

Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures)

Научно-технический журнал

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

ISSN 1999-7590

Издаётся с 2009 г.

Главный редактор профессор С.Т. Милейко

Редакционная коллегия

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

Редакционный совет

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

Учредители:

ИФТТ РАН;
ООО «Научно-техническое предприятие
«Вираз-Центр»

Редакция:

ИФТТ РАН
Россия, 142432, г. Черноголовка
Московской обл.
Тел./Факс: +7(49652)22493
<http://www.issp.ac.ru>

Ведущий редактор: Н.А.Прокопенко

Издательство: ООО НТП «Вираз-Центр»

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

Директор журнала: М.А.Мензуллов

Вёрстка: А.А.Мензуллов

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

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

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

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

На первой стр. обложки: Рис. 10. 3D-Модель кузова вагона хоппера и Рис. 21. Кузов и крыша вагона хоппера на выставке EXPO 1520

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КРЫШИ И КУЗОВА ВАГОНА ХОППЕРА ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

Composites and Nanostructures

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

ISSN 1999-7590

Editor-in-Chief
Professor Sergei T. Mileiko

Editorial Board

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

Established by:

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

ISSP RAS:

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

Tel./Fax: +7(49652)22493

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

Editor: Nelli Prokopenko

Publishing House:

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

Director of journal

M.A. Menzullov

Making-up

A.A.Menzullov

Photo on the cover: Fig. 10. A 3D-Model of the hopper body, Fig. 21. The hopper roof and body on exhibition EXPO 1520
APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELING OF IMPRIGNATION DURING MANUFACTURE BY THE VARI
INFUSION PROCESS OF RAILROAD FREIGHT CAR ROOF AND BODY FROM COMPOSITE MATERIALS

СОДЕРЖАНИЕ

А.Е.Ушаков, А.А.Сафонов, Е.И.Корниенко, Н.В.Розин

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КРЫШИ И КУЗОВА ВАГОНА ХОППЕРА ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ 65

Композитные изделия при вакуумной инфузии формируются путем пропитки армирующего наполнителя смолой за счет вакуумирования. Задачей проектирования инфузионного процесса является разработка системы пропитки. В работе описывается опыт применения математического моделирования процесса пропитки при вакуумной инфузии крупногабаритных конструкций крыши и кузова вагона-хоппера из композиционных материалов. Приводятся примеры выбора системы пропитки (с. 65-83; ил. 21).

И.С.Деев, Л.П.Кобец, А.Ф.Румянцев

ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭПОКСИДНОГО УГЛЕПЛАСТИКА ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ПО МОДЕ II 84

С помощью сканирующей электронной микроскопии проведены фрактографические исследования эпоксидного углепластика после испытаний на трещиностойкость по моде II. Показано, что расслоение углепластика сопровождается пластическим деформированием фазовой микроструктуры полимерной матрицы, образованием в ней торсионных и гиперболических микротрещин. Разнообразие видов разрушения является следствием длительного воздействия нагрузки. Обнаружено, что величина пластического деформирования фазовой микроструктуры матрицы возрастает в зонах разрушения, отличающихся меньшей скоростью расслоения. Подтверждена также выдвинутая гипотеза о гетерофазном строении эпоксидных матриц, при котором молекулярно-дисперсионная среда представляет собой высоковязкую жидкость, в которой под действием напряжений перемещаются и деформируются микро- и наноразмерные дисперсные частицы (с. 84-94; ил. 10).

В.С.Зарубин, Г.Н.Кувыркин, И.Ю.Савельева

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПЛАСТИНЧАТЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТА 95

Проведен количественный анализ влияния отклонения от идеализированной формы одинаково ориентированных пластинчатых включений на эффективные коэффициенты теплопроводности композита. Идеализированная форма включений принята в виде тонких круглых дисков, отклонения от которой соответствуют эллипсоиду с произвольным соотношением полуосей. При проведении расчетов выбор исходных значений параметров в некоторой степени согласован с ожидаемыми соответствующими параметрами композита с графеновыми включениями. Адекватность построенных и использованных при выполнении количественного анализа математических моделей теплового взаимодействия эллипсоидальных включений и матрицы композита подтверждена двусторонними оценками эффективных коэффициентов теплопроводности, полученными с применением двойственной формулировки вариационной задачи стационарной теплопроводности в неоднородном теле (с. 95-104; ил. 2).

А.Т.Волочко, А.А.Шегидевич, Д.В.Куис

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ АЛЮМИНИЕВОГО РАСПЛАВА ЛИГАТУРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СТЕКЛОПОДОБНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ЧАСТИЦЫ 105

Обработка алюминиевого расплава лигатурами, содержащими стеклоподобные углеродные частицы, позволяет получать композиты с повышенными пластическими, прочностными и триботехническими свойствами за счет улучшения структуры сплава основы. Показано, что образование в лигатуре стеклоподобных углеродных частиц возможно только при использовании наноструктурированного углерода в виде фуллеренов, фуллереновой черни и фуллереновой сажи, при этом отличий в структуре лигатур с использованием дорогостоящих фуллеренов и более дешевых их заменителей не обнаружено. Структура получаемых композитов характеризуется высокой дисперсностью, при этом она более однородна и равномерна, а дендриты α -фазы слабо выражены. Изменение структуры сплава повышает износостойкость более чем в 5 раз (с. 105-116; ил. 10).

А.И.Самагадзе, И.В.Парахин, Н.Ф.Поросова, А.С.Туманов

ВЫБОР ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ ФЕНОЛЬНО-КАУЧУКОВОГО ПЕНОПЛАСТА 117

В работе исследуется влияние различных типов широко известных пластификаторов на технологические и эксплуатационные свойства фенольно-каучукового пенопласта (ФК). Изучается изменение свойств и структуры пенопласта в зависимости от выбранного модификатора.

Показано, что добавка 3 – 5 масс. частей на 100 масс. частей смолы пластификатора полиэфирного типа в фенольно-каучуковую смесь приводит к получению «безусадочных» эластичных композиций пенопласта (с. 117-124; ил. 6).

CONTENS

A.E.Ushakov, A.A.Safonov, E.I.Kornienko, N.V.Rozin

APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELING OF IMPREGNATION DURING MANUFACTURE BY THE VARI INFUSION PROCESS OF RAILROAD FREIGHT CAR ROOF AND BODY FROM COMPOSITE MATERIALS 65

Composite structural elements are often produced by resin vacuum assisted impregnation of reinforcing fibres by vacuum. Designing the infusion process means developing a configuration of the impregnation system. The present paper describes an authors' experience in mathematical modeling of impregnation by vacuum infusion applied to large structures of roof and body of a hopper car made of composite materials. Some examples of impregnation system selection are presented (p. 65-83; fig. 21).

I.S.Deev, L.P.Kobets, A.F.Rumyantsev

A STUDY OF THE FRACTURE SURFACE OF CARBON FIBER REINFORCED EPOXY BINDER AFTER MEASUREING FRACTURE TOUGHNESS (MODE II) 84

Scanning electron microscopy of fracture surfaces of the carbon fiber reinforced polymers (CFRP) after measuring fracture toughness (mode II). It is shown that delaminating epoxy of CFRP is accompanied by plastic deformation of microphase structure of polymeric matrix as well as formation of torsions and hyperbolic microcracks in it. A variety of the types of fracture is a consequence of long-time loading. It is revealed that plastic deformation of microphase structure of matrix is larger in the fracture zones in which the delamination rate is smaller. The hypothesis on heterophase structure of epoxy matrixes formulated earlier is confirmed. The polymer is actually a media composed molecular and dispersive of high viscosity fluid, in which nanoparticles are moving and deforming being under stresses (p. 84-94; fig. 10).

V.S.Zarubin, G.N.Kuvyrkin, I.Y.Savelyeva

AN EFFECT OF THE FORM OF LAMELLAR INCLUSIONS ON THE EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY OF A COMPOSITE 95

A quantitative analysis of effect of deviations from an ideal form of directionally oriented lamellar inclusions on the effective thermal conductivity of a composite is carried out. The ideal form of the inclusions is assumed as thin circular disks; the deviations from which correspond to the ellipsoid with an arbitrary ratio of the semi-principal axes. In the calculations, reference values of the parameters are assumed to correspond to the values are expected to be observed in composites with graphene inclusions.

A bilateral evaluation of the effective coefficients of thermal conductivity made by using a dual formulation of the variation problem of stationary heat conduction in a non-homogeneous body confirms an adequacy of the model used in the analysis of the thermal interaction between the inclusions and matrix (p. 95-104; fig. 2).

A.T.Volochko, A.A.Shegidevich, D.V.Kuis

FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITES OBTAINED BY INTRODUCING IN ALUMINUM MELT LIGATURES CONTAINING GLASS-LIKE CARBON PARTICLES 105

Introducing in alloys aluminum composites by ligatures containing particles of amorphous glass-like carbon phase improves the structure of base alloys and increases their plastic, strength and tribology properties. It is shown that formation of particles of amorphous glass-like carbon phase in ligature is possible provided nanostructured carbon in the form of fullerenes and fullerene blacks is used. No difference in the composite structure obtained by using expensive fullerenes and their cheap substitutes is found. The structure of composites is characterized by a high dispersity and homogeneity; α -phase dendrites are hardly discernable. The alloy structure change increases wear resistance by a factor exceeding 5 (p. 105-116; fig. 10).

A.I.Samatadze, I.V.Parahin, N.F.Porosova, A.S.Tumanov

A CHOICE OF THE PLASTICIZER FOR PHENOLIC-RUBBER FOAM 117

An effect of different types of the plasticizers on technological and working properties the phenol-rubber foam is studied. It is shown that adding 3-5 weight percent of a particular type of the plasticizers a phenol-rubber mixture yields a shrinkless elastic polymer foam (p. 117-124; fig. 6).

УДК 621.7.011

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КРЫШИ
И КУЗОВА ВАГОНА ХОППЕРА ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ**

(получена редакцией – 24.02.2014, переработанный вариант – 03.04.2014, принята в печать - 16.06.2014)

***А.Е. Ушаков, *А.А. Сафонов, **Е.И. Корниенко, **Н.В. Розин**

* *Сколковский институт науки и технологий, Московская область, Одинцовский район, дер. Сколково, Россия;*

** *ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Россия*

Композитные изделия при вакуумной инфузии формируются путем пропитки армирующего наполнителя смолой за счет вакуумирования. Задачей проектирования инфузионного процесса является разработка системы пропитки. В работе описывается опыт применения математического моделирования процесса пропитки при вакуумной инфузии крупногабаритных конструкций крыши и кузова вагона-хоппера из композиционных материалов. Приводятся примеры выбора системы пропитки.

Ключевые слова: композиционные материалы, моделирование пропитки, вакуумная инфузия

**APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELING OF IMPREGNATION
DURING MANUFACTURE BY THE VARI INFUSION PROCESS
OF RAILROAD FREIGHT CAR ROOF AND BODY FROM
COMPOSITE MATERIALS**

***A.E. Ushakov, *A.A. Safonov, **E.I. Kornienko, **N.V. Rozin**

* *Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow distr., Russia;*

** *Science and technological center ApATeCh-Dubna, Moscow distr., Russia*

Composite structural elements are often produced by resin vacuum assisted impregnation of reinforcing fibres by vacuum. Designing the infusion process means developing a configuration of the impregnation system. The present paper describes an authors' experience in mathematical modeling of impregnation by vacuum infusion applied to large structures of roof and body of a hopper car made of composite materials. Some examples of impregnation system selection are presented.

Keywords: composite materials, impregnation modeling, vacuum infusion

1. Введение

В 2012 году в ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна» были развернуты работы по созданию композитного вагона хоппера для перевозки сыпучих грузов. Особенность технологии изготовления такого вагона в том, что крыша [1], а затем и кузов [2], со всеми силовыми элементами, такими как шпангоуты, силовой пояс и другими, должны быть пропитаны за один технологический цикл с первого раза.

По мере изготовления конструктивно подобных образцов и 1/3 крыши проходила верификация математической модели. На основании верифицированной модели было проведено моделирование пропитки вакуумной инфузии крыши и кузова вагона хоппера.

В работе описывается опыт применения математического моделирования процесса пропитки при вакуумной инфузии крупногабаритных конструкций крыши и кузова вагона-хоппера из композиционных материалов.

2. Подходы к моделированию процесса пропитки при вакуумной инфузии

Вакуумная инфузия – это технологический процесс изготовления композитных изделий, при котором материал формируется путем пропитки армирующего наполнителя смолой за счет вакуумирования [3]. Цикл изготовления изделия методом вакуумной инфузии (Рис. 1) состоит из пяти стадий: подготовка армирующего наполнителя (Рис. 1А), укладка армирующего наполнителя в жесткую форму (Рис. 1Б), установка мешка для вакуумирования и системы пропитки (Рис. 1В), пропитка армирующего наполнителя смолой за счет пониженного давления (Рис. 1Г), полимеризация и сьем готового изделия (Рис. 1Д).

