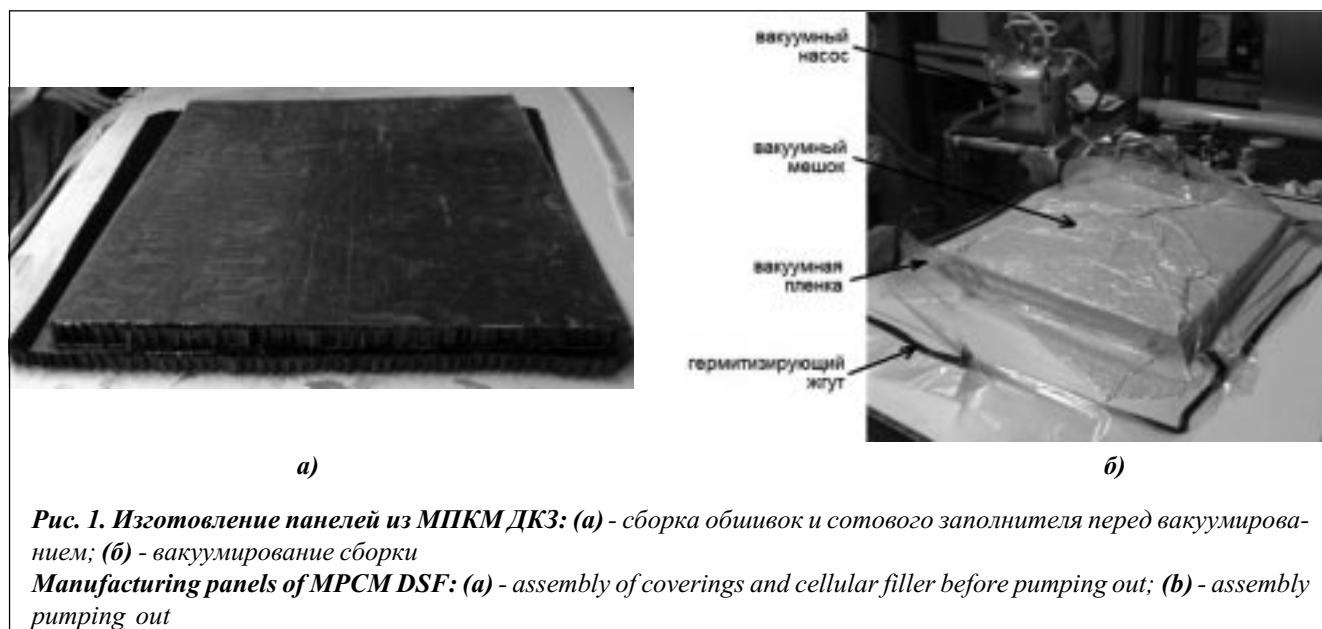
В качестве внешних силовых обшивок разрабатываемого МПКМ ДКЗ было решено изготовить методом вакуумной инфузии стеклопластик на основе стеклорогожи STR 024/500/125 и модифицированного винилэфирного связующего. В качестве дискретно-ортотропного заполнителя был выбран сотовый заполнитель – стеклосотопласт ССП-1-4,2 с открытыми ячейками. Технология изготовления МПКМ ДКЗ состояла из 2-х этапов: 1) методом вакуумной инфузии изготавливались стеклопластиковые обшивки толщиной 2 – 3 мм (4 слоя стеклорогожи); 2) с использованием вакуумного мешка обшивки приклеивались к

сотовым панелям различными способами:

- тем же связующим, которое использовалось при изготовлении обшивок методом вакуумной инфузии, за одну технологическую операцию;
- тем же связующим за две технологические операции (сначала приклеивалась обшивка с одной стороны, для чего собирался вакуумный мешок, затем приклеивалась обшивка с другой стороны, для чего собирался новый вакуумный мешок);
- с помощью клея ВК-27 за одну технологическую операцию.

Клей ВК-27 использовался как клей холодного отверждения, представляющий собой эпоксидную композицию, состоящую из смеси эпоксидных и полиамидных смол, наполнителя, каучука со сшивающим агентом, модифицированных кремнийорганическими соединениями. Данный клей был выбран для приклеивания обшивок к сотовым панелям, поскольку позволяет осуществлять склеивание при температуре окружающей среды, что важно при изготовлении крупногабаритных изделий и рекомендован для клеевых соединений, работающих в интервале температур от - 60 до + 80 °С.

По данной технологии были изготовлены панели из МПКМ ДКЗ габаритами 500x500 (Рис. 1) , за одну технологическую операцию на этапе 1) изготавливались 10 силовых обшивок, а за одну операцию на этапе 2) - 5 панелей МПКМ ДКЗ.



**Рис. 1. Изготовление панелей из МПКМ ДКЗ: (а) - сборка обшивок и сотового заполнителя перед вакуумированием; (б) - вакуумирование сборки**

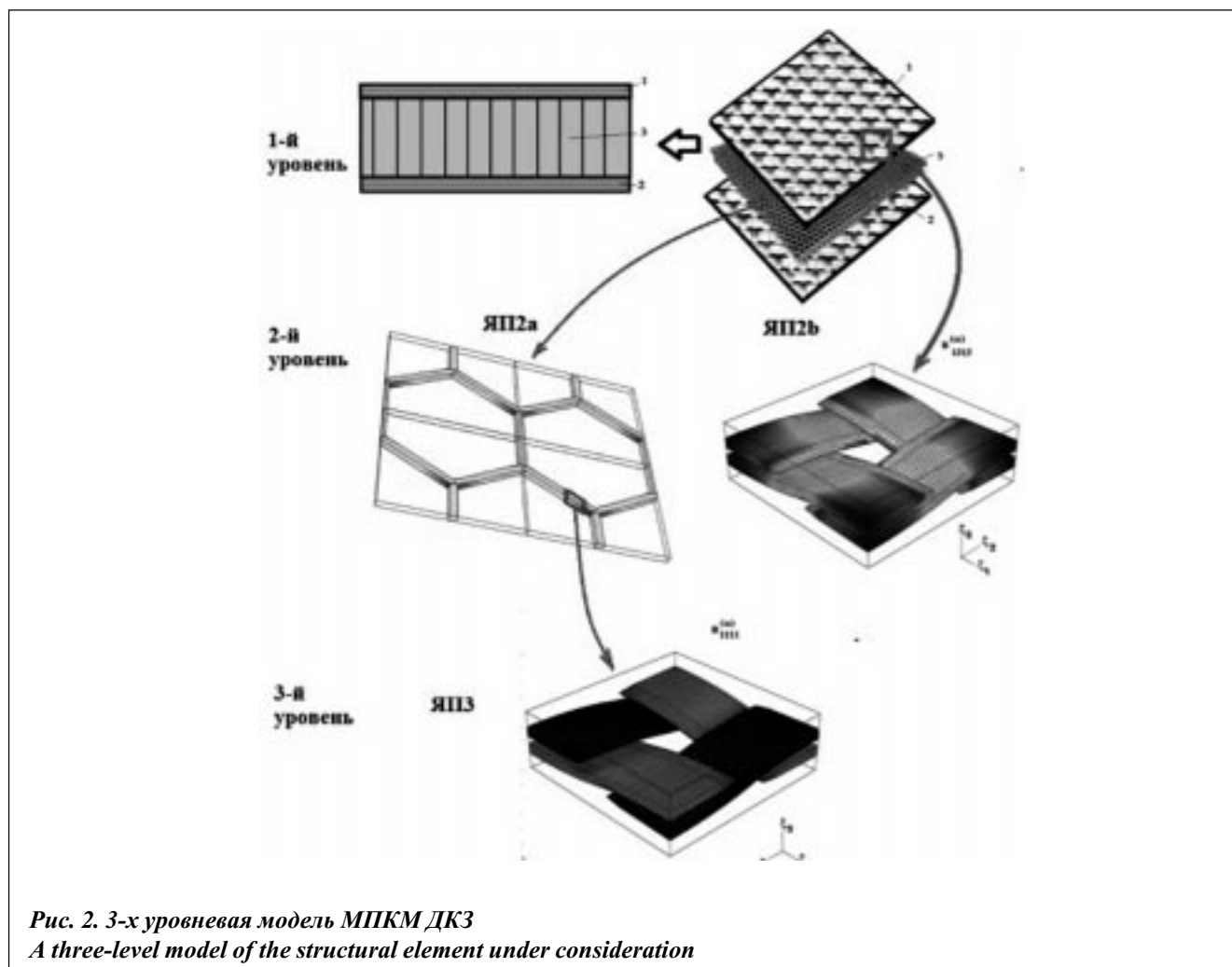
**Manufacturing panels of MPCM DSF: (a) - assembly of coverings and cellular filler before pumping out; (b) - assembly pumping out**

### 3. Компьютерное моделирование трехслойной сотовой конструкции с конструктивно-ортотропным заполнителем

Внутренние геометрические параметры МПКМ ДКЗ: толщина силовых обшивок  $h_1$ , толщина сотового заполнителя  $h_2$ , размер ячейки шестигранного сотового заполнителя  $d$  – можно изменять в зависимости от требований, предъявляемых к характеристикам материала. Возможность конструирования материала за счет подбора соответствующих значений параметров ( $h_1$ ,  $h_2$ ,  $d$ ) по наперед заданным упруго-прочностным характеристикам МПКМ ДКЗ, собственно, и является одним из основных достоинств ПКМ. Для решения задачи нахождения оптимальных значений геометрических параметров ( $h_1$ ,  $h_2$ ,  $d$ ) была разработана математическая модель материала МПК ДКЗ, связывающая структурные геометрические параметры ( $h_1$ ,  $h_2$ ,  $d$ ) с упругими и прочностными характеристиками материала. Модель основана на методе многомасштабной асимптотического осреднения (МАО) композитов с многоуровневой периодической структурой [11], а компьютерная реализация модели основана на конечно-элементном методе расчета локальных задач теории упругости ячейки периодичности материала с учетом процессов микроразрушения [8-10]. Для МПК

ДКЗ была предложена 3-х уровневая структурная модель (Рис. 2), 1-ый верхний уровень которой представляет сам многослойный материал, состоящий из слоев внешней и внутренней обшивок, а также сотового заполнителя. Второй структурный уровень образован ячейками периодичности ЯП2а сотового заполнителя, а также ЯП2b - ячейками периодичности тканевых обшивок. Нижний, 3-й структурный уровень состоит из ЯП3 - ячеек периодичности тканевого композита, образующего стенки сотового заполнителя.

Согласно методу МАО для вычисления упругих и прочностных характеристик многоуровневых структур для каждой ЯП решалась специальная локальная задача теории упругости на ЯП.



Локальная задача  $L_{pq}$  для ЯП3  $V_1^\xi$ , представляющей собой фрагмент ткани, образованный переплетением двух систем волокон (Рис. 2), имеет следующий вид:

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

где  $p, q$  – индексы локальных задач, изменяющиеся в пределах от 1 до 3 (всего имеется 9 различных задач  $L_{pq}$ );  $U_{i(pq)}(\xi_s)$  – компоненты векторов перемещений (искомые неизвестные функции задачи);  $\sigma_{ij(pq)}, \epsilon_{kl(pq)}$  – компоненты тензоров напряжений и деформаций в  $\tilde{V}_\xi$ ;  $\xi_s$  – «локальные» безразмерные декартовы координаты в 1/8 ЯП, значения которых изменяются на отрезке  $0 \leq \xi_s \leq 0.5$ , операторы дифференцирования по локальным координатам обозначены так:  $_{/i} = \partial / \partial \xi_i$ ;  $[U_{i(pq)}]$  – скачки функций на поверхностях раздела  $\tilde{\Sigma}_{\xi\alpha N}$  компонентов композита, где  $\alpha = 1 \dots N-1$  – номера слоев;  $C_{ijkl}(\xi_s)$  – компоненты тензоров модулей упругости структурных компонентов композита (армирующих нитей и матрицы).

Компоненты тензора модулей упругости нити в единой системе координат  $O\xi$ , ЯПЗ вычисляются по формулам

$$C_{ijkl}^{(\alpha)}(\xi^l) = C_{ijkl}^{(\alpha)'} Q_i^{(\alpha)m}(\xi_k) Q_j^{(\alpha)n}(\xi_k) Q_k^{(\alpha)s}(\xi_k) Q_l^{(\alpha)r}(\xi_k), \quad (2)$$

где  $Q_i^{(\alpha)m}(\xi_k)$  – матрицы поворота на угол  $\varphi_\alpha(\xi_k)$  из единой системы координат к собственной  $O\xi'$ , связанной с ориентацией нити;  $C_{ijkl}^{(\alpha)'}$  – компоненты тензора модулей упругости прямолинейной нити.

Система (1) дополняется граничными условиями на торцевых поверхностях  $\Sigma'_s = \{\xi_s = 0.5\}$  1/8 ЯПЗ [12]:

$$\begin{aligned} \text{на } \Sigma'_i: U_{i(pp)} &= \frac{1}{2} \bar{\epsilon}_{pp} \delta_{ip}, U_{j(pp)/i} = 0, U_{k(pp)/i} = 0, i \neq j \neq k \neq i, \\ \text{на } \Sigma'_j: U_{i(pq)} &= \frac{1}{4} \bar{\epsilon}_{pq} \delta_{ip}, U_{j(pq)/j} = 0, U_{k(pq)} = 0, i, j = \{p, q\}, \\ \text{на } \Sigma'_k: U_{i(pq)/k} &= 0, U_{j(pq)/k} = 0, U_{k(pq)} = 0, i \neq j \neq k \neq i, p \neq q, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\bar{\epsilon}_{pq}$  – заданные компоненты осредненного тензора деформации, являющиеся входными данными для задачи  $L_{pq}$ .

Граничные условия на плоскостях симметрии  $\Sigma_s = \{\xi_s = 0\}$  имеют вид аналогичный соотношениям (3), в которых следует положить  $\bar{\epsilon}_{pq} = 0$ .

После численного решения задач  $L_{pq}$  находим поля перемещений  $U_{i(pq)}^\alpha$  и напряжений  $\sigma_{ij(pq)}(\xi_k)$  в ЯПЗ при заданных значениях средних деформаций  $\bar{\epsilon}_{kl}$ . С их помощью можно вычислить компоненты тензора

эффективных модулей упругости для ЯПЗ:  $\bar{C}_{ijpq} = \frac{\bar{\sigma}_{ij(pq)}}{\bar{\epsilon}_{pq}}$ , где по  $p$  и  $q$  суммирование нет, а также обо-

значены средние напряжения в ЯПЗ

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = \sum_{p,q} \bar{\sigma}_{ij(pq)}, \text{ где: } \bar{\sigma}_{ij(pq)} = \langle \sigma_{ij(pq)} \rangle = \int_{\tilde{V}_\xi} \sigma_{ij(pq)}(\xi_k) dV_\xi. \quad (4)$$

Далее рассчитывался эффективный тензор упругих податливостей  $\bar{\Pi}_{ijpq}$ , являющийся обратным к  $\bar{C}_{ijpq}$ .

Компоненты тензоров концентраций напряжений  $B_{ijkl}^{\alpha}$ , связывающие микронапряжения в матрице и в нитях со средними напряжениями в композите:

$$\sigma_{ij}^{(\alpha)}(\xi_k) = B_{ijkl}^{(\alpha)}(\xi_k) \bar{\sigma}_{kl}, \xi_k \in \tilde{V}_{\xi\alpha}, \alpha = 1 \dots 3, \quad (5)$$

вычисляются по следующим формулам:

$$B_{ijpq}^{(\alpha)}(\xi_k) = \sigma_{ij(kl)}^{(\alpha)}(\xi_k) \bar{\Pi}_{klpq}, \xi_k \in \tilde{V}_{\xi\alpha}, \alpha = 1 \dots 3, \text{ где } \sigma_{ij}^{(\alpha)}(\xi_k) = \sum_{p,q} \sigma_{ij(pq)}^{(\alpha)}(\xi_k).$$

Напряжения в нитях  $\sigma_{ij}^{(\alpha)'}(\xi_k)$  в собственной системе координат  $O\xi_i'$  вычисляются с помощью матриц поворота:

$$\sigma_{ij}^{(\alpha)'}(\xi_k) = \sigma_{ln}^{(\alpha)}(\xi_k) Q_i^{(\alpha)l}(\xi_k) Q_j^{(\alpha)n}(\xi_k). \quad (6)$$

Критерий прочности изотропной матрицы в составе ЯПЗ (вне нитей), выберем в виде модифицированного критерия прочности типа Писаренко-Лебедева [9], который образован совокупностью 3-х отдельных критериев разрушения: при разрушении и сжатии прочность описывается критерием Мизеса, а при совместном нагружении – критерием типа Ягна:

$$\begin{aligned} \sigma_u^{(3)} = \sigma_{Tm}, \text{ если } \sigma^{(3)} > \sigma_{Tm}, \sigma_u^{(3)} = \sigma_{Cm}, \text{ если } \sigma^{(3)} < -\sigma_{Cm}, \\ B_1 \sigma^{(3)} + B_0 \sigma^{(3)2} + B_2 \sigma_u^{(3)2} = 1, \text{ если } -\sigma_{Cm} < \sigma^{(3)} < \sigma_{Tm}, \end{aligned} \quad (7)$$

где обозначены коэффициенты:  $B_1 = \frac{\sigma_{Cm} - \sigma_{Tm}}{\sigma_{Cm} \sigma_{Tm}}$ ,  $B_0 = \frac{1}{\sigma_{Cm} \sigma_{Tm}} - \frac{1}{3\sigma_{Sm}^2}$ ,  $B_2 = \frac{1}{3\sigma_{Sm}^2}$ ,

1-й и 2-й инвариант тензора напряжений [12]  $\sigma^{(3)} = \sigma_{ii}^{(3)}$  и  $\sigma_u^{(3)}$ , а также  $\sigma_{Cm}$ ,  $\sigma_{Tm}$ ,  $\sigma_{Sm}$  - пределы прочности матрицы на сжатие, растяжение и сдвиг.