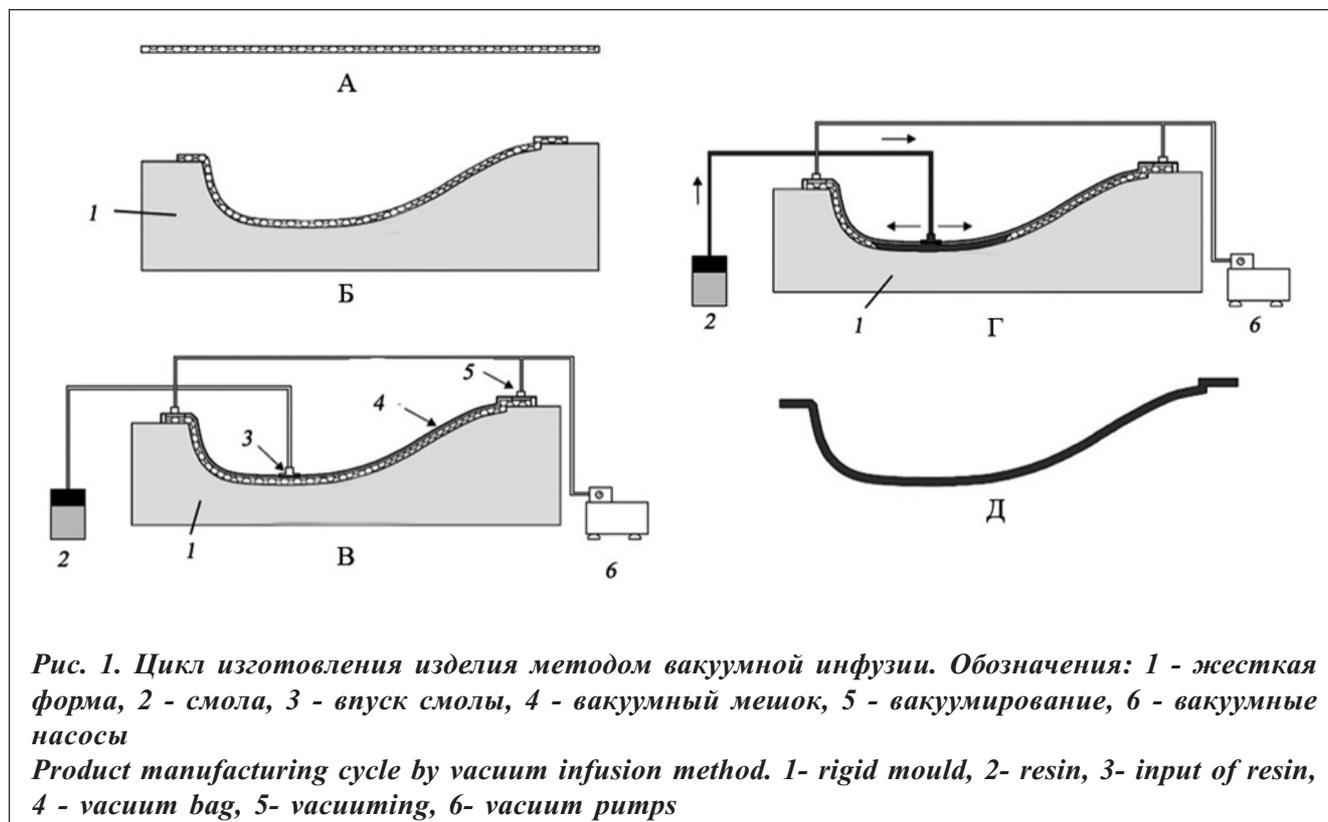


Рис. 1. Цикл изготовления изделия методом вакуумной инфузии. Обозначения: 1 - жесткая форма, 2 - смола, 3 - впуск смолы, 4 - вакуумный мешок, 5 - вакуумирование, 6 - вакуумные насосы

Product manufacturing cycle by vacuum infusion method. 1- rigid mould, 2- resin, 3- input of resin, 4 - vacuum bag, 5- vacuuming, 6- vacuum pumps

С использованием технологии вакуумной инфузии возможно изготавливать крупногабаритные композитные конструкции. Примерами таких изделий являются лопасти ветряных установок [4], волноотбойные стенки [5], мостовые конструкции [6, 7], электромагнитные экраны [8] и др.

Задачей проектирования инфузионного процесса является разработка системы пропитки. Если изделие полностью не пропитается во время технологического процесса, то оно будет забраковано. При производстве крупногабаритных конструкций это сопряжено с большими финансовыми и временными потерями.

Математическая модель процесса пропитки позволяет производить виртуальные технологические эксперименты, экономя время и средства для поиска оптимального способа пропитки изделия [9].

Течение смолы через армирующий каркас моделируется законом Дарси, который устанавливает линейное отношение между скоростью потока и градиентом прикладываемого давления. С учетом гравитационных сил, которые необходимо учитывать при моделировании вакуумной инфузии крупногабаритных изделий, закон Дарси и уравнение неразрывности [10] в трехмерной постановке записываются следующим образом

$$u = -(1/\eta)[K](\nabla p - e_z \rho g), \quad (1)$$

$$\nabla \cdot u = 0, \quad (2)$$

где u - скорость потока; $[K]$ - тензор проницаемости; η - вязкость смолы; p - давление в смоле, Па; ρ - плотность смолы; g - ускорение свободного падения; ∇ - оператор Гамильтона; e_z - орт вертикальной оси, направлен вверх.

Подставляя (1) в (2), исключаем u и получаем уравнение для определения давления p :

$$\nabla \cdot \left\{ (1/\eta)[K](\nabla p - e_z \rho g) \right\} = 0. \quad (3)$$

Уравнение (3) является эллиптическим уравнением второго порядка в частных производных относительно давления. Для решения уравнения (3) необходимо задать начальные и граничные условия [10]. На Рис. 2 схематично показаны области, в которых решается уравнение (3). Имеется 6 различных областей: 1 – впуск связующего; 2 – фронт течения; 3 – область, пропитанная смолой; 4 – стенка формы; 5 – непропитанная смолой область; 6 – отверстие для вакуумирования.

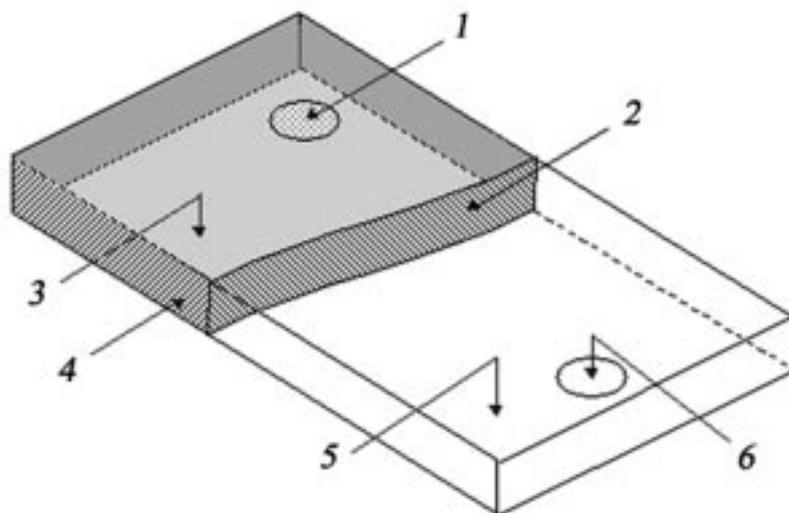


Рис. 2. Область решения задачи и характерные границы подобластей
Areas to be considered in modeling

Для этих областей имеются следующие граничные условия:

В зоне ввода связующего задается давление, при котором подается смола $p|_{\Gamma_1} = p_{вх}$, где Γ_1 - граница области, вдоль которой подается смола; также в зоне ввода связующего может быть задан поток смолы $u \cdot n|_{\Gamma_1} = h$, где n - нормаль к границе.

На границе пропитанной области и в непропитанной области, т.е. на фронте пропитки и перед ним, задается давление, при котором производится вакуумирование, $p|_{\Gamma_2} = p_{вых}$, где Γ_2 - фронт пропитанной области. Во время пропитки фронт течения меняется. Уравнение (3) решается в области Ω_1 , которая пропитана смолой.

На стенке формы задается условие непроницаемости $u \cdot n = 0$, где Γ_3 - нормаль к стенке.

Область Ω_2 , не пропитана смолой. Область Ω , в которой решается задача, состоит из пропитанной области Ω_1 (в этой области решается уравнение (3)) и непропитанной области Ω_2 , $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2$.

Известны два аналитических решения [9] для задач, определяющих продолжительность пропитки пластины и кольца. При пропитке пластины линейным источником время пропитки равно

$$t = \eta L^2 / (2K_x \Delta p), \quad (4)$$

где t - время пропитки, K_x - проницаемость наполнителя, $\Delta p \equiv p_{вх} - p_{вых}$ - перепад давления, L - длина пропитанной области.

При пропитке кольца кольцевым источником, который располагается на внутренней границе Γ_1 области Ω_1 , время пропитки равно

$$t_f = (r_f^2 \ln(r/r_0) + r_0^2 - r_f^2) \eta / (2K_r \Delta p), \quad (5)$$

где r_0 - внутренний радиус кольца, r_f - внешний радиус кольца, K_r - радиальная проницаемость материала.

Задача о распространении фронта пропитки решается численно с использованием комбинации метода конечных элементов и метода контрольных объемов.

Уравнение (3) решается методом конечных элементов с применением метода Галеркина [10]. Незвестной функцией является давление. Оно представляется скалярным произведением вектора базисных функций $N_j(x_j)$ на вектор узловых значений давлений P_j , где j - номера узлов. Используются элементы с тремя узлами. На каждом конечном элементе приближенное решение ищется в виде

$$p = [N]^T \cdot \{P\} = \sum_{j=1}^3 N_j(x_j) P_j, \quad (6)$$

где $[N]^T$ - транспонированная матрица.

С помощью метода Галеркина получается приближенное решение дифференциальной задачи. При этом должно выполняться следующее условие: разность между приближенным и точным решениями должно быть ортогональна функциям, используемым при аппроксимации.

Применение метода Галеркина в сочетании с методом конечных элементов приводит к уравнениям

$$J_1 = \int_{\Omega} [N_e]^T \nabla \cdot \left\{ (1/\eta) [K] (\nabla p - e_z \rho g) \right\} d\Omega = 0, \quad v = i, j, k, \dots \quad (7)$$

где p - искомая величина, которая аппроксимируется соотношением.

Скалярное произведение (7) векторов, содержащихся под знаком интеграла, можно представить разностью $J_1 = J_2 - J_3$, где $J_2 = \int_{\Omega} N_i \nabla \cdot \left\{ (1/\eta) [K] \nabla p \right\} d\Omega$, $J_3 = \int_{\Omega} N_i \nabla \cdot \left\{ (1/\eta) [K] e_z \rho g \right\} d\Omega = 0$.

Первое слагаемое можно представить разностью согласно правилам векторного анализа. Имеем $J_2 = J_4 - J_5$, где $J_4 \equiv \int_{\Omega} \nabla \cdot \left\{ N_i (1/\eta) [K] \nabla p \right\} d\Omega$; $J_5 \equiv \int_{\Omega} \nabla N_i \cdot \left\{ (1/\eta) [K] \nabla p \right\} d\Omega$.

Используя теорему Остроградского-Гаусса заменим первый объемный интеграл J_4 в правой части поверхностным интегралом

$$J_4 \equiv \int_{\Omega} \nabla \cdot \{N_i (1/\eta) [K] \nabla p\} d\Omega = \int_{\Gamma} N_i (1/\eta) [K] \nabla p \cdot nd\Gamma \equiv J_6.$$

Объединим эти соотношения $J_1 = J_2 - J_3 = J_4 - J_5 - J_3 = J_6 - J_5 - J_3 = 0$.

Поэтому соотношение (7) преобразуется к виду $J_5 = J_6 - J_3$, т.е.

$J_5 \equiv \int_{\Omega} \nabla N_i \cdot \{(1/\eta) [K] \nabla p\} d\Omega = \int_{\Gamma} N_i (1/\eta) [K] \nabla p \cdot nd\Gamma - \int_{\Omega} N_i \nabla \cdot \{(1/\eta) [K] (e_z \rho g)\} d\Omega$. Подставляя выражение (7) и вынося узловые давления p_j из-под знака интеграла, получаем, что решение уравнения (3) сводится к решению линейной системы уравнений

$$[A_{ij}] \cdot \{P_j\} = \{g_i\} + \{b_i\}, \quad (8)$$

где элементы матрицы и векторов являются интегралами

$$A_{ij} = \int_{\Omega} \nabla N_i \cdot (1/\eta) [K] \nabla N_j d\Omega, \quad (9)$$

$$g_i = - \int_{\Omega} N_i \nabla \cdot (1/\eta) [K] e_z \rho g d\Omega, \quad (10)$$

$$b_i = \int_{\Gamma} N_i (1/\eta) [K] \nabla p \cdot nd\Gamma. \quad (11)$$

Для моделирования распространения фронта пропитки область разбивается на треугольные симплекс-элементы и шестиугольные контрольные объемы, которые строятся вокруг узлов конечных элементов. Границами контрольных объемов являются срединные перпендикуляры, построенные на сторонах элементов. На Рис. 3 введены обозначения: 1 – треугольный конечный элемент ABC (сплошные линии); 2 – шестиугольный контрольный объем возле узла A (пунктирные линии); DE – фронт течения; n – нормаль к нему.