Критерий прочности  $\alpha$ -й нити формулируется в собственной системе координат [11]

$$z_1^{(\alpha)}(\sigma_{ij}^{(\alpha)'}) = 1 \text{ или } z_2^{(\alpha)}(\sigma_{ij}^{(\alpha)'}) = 1, \quad (8)$$

где параметр  $z_1^{(\alpha)}$  описывает накопление повреждений вследствие разрыва отдельных моноволокон в нити, а параметр  $z_2^{(\alpha)}$  - накопление повреждений из-за растрескивания матрицы в составе нити без разрушения моноволокон:

$$z_1^{(\alpha)} = \frac{|\sigma_{\alpha\alpha}^{(\alpha)'}| + \sigma_{\alpha\alpha}^{(\alpha)'}}{2\sigma_{Tl}} + \frac{|\sigma_{\alpha\alpha}^{(\alpha)'}| - \sigma_{\alpha\alpha}^{(\alpha)'}}{2\sigma_{Cl}}, \alpha = 1, 2,$$

$$z_2^{(\alpha)} = \frac{1}{12\sigma_{St}^2} (Y_2^2 + 12k_Y Y_4^2 + 3Y_3^2) + \left( \frac{1}{\sigma_{Ct}^2} - \frac{1}{3\sigma_{St}^2} \right) Y_-^2 + \left( \frac{1}{\sigma_{Tr}^2} - \frac{1}{3\sigma_{St}^2} \right) Y_+^2 \quad (9)$$

Здесь обозначены инварианты тензора напряжений  $\sigma_{ij}^{(\alpha)}$  относительно группы трансверсальной изотропии [13]

$$Y_2 = \sigma_{33}^{(\alpha)'} + \sigma_{\beta\beta}^{(\alpha)'}, \quad Y_3^2 = (\sigma_{33}^{(\alpha)'} - \sigma_{\beta\beta}^{(\alpha)'})^2 + 4\sigma_{3\beta}^{(\alpha)2'}, \quad Y_4^2 = \sigma_{3\alpha}^{(\alpha)2'} + \sigma_{12}^{(\alpha)2'}, \quad (10)$$

$$Y_{\pm} = \frac{|Y_2| \pm Y_2}{2}, \quad k_Y = \left( \frac{B_{m3}}{B_{m1}} \right)^2. \quad \text{В формулах обозначены также: } \sigma_{Tl} = \frac{\sigma_{Tm}}{B_{m1}} - \text{прочность нити при поперечном}$$

$$\text{растяжении; } \sigma_{Ct} = \frac{\sigma_{Cm}}{B_{m1}} - \text{прочность нити при поперечном сжатии; } \sigma_{St} = \frac{\sigma_{Sm}}{B_{m1}} - \text{прочность нити при попе-}$$

$$\text{речном сдвиге; } \sigma_{Sl} = \frac{\sigma_{Sm}}{B_{m3}} - \text{прочность нити при продольном сдвиге; } \sigma_{Cl} = \sigma_{Sm} \sqrt{\frac{E_f(2-\phi_f)}{2G_m\phi_f}} - \text{прочность}$$

нити при продольном сжатии; а также

$$\sigma_{Tl} = \overline{\sigma_f} H_0 \phi_f^{1+s_f-\omega_f} (1-\phi_f)^{s_f+\omega_f} \left( \frac{E_f}{2G_m} \right)^{s_f} \left( \frac{\sigma_{Sm}}{\overline{\sigma_f}} \right)^{\omega_f}, \quad (11)$$

- прочность нити при продольном растяжении. Здесь обозначены:  $\sigma_{T\Sigma}$  - прочность поверхности раздела нити и матрицы при поперечном растяжении;  $\sigma_{S\Sigma}$  - прочность поверхности раздела нити и матрицы при поперечном сдвиге;  $\overline{\sigma_f}$  - средняя прочность моноволокон в нити,  $H_0$ ,  $r_f$ ,  $s_f$ ,  $\omega_f$  - статистические характеристики моноволокон в нити, характеризующие вероятностные свойства: масштабный эффект прочности, разброс прочностных характеристик моноволокон в нити [14], все они определяются экспериментально по распределениям Вейбулла, методика их определения и значения для различных типов волокон приведены в [14],  $B_{m1} = E_m / E_l$ ,  $B_{m3} = G_m / G_l$ , а  $E_l$  и  $G_l$  - поперечный модуль упругости продольный модуль сдвига нити,  $E_f$ ,  $G_m$  - модуль упругости моноволокон и модуль сдвига матрицы.

Для предельных значений средних напряжений  $\overline{\sigma}_{kl}$ , при которых происходит первое микроразрушение в матрице или в нитях в какой-либо одной точке  $\xi_k^* \in \tilde{V}_{\xi\alpha}$  в момент времени  $t^*$  реализуем процесс линейного нагружения  $\overline{\sigma}_{kl}(t) = \tilde{\sigma}_{kl} t$  композита, где  $\tilde{\sigma}_{kl}$  - компоненты тензора скоростей изменения напряжений. Подставляя соотношения (5) в (6), а затем получившиеся выражения в критерии прочности матрицы (7) или нитей (8), получаем условие первоначального разрушения композита

$$\max \{ z_1^{(\alpha)} (Q_i^{(\alpha)l} (\xi_r^*) Q_j^{(\alpha)n} (\xi_r^*) B_{lnkm}^{(\alpha)} (\xi_r^*) \overline{\sigma}_{km}(t^*)), \quad (12)$$

$$z_2^{(\alpha)}(Q_i^{(\alpha)l}(\xi_r^*)Q_j^{(\alpha)n}(\xi_r^*)B_{lnkm}^{(\alpha)}(\xi_r^*)\bar{\sigma}_{km}(t^*), z^{(3)}(B_{lnkm}^{(3)}(\xi_r^*)\bar{\sigma}_{km}(t^*))) = 1,$$

где  $\xi_r^*$  - координаты точки в ЯП, в которой происходит выполнение условия (12);  $t^*$  - момент времени, при котором впервые выполняется условие (12);  $\bar{\sigma}_{km}(t^*)$  - предельные напряжения, при которых происходит первичное разрушение композита.

По мере дальнейшего увеличения величин средних напряжений  $\bar{\sigma}_{km}(t)$  условие разрушения (12) выполняется в большем числе точек  $\xi_r^*$  ЯП, т.е. происходит процесс распространения микроразрушения. При тех значениях  $\bar{\sigma}_{km}(t^{**})$ , при которых выполняется условие

$$\max\{z_2^{(\alpha)}(Q_i^{(\alpha)l}(\xi_r^{**})Q_j^{(\alpha)n}(\xi_r^{**})B_{lnkm}^{(\alpha)}(\xi_r^{**})\bar{\sigma}_{km}(t^{**}))\} = 1, \quad (13)$$

происходит частичное разрушение нитей, за счет разрушения находящейся в них части матрицы. При значениях  $\bar{\sigma}_{km}(t^{***})$ , при которых выполняется условие

$$\max\{z_1^{(\alpha)}(Q_i^{(\alpha)l}(\xi_r^{***})Q_j^{(\alpha)n}(\xi_r^{***})B_{lnkm}^{(\alpha)}(\xi_r^{***})\bar{\sigma}_{km}(t^{***}))\} = 1, \quad (14)$$

происходит полное разрушение композит, вследствие разрыва моноволокон в нитях.

Реализуя нагружение композита по 9 различным лучам нагружения: по 3-м главным направлениям в пространстве напряжений:  $\tilde{\sigma}_{\alpha\alpha} > 0$  (положительное и отрицательное направление), остальные  $\tilde{\sigma}_{kl} = 0$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ ; и по 3-м сдвиговым направлениям:  $\tilde{\sigma}_{\alpha\beta} \neq 0$  ( $\alpha \neq \beta$ ), остальные  $\tilde{\sigma}_{kl} = 0$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ ; и рассчитывая указанным выше способом предельные значения соответствующих напряжений  $\bar{\sigma}_{km}(t^{***})$  вдоль каждого луча, находим 9 эффективных пределов прочности тканевого композита, соответствующего ЯПЗ:

$$\sigma_{T\alpha} = \bar{\sigma}_{\alpha\alpha}(t^{***}), \text{ при } \tilde{\sigma}_{\alpha\alpha} > 0, \sigma_{C\alpha} = |\bar{\sigma}_{\alpha\alpha}(t^{***})|, \text{ при } \tilde{\sigma}_{\alpha\alpha} < 0, \sigma_{S\alpha\beta} = \bar{\sigma}_{\alpha\beta}(t^{***}).$$

Методика расчета упругих и прочностных характеристик тканевых обшивок МПКМ ДКЗ в рамках ЯП2b совершенно аналогично изложенной методике для ЯПЗ.

Для расчета эффективных упругих характеристик для ЯП2a также используется решение локальной задачи (1), (2), в которой вместо пор сотового заполнителя рассматривается фиктивная упругая изотропная среда с модулем упругости на 3 порядка меньшим модуля упругости матрицы тканевого сотового заполнителя. Алгоритм решения локальных задач аналогичен изложенному выше.

Численные расчеты проводились для тканевого композита с простейшим сатиновым типом переплетения. Матрица композита - эпоксидная с характеристиками [14]  $\sigma_{mT} = 0,016\text{ГПа}$ ;  $\sigma_{mC} = 0,025\text{ГПа}$ ;  $\sigma_{mS} = 0,015\text{ГПа}$ ;  $E_m = 3,3\text{ГПа}$ ;  $\nu_m = 0,35$ . Моноволокна в нитях – стеклянные со следующими характеристиками [14]  $\bar{\sigma}_f = 2,2\text{ГПа}$ ;  $\gamma = 1$ ;  $\beta = 3,7$ ;  $H_0 = 3,0$ ;  $\omega_f = 0,33$ ;  $s_f = 0,07$ ;  $r_f = 0,25$ ;  $E_f = 250\text{ГПа}$ ;  $\nu_f = 0,25$ .

На рис. 3 показана расчетная диаграмма деформирования стеклопластиковой обшивки при растяжении в направлении основы. На диаграмме наблюдается излом, обусловленный появлением микротрещин в матрице, экспериментально эти поперечные к направлению растяжения микротрещины, хорошо обнаруживаются. После растрескивания матрица воспринимает нагрузки только в направлении, ортогональном к направлению плоскости трещин, т.е. матрицы становится ортотропным материалом. Этот эффект учитывался при моделировании. На Рис. 3 показаны сравнительные расчетная и экспериментальные диаграммы деформирования образцов стеклопластиковых обшивок при растяжении (в направлении основы). Видно, что имеет хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

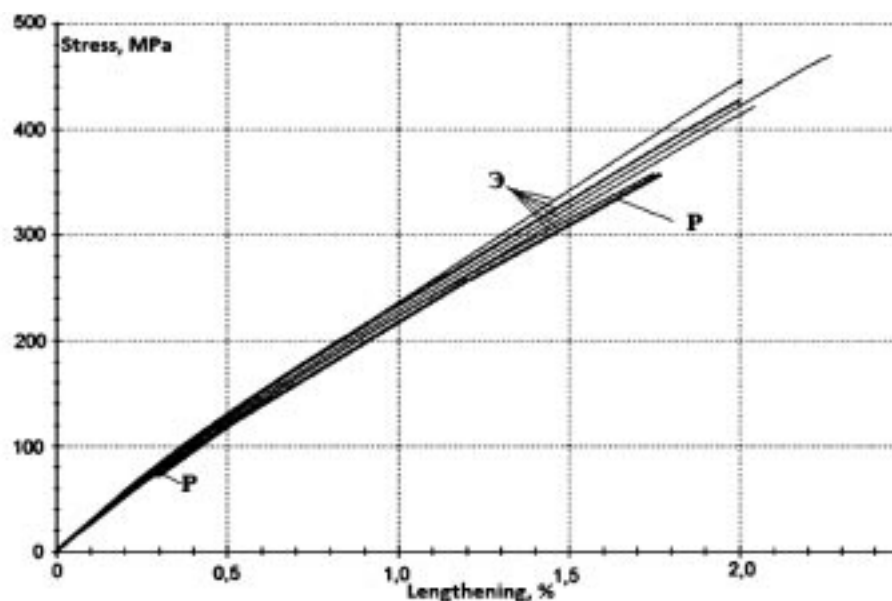


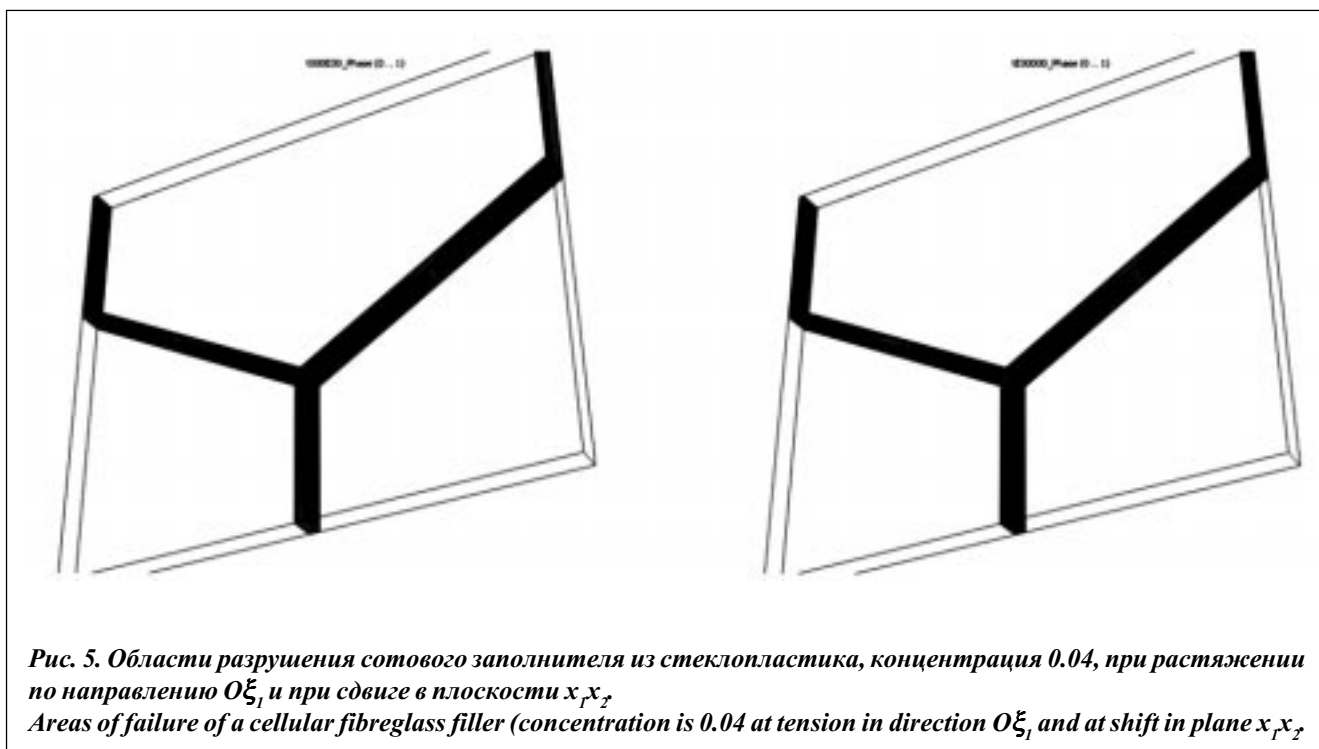
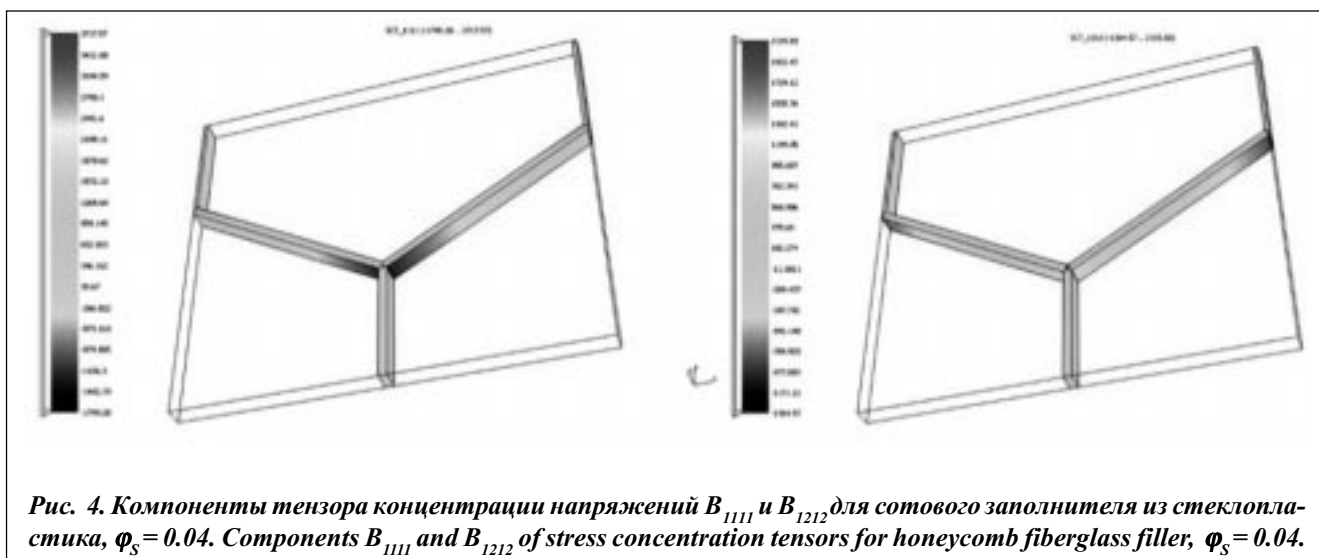
Рис. 3. Расчетная (P) и экспериментальные диаграммы (Э) деформирования образцов стеклопластиковых обшивок при растяжении (в направлении основы)  
Calculated (P) and experimental (Э) diagrams of deformation of tensile sheet of fiberglass samples (in the direction of the base)

На Рис. 4 представлены результаты вычисления компонент тензора концентрации напряжений в сотовом наполнителе. На Рис. 5 показаны результаты расчетов параметра поврежденности в сотовом наполнителе. При поперечном растяжении сотового наполнителя его разрушения происходит в зонах искривления наполнителя вблизи места склейки гофр. При продольном сдвиге разрушение происходит в месте соединения двух склеенных гофр, а при поперечном сдвиге разрушение происходит в месте искривления гофр.