Введем скалярный параметр f , который равен отношению текущего содержания связующего к максимально допустимому содержанию для выделенного контрольного объема. Назовем его коэффициентом заполнения. Он меняется от 1 (контрольный объем полностью пропитан) до 0 (в контрольный объем связующее не поступало). Первоначально все контрольные объемы пустые ($f = 0$) кроме зоны впуска связующего. Давление вычисляется в полностью заполненных контрольных объемах ($f = 1$). Все частично заполненные контрольные объемы ($0 < f < 1$) составляют фронт пропитки. Предполагается, что давление равно нулю во всех контрольных объемах, которые еще не полностью заполнены.

Приток в i -й контрольный объем определяется по формуле

$$q^i = \sum u_j \cdot a_j^i, \quad (12)$$

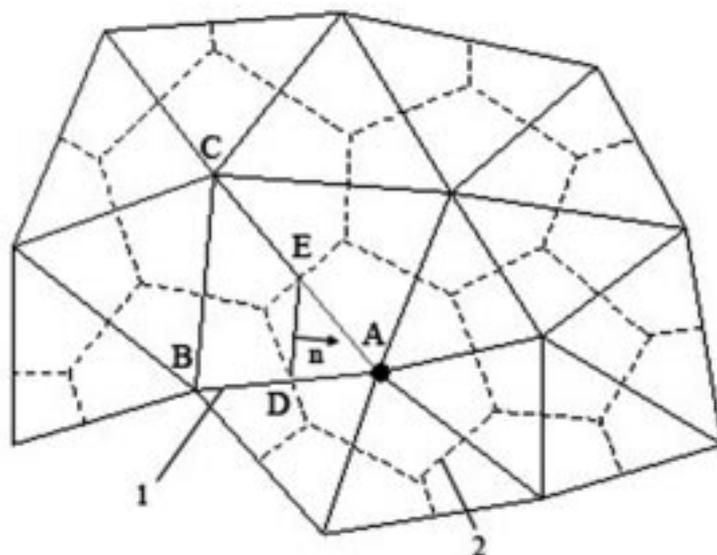


Рис. 3. Разбиение на треугольные конечные элементы и шестиугольные контрольные объемы Finite elements net

где u_j - скорость потока в j -ом элементе, a_j^i - вектор площади границы i -ого контрольного объема при пересечении с j -ым конечным элементом.

Рассмотрим пример расчета выражения (12) в случае двумерных треугольных симплекс-элементов [10] без учета гравитационных сил. Поток через конечный элемент ABC в контрольный объем, построенный вокруг узла A, рассчитывается по формуле

$$q_{ABC}^A = (|BC|d_e/2)u_{ABC} \cdot n, \quad (13)$$

где $|BC|$ - длина отрезка BC, d_e - толщина конечного элемента, u_{ABC} - скорость потока, n - вектор нормали к отрезку BC.

Для вектора нормали n выполняется следующее соотношение

$$n = H\nabla N_A, \quad (14)$$

где H - длина высоты, опущенной с вершины A на сторону BC; N_A - базисная функция узла A.

Подставляя (14) в (13), получаем следующее выражение

$$q_{ABC}^A = (|BC|Hd_e/2)\nabla N_A \cdot u_{ABC} = d_e A_{ABC} \nabla N_A \cdot u_{ABC}, \quad (15)$$

где A_{ABC} - площадь треугольника ABC.

Выражение (1) без учета гравитационных сил при подстановке (6) выглядит следующим образом

$$u = -(1/\eta)[K]P_i \nabla N_i, \quad (16)$$

где по i осуществляется суммирование.

Подставляя выражение (16) в (15), получаем

$$q_{ABC}^A = -(d_e/\eta) A_{ABC} \nabla N_A \cdot [K] P_i \nabla N_i, \quad (17)$$

Для двумерного симплекс-элемента ABC выражение (9) интегрируются следующим образом

$$A_{ij} = d_e A_{ABC} \nabla N_i \cdot (1/\eta) [K] \nabla N_j, \quad (18)$$

С учетом (18) выражение для потока через контрольный объем A определяется скалярным произведением

$$q^A = -A_{Aj} \cdot P_j.$$

Для определения потока через контрольный объем необходимы только данные, полученные при расчете с помощью метода конечных элементов. Этот факт значительно упрощает численную реализацию решения, которая представляется в виде серии стационарных задач. На каждом временном шаге решается задача о распределении давления.

Порядок вычислений следующий:

1. Рассчитывается распределение давления по формулам (8)-(11).
2. Определяется шаг времени τ_n , при котором заполняется только один контрольный объем

$$\tau_n = \min \left((1 - f_{n-1}^i) V^i / q^i \right),$$

где f_{n-1}^i - коэффициенты заполнения i -ого контрольного объема на предыдущем шаге, V^i - объем контрольного объема, q^i - приток в i -й контрольный объем, вычисляется по формуле (12).

3. Рассчитывается параметр заполнения для каждого контрольного объема по формуле

$$f_n = f_{n-1} + q_n \tau_n / V,$$

где f_n, f_{n-1} - коэффициенты заполнения контрольного объема на текущем шаге и на предыдущем шаге; q_n - приток в контрольный объем, V - объем контрольной области.

4. Определяется фронт течения. Обновляются граничные условия.
5. Проверка полной пропитки области. В противном случае переход на шаг 1.

Основными параметрами, которые требуют экспериментальной оценки для проведения расчётов, связанных с прогнозированием и оптимизацией технологических режимов, являются: вязкость связующего, температурно-временная зависимость вязкости и значение проницаемости сухого наполнителя связующим. Численные значения указанных характеристик позволят прогнозировать время пропитки изделия при заданных температурах и глубине вакуума. Методики по определению вязкости связующего (в зависимости от температуры и времени) и проницаемости сухого пакета в зависимости от степени уплотнения и удельной поверхности волокна должны быть неотъемлемой частью технологических инструкций по изготовлению элемента конструкции методом вакуумной инфузии [11].

Методики определения проницаемости волокна основаны на аналитических решениях задачи о пропитке простых областей. К таким задачам относятся пропитка прямоугольной пластины линейным источником (4), радиальная пропитка сферической области в двумерном (5) и трехмерном случае [12].

Далее дается описание опыта применения математического моделирования процесса пропитки при вакуумной инфузии крупногабаритных конструкций крыши и кузова вагона-хоппера из композиционных материалов.

3. Отработка методики моделирования пропитки крыши вагона-хоппера

Основной порядок проведения такого рода работ – это изготовление конструктивных образцов конструкции, на которых отрабатывается технология пропитки сложных участков. Для крыши композитного вагона хоппера такими участками были зона шпангоута, силового пояса и пешеходная зона, см. Рис. 4, и др. Исходя из экспериментальных данных, инженеры-технологи разрабатывают схему пропитки для целикомой конструкции.



Рис. 4. Потенциально опасные зоны пропитки
Potentially insecure impregnation zones

Однако поведение пропитки для целикомой конструкции может отличаться от поведения в конструктивных образцах, в силу многочисленных дополнительных факторов, влияющих на пропитку. Поэтому технологи были вынуждены идти на определенный риск при изготовлении целикомой крыши.

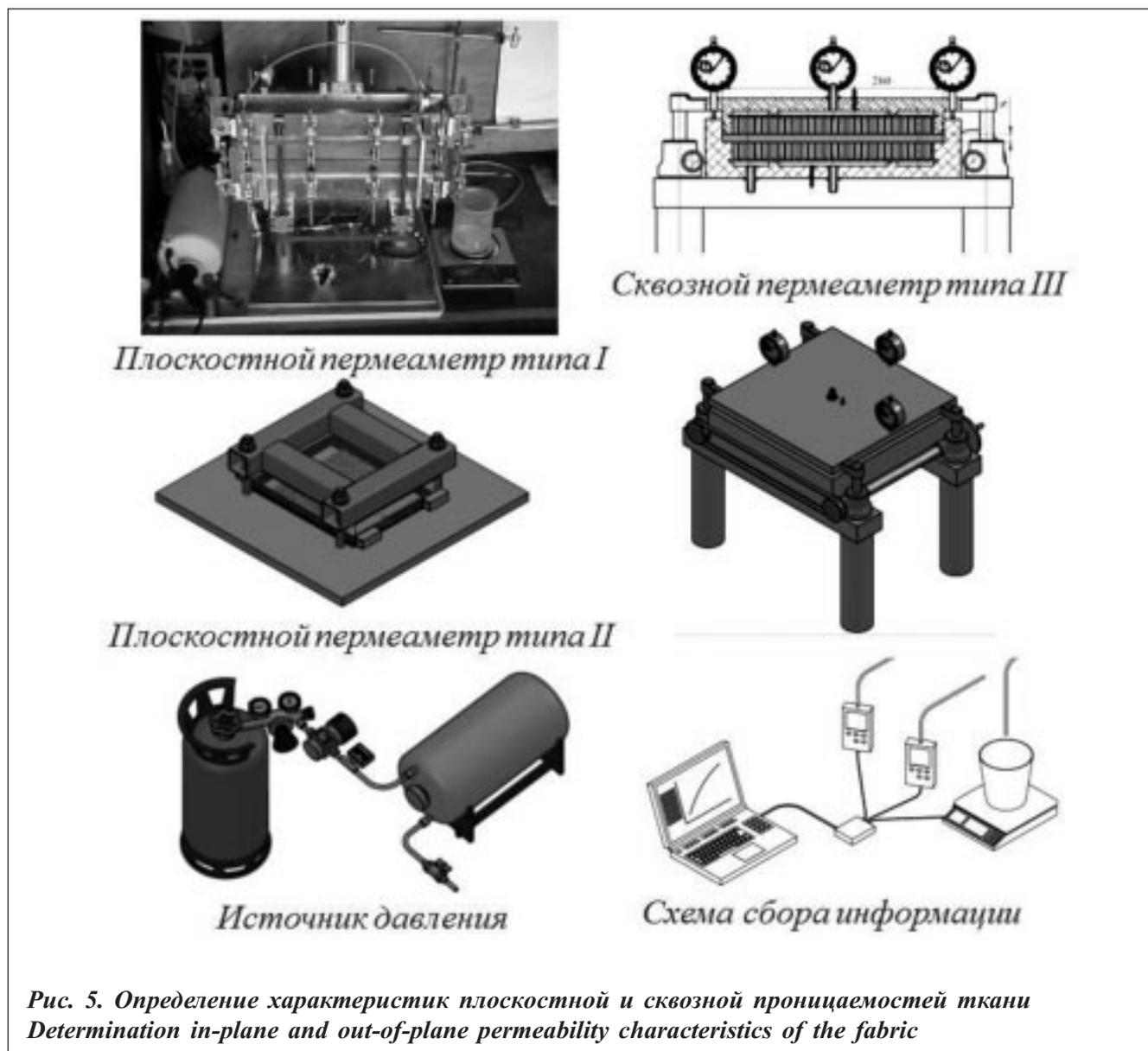
Одной из главных проблем при моделировании пропитки - отсутствие исходных данных о проницаемости армирующих наполнителей. Проницаемость была определена имеющимися на предприятии плоскостными и сквозным пермеаметрами [10], см. Рис. 5.

В таблице 1 представлен пример задания материальных свойств для моделирования пропитки.

Таблица 1

Материальные свойства для моделирования пропитки

Параметр	Значение
Плотность связующего	1184 кг/м ³
Вязкость связующего	0.083 Па·с
Проницаемость армирующего наполнителя	$K_1=7.6e-11 \text{ м}^2$, $K_2=7.6e-11 \text{ м}^2$, $K_3=3.6e-12 \text{ м}^2$
Объемное содержания армирующего наполнителя	50%
Давление связующего при входе	1e+5 Па
Давление при вакуумировании	5.5e+2 Па



На образце зоны перехода обшивки на силовой пояс проходила корректировка математической модели по режиму вакуумирования (давление насоса, время открытия-закрытия вентилей), см. Рис. 6. Время пропитки для образца в эксперименте составило 85 мин, при моделировании – 84,5 мин.

Была построена конечно-элементная сетка 1/3 крыши и проведено моделирование на основе данных полученных на предыдущем этапе. Было установлено, что фронт течения и время пропитки практически совпадают с экспериментом. Время пропитки в эксперименте составило 92 мин, по результатам моделирования - 95 мин. Необходимо отметить, что в 1/3 крыши было применено более 10 различных укладок композита, с варьируемыми толщинами от 2 до 16 мм и наличие сложных зон перехода подкрепляющих элементов, см. Рис. 7.

Моделирование полноразмерной крыши проходило уже до реальной пропитки крыши. В результате моделирования по предложенной схеме «рыбий скелет» были выявлены потенциально опасные зоны непропитки в силовом поясе и на шпангоутах. Установлено, что во время реальной пропитки в этих зонах действительно начали появляться воздушные пузыри, см. Рис. 8, но с помощью дополнительного вакуумирования данные дефекты удалось ликвидировать, и крыша была пропитана полностью.