Все программное обеспечение, на котором производилось многомасштабное компьютерное моделирование материала МПКС ДКЗ, разработано в Научно-образовательном центре «Суперкомпьютерное инженерное моделирование и разработка программных комплексов» (НОЦ «СИМПЛЕКС») МГТУ им. Н.Э. Баумана [7,9,10].

Поиск оптимальных геометрических параметров ( $h_1, h_2$ ) МПКМ ДКЗ производился с помощью решения задачи минимизации плотности материала  $\rho(h_1, h_2) \rightarrow \min$  при заданном ограничении на прочность материала при 4-х точечном изгибе. Размер ячейки сот  $d$  не варьировался. Решение задачи минимизации осуществлялось в 3 этапа: 1) в начале рассчитывались упруго-прочностные характеристики силовых обшивок тканевого стеклопластика по свойствам винилэфирной матрицы и стеклянных волокон, образующих стеклорогожу, методика этого расчета изложена выше, в результате определялись упруго-прочностные характеристики обшивок; 2) далее аналогичным образом рассчитывались характеристики сотового запол-





нителя; 3) затем использовался метод покоординатного спуска, на каждом шаге которого проводился расчет 3-хмерного напряженно-деформированного состояния 3-хслойной панели из МПКМ ДКЗ при 4-хточечном изгибе при фиксированных значениях параметров  $(h_1, h_2)$ , при этом проверялось условие не разрушения панели при заданной величине изгибающей нагрузки. В результате определялись оптимальные значения параметров  $(h_1, h_2)$ .

При 4-хточечном изгибе точечное приложение нагрузки, которое реализуется в эксперименте, в расчетах моделировалось распределенной нагрузкой, действующих на площадке шириной 2 мм, которая соответствует толщине обшивки. На Рис. 6 показана конечно-элементная сетка, сгенерированная для задачи о 4-хточечном изгибе, а на Рис. 7 и Рис. 8 показаны поля продольного (изгибного) напряжения  $\sigma_{xx}$  и сдвигового  $\sigma_{xy}$  напряжения в панели из МПКМ ДКЗ.

Результаты трехмерного компьютерного моделирования показали, что максимальные значения изгибных и касательных напряжений  $\sigma_{xx}$  реализуются в зоне приложения нагрузки и действия опор (Рис. 6 и 7), причем эти локальные максимумы напряжений превосходят «инженерные теоретические» (балочные) значения изгибающих напряжений  $\sigma_{xx}$ , и касательных напряжений  $\sigma_{xy}$ , реализующихся в середине панели, примерно в 2,3 раза. Это означает, что: 1) разрушение панели из МПКМ ДКЗ в испытаниях на 4-точечный изгиб происходит не из-за отслоения обшивки от сотового заполнителя в середине панели, а из-за локального нарушения адгезии в зоне контакта с опорой; 2) полученные в эксперименте значения изгибной прочности от растяжения  $\sigma_{B1}$  и от сдвига  $\sigma_{BS1}$  панели из МПКМ ДКЗ не являются характеристиками материала МПКМ ДКЗ – они относятся только к конкретной панели с конкретными размерами при испытаниях на 4-точечный изгиб, и при переходе к испытаниям панелей иных размеров и при ином нагружении должны определяться из дополнительных экспериментов, либо рассчитываться по разработанной компьютерной модели. Таким образом, разработка компьютерной модели материала и ее применение для расчета прочностных характеристик материала в составе крупногабаритных конструкций является составной частью общего процесса проектирования изделий из МПКМ ДКЗ.

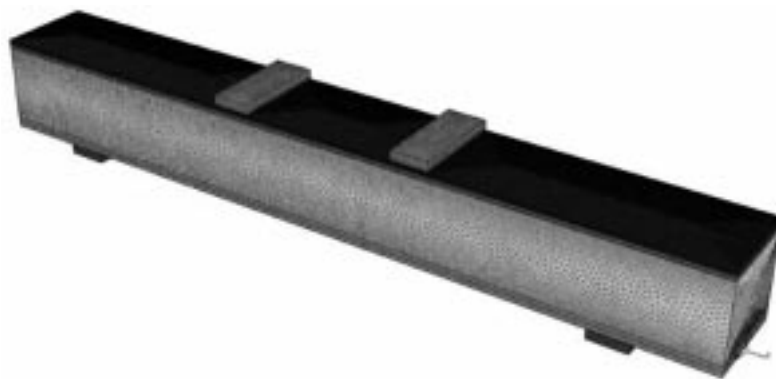


Рис. 6. Конечно-элементная сетка с числом узлов 475 000, сгенерированная для упруго-прочностных расчетов панели из МПКМ ДКЗ при 4-точечном изгибе  
Finite-element mesh with number of nodes 475 thousand, generated for elastic-strength calculations of panel of MPCM DSF under 4-point bending

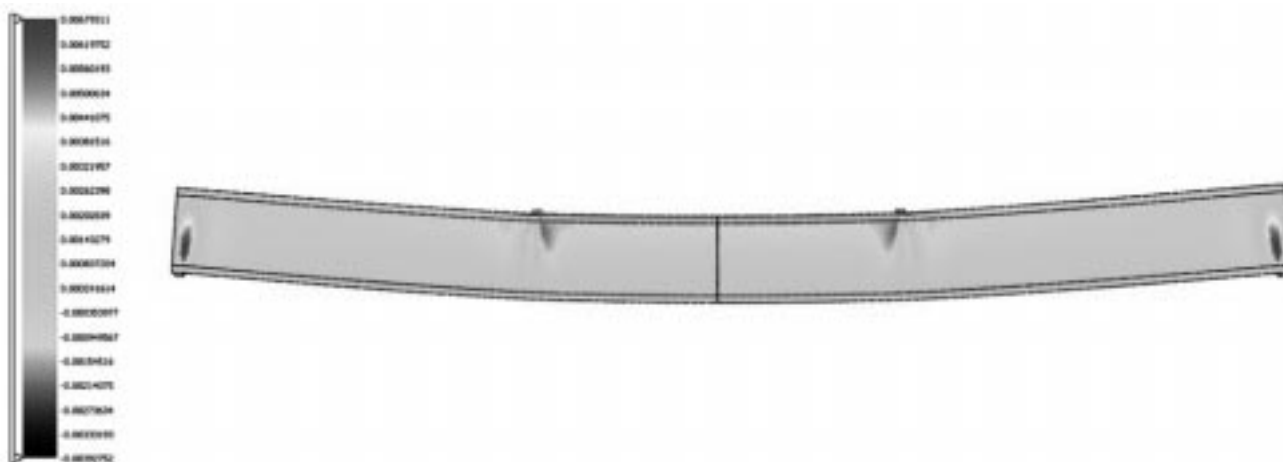
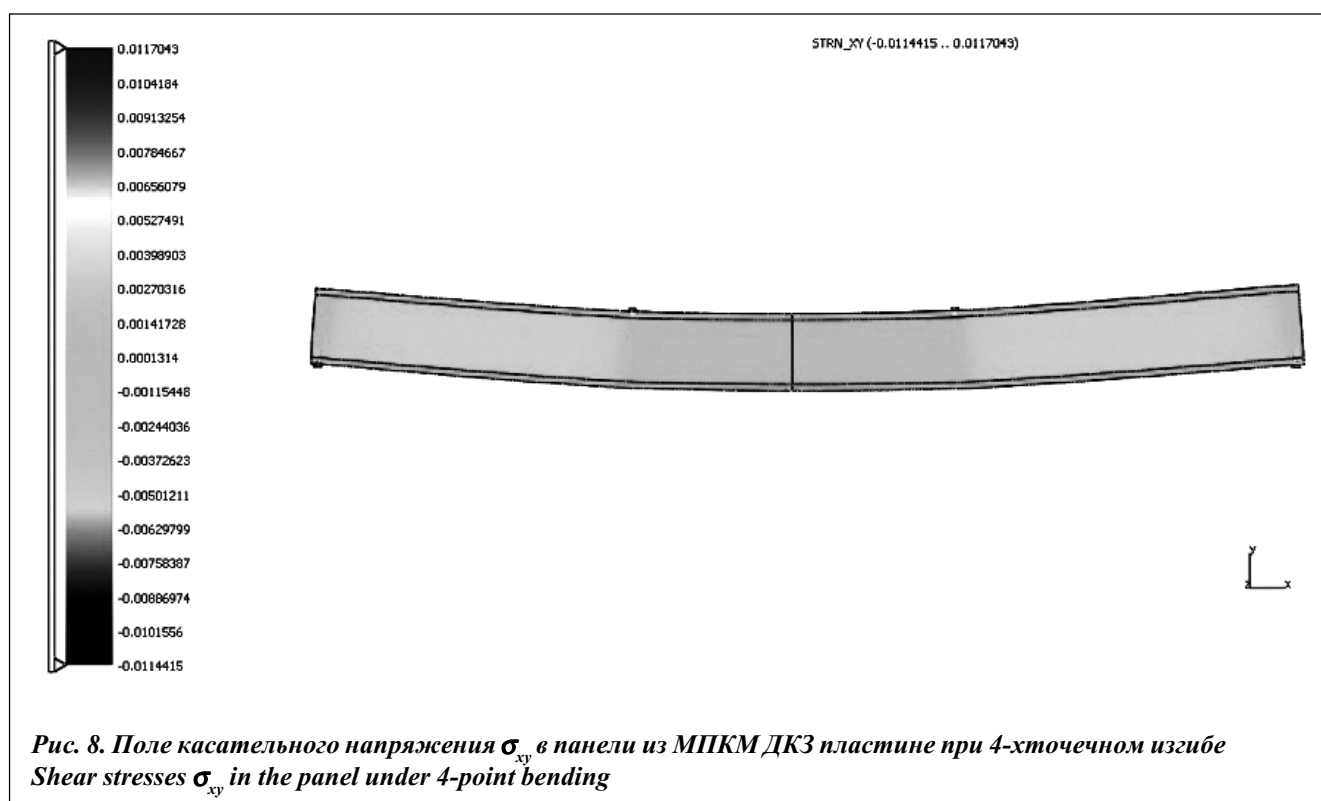


Рис. 7. Поле изгибного напряжения  $\sigma_{xx}$  (ГПа) в панели из МПКМ ДКЗ при 4-точечном изгибе  
Bending stress  $\sigma_{xx}$  (in GPa) in the panel under 4-point bending



#### 4. Физико-механические испытания МПКМ ДКЗ

Для верификации разработанной математической модели материала МПКМ ДКЗ и определения его упруго-прочностных характеристик были проведены физико-механические испытания по определению характеристик исходных составляющих и компонентов материала МПКМ ДКЗ, а также самого материала МПКМ ДКЗ. В таблице 1 обозначены:  $P_f$  - относительная разрывная нагрузка,  $\sigma_{Tm}$  - прочность матрицы при растяжении,  $\varepsilon_m$  - предельная деформация матрицы при растяжении,  $E_m$  - модуль упругости матрицы;  $\sigma_{B1(1)}$  - прочность обшивки МПКМ ДЗ при изгибе, остальные обозначения введены выше.

Оценка качества изготовления многослойного МПКМ ДКЗ при 3-х вариантах их изготовления проводилась по испытаниям на четырехточечный изгиб по методике из ASTM C 393 / C 393M [15-17].

Испытание на четырехточечный изгиб проводилось на образцах толщиной 24 мм, шириной 55 мм и длиной 170 мм (Рис. 9, а). Расстояние между нижними опорными валиками составляло 150 мм, между нагружающими – 75 мм при схеме приложения нагрузки на расстоянии четверти длины (Рис. 9, б) и 50 мм при схеме приложения нагрузки на расстоянии трети длины (Рис. 9, в).

По экспериментальному значению  $P_{max}$  – максимальной разрушающей нагрузки вычислялось «теоретическое» максимальное изгибающее напряжение  $\sigma_{B1}$  в панели из МПКМ ДКЗ при 4-точечном изгибе и максимальное сдвиговое напряжение  $\sigma_{BS1}$ .

Результаты испытаний при скорости нагружения 2 мм/мин. приведены в Таблице 2.

Из полученных результатов видно, что МПКМ ДКЗ, полученный склейкой стеклопластиковых обшивок и сотового наполнителя за одну технологическую операцию, значительно уступает материалу, в котором обшивки приклеиваются за две технологические операции. Если сравнивать варианты с полимерным связующим и клеем холодного отверждения ВК-27, то МПКМ ДКЗ, в которых обшивки приклеены клеем, показали почти двукратное превосходство по прочности при четырехточечном изгибе по сравнению с МПКМ ДКЗ, в котором обшивки приклеиваются за две технологические операции.

Таблица 1

**Физико-механические характеристики исходных составляющих и компонентов материала МПКМ ДКЗ, условия и методы их определения**

Материал	Вид нагружения, стандарт	Условия испытаний	Физико-механические характеристики
стеклорогожа STR 024/500/125	растяжение по методике BN-90/6859-04, pkt 5.3.5	–	$R_f = 0,2$ Н/тек
полимерная матрица	растяжение, ГОСТ 11262	$x = 1$ мм/мин	$\sigma_m = 31,5$ МПа; $E_m = 3,6$ ГПа; $e_m = 0,95$ %
	изгиб, ГОСТ 4648	$x = 1$ мм/мин	$\sigma_m = 103$ МПа; $E_m = 3,3$ ГПа
стеклосотопласт ССП-1-4,2	растяжение, ASTM C 363 / C363 M	перпендикулярно направлению укладки гофрированных слоев, $x = 25$ мм/мин	$\sigma_{T(0)} = 0,10$ МПа
		вдоль направления укладки гофрированных слоев, $x = 25$ мм/мин	$\sigma_{T(2)} = 0,17$ МПа
	сжатие, ASTM C 365 / C 365 M	приложение нагрузки к обшивкам, $x = 1$ мм/мин	$\sigma_{сж} = 2,65$ МПа
стеклопластиковая обшивка	растяжение, ГОСТ 25.601	$x = 1$ мм/мин	$\sigma_{T(0)} = 465$ МПа $E_i = 22,8$ ГПа $V_{12(1)} = 0,15$
	сжатие, ГОСТ 25.602	длина рабочей зоны – 4 толщины, $x = 1$ мм/мин	$\sigma_{сж} = 360$ МПа
	3-х точечный изгиб, ГОСТ 4648	пролет между опорными валиками – 16 толщин	$\sigma_{B(0)} = 580$ МПа
	4-х точечный изгиб, ASTM C 393 / C 393M	соотношение пролетов 150/50 мм	$\sigma_{B(0)} = 470$ МПа
соотношение пролетов 150/75 мм		$\sigma_{B(0)} = 480$ МПа	

**5. Сравнение результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными**

На Рис. 10 показаны сравнительные экспериментальные и расчетные диаграммы деформирования (нагрузка  $P$  в зависимости от прогиба  $w$ ) панели из МПКМ ДКЗ при 4-х точечном изгибе (склейка клеем ВК-27). Видно, что результаты компьютерного моделирования обеспечивают достаточно хорошее совпадение с экспериментом, как по самому наклону диаграммы  $P(w)$ , так и по предельным значениям нагрузки  $P_b$ , при котором происходит разрушение панели. Расчетные значения укладываются в диапазон статистического разброса экспериментальных значений.