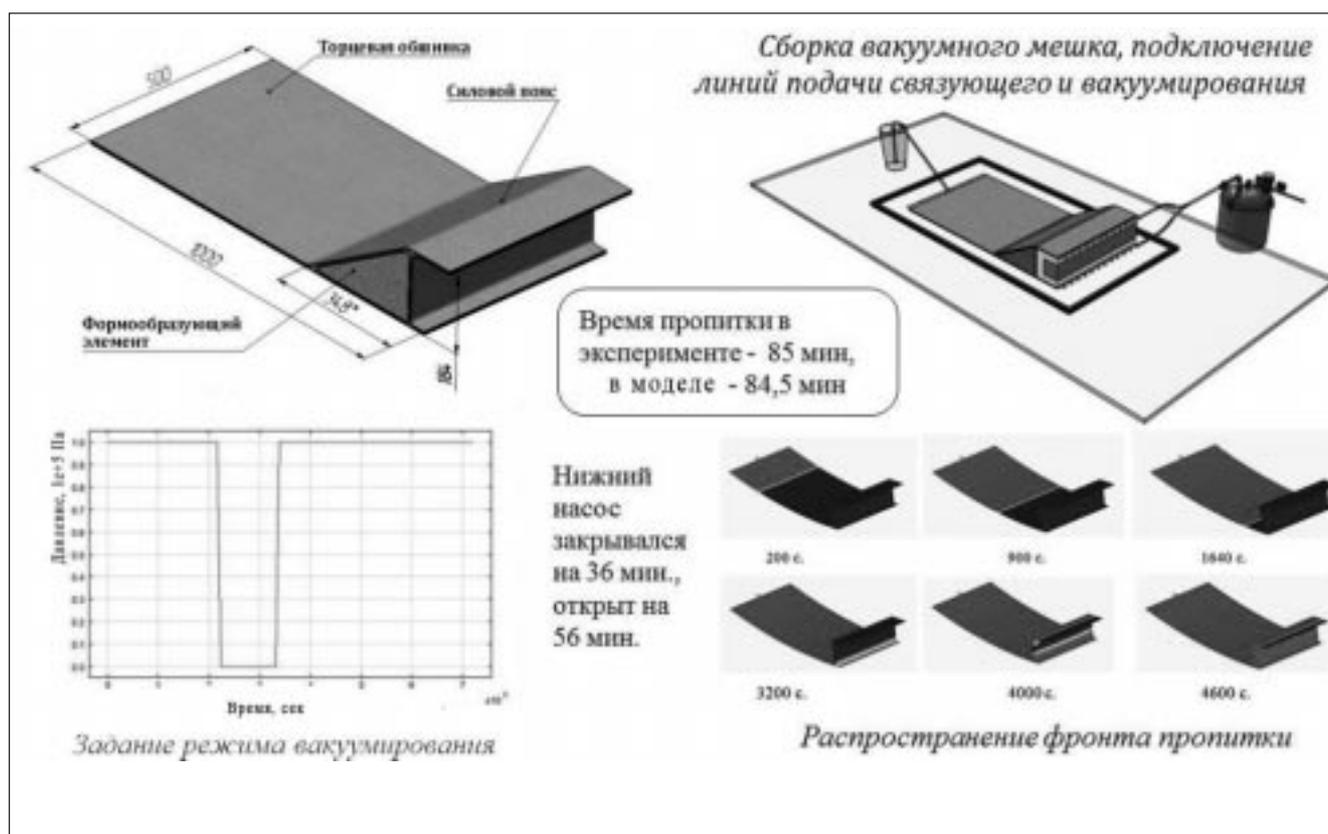


Рис. 6. Проведение эксперимента и корректировка модели пропитки на конструктивно подобном образце (зоны перехода обшивки на силовой пояс)
Experimental tests and correction of the the impregnation model by using a representative sample (a transition zone from the skin to heavily loaded frame)

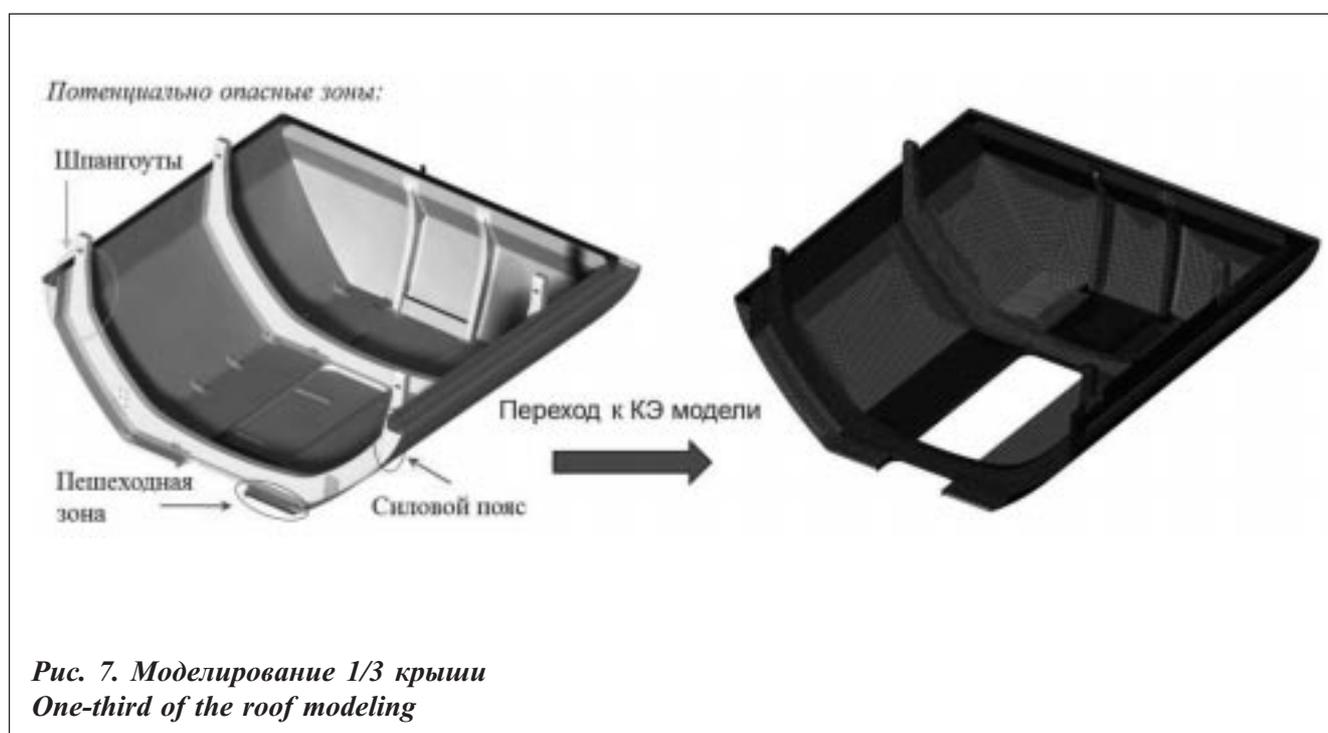


Рис. 7. Моделирование 1/3 крыши
One-third of the roof modeling

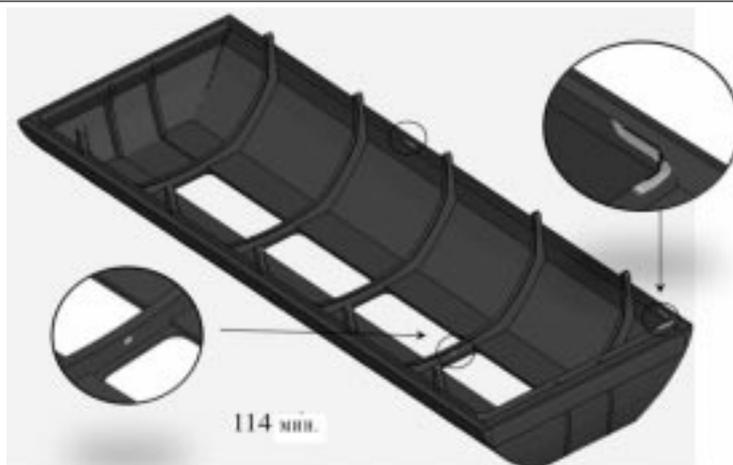


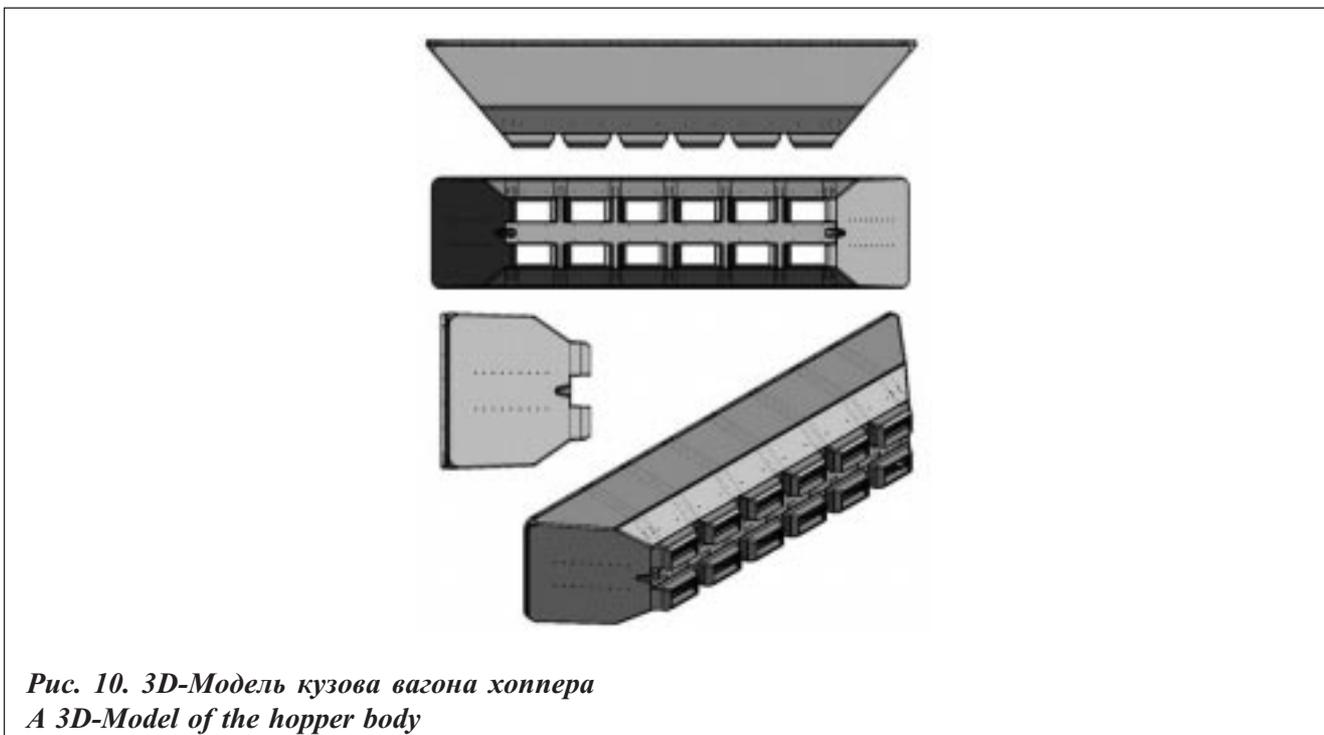
Рис. 8. Прогноз появления дефектов для примененной схемы вакуумирования, обнаруженные во время реальной пропитки
Prediction of the defect appearance while using a vacuuming scheme also discovered during the real impregnation



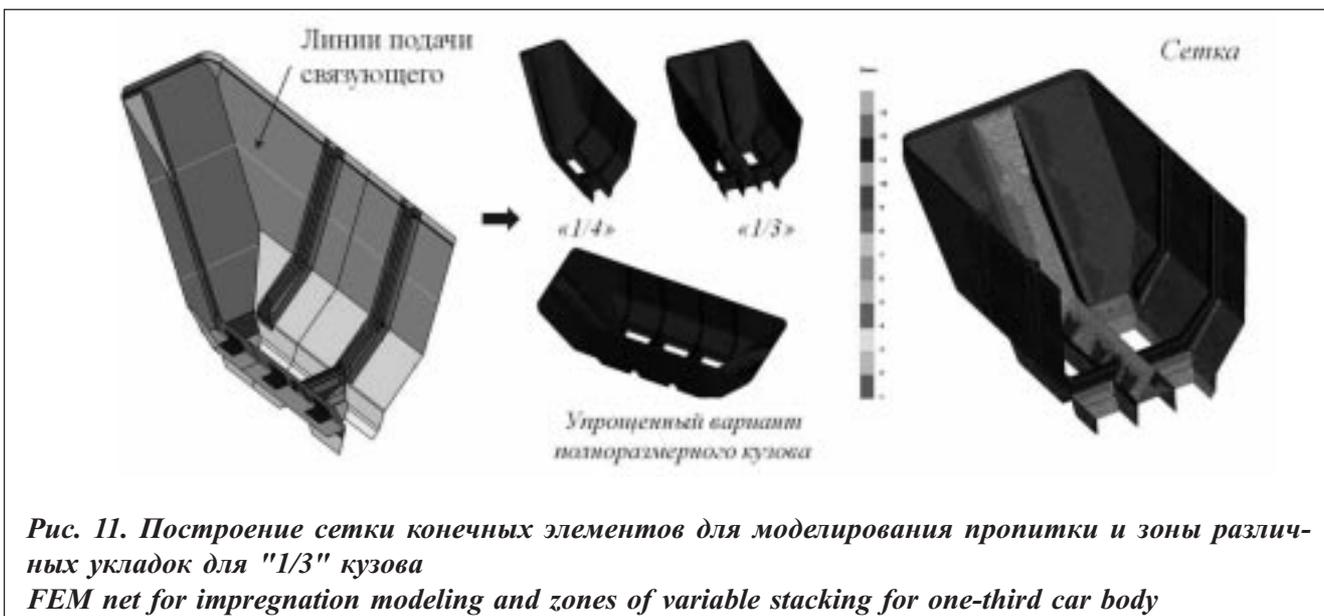
Рис. 9. Процесс пропитки полноразмерной крыши вагона хоппера.
Full-size hopper roof impregnation process.

4. Разработка схемы пропитки кузова

На следующем этапе работ для дальнейшего освоения методов моделирования необходимо было разработать схему пропитки для кузова вагона хоппера, см. Рис. 10. Задачей было подобрать такую схему пропитки кузова, при которой не возникло бы зон непропитки, а также время пропитки не превышало бы время жизни связующего – 150 мин.



При построении сетки учитывалась линейная схема подачи связующего, когда три канала располагались на расстоянии 1 метр. Отработка различных вариантов схем пропитки велась для 3-х конфигураций КЭ сетки – «1/4», «1/3» и упрощенного варианта полноразмерного кузова. В конструкции кузова использовалось 13 типов укладок композита (Рис. 11).



На первом этапе было рассмотрено две принципиальные схемы пропитки, см. Рис. 12. Первая схема – линейная 3-х уровневая схема подачи с последовательным включением каждого уровня, расстояние между уровнями 1 метр. Вторая схема – древовидная.

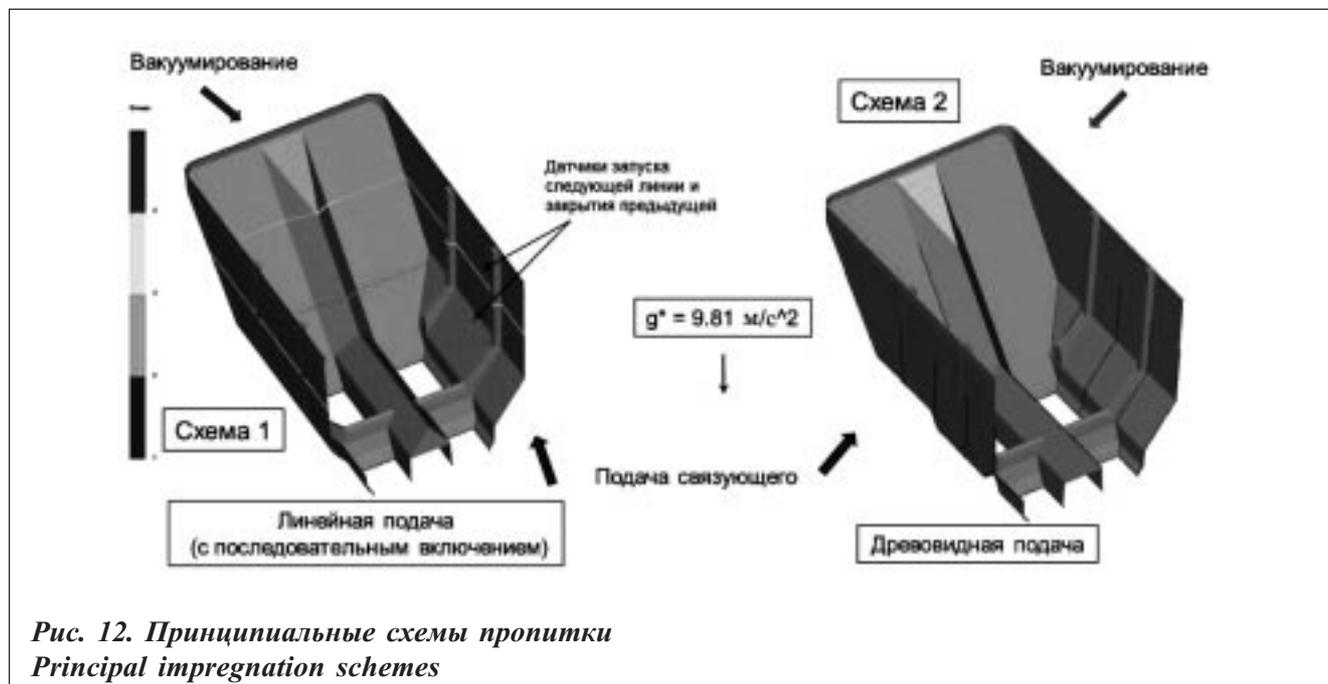


Рис. 12. Принципиальные схемы пропитки
Principal impregnation schemes

Расчет проводился с учетом силы тяжести, действующей на связующее и с давлением вакуумирования 550 Па.

Чтобы реализовать последовательное включение линий подачи связующего использовался специальный инструмент – триггер. Когда связующее заполняло предустановленный датчик, триггер давал команду перекрыть первый уровень и включить следующий. Датчики располагались немного выше линий подачи, начиная со второго уровня, см. Рис. 12.

При пропитке по линейной схеме подачи не возникло зон непропитки, конструкция была пропитана полностью, но за 14000 сек, что существенно выше времени жизни связующего – 9000 сек. Пропитка кузова по изначальной древовидной схеме выявила зоны непропитки на шпангоутах и центральном ребре, см. Рис. 13. После смещения канала возле шпангоута и добавления дополнительных точек вакуумирования на центральном ребре, конструкцию удалось пропитать полностью за 4710 сек.

Выводы по оценке двух принципиальных схем пропитки следующие:

- Схема 1 позволяет получить более равномерное распределение фронта пропитки в кузове без дополнительных каналов вакуумирования на центральном ребре, при условии использования связующего со временем жизни более 4 часов.

- Схема 2 позволяет пропитать изделие в 3 раза быстрее, но требует дополнительных каналов вакуумирования на центральном ребре (на дне и на вершине).

- Неравномерное распределение фронта в Схеме 2, множество смыкающихся фронтов потенциально могут привести к образованию воздушных пузырей, см. Рис. 15.

Следующей итерацией было логичное решение объединить преимущества двух схем, так в линейную схему подачи были добавлены вертикальные каналы подачи без усложнения системы вакуумирования, см. Рис. 16.

При моделировании конструкция была пропитана полностью по данной схеме, однако в ней также присутствует вероятность возникновения зоны непропитки в рядовых шпангоутах, как это видно из Рис. 17 на «667 сек». Результаты расчета показывают, что эти участки пропитываются к 1800 сек. В схему были добавлены дополнительные каналы, после чего фронт течения двигался без опасного схлопывания фронтов.

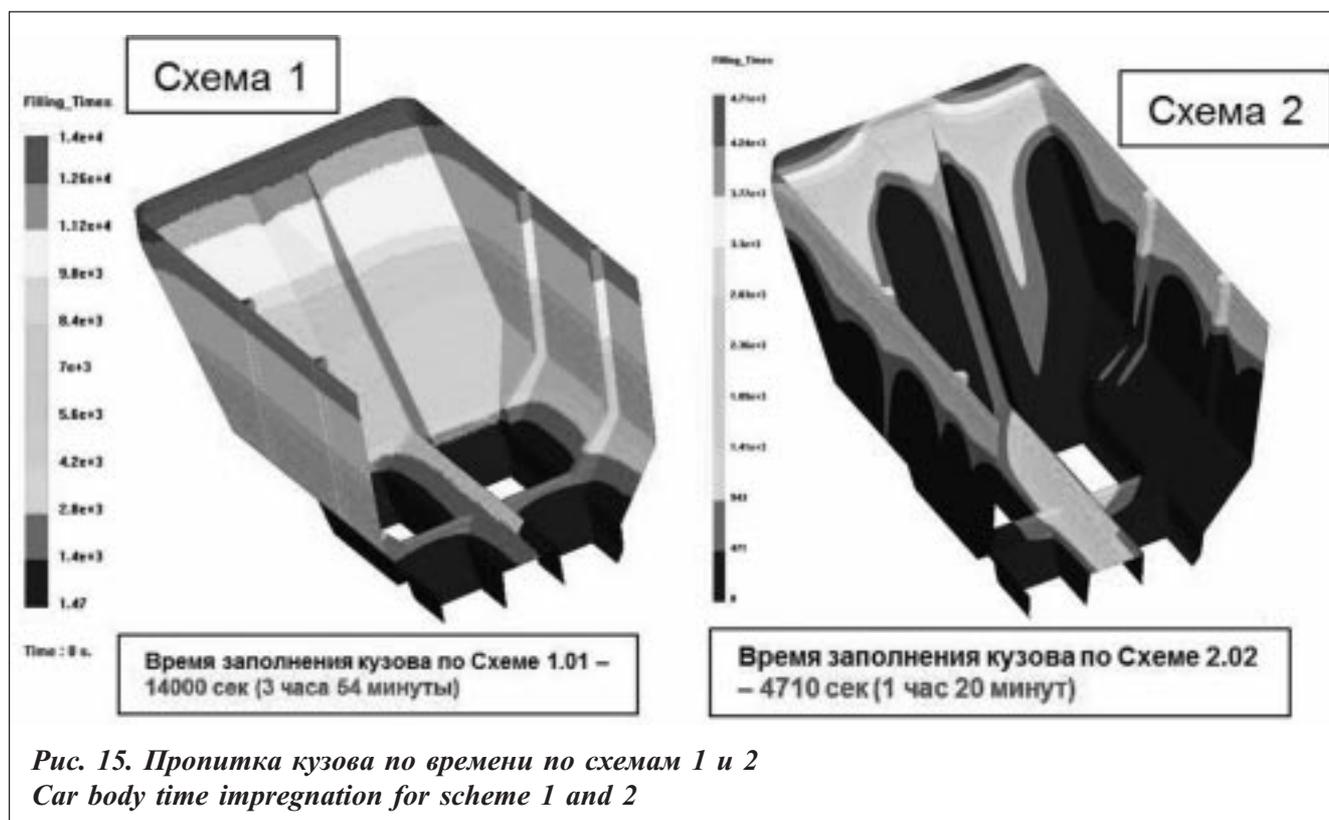




Рис. 16. Гибридная схема подачи - схема 3
Hybrid impregnation scheme - scheme 3

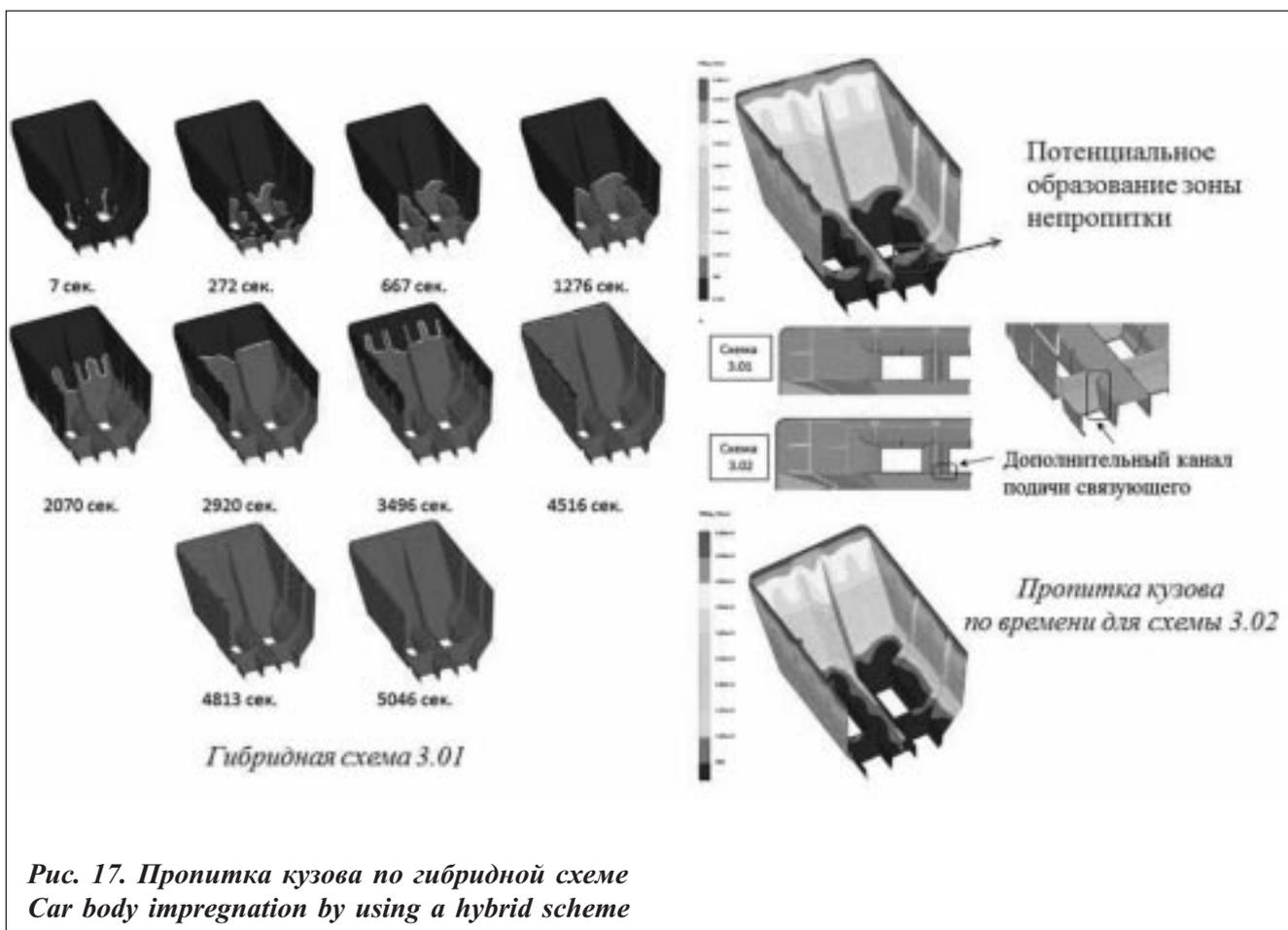


Рис. 17. Пропитка кузова по гибридной схеме
Car body impregnation by using a hybrid scheme

Ознакомившись с результатами моделирования, технологи сочли схему с последовательной подачей слишком сложной в организации на производстве и предложили продолжить исследования древовидной схемы подачи. В схеме были сделаны следующие изменения:

- удлинены каналы подачи ближе к верхнему краю кузова,
- добавлены каналы на торцевой стенке,
- оптимизировано расположение каналов для обеспечения равномерной пропитки.