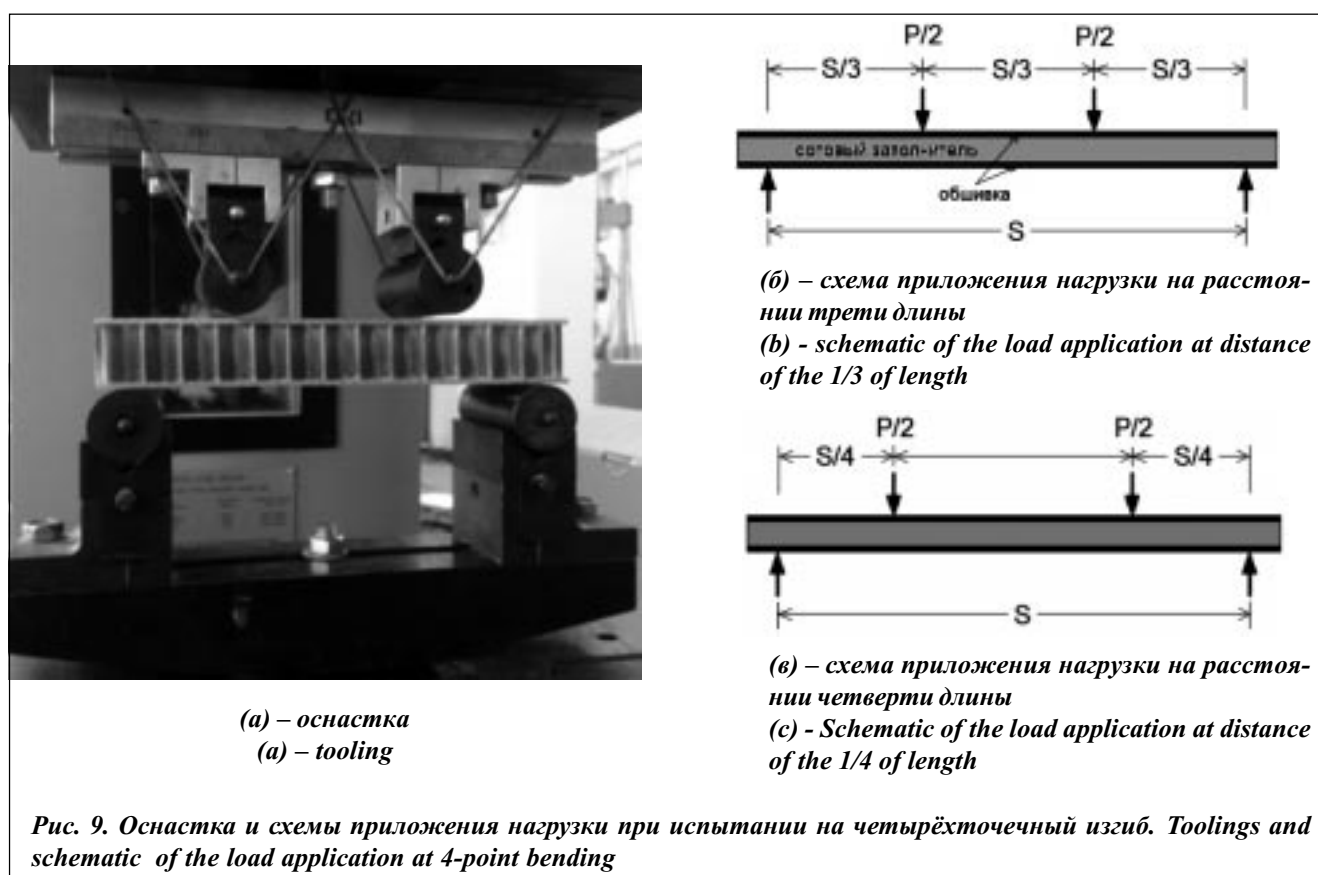
**6. Выводы**

Разработана технология изготовления многослойного полимерного композиционного материала с дискретным конструктивно-ортотропным наполнителем сотового типа на основе модифицированного винилэфирного связующего, с использованием метода инфузии. Определены физико-механические свойства по-

Таблица 2

Результаты испытаний панелей из МПКМ ДКЗ на четырехточечный изгиб

Способ приклейки обшивок к сотам	$P_{max}$ , МПа		$\sigma_{B1}$ , МПа	
	S- пролет между нагружающими валиками, мм			
	50	75	50	75
Связующее за одну технологическую операцию	3,0 – 4,4	0,9 – 5,0	0,12 – 0,18	0,05 – 0,27
Связующее за две технологические операции	5,5 – 12,1	5,2 – 10,4	0,24 – 0,49	0,28 – 0,56
Клей ВК-27	11,8 – 24,6	4,2 – 15,9	0,48 – 0,99	0,23 – 0,85



лимерной матрицы, сотового заполнителя, обшивок из стеклопластика, а также панелей из разработанного трехслойного сотового материала. Результаты испытаний показали, что МПКМ ДКЗ, полученный склейкой стеклопластиковых обшивок и сотового заполнителя за одну технологическую операцию, значительно уступает материалу, в котором обшивки приклеиваются за две технологические операции, наибольшие значения прочности достигаются при приклеивании обшивок с помощью клея холодного отверждения ВК-27. Проведенное компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояния панели из трехслойного сотового материала при четырехточечном изгибе показало, что прочностные характеристики материала при изгибе существенным образом зависят от геометрических размеров панелей, что подтверждено результатами испытаний. Разработанная компьютерная модель позволяет прогнозировать упруго-прочностные характеристики многослойного полимерного композиционного материала с дискретным конструктивно-ортотропным заполнителем сотового типа.

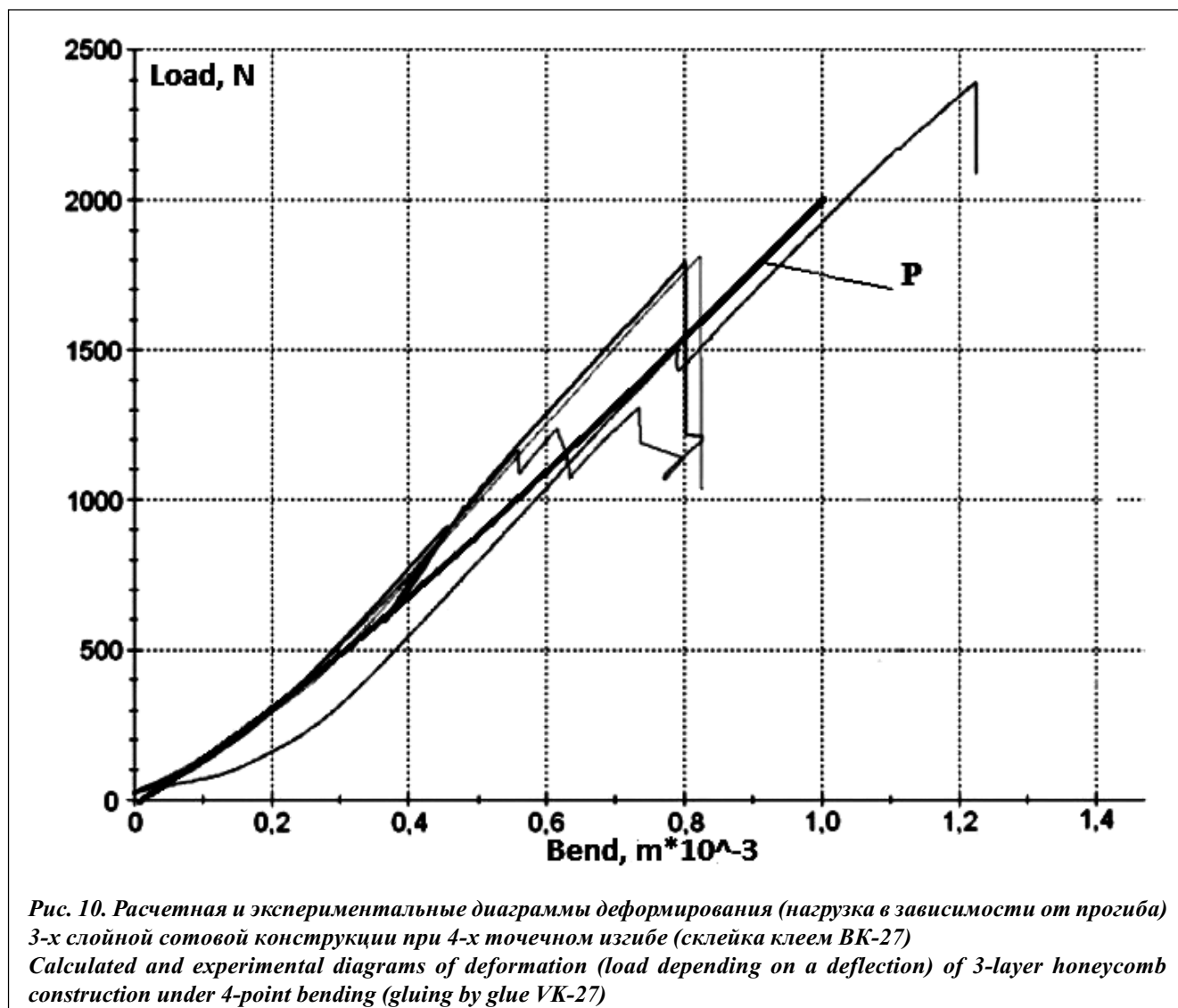


Рис. 10. Расчетная и экспериментальные диаграммы деформирования (нагрузка в зависимости от прогиба) 3-х слойной сотовой конструкции при 4-х точечном изгибе (склейка клеем ВК-27)  
Calculated and experimental diagrams of deformation (load depending on a deflection) of 3-layer honeycomb construction under 4-point bending (gluing by glue VK-27)

#### Библиографический список

1. Fleck NA, Deshpande VS. The resistance of clamped sandwich beams to shock loading. *J. Appl Mech*, 2004, vol.71. pp.386–401.
2. Xue Z, Hutchinson JW. Preliminary assessment of sandwich plates subject to blast loads. *Int. J. Mech. Sci*, 2003, vol.45, pp.687–705.
3. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Беспалова Л.С., Хрульков А.В., Коган Д.И. Стеклопластик ВПС-31 и гибридный композиционный материал ВКГ-5 из однонаправленных препрегов на основе расплавленного связующего и жгутовых угле-, стеклонаполнителей. *Авиационные материалы и технологии*, 2012, №5, с. 440–447.
4. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях. *Труды ВИАМ*, 2013, №8 (электронный журнал).
5. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Подживотов Н.Ю., Гладких А.В., Гончаров А.А., Скиба О.В., Боярских А.В. Испытания крупногабаритных конструкций из полимерных композиционных материалов на силовом полу ГЦКИ «ВИАМ» им. Г.В. Акимова. В сб. докладов конф. «Фундаментальные исследования в области защиты от коррозии, старения, биоповреждений материалов и конструкций в различных климатических условиях и природных средах, с целью обеспечения безопасной эксплуатации сложных технических систем». - М.: ВИАМ, 2013, с. 5.

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

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

8. Димитриенко Ю.И., Сборщиков С.В., Соколов А.П., Садовничий Д.Н., Гафаров Б.Р. Численное и экспериментальное моделирование прочностных характеристик сферопластиков. *Композиты и наноструктуры*, 2013, №3, с.35-51.

9. Димитриенко Ю.И., Сборщиков С.В., Соколов А.П. Численное моделирование микроразрушения и прочностных характеристик пространственно-армированных композитов. *Механика композиционных материалов и конструкций*, 2013, №19, №3, с.365-383.

10. Димитриенко Ю.И., Сборщиков С.В., Соколов А.П., Шпакова Ю.В. Численное моделирование процессов разрушения тканевых композитов. *Вычислительная механика сплошной среды*, 2013, т.6, №4, с.389-402. DOI: 10.7242/1999-6691/2013.6.4.43

11. Димитриенко Ю.И., Соколов А.П. Многомасштабное моделирование упругих композиционных материалов. *Математическое моделирование*, 2012, т.24, № 5, с. 3-20.

12. Димитриенко Ю.И., *Основы механики твердого тела. Механика сплошной среды. Т.4.* — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2013. — 624с.

13. Димитриенко Ю.И., *Тензорный анализ. Механика сплошной среды. Т.1.* — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2011. — 463 с.

14. Димитриенко Ю.И. *Механика композиционных материалов при высоких температурах.* — М.: Изд-во Машиностроение, 1997. — 366 с.

15. Ерасов В.С., Подживотов Н.Ю., Яковлев Н.О., Гладких А.В., Гончаров А.А., Скиба О.В., Боярских А.В. Испытания крупногабаритных конструкций из полимерных композиционных материалов на силовом полу ГЦКИ «ВИАМ» им. Г.В. Акимова. *Композитный мир*, 2014, №1 (в редакции)

16. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Крылов В.Д., Попов Ю.А., Колокольцева Т.В. Методы определения сдвиговых характеристик полимерных композиционных материалов. *Авиационная промышленность*, 2014, № 1 (в редакции)

17. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Попов Ю.О., Колокольцева Т.В. Раздир по моде III тонколистовых слоистых полимерных композиционных материалов. *Труды ВИАМ*, 2013, №12 (электронный журнал).

#### References

1. Fleck N.A., Deshpande V.S. The resistance of clamped sandwich beams to shock loading. *J. Appl Mech*, 2004, vol.71, pp.386–401.

2. Xue Z., Hutchinson J.W. Preliminary assessment of sandwich plates subject to blast loads. *Int. J. Mech. Sci*, 2003, vol.45, pp.687–705.

3. Popov Yu.O., Kolokoltseva T.V., Bespalova L.S., Khrul'kov A.V., Kogan D.I. Fiberglass VPS-31 and hybrid composite material VKG-5 of unidirectional prepregs, based on melt resins and filament carbon and glass stuff. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii - Aviation materials and technologies*, 2006, no. 1, pp. 10–20.

4. Vlasenko V.S., Raskutin A.E. [Application of polymer composites in building structures]. *Trudy VIAM [Proc. of VIAM]*. Moscow, 2013, no. 8 Available at: [http://viam-works.ru/ru/articles?art\\_id=123](http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=123)

5. Erasov V.S., Yakovlev N.O., Podzhivotov N.Yu., Gladkih A.V., Goncharov A.A., Skiba O.V., Boyarskih A.V. [Testing of large structures made of polymer composite materials via the lift floor GCKI «VIAM» n.a. G. V. Akimov]. *Sbornik докладов konferentsii 'Fundamentalnye issledovaniya v oblasti zaschity ot korrozii, stareniya, biopovrezhdeniy materialov i konstruktсий v razlichnyh klimaticheskikh usloviyah i prirodnyh sredah, s tselyu obespecheniya bezopasnoy ekspluatatsii slozhnykh tehnicheskikh sistem'* [Proc. of conference 'Fundamental research in the field of protection against corrosion, ageing, biodamage of materials and structures in different climates and natural environments, to ensure the safe operation of complex technical systems']. Moscow, 2013, p. 5.

6. Dimitrienko Yu. I., Kashkarov A.I. Calculation of effective characteristics of composites with periodic structure by a method of finite elements. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Estestvennyye nauki – The BMSTU bulletin. Natural sciences*, 2002, no.2, pp.95-108.
7. Dimitrienko Yu.I., Sokolov A.P. System of the automated predicting properties of composite materials. *Informatsionnye tehnologii - Information technologies*, 2008, no. 8, pp.31-38.
8. Dimitrienko Yu.I., Sborschikov S.V., Sokolov A.P., Sadovnichy D.N., Gafarov B.R. Numerical and experimental modelling of strength characteristics of sphereplastics. *Kompozity i nanostruktury – Composites and nanostructures*, 2013, no. 3, pp.35-51.
9. Dimitrienko Yu.I., Sborschikov S.V., Sokolov A.P. Numerical modelling of microdestruction and strength characteristics of the spatially-reinforced composites. *Mehanika kompozitsionnykh materialov i konstruksiy - Mechanics of composite materials and designs*, 2013, vol. 19, no. 3, pp.365-383.
10. Dimitrienko Yu.I., Sborschikov S.V., Sokolov A.P., Shpakova Yu.V. Numerical simulation of processes of destruction of textile composites. *Vychislitel'naya mehanika sploshnoy sredy - Computational continuum mechanics*, 2013, vol.6, no.4, pp.389-402.
11. Dimitrienko Yu.I., Sokolov A.P. Multiscale modeling of elastic composite materials. *Matematicheskoye modelirovaniye - Mathematical modelling*, 2012, vol.24, no. 5, pp. 3-20.
12. Dimitrienko Yu.I., *Osnovy mehaniki tvyordogo tela. Mehanika sploshnoy sredy* [The basics of mechanics of solid body. Continuum mechanics]. Vol.4. Moscow, Izdatelstvo MGTU im. N.E. Baumana, 2013, 624p.
13. Dimitrienko Yu.I., *Tenzorniy analiz. Mehanika sploshnoy sredy* [Tensor analysis. Continuum mechanics]. Vol.1. Moscow, Izdatelstvo MGTU im. N.E. Baumana, 2011, 463 p.
14. Dimitrienko Yu.I., *Mehanika kompozitsionnykh materialov pri vysokih temperaturah* [Mechanics of composite materials under high-temperature]. Moscow, Izdatelstvo Mashinostroenie, 1997, 366 p.
15. Erasov V.S., Podzhivotov N.Yu., Yakovlev N.O., Gladkih A.V., Goncharov A.A., Skiba O.V., Boyarskih A.V. Testing of large structures made of polymer composite materials via the lift floor GCKI «VIAM» n.a. G. V. Akimov. *Kompozitny mir – Composite world*, 2014, no. 1.
16. Yakovlev N.O., Erasov V.S., Krylov V.D., Popov Yu.A., Kolokoltseva T.V. Methods for determination of shear characteristics of polymer composite materials. *Aviatsionnaya promyshlennost - Aviation industry*, 2014, no. 1.
17. Yakovlev N.O., Erasov V.S., Popov Yu.O., Kolokoltseva T.V. [Tear in mode III of sheet laminated polymer composite materials]. *Trudy VIAM* [Proc. of VIAM]. Moscow, 2013, no. 12. Available at: <http://viam-works.ru/ru/articles?year=2013&num=1>

**Сведения об авторах:**

**Ю.И. Димитриенко\***: директор научно-образовательного центра «СИМПЛЕКС» МГТУ им. Н.Э. Баумана, заведующий кафедрой, профессор, д-р физ.-мат. наук, 8(499)263-64-45, [dimit@bmstu.ru](mailto:dimit@bmstu.ru);

**С.В. Сборщиков**: мл. науч. сотр. научно-образовательного центра «СИМПЛЕКС» МГТУ им. Н.Э. Баумана, 8(499)263-60-18;

**А.А. Прозоровский**: мл. науч. сотр. научно-образовательного центра «СИМПЛЕКС» МГТУ им. Н.Э. Баумана, 8(499)263-60-18;

**Е.А. Губарева**: ст. науч. сотр. научно-образовательного центра «СИМПЛЕКС» МГТУ им. Н.Э. Баумана, доцент, канд. физ.-мат. наук, 8(499)263-60-18, [gubareva\\_ea@pochta.ru](mailto:gubareva_ea@pochta.ru);

**Н.О. Яковлев**: науч. сотр. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, канд. техн. наук, 8 (499) 263-87-69, 8 (916) 551-06-21, [Nick\\_62@mail.ru](mailto:Nick_62@mail.ru);

**В.С. Ерасов**: начальник лаборатории ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, канд. техн. наук, 8 (499) 263-87-69;

**В.Д. Крылов**: инженер ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 8 (499) 263-87-69;

**М.М. Григорьев**: инженер ФГУП «Крыловский государственный научный центр», 8 (499) 263-87-22;

**Н.Н. Федонюк**: начальник лаборатории ФГУП «Крыловский государственный научный центр», канд. техн. наук, 8 (812) 386-17-62

\* Контактное лицо.



## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ДО И ПОСЛЕ ЗАСТЕКЛЮВЫВАНИЯ

(поступила в редакцию 26.02.2014, переработанный вариант - 28.03.2014, принята в печать - 03.04.2014)

Хасков М.А., Гребенева Т.А., Бабин А.Н.

*ФГУП ВИАМ, Российская Федерация*

В работе изучено влияние многостенных углеродных нанотрубок на динамику отверждения эпоксидных смол до и после процесса застекловывания. Показано, что присутствие нанотрубок в полимере приводит к понижению температуры стеклования ( $T_g$ ) и изменению кинетики процесса стеклования с увеличением индекса хрупкости. Предполагается, что более высокий индекс хрупкости приводит к повышенному коэффициенту диффузии при температурах выше температуры стеклования и пониженному при температурах ниже  $T_g$ . Наблюдаемое явление, а также повышенная скорость физического старения отверждённого связующего приводят к более быстрому отверждению эпоксидной смолы при температурах выше  $T_g$  и замедлению процесса полиприсоединения после застекловывания.

**Ключевые слова:** Эпоксидные смолы; углеродные нанотрубки; отверждение; застекловывание; кинетика.

## THE INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON THE KINETICS OF EPOXY CURING BEFORE AND AFTER VITRIFICATION

Khaskov M.A., Grebeneva T.A., Babin A.N.

*FSUE VIAM, Russian Federation*

The influence of the multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) additives on the kinetics of the epoxy resin curing before and after vitrification is investigated. It is shown, that the presence of MWCNT in the polymer decreases the glass transition temperature ( $T_g$ ) and changes the dynamics of the glass transition with increasing of the fragility index. The increased fragility and faster physical aging of the MWCNT-epoxy composite below the glass transition temperature ( $T_g$ ) result in the increasing of the diffusion coefficient at the temperatures higher than the glass transition and the decreasing of it below  $T_g$  in comparison with the neat resin, which leads to more rapid curing above  $T_g$  and slower curing after vitrification.

**Keywords:** Epoxy resins; carbon nanotubes; curing; vitrification; kinetics.

### 1. Введение

Одним из приоритетных направлений современной промышленности является создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения, обладающих повышенной теплостойкостью, улучшенными деформационно-прочностными и функциональными свойствами. В качестве модификаторов для достижения указанных свойств полимерных композитов широкое применение находят наноразмерные формы углерода, такие как углеродные нанотрубки [1], углеродные нановолокна [2], фуллерены [3], графен [4] а также, природные наноглины [5], традиционные нанодисперсные порошки (минеральные [6] или металлические [7]) и многие другие [8 - 10].

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одной из аллотропных модификаций элементного углерода [11] и вследствие наличия у них уникальных свойств [12], обещают существенно улучшить свойства различных материалов, например волокон [13], композитов [14, 15] и многих других. Добавки УНТ в полимер-

ные композиционные материалы (ПКМ) приводят к увеличению их теплопроводности [16], механических и электропроводящих свойств [17, 18].

Одним из классов ПКМ, в которых используют УНТ, являются термореактивные полимеры, получаемые посредством полимеризации различных прекурсоров, таких как система эпоксидная смола – амин [17], система изоционат – спирт [19], ненасыщенные полиэфиры [20], система бисмалеинимид – эпоксидная смола [21] и многие другие. Известно, что в процессе полимеризации (отверждения) связующее может застекловываться [22], что особенно актуально, когда температура отверждения меньше, чем температура стеклования ( $T_c$ ) полностью отверждённого связующего. Застекловывание существенно понижает скорость реакции полимеризации вследствие перехода из кинетически-контролируемой в диффузионно-контролируемую область [22]. Иногда, отверждение ПКМ специально проводится в диффузионно-контролируемом режиме, который хотя и является более время затратным, но не требует дополнительного подвода тепла, как, например, в случае связующих холодного отверждения [23, 24].

Известно, что добавки УНТ к термореактивным связующим изменяют не только свойства конечного материала, но и кинетику отверждения [25]. Каталитический эффект УНТ при отверждении эпоксидных смол рассмотрен в [26]. Анализ различных литературных источников приводит авторов к заключению, что основной каталитический эффект УНТ при отверждении эпоксидных смол связан с остатками наноразмерных металлических частиц (катализатор синтеза УНТ) или функциональными группами на поверхности УНТ, например гидроксильными или аминными группами [26]. Похожая ситуация по-видимому справедлива и для отверждения цианатных эфиров в присутствии УНТ [27]. Интересно отметить, что согласно [28], повышенная скорость реакции отверждения эпоксидных смол в присутствии УНТ связана с увеличенной теплопроводностью композиционного материала. Следует отметить, что, несмотря на первоначальное увеличение вязкости эпоксидной смолы после добавления УНТ [29, 30], время гелеобразования, которое соответствует асимптотическому увеличению вязкости вследствие образования одной гигантской макромолекулы [22], в системе многостенные углеродные нанотрубки - эпоксидная смола уменьшается [31, 32]. Однако, согласно [9], добавки УНТ в эпоксидную смолу приводят к увеличению времени гелеобразования, но степень конверсии эпоксидных групп в точке гелеобразования существенно повышается по сравнению с исходной смолой.

Таким образом, несмотря на наличие достаточно большого количества публикаций, связанных с исследованием влияния УНТ на кинетику отверждения термореактивных связующих, в этих работах в основном рассматривается процесс отверждения при температурах выше, чем  $T_c$ , когда реакция отверждения протекает в кинетически-контролируемом режиме, при этом не касаясь исследований в диффузионно-контролируемом режиме.

Целью настоящей работы является сравнить влияние добавок углеродных нанотрубок на кинетику отверждения эпоксидной смолы до и после застекловывания.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Исходные материалы

В качестве исходной эпоксидной смолы использовалась смола с торговой маркой DER330 (производства Dow Chemical), которая представляет собой продукт реакции бисфенола А и эпихлоргидрина (массовое содержание эпоксидных групп составляло 23.5%). В качестве отвердителя использовался Джеффамин Т-403 (производства Huntsman) (трёхфункциональный первичный амин со средней молекулярной массой 440 г/моль). В качестве наполнителя применялись нанотрубки ТАУНИТ-М (производства НаноТехЦентр, CVD, катализатор Ni/Mg) представляющие собой карбоксилированные (1.5 ммоль/г) многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с 6-8 слоями, внешним диаметром от 8 до 15 нм, длиной больше 2 мкм и неуглеродными примесями в количестве не более 1 масс.%.

### 2.2. Приготовление образцов

Диспергирование углеродных нанотрубок в отвердителе было получено производителем (НаноТехЦентр) с помощью метода микрофлюидной дисперсии в течение 10 часов. Полученная дисперсия содержала 3.3 масс.% УНТ. Для приготовления композита, 10 массовых частей эпоксидной смолы и 4.3 массовых частей

отвердителя (что соответствует молярному соотношению эпоксидных групп: аминных групп: карбоксильных групп на поверхности УНТ = 100 : 107 : 4) тщательно перемешивались в течение 5 минут и быстро помещались в измерительную ячейку дифференциального сканирующего калориметра (ДСК). Конечный композиционный материал содержал 1 масс. % УНТ. Оставшаяся часть хранилась при  $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$  в течение недели на воздухе с периодическим мониторингом процесса отверждения методом ДСК. Последующее отверждение проводилось при  $120^\circ\text{C}$  в течение 4 часов в воздушной атмосфере.

### 2.3. Характеризация образцов

#### 2.3.1. ДСК измерения

ДСК измерения проводились на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH) в динамической атмосфере азота (20 мл/мин) со скоростью нагревания равной 10 К/мин. Степень отверждения рассчитывалась по формуле:

$$\text{ConvDeg}_t = \left( 1 - \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \right) * 100, \quad (1)$$

где,  $\text{ConvDeg}_t$  – степень отверждения при времени  $t$ ,  $\Delta H_t$  – энтальпия отверждения при времени  $t$ ,  $\Delta H_0$  – энтальпия отверждения сразу после смешения компонентов. Ошибка определения энтальпии согласно производителю оборудования составляет не более 2%. Экстраполированное начало реакции  $T_{\text{ONSET}}$ , соответствующее точке пересечения экстраполированной базовой линии до пика реакции с касательной в точке перегиба пика реакции (ISO 11357-5), определялось с помощью программного обеспечения NETZSCH PROTEUS. Фиктивная температура, определяемая как точка пересечения кривых энтальпий вещества до и после стеклования, рассчитывалась с помощью того же программного обеспечения.

Для измерения динамических характеристик стеклования полностью отверждённый образец сначала нагревался до температуры на  $20^\circ\text{C}$  выше температуры стеклования, выдерживался при данной температуре в течение 5 минут, далее охлаждался с интересующей скоростью на  $50^\circ\text{C}$  ниже  $T_c$ , также выдерживался в течение 5 минут, а затем нагревался на  $50^\circ\text{C}$  выше  $T_c$ . Температуру стеклования определяли при помощи программы NETZSCH PROTEUS.

Для измерений энтальпии релаксации, образец первоначально охлаждался ниже  $T_c$  приблизительно на  $50^\circ\text{C}$ , затем нагревался в измерительной ячейке ДСК до температуры на  $20^\circ\text{C}$  выше, чем  $T_c$  для «снятия» тепловой предыстории образца, затем охлаждался со скоростью 10 К/мин до температуры на  $20^\circ\text{C}$  ниже  $T_c$  и снова нагревался до полного отверждения связующего ( $300^\circ\text{C}$ ). Для расчёта энтальпии релаксации кривая со вторым нагревом вычиталась из кривой первого нагрева, как предложено в [33].

#### 2.3.2. ТМА измерения

Термический механический анализ (ТМА) проводился на приборе TMA 402 F1 Hyperion (NETZSCH) в режиме расширения (нагрузка 0.005 N) с использованием кварцевого цилиндра как стандарта для определения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР). Скорость нагревания в динамической атмосфере азота (70 мл/мин) составляла 5 К/мин. Значения КЛТР рассчитывались программой NETZSCH PROTEUS.

#### 2.3.3. ДМА измерения

Динамический механический анализ (ДМА) проводили на приборе DMA 242 C (NETZSCH) с использованием трёхточечного изгиба со скоростью нагревания 1 К/мин в динамической атмосфере синтетического воздуха (80 мл/мин). Ошибка определения температуры согласно производителю оборудования составляла не более  $1.5^\circ\text{C}$ .

## 3. Результаты и обсуждения

### 3.1. ДСК измерения и степень конверсии

В процессе отверждения, эпоксидные группы вступают в реакцию нуклеофильного замещения с аминными группами отвердителя, что сопровождается экзотермической реакцией полиприсоединения. Вторичные спирты, образованные в результате взаимодействия амино-групп с эпокси-группами, также могут уча-

ствовать в реакции с эпоксидным кольцом (реакция образования простых эфиров), однако сила нуклеофилов для раскрытия эпоксидного кольца уменьшается в ряду: первичный алифатический амин ~ вторичный алифатический амин > первичный спирт > вторичный спирт [22]. Возможность протекания, по крайней мере, двух побочных реакций с эпоксидными группами (вторичных спиртов и карбоксильных групп с поверхности УНТ), тем не менее позволяет предположить, что эпоксидные группы будут преимущественно реагировать с аминными группами отвердителя вследствие существования избытка (7%) аминных групп в исследуемой системе [22].

Типичная ДСК-кривая отверждения эпоксидной композиции представлена на рис. 1, где при температурах около 50 °С наблюдается суперпозиция релаксационного перехода стеклования с эндотермическим эффектом релаксации [34, 35], а при более высоких температурах экзотермический эффект отверждения  $\Delta H_{\text{отв}}$ .

Данные ДСК образцов, отверждённых при комнатной температуре в течение различного времени приведены в Таблице 1.

Как можно видеть (Таблица 1), с увеличением продолжительности отверждения наблюдается уменьшение энтальпии доотверждения и смещение максимумов на ДСК-кривых  $T_{\text{MAX}}$  в сторону более высоких температур. Экстраполированное начало реакции  $T_{\text{ONSET}}$  имеет другую зависимость от времени отверждения, с первоначальным падением и последующим монотонным ростом.

Возрастание  $T_{\text{MAX}}$  возможно, объясняется увеличением степени сшивания трёхмерной сетки (согласно [22]), наблюдаемая степень конверсии указывает на образование трёхмерно сшитой структуры в системе и как следствие приводит к стерическим затруднениям прохождения реакции. Первоначальное падение  $T_{\text{ONSET}}$  может быть связано с автокаталитическим действием гидроксильных групп (вторичные спирты), образуемых в процессе отверждения, которые, как известно [22], катализируют раскрытие эпоксидного кольца. Повышенное значение энтальпии полиприсоединения для немодифицированной смолы может быть объяснено её более высокой степенью сшивки. Данное предположение основано на том, что  $T_c$  для полностью отверждённой немодифицированной композиции выше, чем для УНТ-модифицированной, а согласно [22],  $T_c$  возрастает с повышением степени конверсии. Стоит отметить, что энтальпия релаксации для УНТ-модифицированной композиции при нахождении при комнатной температуре в течение 144 часов на 30% выше, чем для исходной эпоксидной смолы. С другой стороны, согласно [36], существует корреляция между степенью сшивки эпоксидной смолы и энтальпией релаксации, и для более высоких значений степени

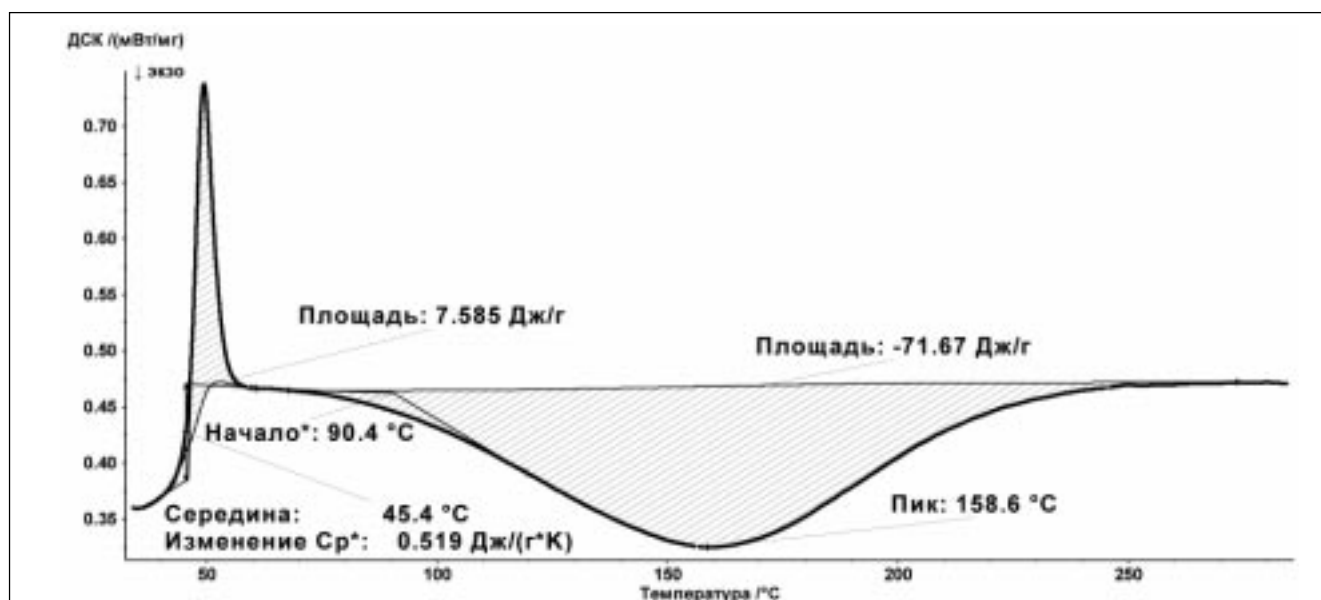


Рис. 1. ДСК-кривая нагрева образца УНТ-модифицированной композиции после хранения при комнатной температуре в течение 120 часов

Fig. 1. The DSC-trace of the heating of CNT-modified resin after holding at room temperature for 120 hours

Таблица 1

Характеристики процесса отверждения при комнатной температуре исходной и УНТ-модифицированной композиции

Система	Время отверждения при 23°C, часы	T <sub>ONSET</sub> , °C	ΔH <sub>отв</sub> , J/g	T <sub>MAX</sub> , °C	T <sub>C</sub> , °C	Степень отверждения, %
Исходная эпоксидная композиция	0	98.1	429±9	136.5	n/a	0
	24	81.8	175±4	145.7	n/a	59
	48	86.8	108±2	155.4	35.2	75
	120	92.7	96±2	160.3	41.5	78
	144	96.7	80±2	156.6	47.8	81
	4 при 120°C	-	-	-	85.3	100
УНТ-модифицированная композиция	0	90.5	392±8	134.7	n/a	0
	24	80.1	110±2	151.7	n/a	72
	48	82.7	88±2	156.1	37.5	78
	120	90.4	72±1	158.6	45.4	82
	144	92.0	65±1	158.2	48.0	83
	4 при 120°C	-	-	-	79.3	100

сшивки, наблюдается меньшая энтальпия релаксации при одинаковых условиях физического старения. Однако, стоит отметить, что согласно [37] скорость физического старения модифицированных наночастицами полимеров выше, чем немодифицированных, что также может влиять на наблюдаемую разницу в энтальпиях релаксации, т.к. для образцов, подверженных более глубокому физическому старению, энтальпия релаксации должна быть большей. Стоит также отметить, что согласно [22], физическое старение полимеров вызывает существенное уменьшение подвижности их полимерной цепи вследствие уменьшения свободного объёма. Таким образом, можно предположить, что повышенная скорость физического старения УНТ-модифицированной композиции в стеклообразном состоянии также может приводить к понижению коэффициента диффузии в полимере и, как следствие, к уменьшению скорости отверждения УНТ-модифицированной композиции по сравнению с исходной эпоксидной смолой после процесса застекловывания.

Неполное отверждение в случае УНТ может быть вызвано стерическими затруднениями, возникшими вследствие присутствия УНТ, а также частичной сорбцией отвердителя на поверхность УНТ или во внутреннюю полость трубок [28]. При этом, однако, не следует исключать высокой скорости отверждения УНТ-модифицированной композиции, которое начинается непосредственно при смешении компонентов и, следовательно, происходит частичное тепловыделение за пределами измерительной ячейки ДСК.

Полученные значения степени отверждения позволяют предположить, что присутствие УНТ катализирует реакцию отверждения на начальном этапе, когда ещё не наблюдается явление застекловывания и реакция протекает в кинетически-контролируемом режиме. Полученные результаты согласуются с литературными данными [39], где авторы отмечают, что при температурах, недостаточных для полного отверждения, эпоксидные связующие, модифицированные УНТ, реагируют до более высоких степеней конверсии. После застекловывания, т.е. в диффузионно-контролируемом режиме, как можно заключить из скоро-

сти изменения степени отверждения, УНТ ведут себя более как ингибиторы отверждения, чем как катализаторы.

3.2. Степень сшивки

Для сравнительной оценки плотности сшивки полностью отверждённые образцы исследовались методом ДМА [40]. Полученные результаты представлены на Рис. 2 и в Таблице 2.

Известно, что влияние плотности сшивки на свойства образца наиболее ощутимо выше температуры стеклования [22], поэтому для её сравнительной оценки использовалась температура  $T_B$  (Рис. 2), которая

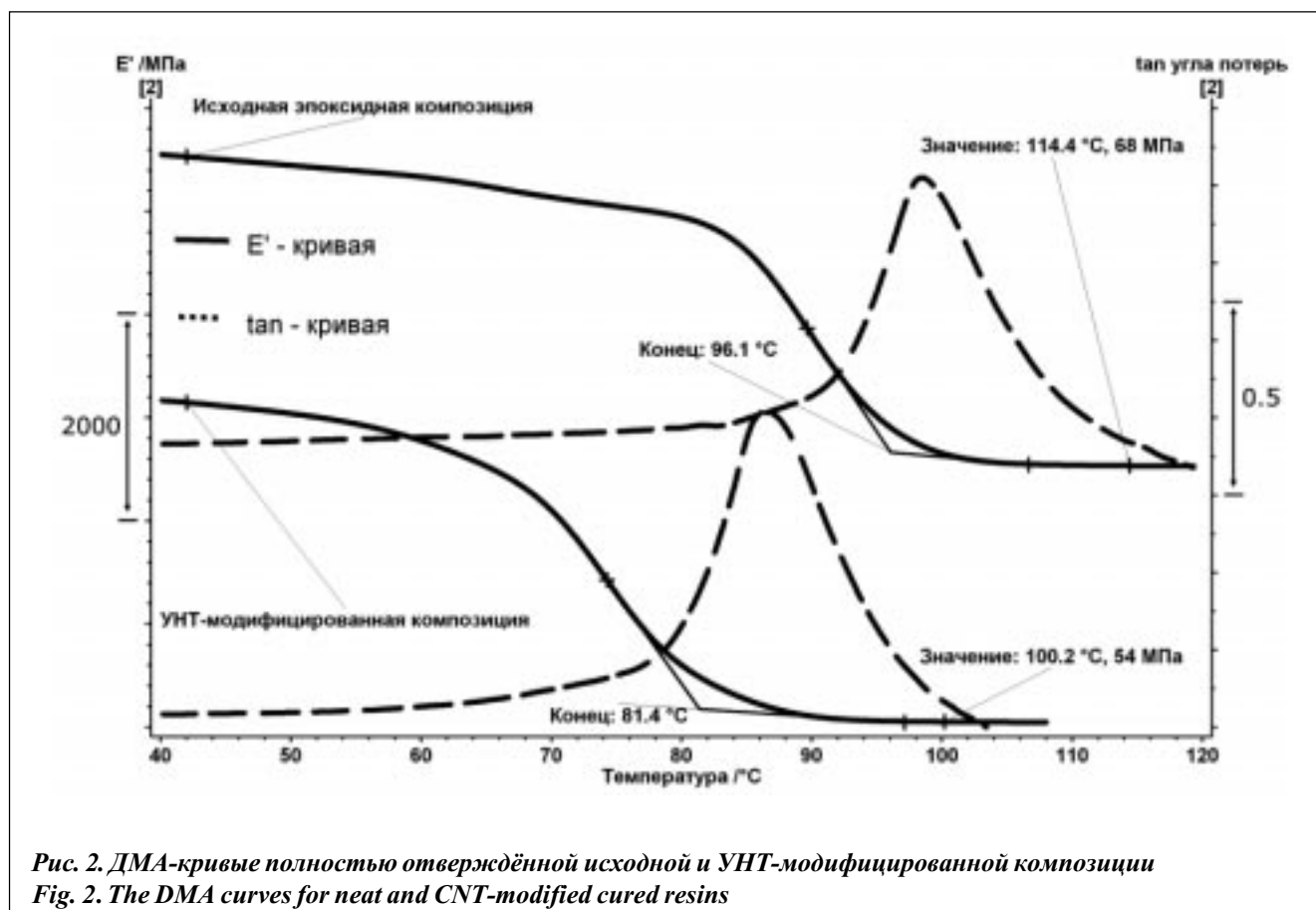


Таблица 2

Некоторые характеристики исходной и УНТ-модифицированной композиций

Система	$\rho_{25}^1$ , г/см <sup>3</sup>	$T_B^2$ , °C	$dL/L_0^3$ ( $T_B$ )	$\rho_{T_B}^4$ , г/см <sup>3</sup>	$E_{T_B}^5$ , МПа	$M_c^6$ , г/моль	$КТЛР_{50}^7$ , К <sup>-1</sup>	$КТЛР_{115}^8$ , К <sup>-1</sup>
Исходная композиция	1.156	114.4	$14.8 \cdot 10^{-3}$	1.106	68	156	$83.7 \cdot 10^{-6}$	$186.4 \cdot 10^{-6}$
УНТ-модифицированная композиция	1.142	100.2	$16.8 \cdot 10^{-3}$	1.086	54	184	$70.1 \cdot 10^{-6}$	$204.7 \cdot 10^{-6}$

<sup>1</sup> $\rho_{25}$  – плотность при 25 °C, измеренная гидростатическим взвешиванием; <sup>2</sup> $T_B$  – температура для расчёта плотности сшивки (см рис.2 и текст); <sup>3</sup> $dL/L_0(T_B)$  – изменение длины образца при  $T_B$  по сравнению с 25 °C; <sup>4</sup> $\rho_{T_B}$  – плотность при  $T_B$ ; <sup>5</sup> $E_{T_B}$  – модуль упругости при  $T_B$ ; <sup>6</sup> $M_c$  – молекулярный вес эффективной эластичной цепи между сшивками; <sup>7</sup> $КТЛР_{50}$  – коэффициент линейного термического расширения при 50 °C (ниже  $T_c$ ); <sup>8</sup> $КТЛР_{115}$  – коэффициент линейного термического расширения при 115 °C (выше  $T_c$ )

на 20 градусов выше, чем температура окончания падения модуля после перехода из стеклообразного состояния [40]. Полученные при данной температуре значения модуля высокоэластичности использовались при дальнейших расчётах степени сшивки. Плотность при  $T_B$  рассчитывалась с помощью данных ТМА (линейного расширения образца) в приближении изотропности образца.

Средняя молекулярная масса эффективной эластичной цепи между сшивками ( $M_C$ ) рассчитывалась с помощью уравнения:

$$M_C \approx \frac{3\rho_{T_B}RT_B}{E_{T_B}}, \quad (2)$$

где  $M_C$  – средняя эффективная молекулярная масса между сшивками,  $T_B$  - температура на 20 градусов выше падения модуля упругости при переходе из стеклообразного состояния,  $\rho_{T_B}$  – плотность образца при  $T_B$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E_{T_B}$  – модуль упругости при  $T_B$  (Рис.2).

Данные Таблицы 2, показывают, что плотность сшивки, которая обратно пропорциональна значению  $M_C$ , меньше для УНТ-модифицированной композиции по сравнению с исходным связующим. Наблюдаемые закономерности согласуются с литературными данными [41]. Более того, авторы [41] подчёркивают, что чем более однородна и лучше дисперсия УНТ в смоле, тем меньше конечная плотность сшивки. С другой стороны, существуют литературные данные, указывающие на то, что добавки УНТ увеличивают степень сшивки различных терморезактивных полимеров [40]. Как уже было ранее предположено, повышенные значения энтальпии отверждения и температуры стеклования для исходной эпоксидной смолы также указывают на меньшую плотность сшивки для УНТ-модифицированной композиции. Более того, несмотря на то, что значения коэффициента термического расширения (КЛТР) в стеклообразном состоянии меньше для УНТ-модифицированной композиции, что согласуется с литературными данными [42], в случае температур выше температуры стеклования ситуация обратная. Вследствие того, что КЛТР для УНТ меньше, чем для эпоксидной смолы [43], можно предположить, что более существенное термическое расширение образца с УНТ выше температуры стеклования может быть обусловлено присутствием большего количества свободного объёма в полимере, и как следствие, меньшей плотностью сшивки [22]. Следует отметить, что согласно молекулярному моделированию, добавление УНТ в термопластичный полимер приводит к увеличению КЛТР выше температуры стеклования по сравнению с исходной полимерной матрицей [43].

### 3.3. Кинетика стеклования

Известно, что при стекловании подвижность системы (подвижность полимерных цепочек между сшивками в терморезактивных связующих [44]), которая может быть описана в терминах времени релаксации, существенно изменяется. Время релаксации, которое определяет ряд физико-химических свойств образца, таких как вязкость [45] или коэффициент диффузии [46], как считается, зависит от температуры ниже стеклования согласно закону Аррениуса, выше  $T_C$ , но ниже характеристической температуры  $T_A$  по закону Вильямса-Ландела-Ферри, а выше  $T_A$ , снова по закону Аррениуса. [47]. Более того принято классифицировать стеклообразующие вещества согласно их хрупкости (fragility) или, другими словами, согласно температурной зависимости их времени релаксации выше температуры стеклования до температуры  $T_A$ . Чем более хрупким является стеклообразующее вещество, тем быстрее изменяется его время релаксации при приближении температуры стеклования [48]. Например, согласно [49], скорость изменения молекулярной подвижности выше температуры стеклования для хрупких систем изменяется приблизительно на один порядок величины каждые 10 °С, тогда как в сильных системах (системы с наименьшей хрупкостью) – каждые 25 °С. Термин сильные (strong) иногда используют для обозначения стеклообразующих веществ для которых характерна температурная зависимость времени релаксации выше  $T_C$  описываемая законом Аррениуса. При этом индекс хрупкости  $m$  (fragility index) используют для оценочного сравнения хрупкости образцов. Так, для сильных (strong) систем, для которых не наблюдается отклонение

температурной зависимости времени релаксации выше  $T_c$  от закона Аррениуса, индекс фрагильности равен 16, тогда как предельное значение  $m$  для высоко фрагильных систем может быть выше 200 [52].

Известна также корреляция между фрагильностью стеклообразующего вещества и диффузией выше  $T_c$ : для более фрагильного стеклообразующего вещества характерен более высокий коэффициент диффузии [50, 51], особенно при температурах на 20% выше, чем  $T_c$ . Ниже  $T_c$  наблюдается обратная, но менее существенная зависимость [50]. Таким образом, вследствие того, что суммарная константа скорости отверждения как принято считать зависит от константы химической реакции в кинетически-контролируемом режиме и константой диффузии согласно уравнению Рабиновича:

$$\frac{1}{K_{\text{СУМ}}} = \frac{1}{K_{\text{ХИМ}}} + \frac{1}{K_{\text{ДИФФ}}}, \quad (3)$$

где  $K_{\text{СУМ}}$  – суммарная константа скорости реакции,  $K_{\text{ХИМ}}$  – константа скорости химической реакции в кинетически-контролируемом режиме,  $K_{\text{ДИФФ}}$  – константа диффузии, можно предположить, что наиболее фрагильная система будет отверждаться быстрее выше температуры стеклования и медленнее после застекловывания без учёта химического каталитического эффекта, поскольку коэффициент диффузии выше  $T_c$ .

В настоящее время принято различать кинетическую и термодинамическую фрагильность. Кинетическая составляющая фрагильности обычно рассчитывается из данных ДСК после различных скоростей охлаждения [52, 53], тогда как термодинамическая составляющая определяется из изменения теплоёмкости в процессе стеклования  $\Delta C_p(T_c)$  [49, 52]. Стоит отметить, что согласно [52] не существует строгой корреляции между кинетической и термодинамической фрагильностью, особенно для полимеров, что означает, что кинетически фрагильная система не обязательно является термодинамически фрагильной.

Для выяснения влияния добавок УНТ на фрагильность системы, величины температуры стеклования измерялись с помощью ДСК после различных скоростей охлаждения как предложено в [52]. Во избежание смещения  $T_c$  вследствие до-отверждения [22], для данных исследований использовались полностью отверждённые образцы. Полученные результаты представлены на Рис. 3 и в Таблице 3.