Изменения в схеме подачи позволили сократить время пропитки кузова с ~1 час 18 мин. до ~ 54 мин., см. Рис. 18.

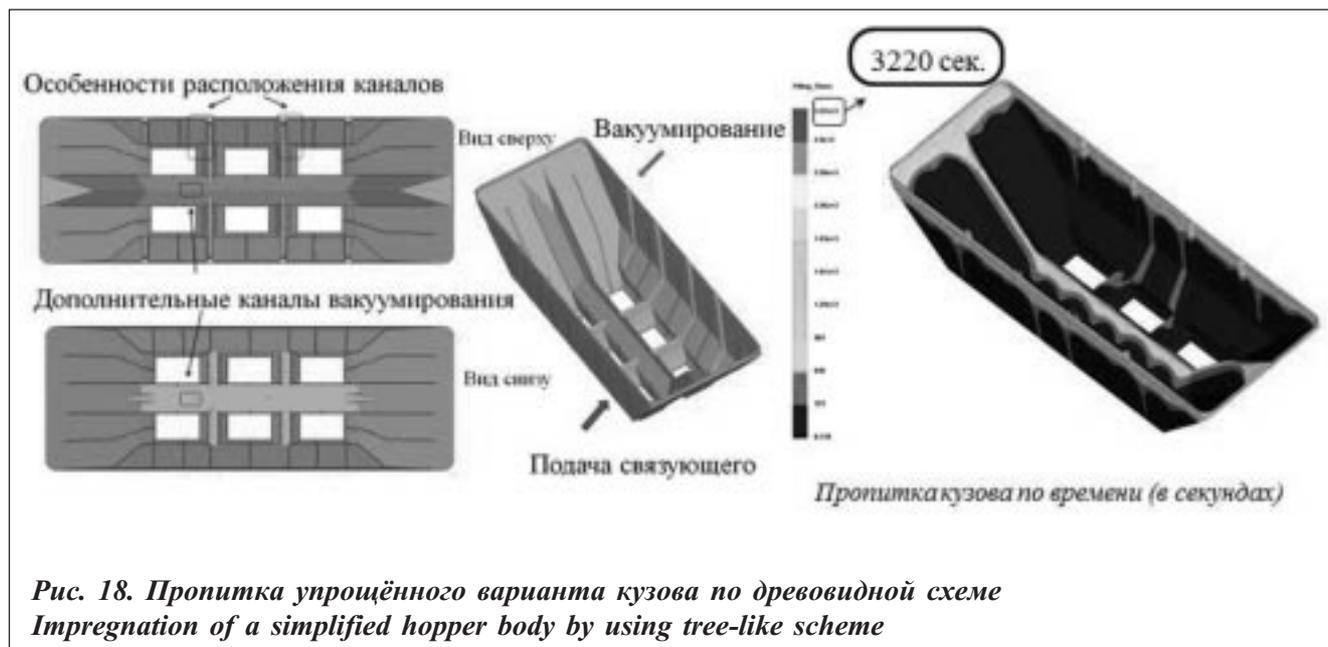


Рис. 18. Пропитка упрощённого варианта кузова по древовидной схеме
Impregnation of a simplified hopper body by using tree-like scheme

На производстве кузова использовалась схема очень близкая к той, что была отработана в программе, однако интуиция технологов позволила сделать схему ещё более оптимальной и обеспечить качественную пропитку. Так, были добавлены по дополнительному каналу у шпангоутов, что позволило обеспечить их равномерную пропитку, удлинены каналы ближе к верхнему краю кузова и сделан ряд других изменений, см. Рис. 19.



Несмотря на различие в схемах пропитки можно провести качественное сравнение моделирования пропитки и эксперимента. Как видно из Рис. 20 распространение фронта связующего в программе на начальном этапе значительно быстрее, чем в эксперименте. Это типичное явление при моделировании пропитки, далее фронт пропитки выравнивается. Уже примерно к 1600 секунде с начала пропитки фронт связующего на некоторых участках достигает вершины стенки, что неудивительно, учитывая высоту каналов в эксперименте. При моделировании фронт достигает края стенки только к 1965 секунде на торце кузова.



Схема, применённая технологами, позволила пропитать кузов полностью с первого раза с необходимым запасом по времени до момента начала застывания связующего.

5. Выводы

1. Предварительное моделирование процесса пропитки позволяет отработать не одну, а десятки схем пропитки
2. Моделирование даёт определённую уверенность технологам в положительном исходе пропитки нового изделия
3. Для получения прогноза с высокой степенью точности, необходимы значения плоскостной (K1, K2) и сквозной (K3) проницаемостей для всех применяемых в конструкции наполнителей, включая проводящие слои и другие материалы, участвующие в пропитке.

Кузов и крыша вагона хоппера были представлены на IV Международном железнодорожном салоне техники и технологий EXPO 1520, проходившем с 11 по 14 сентября 2013 года.

Библиографический список

1. <http://www.uvz.ru/product/98/63>
2. <http://www.uvz.ru/product/98/62>
3. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др., под ред. А.А. Берлина. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: Учебное пособие.* - СПб.: Профессия, 2008. - 560 с.
4. Koefoed Michael. Modeling and Simulation of the VARTM Process for Wind Turbine Blades. *Special Report No. 50, Institute of Mechanical Engineering, Aalborg University, Denmark, January 2003, ISSN 0905-2305.*
5. Ашпиз Е. С., Егоров А. О., Кленин Ю. Г., Кутыркин Е. М., Озеров С. Н., Панков А. В., Пенская Т. В., Сафонов А. А., Ушаков А. Е. Волноотбойная стенка, *Патент на изобретение № 2403339.* 05.02.2009.



6. Ушаков А.Е., Кленин Ю.Г., Сорина Т.Г., Хайретдинов А.Х., Сафонов А.А. Мостовые конструкции из композитов, *Композиты и наноструктуры*, 2009, № 3, с. 25-37.

7. Ушаков А.Е., Кленин Ю.Г., Озеров С.Н., Сафонов А.А. Перспективные конструкции пешеходных мостов из композиционных материалов, *Дороги. Инновации в строительстве*, 2013, № 26, с. 86-88.

8. Сафонов А.А., Сафонов А.А. Математическое моделирование технологического процесса изготовления углепластикового электромагнитного экрана методом вакуумной инфузии, *Технологии ЭМС*, 2010, № 3, с. 80-84.

9. Сафонов А.А. Математическое моделирование пропитки армирующего наполнителя стеклопластиков при вакуумной инфузии. *Проблемы машиностроения и надежности машин*, 2010, № 6, с. 70-78.

10. Сегерлинд Л. *Применение метода конечных элементов*. – Москва: Мир, 1979. – 392 с.

11. Ушаков А.Е., Кленин Ю.Г., Сорина Т.Г., Корниенко Е.И., Сафонов А.А. Оценка проницаемости заготовок из сухого наполнителя, предназначенных для изготовления панелей вакуумной инфузией, *Композиты и наноструктуры*, 2013, № 1, с. 46-56.

12. Сафонов А.А., Щеглов Б.А. Методы определения проницаемости ортотропной среды, *Проблемы машиностроения и надежности машин*, 2012, № 3, с. 54-62.

References

1. <http://www.uvz.ru/product/98/63>

2. <http://www.uvz.ru/product/98/62>

3. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. and others, edited by Berlin A. A., *Polimernie kompozitsionnie materialy: struktura, svoystva, tehnologiya. Uchebnoe posobie. [Polymer composite materials: structure, properties, technology. Tutorial]*. Saint Petersburg, Professia, 2008. 560 p.

4. Koefoed Michael. Modeling and Simulation of the VARTM Process for Wind Turbine Blades. *Special Report No. 50, Institute of Mechanical Engineering, Aalborg University, Denmark, January 2003, ISSN 0905-2305*.

5. Ashpiz E.S., Egorov A.O., Klenin Yu. G., Kutirkin E.M., Ozerov S.N., Pankov A.V., Penskaya T.V., Safonov A.A., Ushakov A.E., *Volnootboynaya stenka [Sea wall]*. Patent for an invention no. 2403339. 05.02.2009

6. Ushakov A.E., Klenin Yu. G., Sorina T.G., Hairetdinov A. H., Safonov A.A. Bridge structures made of composites. *Kompoziti i nanostrukturi – Composites and nanostructures*, 2009, no. 3, pp. 25-37 (in Russian).

7. Ushakov A.E., Klenin Yu. G., Ozerov S.N., Safonov A.A. Perspective design of pedestrian bridges made of composite materials. *Dorogi. Innovacii v stroitelstve – Roads. Building Innovations*, 2013, no. 26, pp. 86-88 (in Russian).

8. Safonov A.A., Safonov A.A. Сафонов А.А., Сафонов А.А. Mathematical modeling of the process of manufacturing a carbon-fiber electromagnetic screen by vacuum infusion, *Tehnologii EMS – Technology EMS*, 2010, no.3, pp. 80-84 (in Russian).

9. Safonov A.A. Mathematical modeling of reinforcement impregnation of glass-fiber plastic by vacuum infusion. *Problemi mashinostroenia i nadezhnosti mashin – Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2010, no. 6, pp. 70-78 (in Russian).

10. Segerlind L. *Primenenie metoda konechnih elementov* [Application of finite element method]. Moscow, Mir, 1979. 392 p.

11. Ushakov A.E., Klenin Yu. G., Sorina T.G., Kornienko E.I., Safonov A.A. Evaluation of the permeability of the dry filler preforms intended for the manufacture of panels by vacuum infusion. *Kompoziti i nanostrukturi – Composites and nanostructures*, 2013, no. 1, pp. 46-56 (in Russian).

12. Safonov A.A., Shcheglov B.A. Methods for determining permeability orthotropic medium. *Problemi mashinostroenia i nadezhnosti mashin – Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2012, no. 3, pp. 54-62 (in Russian).

Сведения об авторах

А.Е. Ушаков: д-р. техн. наук, профессор практики, Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), п. Сколково, Московская область, Россия, ushakov@skolkovotech.ru, тел. +7985-7763351.

А.А. Сафонов*: канд. техн. наук, эксперт, Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), п. Сколково, Московская область, Россия, safonov@mail333.com, тел. +7916-9913926.

Е.И. Корниенко: зам. генерального директора, ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская область, Россия, cornienko@gmail.ru, тел. +7910-4517220.

Н.В. Розин: инженер, ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская область, Россия, funt1k_07@mail.ru, тел. +7915-1751470.

* Контактное лицо

УДК 678.01:539.3: 539.27

ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭПОКСИДНОГО УГЛЕПЛАСТИКА ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ПО МОДЕ II

(поступила в редакцию 12.05.2014, переработанный вариант – 20.05.2014, принята к печати - 01.06.2014)

И.С.Деев, Л.П.Кобец, А.Ф.Румянцев

*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
ГНЦ РФ, г. Москва, Россия*

С помощью сканирующей электронной микроскопии проведены фрактографические исследования эпоксидного углепластика после испытаний на трещиностойкость по моде II. Показано, что расслоение углепластика сопровождается пластическим деформированием фазовой микроструктуры полимерной матрицы, образованием в ней торсионов и гиперболических микротрещин. Разнообразие видов разрушения является следствием длительного воздействия нагрузки. Обнаружено, что величина пластического деформирования фазовой микроструктуры матрицы возрастает в зонах разрушения, отличающихся меньшей скоростью расслоения. Подтверждена также выдвинутая гипотеза о гетерофазном строении эпоксидных матриц, при котором молекулярно-дисперсионная среда представляет собой высоковязкую жидкость, в которой под действием напряжений перемещаются и деформируются микро- и наноразмерные дисперсные частицы.

Ключевые слова: углепластик, эпоксидная матрица, трещиностойкость, сканирующая электронная микроскопия, торсионы, дисперсные частицы, пластическая деформация.

A STUDY OF THE FRACTURE SURFACE OF CARBON FIBER REINFORCED EPOXY BINDER AFTER MEASURING FRACTURE TOUGHNESS (MODE II)

I.S.Deev, L.P.Kobets, A.F.Rumyantsev

All-russian institute of aviation materials SSC RF, Moscow, Russia

Scanning electron microscopy of fracture surfaces of the carbon fiber reinforced polymers (CFRP) after measuring fracture toughness (mode II). It is shown that delaminating epoxy of CFRP is accompanied by plastic deformation of microphase structure of polymeric matrix as well as formation of torsions and hyperbolic microcracks in it. A variety of the types of fracture is a consequence of long-time loading. It is revealed that plastic deformation of microphase structure of matrix is larger in the fracture zones in which the delamination rate is smaller. The hypothesis on heterophase structure of epoxy matrixes formulated earlier is confirmed. The polymer is actually a media composed molecular and dispersive of high viscosity fluid, in which nanoparticles are moving and deforming being under stresses.