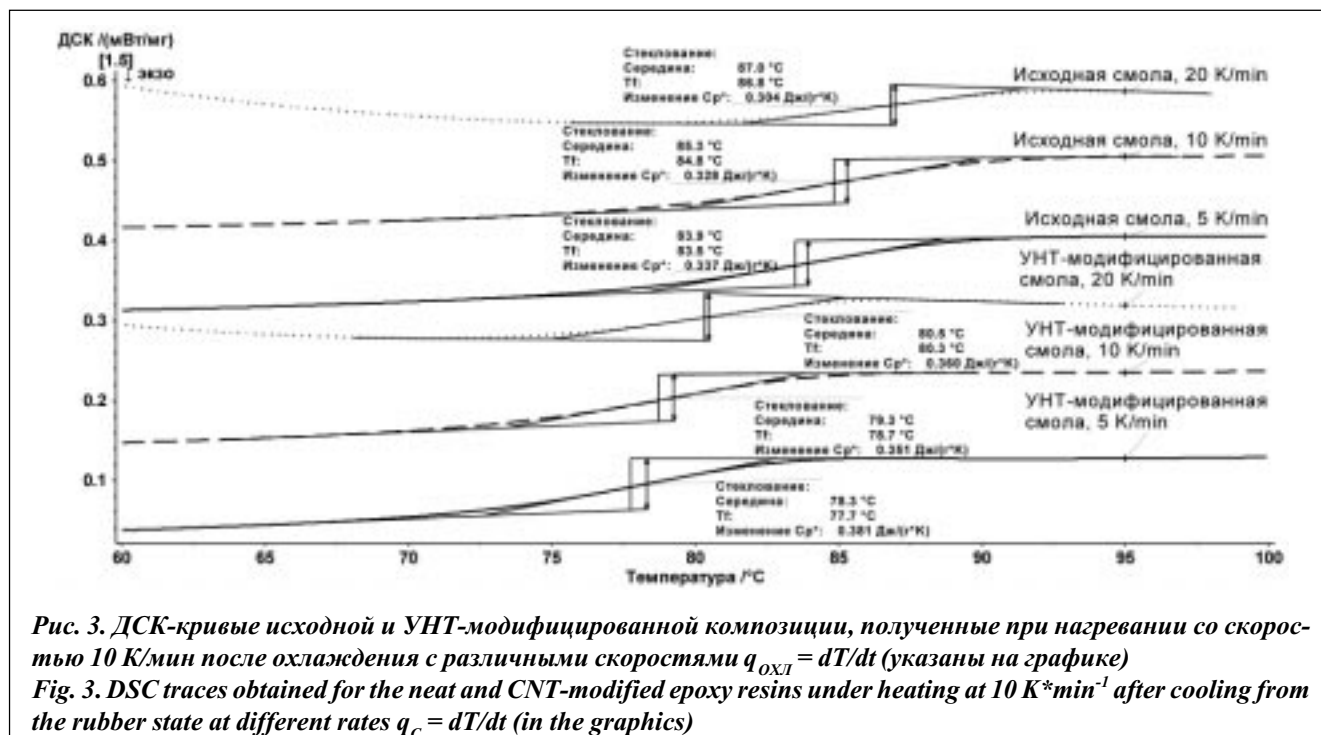


Рис. 3. ДСК-кривые исходной и УНТ-модифицированной композиции, полученные при нагревании со скоростью 10 К/мин после охлаждения с различными скоростями  $q_{\text{охл}} = dT/dt$  (указаны на графике)  
Fig. 3. DSC traces obtained for the neat and CNT-modified epoxy resins under heating at  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  after cooling from the rubber state at different rates  $q_c = dT/dt$  (in the graphics)



Таблица 3

Значения температуры стеклования  $T_c$  и фиктивной температуры  $T_\phi$ , полученные после различных скоростей охлаждения

Скорость охлаждения (К/мин)	УНТ-модифицированная композиция		Исходная эпоксидная смола	
	$T_c$ (°C)	$T_\phi$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_\phi$ (°C)
5	78.3	77.7	83.9	83.5
10	79.3	78.7	85.3	84.8
20	80.5	80.3	87.0	86.8

Как видно из Таблицы 3, добавки УНТ к эпоксидной композиции приводят к уменьшению  $T_c$  отверждённых связующих. Согласно [26], добавки одностенных УНТ приводят к уменьшению  $T_c$ , однако добавки многостенных УНТ при этом не изменяют или увеличивают температуру стеклования. С другой стороны добавки УНТ к цианатным эфирам также приводят к уменьшению  $T_c$  конечного композиционного материала [54]. Можно предположить, что в случае отверждения в кинетически-контролируемом режиме (до 84 % степени отверждения) с последующим отжигом, присутствие УНТ приводит к меньшей степени сшивки полимера, что характеризуется меньшим значением  $T_c$ . Интересно отметить, что согласно [55],  $T_c$  увеличивается незначительно при низких концентрациях УНТ, затем, по мере повышения концентрации УНТ, значения  $T_c$  уменьшаются до тех пор, пока не достигается порог перколяции, и затем снова начинают возрастать. Следует отметить, что в случае хорошей дисперсии УНТ в эпоксидной смоле, в системе могут существовать области полимера с пониженным значением  $T_c$ , поскольку известно [56], что температура стеклования монотонно понижается с уменьшением толщины плёнки в нанометровой шкале.

Согласно [52], для оценки кинетической составляющей фрагильности, которая может быть выражена индексом фрагильности  $m$ , используется следующее уравнение:

$$m = \frac{\Delta h^*}{\ln(10) * RT_c}, \quad (4)$$

где  $m$  – индекс фрагильности,  $\Delta h^*$  – видимая энергия активации около  $T_c$ ,  $T_c$  – температура стеклования,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Видимая энергия активации  $\Delta h^*$  может быть получена из зависимости фиктивной температуры  $T_\phi$  от скорости охлаждения [18] согласно уравнению:

$$\frac{d \ln(q_{\text{охл}})}{d \left( \frac{1}{T_\phi} \right)} = - \frac{\Delta h^*}{R}, \quad (5)$$

где  $q_{\text{охл}}$  – скорость охлаждения,  $T_\phi$  – фиктивная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta h^*$  – видимая энергия активации около  $T_c$ .

График зависимости натурального логарифма скорости охлаждения от обратной величины фиктивной температуры показан на Рис. 4.

Рассчитанные значения видимой энергии активации и индекс фрагильности представлены в Таблице 4.

Данные Таблицы 4 показывают, что УНТ-модифицированная эпоксидная композиция является более фрагильной по сравнению с исходным связующим. Стоит отметить, что согласно [57] уменьшение толщины

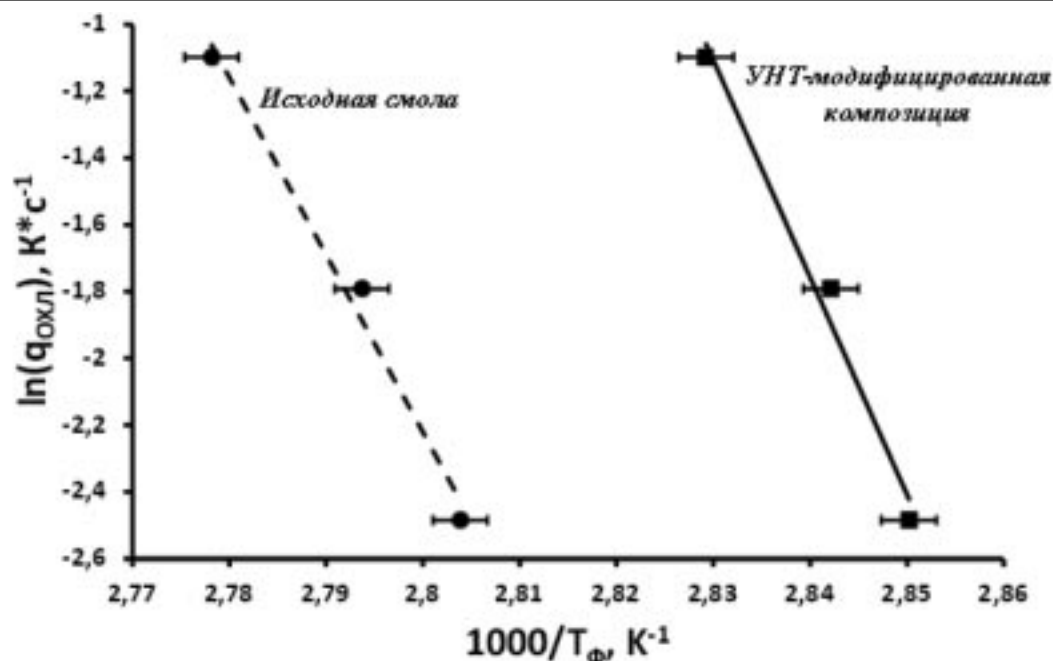


Рис.4. Зависимость обратной фиктивной температуры  $T_{\phi}$  от логарифма скорости охлаждения  $\ln(q_{охл})$   
Fig. 4.  $\ln(q_{\phi})$  vs  $1/T_{\phi}$  plot

Таблица 4

Значения видимой энергии активации и индекса хрупкости для исследованных композиций

Система	Видимая энергия активации $\Delta h^*$ , кДж/моль	Индекс хрупкости
Исходная эпоксидная композиция	441	64
УНТ-модифицированная эпоксидная композиция	540	80

полимерных плёнок приводит к понижению индекса хрупкости, т.е. потенциально возможное существование наноразмерных областей полимера в УНТ-модифицированной композиции должно было бы приводить к понижению индекса хрупкости. Пониженная степень сшивки полимера, характерная для УНТ-модифицированной композиции, также, возможно, не объясняет повышение индекса хрупкости, поскольку индекс хрупкости уменьшается с понижением значений молекулярной массы полимера и степени сшивки [53].

Согласно [52], существует много методик для оценки термодинамической составляющей хрупкости, но обычно её оценивают по изменению теплоёмкости в процессе стеклования  $\Delta C_p(T_c)$ . Чем более хрупким является стеклообразное вещество, тем более существенное изменение теплоёмкости  $\Delta C_p(T_c)$  наблюдается в процессе стеклования [49]. Однако, согласно [52], если данное утверждение справедливо для низкомолекулярных стёкол, для полимеров данная закономерность не выглядит столь однозначной. Изменение теплоёмкости  $\Delta C_p(T_c)$  исходной и УНТ-модифицированной композиции для частичной и полной степени отверждения представлены в Таблице 5.

Как видно из Таблицы 5, величины  $\Delta C_p(T_c)$  уменьшаются с увеличением степени отверждения как для исходной, так и для УНТ-модифицированной композиции, однако эти значения для УНТ-модифицированно-

Таблица 5

**Изменение теплоёмкости исходной и УНТ-модифицированной композиции при выбранных степенях отверждения**

Система	Степень отверждения	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p(T_c)$
Исходная композиция	81	47.8	$0.48 \pm 0.01$
	100	85.3	$0.34 \pm 0.01$
УНТ-модифицированная композиция	83	48	$0.60 \pm 0.02$
	100	79.3	$0.37 \pm 0.01$

го связующего выше исходного при одинаковой степени отверждения. Таким образом, можно предположить, что УНТ-модифицированная композиция является более хрупкой с термодинамической точки зрения. Стоит однако отметить, что значения  $\Delta C_p(T_c)$  зависят от многих факторов таких как молекулярных вес полимера [58], степень сшивки [59] и др. Например, в случае с поливинилэтиленом, значения  $\Delta C_p(T_c)$  уменьшаются на 40% при увеличении степени сшивки от линейного полимера до молекулярного веса между сшивками равного 118 кг/моль [59]. Таким образом, для сравнения термодинамической хрупкости из значений  $\Delta C_p(T_c)$ , образцы должны иметь одинаковую степень сшивки, поскольку одинаковая степень отверждения не подразумевает одинаковую степень сшивки.

Таким образом, много факторов позволяют предположить, что добавки многостенных УНТ к эпоксидной композиции приводят к увеличению хрупкости полимерной матрицы. Повышенная хрупкость УНТ-модифицированной композиции, с другой стороны, возможно, означает, что коэффициент диффузии в полимере, вследствие присутствия УНТ, выше при температурах  $20 + T_c < T < T_c$  и ниже при  $T_c > T > T_c - 20$  по сравнению с немодифицированной композицией. Следует отметить, что согласно [43], расчёты с использованием классической молекулярной динамики предсказывают увеличение коэффициента диффузии в УНТ-модифицированной полимерной матрице выше температуры стеклования. В этой связи, не рассматривая возможный химический каталитический эффект, присутствие УНТ должно приводить к более быстрому отверждению до застекловывания и более медленному отверждению после, по сравнению с исходной эпоксидной композицией, что и наблюдается экспериментально.

#### 4. Выводы

В работе изучено влияние многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на динамику отверждения эпоксидных смол до и после процесса застекловывания. Показано, что добавки МУНТ приводят к увеличению скорости отверждения до и её уменьшению после застекловывания полимерной матрицы. Предположено, что такое поведение объясняется повышенными значениями хрупкости и скорости физического старения УНТ-модифицированной композиции по сравнению с исходной эпоксидной смолой, что приводит к повышенному коэффициенту диффузии при температурах выше температуры стеклования и понижению при температурах ниже  $T_c$ . Показано, что присутствие нанотрубок в полимере приводит к понижению температуры стеклования ( $T_c$ ), что, возможно, связано с меньшей степенью сшивки полимера вследствие стерических затруднений.

#### Библиографический список

1. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. *Compos. Sci. Technol.* 2005; V.65. №15-16. P. 2300–2313.
2. Bortz D.R., Merino C., Martin-Gullon I. Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system, *Compos. Sci. Technol.* 2011. V. 71. №1. P.31–38.

3. Rafiee M.A., Yavari F., Rafiee J., Koratkar N. Fullerene–epoxy nanocomposites-enhanced mechanical properties at low nanofiller loading, *J. Nanopart. Res.* 2011. V.13. №2. P.733-737.
4. Galpaya D., Wang M., Liu M., Motta N., Waclawik E., Yan C. Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites, *Graphene*. 2012. V.1. P. 30-49.
5. Esteves M., Ramalho A., Ferreira J.A.M., Nobre J.P. Tribological and Mechanical Behaviour of Epoxy/Nanoclay Composites, *Tribol. Lett.* 2013. V.52. №1. P. 1–10.
6. Hanemann T., Szabó D.V. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications, *Mater.* 2010. V.3. №6. P. 3468-3517.
7. Miller K.J., Collier K.N., Soll-Morris H.B., Swaminathan R., McHenry M.E. Induction heating of FeCo nanoparticles for rapid rf curing of epoxy composites, *J. Appl. Phys.* 2009. V.105. №7: 07E714. P.1-3.
8. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П. Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии, *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 40–47.
9. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов, *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 28–46.
10. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения, *Труды ВИАМ*. 2013. №4. (электронный журнал).
11. Heimann R.B., Evsvukov S.E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization, *Carbon*. 1997. V. 35. №10. P. 1654–1658.
12. Harris P. Carbon Nanotube Science: Synthesis, properties and applications. *Cambridge University Press*. 2009. 301 p.
13. Behabtu N., Green M.J., Pasquali M. Carbon nanotube-based neat fibers, *Nanotoday*. 2008. V. 3. №5–6. P. 24–34.
14. Cho J., Boccaccini A.R., Shaffer M.S.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes, *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. № 8. P. 1934–1951.
15. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. № 3. P. 357–401.
16. Marconnet A.M., Yamamoto N., Panzer M.A., Wardle B.L., Goodson K.E. Thermal conduction in aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites with high packing density, *ACS Nano*. 2011. V. 5. № 6. P. 4818–4825.
17. Pillai S.K., Ray S.S. Epoxy-based Carbon Nanotubes Reinforced Composites / In: *Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Publisher: InTech, Edited by Boreddy Reddy. Chapter 32. P. 727-792.
18. Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А., Битт В.В., Богатов В.А., Дьячкова Т.П., Куцевич К.Е., Кондрашов С.В., Романов А.М., Широков В.В., Хоробров Н.В., Влияние структурной организации углеродных нанотрубок на радиоэкранирующие и электропроводящие свойства нанокompозитов, *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №1. С. 35–42.
19. Guo S., Zhang C., Wang W., Liu T., Tjiu W.C., He C., Zhang W.-D. Preparation and Characterization of Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Composites, *Polymers & Polymer Composites*. 2008. V. 16. №8. P. 501–507.
20. Battisti A., Skordos A.A., Partridge I.K. Dielectric monitoring of carbon nanotube network formation in curing thermosetting nanocomposites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. №15. P. 155–402.
21. Прохорова Е.В., Мухаметов Р.Р. Модификация триазиновых композиций, *Труды ВИАМ*. 2013. №9. (электронный журнал).
22. Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J. *J. Thermosetting polymers*. N-Y.: Marcel Dekker AG. 2002. 477 p.
23. Shved E.N., Sinel'nikova M.A., Bepal'ko Yu.N., Oleinik N.M., Karas A.V., Kolodina L.A. et al. Cold-anhydride-curing epoxy composites based on ED-20, *Int. Polym. Sci. Technol.* 2012. V. 39. №12. P. T/27–T/30.
24. Rocks J., George G.A., Vohwinkel F. Curing kinetics and thermomechanical behaviour of co-anhydride cured aminoglycidyl epoxy resins, *Polym Int.* 2003. V. 52. № 11. P.1758-1766.
25. Jahan N., Narteh A.T., Hosur M., Rahman M., Jeelani S. Effect of Carboxyl Functionalized MWCNTs on the Cure Behavior of Epoxy Resin, *Open J Compos Mater.* 2013. V. 3. P.40-47.
26. Allaoui A., El Bounia N. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? *Express Polymer Letters*. 2009. V. 3. № 9. P. 588–594.