Keywords: carbon fiber reinforced polymers (CFRP), epoxy matrix, fracture toughness (mode II), scanning electron microscopy, torsions, dispersion particles, plastic deformation.

1. Введение

В настоящее время намечены новые стратегические направления развития полимерных композиционных материалов (ПКМ) и технологий переработки, предусматривающие их применение не только в авиационно-космической технике, но и в других отраслях промышленности (судостроении, энергетике, строительстве и т.п.). В условиях эксплуатации изделия и конструкции из ПКМ подвергаются различным видам механических напряжений, причём одной из важнейших характеристик этих материалов, определяющей их

работоспособность, является трещиностойкость [1-5]. Влияние механического нагружения, климатических и других эксплуатационных факторов на полимерные композиты может приводить к изменению их структуры и механических свойств [6 – 11].

В последние годы одновременно с развитием представлений об иерархии структурных элементов деформации [12] развиваются прямые методы и методики анализа структурных перестроек в твёрдых телах при низко- и высокоскоростном силовом воздействии [11, 13]. Общеизвестно, что для процессов деформирования и разрушения многих материалов под нагрузкой характерна многостадийность, которая сопровождается структурными превращениями на разных масштабных уровнях. Сочетание макро-, микро- и наномеханических подходов [14] позволяет описать многогранный процесс эволюции структуры под нагрузкой в терминах физики и механики разрушения ПКМ. Изучение разрушения ПКМ связано с анализом процессов, развивающихся в материале под нагрузкой с момента её приложения вплоть до полного разрушения.

Цель настоящей работы заключается в исследованиях микроструктуры высокомодульного углепластика при испытании на трещиностойкость по моде II и разрушающегося при межслойном сдвиге. В механике разрушений поля напряжений в окрестности вершины трещины различаются тремя основными типами (обозначаются римскими цифрами I, II, III), каждому из которых соответствует определённая мода смещений поверхностей (берегов) трещины. В соответствии с этим выделяют трещины нормального отрыва (мода I), поперечного (мода II) и продольного (мода III) сдвига. Предлагаемая работа является продолжением ранее проведённых исследований трещиностойкости углепластиков по моде I [17].

Анализ изменений микроструктуры матрицы в углепластике в процессе испытаний на трещиностойкость по моде II рассматривается с позиций гетерофазного (микрокомпозитного) строения термореактивного полимера, весьма чувствительного к механическим нагрузкам. Ранее [11, 16, 17] было показано, что микроструктура многих термореактивных полимеров имеет микрофазовое строение, элементами которого являются непрерывная квазиизотропная среда (микроматрица) и распределённые в ней частицы дисперсной фазы. Такая структура, подобная дисперсно-наполненной, была названа микрокомпозитной. Наблюдения за указанными фазами показали, что они различаются по термомеханическим и термическим свойствам, при этом разрушение полимеров чаще всего начинается с наименее прочной фазы – микроматрицы. Последняя имеет меньшую степень отверждения по сравнению с полимером, заключённым в частицах дисперсной фазы. Микрокомпозитная структура эпоксидных полимеров весьма чувствительна к условиям отверждения и механическим нагрузкам.

2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили испытанные на трещиностойкость по моде II образцы эпоксидного углепластика с однонаправленным расположением волокон. Армирующим наполнителем композита являлась углеродная лента марки УКН-300-3к, а связующим – эпоксидная композиция марки ВС-2526к, содержащая смолу ЭХД и диаминодифенилсульфон в качестве отвердителя. Испытания на трещиностойкость проводили по инструкции ММ 1.2.019-2002 «Композиты слоистые полимерные. Метод определения удельной работы расслоения (вязкости межслойного разрушения) при сдвиге». Образцы представляли собой полоски размерами 120×20×3мм, которые на одном конце имели симметричную по толщине искусственную трещину, образованную закладкой фторопластовой пленки длиной 30 - 40 мм (Рис. 1). Испытания образцов на трехточечный изгиб проводились при скорости перемещения активной траверсы 2 мм/мин, фиксируя величину предельной нагрузки P . Испытания выбранного углепластика на трещиностойкость показали, что для него величина удельной работы расслоения G_{2c} при межслойном сдвиге (мода II) составила 2,91 кДж/м². Необходимо отметить, что магистральная трещина замедляется при переходе из зоны 1 в зону 2 и далее в зону 3. Для изучения фрактографии образующихся поверхностей разрушения применяли сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) высокого разрешения с использованием специально разработанной методики подготовки образцов [10, 15]. Для фрактографических исследований образцы вырезали из трёх зон разрушения согласно схеме, приведённой на Рис. 1. Учитывая фазовую структуру полимерной матрицы, исследования проводились на макро-, мезо- и микроуровнях. Типовые поверхности разрушения углепластика приведены на Рис. 2-10.



Рис. 1. Схема нагружения с зонами разрушения образца слоистого полимерного композита (углепластика) при испытании на трещиностойкость по моде II (межслоевого сдвига): 1, 2, 3 - зоны разрушения
Schematic of loading by the indenter (индентор - on the scheme) of a specimen according to mode II (interlaminar shear). Failure zones are marked as 1,2 3

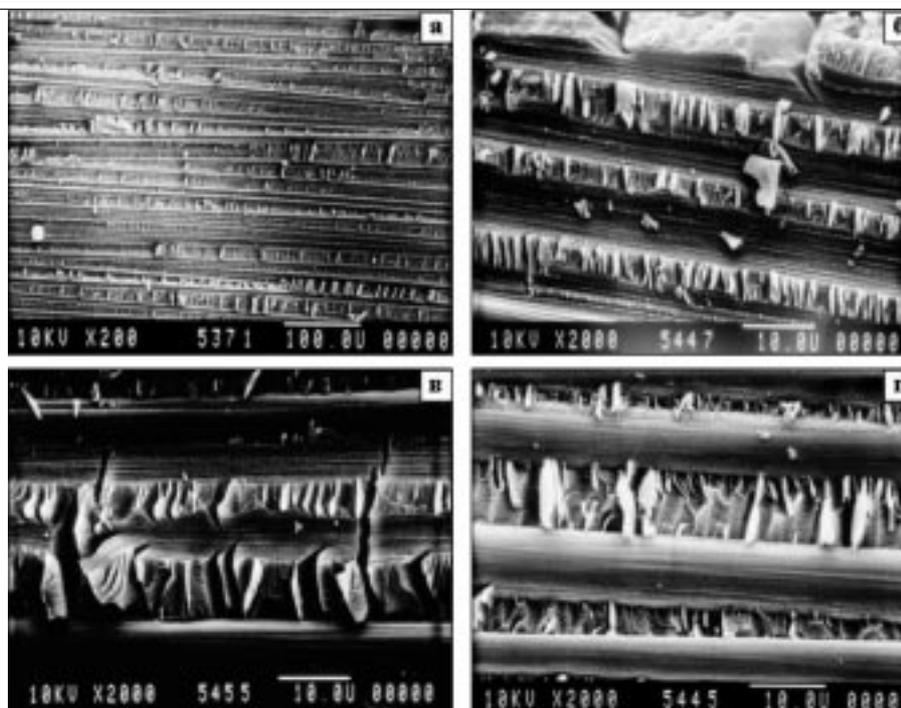


Рис. 2. Поверхность разрушения образца углепластика после испытаний (зона 1, направление расслоения - слева направо): а) общий вид фрагментации плёнки матрицы между волокнами; б) торсионные структуры в матрице между волокнами; в) торсионные структуры и микротрещины в матрице между волокнами; г) расщепление торсионных структур у поверхности волокон

Fracture surface zone 1, of a CFRP specimen after testing: а) A general view of fragmentation of a matrix layer between fibers; б) Torsions in a matrix between fibers; в) Torsions and microcracks in matrix between fibers; г) Splitting of torsions ends at a surface of the fibers

3. Результаты и их обсуждение

Анализ расслоившейся поверхности образца углепластика в 1-ой зоне, где вследствие высокой скорости развития разрушения релаксационные процессы в вершине трещины заторможены, показал (Рис. 2 - 4), что

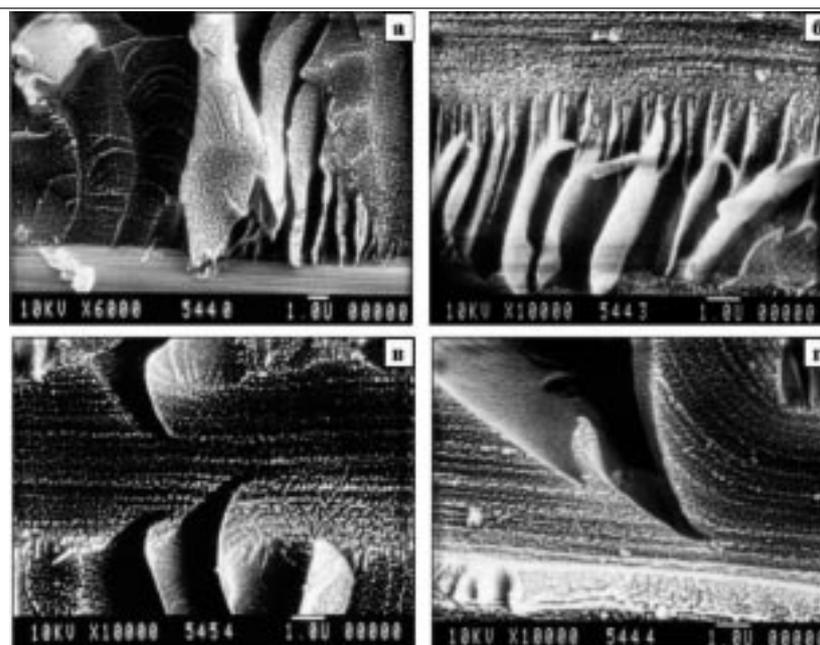


Рис. 3. Поверхность разрушения образца углепластика после испытаний на трещиностойкость по моде II (зона I, направление расслоения - слева направо): а, б) расщепление торцев торсионов у поверхности волокон; в, з) микротрещины в «реплике» волокон в матрице
Fracture surface of a CFRP specimen after testing measuring (zone I, delamination proceeds - from the left to right): а, б) Splitting of torsions ends at a fiber surface; в, з) Microcracks in «replica» of fibers in a matrix

для неё типичен хрупкий характер разрушения матрицы между волокнами с появлением в структуре полимерной матрицы локальных торсионных областей (торсионов) со слабо выраженными пластическими деформациями (Рис. 2). Образование торсионов в углепластике при разрушающем силовом воздействии (межслойном сдвиге) проходит через стадию фрагментации слоёв матрицы между волокнами и сопровождается эффектом поворота и/или закручивания (Рис. 2 б, в). Необходимо отметить, что образующиеся при разрушении композита различные структурные элементы (торсионы, микроторсионы и др.) имеют собственный объём, разную форму, определённое расположение в пространстве (угол наклона) и расстояние между ними. Наблюдаемые в этой зоне изменения микрофазовой структуры матрицы связаны, очевидно, с кратковременным деформированием. В результате быстрого протекания процесса деформирования дисперсная микроструктура полимерной матрицы не успевает перестроиться и остаётся почти изотропной (Рис. 3 а). Этому способствует высокая адгезия между компонентами материала, отсутствие видимых расслоений по границе раздела матрицы с волокном и многочисленные расщепления торцев торсионов, практически «приклеенных» к волокну (Рис. 2 г, 3 б).

Один из возможных механизмов образования торсионов заключается в том, что при встрече двух соседних микротрещин, расположенных под небольшим углом друг к другу, возникает крутящий момент. По достижении предела прочности при сдвиге в матрице образуется торсион произвольного диаметра [10, 11]. В данном образце поперечные размеры торсионов колеблются в диапазоне 1 – 15 мкм в зависимости от их расположения. Часто гребни двух соседних торсионов, образовавшихся таким образом, также имеют вид торсиона с диаметром, равным толщине гребня. В этих случаях наблюдается чёткая ориентация дисперсных частиц в направлении действия касательных напряжений. Деформация матрицы в направлении волокон заметно искажает форму торсионов со средним диаметром 2 мкм. Ориентация асимметричных дисперсных частиц позволяет проследить за направлением действия предельных касательных напряжений, встречное движение которых в соответствии с законом их парности формирует микрорельеф структуры матрицы непосредственно перед отделением из массива её фрагментов. Если предельный крутящий момент в этой зоне постоянен, то повышенная адгезия между компонентами углепластика способствует образованию торсионов меньшего диаметра.