27. Lin Y., Stone C.A., Shaw S.J., Song M. Effect of carbon nanotubes on the curing dynamics and network formation of cyanate ester resin, *Journal of Polymer Research*. 2013. V. **20**. №3. Article 106. P. 1–12.
28. Chen S., Hsu S.-H., Wu M.-C., Su W.F. Kinetics Studies on the Accelerated Curing of Liquid Crystalline Epoxy Resin/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites, *Journal of polymer science. Part B: Polymer physics*. 2011. V. **49**. №4. P. 301–309.
29. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена, *Труды ВИАМ*. 2013. №9. (электронный журнал).
30. Pilawka R., Paszkiewicz S., Roslaniec Z. Epoxy composites with carbon nanotubes // *Adv. Manuf. Sci. Technol*. 2012. V.36. ?3. P.67-79.
31. Zhang J., Zheng Y., Zhou H., Zhang J., Zou J. The Influence of Hydroxylated Carbon Nanotubes on Epoxy Resin Composites, *Advances in Materials Science and Engineering*. 2012. V. 2012. Article ID 518392. P.1-5.
32. Terenzi A., Vedova C., Lelli G., Mijovic J., Torre L., Valentini L. Kenny J. M. Chemorheological Behavior of Double-Walled Carbon Nanotube-Epoxy Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol*. 2008. V.**68**. №7-8. P.1862-1868.
33. Murphy T.M., Langhe D.S., Ponting M., Baer E., Freeman B.D., Paul D.R. Enthalpy recovery and structural relaxation in layered glassy polymer films, *Polym*. 2012. V.**53**. №18. P.4002-4009.
34. Andreozzi L., Faetti M., Zulli F., Giordano M. Enthalpy relaxation of polymers: comparing the predictive power of two configurational entropy models extending the AGV approach, *Eur. Phys. J. B*. 2004. V. 41. №3. P. 383–393.
35. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys*. 2011. V.**49**. №24. P.1695–1716.
36. Yuping C., Zongneng Q. Effect of cross-linking on the excess enthalpy relaxation of epoxy, *Chin. J. Polym. Sci*. 1987. V.5. №1. P.1-6.
37. Cangialosi D., Boucher V.M., Alegría A., Colmenero J. Enhanced physical aging of polymer nanocomposites: The key role of the area to volume ratio, *Polym*. 2012. V.**53**. № 6. P.1362-1372.
38. Prolongo S.G., Gude M.R., Ureña A. The Curing Process of Epoxy/Amino-Functionalized MWCNTs: Calorimetry, Molecular Modelling, and Electron Microscopy, *Journal of Nanotechnology*. 2010. V. 2010. Article ID 420432. P.1-11.
39. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Мансурова И.А., Минаков В.Т. Исследование механизма влияния углеродных нанотрубок на физико-механические свойства нанокомпозитов, *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 353–359.
40. Ciecierska E., Boczkowska A., Jan K., Kurzydowski I., Rosca D., Hoa S.V. The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim*. 2013. V. 111. №2. P. 1019–1024.
41. Vural S., Dikovics K.B., Kalyon D.M. Cross-link density, viscoelasticity and swelling of hydrogels as affected by dispersion of multi-walled carbon nanotubes, *Soft Matter*. 2010. №6. P. 3870–3875.
42. Poveda R., Achar S., Gupta N. Thermal expansion of carbon nanofiber reinforced multiscale polymer composites, *JOM*. 2012. V. **64**. №10. P. 1148–1157.
43. Wei C. Thermal Expansion and Diffusion Coefficients of Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Nanoletters*. 2002. V. **2**. № 6. P. 647–650.
44. Herman M.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons. 2005. V. 2. 743 p.
45. Ngai K.L., Roland C.M. Chemical Structure and Intermolecular Cooperativity: Dielectric Relaxation Results, *Macromolecules*. 1993. V. **26**. №25. P. 6824–6830.
46. Corezzi S., Fioretto D., Santucci G., Kenny J.M. Modeling diffusion-control in the cure kinetics of epoxy-amine thermoset resins: An approach based on configurational entropy, *Polymer*. 2010. V. **51**. №24. P. 5833–5845.
47. Rault J. Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the  $\alpha$ - $\beta$  bifurcation, *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. V.271. №3. P.177-217.
48. Sastry S. The relationship between fragility, configurational entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids, *Nature*. 2001. V. 409. №1. P. 164–167.
49. Syamaladevi R.M., Barbosa-Canovas G.V., Schmidt S.J., Sablani S.S. Influence of molecular weight on enthalpy relaxation and fragility of amorphous carbohydrates, *Carbohydrate Polymers*. 2012. V. **88**. №1. P. 223–231.
50. Rah K. Generalized excluded volume and the diffusivity and viscosity of supercooled liquids and glasses over the entire fragility spectrum, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2007. V. 378. №2. P. 167–182.
51. Solunov H.A. Transformation of Activated Hopping into Free Diffusion Dynamics in the Glass-Forming Liquids, *Bulg. J. Phys*. 2005. V. **32**. №4. P. 302–309.

52. Alves N.M., Mano J.F., Ribelles J.L.G., Tejedor J.A.G. Departure from the Vogel behaviour in the glass transition—thermally stimulated recovery, creep and dynamic mechanical analysis studies, *Polymer*. 2004. V. 45. №3. P. 1007–1017.
53. Robertson C.G., Santangelo P.G., Roland C.M. Comparison of glass formation kinetics and segmental relaxation in polymers, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 275. №3. P. 153–159.
54. Pereira C., Nóvoa P.J.R.O., Calard V., Forero S., Hepp F., Pambaguian L. Characterization of carbon nanotube papers infused with cyanate-ester resin, *Proceedings of ICCM-17 conference. Edinburgh*. 2009. № IE. P. 1–5.
55. Barrau S., Demont P., Maraval C., Bernes A., Lacabanne C. Glass Transition Temperature Depression at the Percolation Threshold in Carbon Nanotube–Epoxy Resin and Polypyrrole–Epoxy Resin Composites, *Macromol. Rapid Commun.* 2005. V.26. №5. P.390–394.
56. Roth C.B., Dutcher J.R. Glass transition and chain mobility in thin polymer films, *J. Electroanal. Chem.* 2005. V.584. №1. P.13–22.
57. Fukao, K., Miyamoto, Y. Slow dynamics near glass transitions in thin polymer films, *Phys. Rev. E*. 2001. V.64. №1:011803. P.1–9.
58. Santangelo P.G., Roland C.M. Molecular Weight Dependence of Fragility in Polystyrene, *Macromolecules*. 1998. V. 31. №14. P. 4581–4585.
59. Santangelo P.G., Roland C.M. Test of the energy landscape interpretation of fragility in polymers, *Physical review B*. 1998. V. 58. №21. P. 14121–14123.

### References

1. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. *Compos. Sci. Technol.* 2005; V.65. №15-16. P. 2300–2313.
2. Bortz D.R., Merino C., Martin-Gullon I. Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system, *Compos. Sci. Technol.* 2011. V. 71. №1. P.31–38.
3. Rafiee M.A., Yavari F., Rafiee J., Koratkar N. Fullerene–epoxy nanocomposites-enhanced mechanical properties at low nanofiller loading, *J. Nanopart. Res.* 2011. V.13. №2. P.733-737.
4. Galpaya D., Wang M., Liu M., Motta N., Waclawik E., Yan C. Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites, *Graphene*. 2012. V.1. P. 30-49.
5. Esteves M., Ramalho A., Ferreira J.A.M., Nobre J.P. Tribological and Mechanical Behaviour of Epoxy/Nanoclay Composites, *Tribol. Lett.* 2013. V.52. №1. P. 1–10.
6. Hanemann T., Szabó D.V. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications, *Mater.* 2010. V.3. №6. P. 3468-3517.
7. Miller K.J., Collier K.N., Soll-Morris H.B., Swaminathan R., McHenry M.E. Induction heating of FeCo nanoparticles for rapid rf curing of epoxy composites, *J. Appl. Phys.* 2009. V.105. №7: 07E714. P.1-3.
8. Chursova L.V., Kim M.A., Panina N.N., Shvecov E.P. Nanomodified epoxy binder for the construction industry, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation Materials and Technologies*, 2013. №1. pp. 40–47. (in Russian).
9. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu., Prospects for the use of carbonaceous nanoparticles in polymeric binders for composite materials, *Rossiyskie nanotekhnologii - Russian Nanotechnology*, 2013. V. 8. № 3–4. pp. 28–46. (in Russian).
10. Babin A.N. Binders for polymer composite materials of new generation, *Trudih VIAM - Proceedings VIAM*. 2013. №4. (e-journal). (in Russian).
11. Heimann R.B., Evsvukov S.E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization, *Carbon*. 1997. V. 35. №10. P. 1654–1658.
12. Harris P. Carbon Nanotube Science: Synthesis, properties and applications. *Cambridge University Press*. 2009. 301 p.
13. Behabtu N., Green M.J., Pasquali M. Carbon nanotube-based neat fibers, *Nanotoday*. 2008. V. 3. №5–6. P. 24–34.
14. Cho J., Boccaccini A.R., Shaffer M.S.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes, *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. № 8. P. 1934–1951.
15. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. № 3. P. 357–401.

16. Marconnet A.M., Yamamoto N., Panzer M.A., Wardle B.L., Goodson K.E. Thermal conduction in aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites with high packing density, *ACS Nano*. 2011. V. 5. № 6. P. 4818–4825.
17. Pillai S.K., Ray S.S. Epoxy-based Carbon Nanotubes Reinforced Composites / In: *Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Publisher: InTech, Edited by Boreddy Reddy. Chapter 32. P. 727-792.
18. Akatenkov R.V., Anoshkin I.V., Belyaev A.A., Bitt V.V., Bogatov V.A., Djyachkova T.P., Kucevich K.E., Kondrashov S.V., Romanov A.M., Shirokov V.V., Khorobrov N.V., Influence of the structural organization of carbon nanotubes on the radio shielding and conductive properties of the nanocomposites, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation Materials and Technologies*, 2011. №1. pp. 35–42. (in Russian).
19. Guo S., Zhang C., Wang W., Liu T., Tjiu W.C., He C., Zhang W.-D. Preparation and Characterization of Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Composites, *Polymers & Polymer Composites*. 2008. V. 16. №8. P. 501–507.
20. Battisti A., Skordos A.A., Partridge I.K. Dielectric monitoring of carb on nanotube network formation in curing thermosetting nanocomposites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. №15. P. 155–402.
21. Prokhorova E.V., Mukhametov R.R., Modification triazine compositions, *Trudih VIAM - Proceedings VIAM*. 2013. № 9, (e-journal). (in Russian).
22. Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J. *J. Thermosetting polymers*. N-Y.: Marcel Dekker AG. 2002. 477 p.
23. Shved E.N., Sinel'nikova M.A., Bespal'ko Yu.N., Oleinik N.M., Karas A.V., Kolodina L.A. et al. Cold-anhydride-curing epoxy composites based on ED-20, *Int. Polym. Sci. Technol.* 2012. V. 39. №12. P. T/27–T/30.
24. Rocks J., George G.A., Vohwinkel F. Curing kinetics and thermomechanical behaviour of co-anhydride cured aminoglycidyl epoxy resins, *Polym Int.* 2003. V. 52. № 11. P.1758-1766.
25. Jahan N., Narteh A.T., Hosur M., Rahman M., Jeelani S. Effect of Carboxyl Functionalized MWCNTs on the Cure Behavior of Epoxy Resin, *Open J Compos Mater.* 2013. V. 3. P.40-47.
26. Allaoui A., El Bounia N. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? *Express Polymer Letters*. 2009. V. 3. № 9. P. 588–594.
27. Lin Y., Stone C.A., Shaw S.J., Song M. Effect of carbon nanotubes on the curing dynamics and network formation of cyanate ester resin, *Journal of Polymer Research*. 2013. V. 20. №3. Article 106. P. 1–12.
28. Chen S., Hsu S.-H., Wu M.-C., Su W.F. Kinetics Studies on the Accelerated Curing of Liquid Crystalline Epoxy Resin/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites, *Journal of polymer science. Part B: Polymer physics*. 2011. V. 49. №4. P. 301–309.
29. Larionov S.A., Deev I.S., Petrova G.N., Beyjder Eh.Ya., Influence of carbon fillers on the electrical, mechanical and rheological properties of polyethylene, *Trudih VIAM - Proceedings VIAM*. 2013. № 9, (e-journal). (in Russian).
30. Pilawka R., Paszkiewicz S., Rosłaniec Z., Epoxy composites with carbon nanotubes, *Adv. Manuf. Sci. Technol.* 2012. V. 36. №3. P.67-79.
31. Zhang J., Zheng Y., Zhou H., Zhang J., Zou J., The Influence of Hydroxylated Carbon Nanotubes on Epoxy Resin Composites, *Advances in Materials Science and Engineering*. 2012. V. 2012. Article ID 518392. P.1-5.
32. Terenzi A., Vedova C., Lelli G., Mijovic J., Torre L., Valentini L. Kenny J. M. Chemorheological Behavior of Double-Walled Carbon Nanotube-Epoxy Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 2008. V.68. №7-8. P.1862-1868.
33. Murphy T.M., Langhe D.S., Ponting M., Baer E., Freeman B.D., Paul D.R. Enthalpy recovery and structural relaxation in layered glassy polymer films, *Polym.* 2012. V.53. №18. P.4002-4009.
34. Andreozzi L., Faetti M., Zulli F., Giordano M. Enthalpy relaxation of polymers: comparing the predictive power of two configurational entropy models extending the AGV approach, *Eur. Phys. J. B.* 2004. V. 41. №3. P. 383–393.
35. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2011. V.49. №24. P.1695–1716.
36. Yuping C., Zongneng Q. Effect of cross-linking on the excess enthalpy relaxation of epoxy, *Chin. J. Polym. Sci.* 1987. V.5. №1. P.1-6.
37. Cangialosi D., Boucher V.M., Alegría A., Colmenero J. Enhanced physical aging of polymer nanocomposites: The key role of the area to volume ratio, *Polym.* 2012. V.53. № 6. P.1362-1372.
38. Prolongo S.G., Gude M.R., Ureña A. The Curing Process of Epoxy/Amino-Functionalized MWCNTs: Calorimetry, Molecular Modelling, and Electron Microscopy, *Journal of Nanotechnology*. 2010. V. 2010. Article ID 420432. P.1-11.

39. Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Mansurova I.A., Minakov V.T. Investigation of the mechanism of influence of carbon nanotubes on the mechanical properties of nanocomposites, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technology*, 2012. №S. pp. 353–359. (in Russian).
40. Ciecierska E., Boczkowska A., Jan K., Kurzydowski I., Rosca D., Hoa S.V. The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 111. №2. P. 1019–1024.
41. Vural S., Dikovics K.B., Kalyon D.M. Cross-link density, viscoelasticity and swelling of hydrogels as affected by dispersion of multi-walled carbon nanotubes, *Soft Matter*. 2010. №6. P. 3870–3875.
42. Poveda R., Achar S., Gupta N. Thermal expansion of carbon nanofiber reinforced multiscale polymer composites, *JOM*. 2012. V. 64. №10. P. 1148–1157.
43. Wei C. Thermal Expansion and Diffusion Coefficients of Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Nanoletters*. 2002. V. 2. № 6. P. 647–650.
44. Herman M.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons. 2005. V. 2. 743 p.
45. Ngai K.L., Roland C.M. Chemical Structure and Intermolecular Cooperativity: Dielectric Relaxation Results, *Macromolecules*. 1993. V. 26. №25. P. 6824–6830.
46. Corezzi S., Fioretto D., Santucci G., Kenny J.M. Modeling diffusion-control in the cure kinetics of epoxy-amine thermoset resins: An approach based on configurational entropy, *Polymer*. 2010. V. 51. №24. P. 5833–5845.
47. Rault J. Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the  $\alpha$ - $\beta$  bifurcation, *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. V.271. №3. P.177-217.
48. Sastry S. The relationship between fragility, configurational entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids, *Nature*. 2001. V. 409. №1. P. 164–167.
49. Syamaladevi R.M., Barbosa-Canovas G.V., Schmidt S.J., Sablani S.S. Influence of molecular weight on enthalpy relaxation and fragility of amorphous carbohydrates, *Carbohydrate Polymers*. 2012. V. 88. №1. P. 223–231.
50. Rah K. Generalized excluded volume and the diffusivity and viscosity of supercooled liquids and glasses over the entire fragility spectrum, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2007. V. 378. №2. P. 167–182.
51. Solunov H.A. Transformation of Activated Hopping into Free Diffusion Dynamics in the Glass-Forming Liquids, *Bulg. J. Phys.* 2005. V. 32. №4. P. 302–309.
52. Alves N.M., Mano J.F., Ribelles J.L.G., Tejedor J.A.G. Departure from the Vogel behaviour in the glass transition—thermally stimulated recovery, creep and dynamic mechanical analysis studies, *Polymer*. 2004. V. 45. №3. P. 1007–1017.
53. Robertson C.G., Santangelo P.G., Roland C.M. Comparison of glass formation kinetics and segmental relaxation in polymers, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 275. №3. P. 153–159.
54. Pereira C., Nóvoa P.J.R.O., Calard V., Forero S., Hepp F., Pambaguian L. Characterization of carbon nanotube papers infused with cyanate-ester resin, *Proceedings of ICCM-17 conference. Edinburgh*. 2009. № IE. P. 1–5.
55. Barrau S., Demont P., Maraval C., Bernes A., Lacabanne C. Glass Transition Temperature Depression at the Percolation Threshold in Carbon Nanotube–Epoxy Resin and Polypyrrole–Epoxy Resin Composites, *Macromol. Rapid Commun.* 2005. V.26. №5. P.390–394.
56. Roth C.B., Dutcher J.R. Glass transition and chain mobility in thin polymer films, *J. Electroanal. Chem.* 2005. V.584. №1. P.13–22.
57. Fukao, K., Miyamoto, Y. Slow dynamics near glass transitions in thin polymer films, *Phys. Rev. E*. 2001. V.64. №1:011803. P.1-9.
58. Santangelo P.G., Roland C.M. Molecular Weight Dependence of Fragility in Polystyrene, *Macromolecules*. 1998. V. 31. №14. P. 4581–4585.
59. Santangelo P.G., Roland C.M. Test of the energy landscape interpretation of fragility in polymers, *Physical review B*. 1998. V. 58. №21. P. 14121–14123.

#### Сведения об авторах

**Хасков Максим Александрович**, канд. хим. наук, и.о. старшего научного сотрудника, ФГУП ВИАМ, Москва, ул.Радио, д.17, тел: 8(499)2638996, e-mail: khaskovma@viam.ru

**Гребенева Татьяна Анатольевна**, канд. хим. наук, инженер, ФГУП ВИАМ, Москва, ул.Радио, д.17, тел: 8(499)2638932, e-mail: grebenevata@viam.ru

**Бабин Анатолий Николаевич**, начальник лаборатории, ФГУП ВИАМ, Москва, ул.Радио, д.17, тел: 8(499)2638745, e-mail: babinan@viam.ru