Фрактография испытанных образцов углепластика позволяет проследить не только последовательность распространения микротрещин, но и постадийность выделения торсионов. В исследованной матрице вершины микротрещин имеют средний радиус 0,05–0,1 мкм (Рис. 3 в, г). Длина стабильного роста микротрещины под действием постоянного механического напряжения составляет несколько микрон. Искривления микротрещин, вершины которых асимптотически приближаются к оси реплик, оставленных волокнами в матрице и зеркальны по отношению друг к другу, указывают на направление деформации сдвига и продвижения трещины в образце (в нашем случае слева – направо). Можно предположить, что искривлённые микротрещины (Рис. 3 в, г) представляют первую стадию образования торсионов, завершения которого не последовало из-за преждевременного расслоения образца. Микрофотографии рисунка 4 а, б иллюстрируют практическое оформление искривлённых фрагментов матрицы в торсионы: на рис. 4а левый торсион частично отделился от массива полимера, а на рис. 4 б правый отделился полностью. Наблюдения на микро- и частично на наноуровнях показали, что рост трещины происходит в теле микроматрицы (темное поле на микрофотографиях), при этом дисперсные частицы и их ассоциаты «уступают» давлению в вершине микротрещины, раздвигаясь и поворачиваясь на некоторый угол (Рис. 3 в, г; Рис.4 а, б, в). Частицы, оказавшиеся непосредственно на пути движения трещины, изменяют свою форму с округлой на нитевидную, ориентируются в направлении её перемещения и частично разрушаются (Рис. 4 в). Разрушение дисперсных частиц и их ассоциатов на первичные частицы сферической формы под давлением микротрещины является доказательством слабой связанности последних межмолекулярными связями и взаимодействующих друг с другом че-

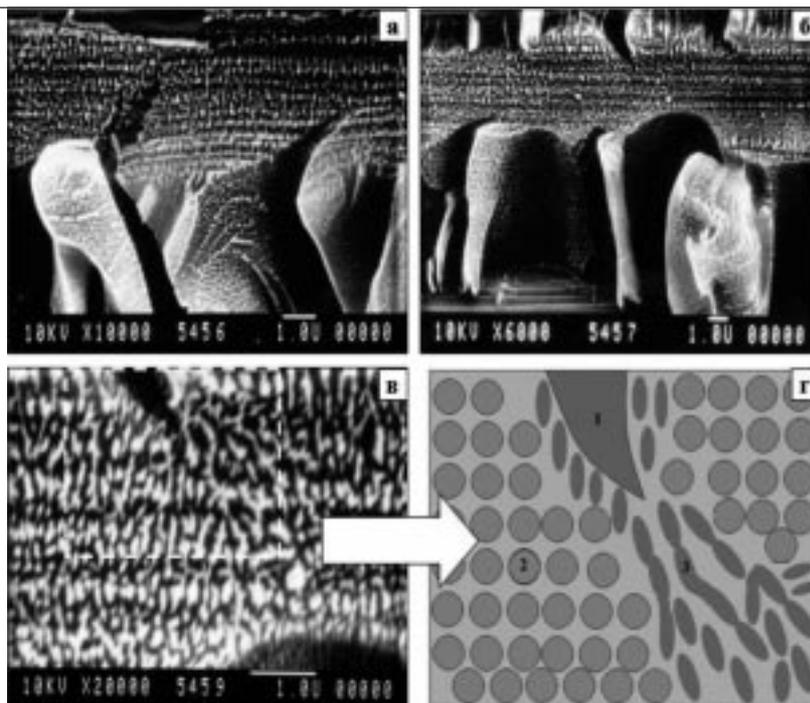


Рис. 4. Поверхность разрушения образца углепластика после испытаний (зона 1, направление расслоения - слева направо): а, б) микротрещины и торсионы в граничном слое матрицы; в) изменение микрофазовой структуры матрицы в кончике микротрещины; г) схема изменения расположения дисперсных частиц микрофазовой структуры матрицы в кончике микротрещины: 1 - микротрещина; 2 - области с анизотропным расположением дисперсных частиц; 3 - область с изменением расположения и формы дисперсных частиц в кончике микротрещины
Fracture surface of a CFRP specimen after testing (zone 1, delamination proceeds - from the left to right): а, б) Microcracks and torsions in a boundary layer of a matrix; в) A change in microphase structure of the matrix the microcrack tip; г) Schematic the change in the arrangement of disperse particles in microphase structure of the matrix at the microcrack tip: 1 - microcrack; 2 - areas with an anisotropic arrangement of disperse particles; 3 - area with a change of both the arrangement and form of disperse particles at the microcrack tip

рез прослойки микроматрицы. На Рис. 4 г показано схематическое обобщение деградации коллоидно-дисперсной структуры матрицы в процессе роста микротрещины.

Для фрактографии поверхности углепластика, расположенной во 2-ой зоне (Рис. 5-7), выявлены следующие особенности. Первая заключается в большей доле пластически деформированных участков матрицы

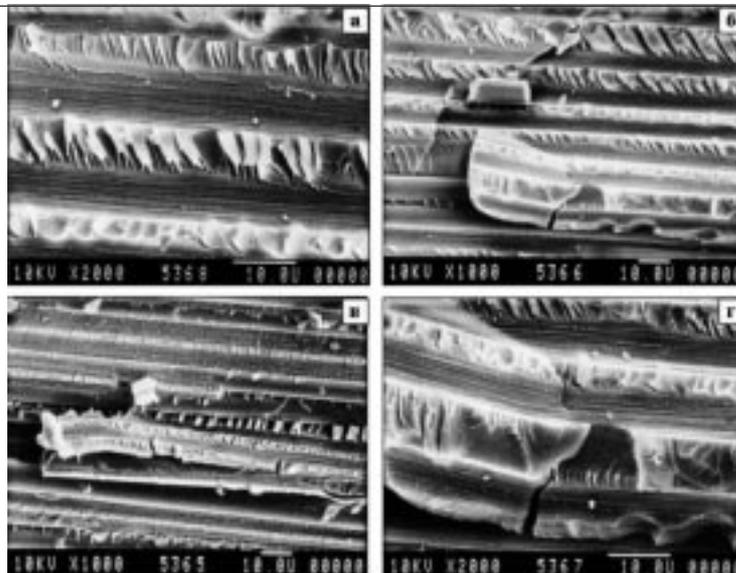


Рис. 5. Поверхность разрушения образца углепластика после испытаний (зона 2, направление расслоения - слева направо): а, б) торсионы и микротрещины в матрице между волокнами; в, з) пластическая деформация и микротрещины в матрице

Fracture surface of a CFRP specimen after testing (zone 2, delamination proceeds - from the left to right): а, б) torsions and microcracks in a matrix between fibers; в, з) Plastic deformation and microcracks in the matrix

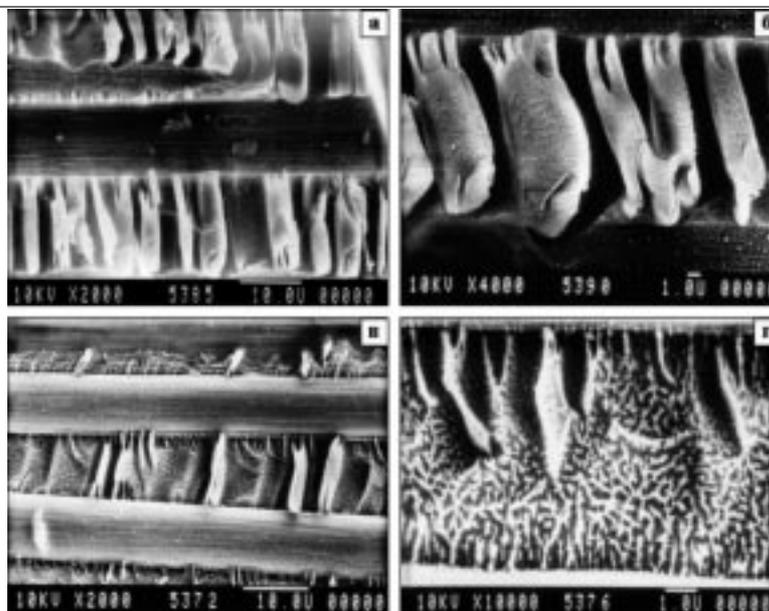


Рис. 6. Поверхность разрушения образца углепластика после испытаний (зона 2, направление расслоения - слева направо): а, б) торсионы в матрице между волокнами; в, з) расщепление торцев торсионов на микроторсионы у поверхности волокон

Fracture surface of a CFRP specimen after testing (zone 2, the delamination proceeds from the left to right): а, б) Torsions in the matrix between fibers; в, з) Splitting of torsion ends at the microtorsions at fiber surface

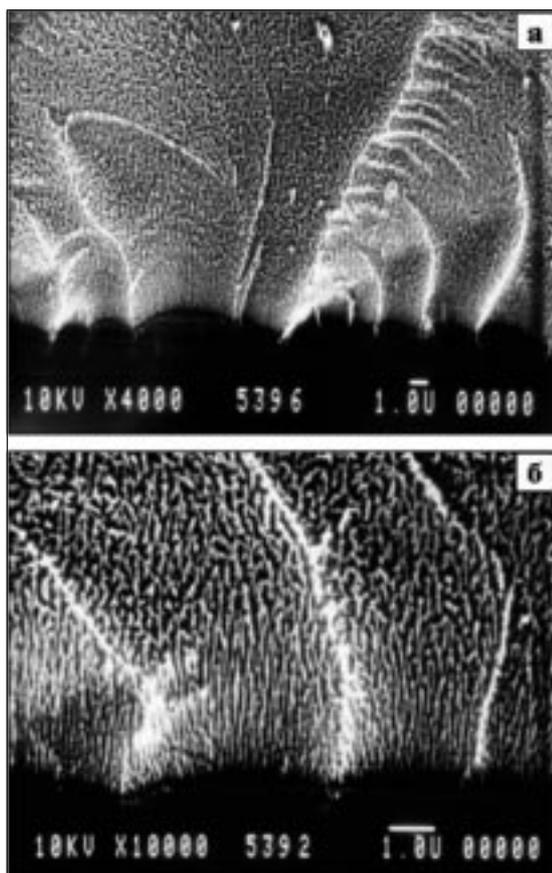


Рис. 7. Поверхность разрушения образца углепластика (зона 2, направление расслоения - слева направо): а, б) пластическая деформация граничного слоя матрицы
Fracture surface of a CFRP specimen after testing (zone 2, the delamination proceeds from the left to right): а, б) Plastic deformation of a boundary layer of the matrix

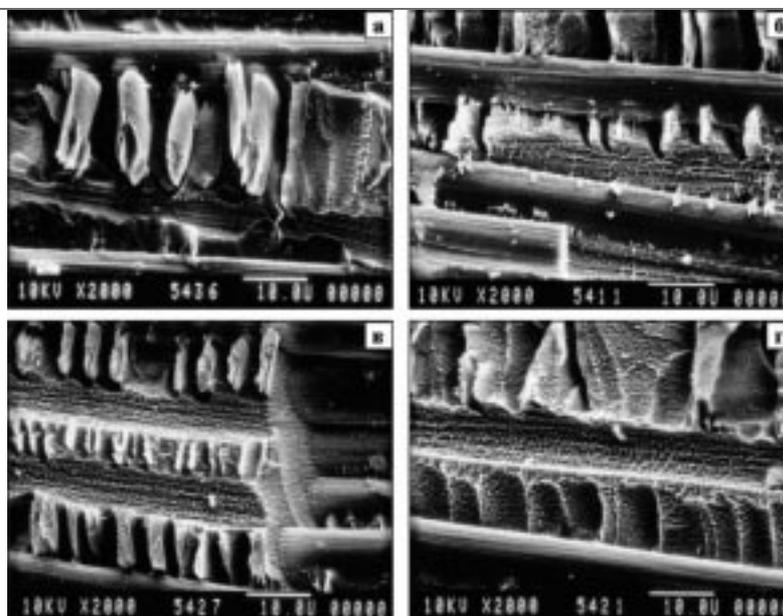


Рис. 8. Поверхность разрушения образца углепластика после испытаний (зона 3, направление расслоения - слева направо): а) торсионы в матрице между волокнами; б) микротрещины в матрице на границе с волокном и обрыв волокон; в, г) пластическая деформация микрофазовой структуры матрицы
Fracture surface of a CFRP specimen after testing: (zone 3, the delamination proceeds from the left to right): а) Torsions in the matrix between fibers; б) Microcracks in the matrix at the fibre/matrix interface and fiber breaks; в, г) Plastic deformation of the microphase structure in the matrix

на поверхности, по которой расслоение произошло в нейтральной области (Рис. 5). Как правило, величина деформирования матрицы в этой зоне более высокая, чем в 1-ой, и сопровождается образованием в ней большого количества микротрещин. Другой особенностью является определяющее влияние касательных напряжений на проявление торсионного характера разрушения матрицы между волокнами с увеличением её пластической деформации (Рис. 5 а, б). Торсионы заметно различаются поперечными размерами (2-10 мкм), полностью занимая микрообъёмы матрицы между волокнами. Длинные оси торсионов традиционно расположены перпендикулярно направлению развития деформации на поверхности расслоения, при этом практически у всех торсионов наблюдается расщепление торцов (Рис. 5 а, б, г; Рис. 6). На боковой поверхности торсионов ориентация дисперсных частиц матрицы практически отсутствует, за исключением граничного слоя, в котором частицы ориентированы нормально к волокну (Рис. 6 г). Таким образом, исследованное трещинообразование в образце углепластика, испытанного по моде II, органически связано с торсионным механизмом разрушения матрицы.

При больших увеличениях (до $\times 10^4$) на пограничных с волокном участках матрицы (Рис. 7) видно, что структурированный поверхностью волокна слой матрицы с нормальной по отношению к его поверхности ориентацией, достигает толщины 4 - 5 мкм. Дисперсные частицы нитевидной формы, занимающие около 40% объема матрицы, образуют практически непрерывную сетчатую структуру, легко ориентируясь в объеме граничных слоев (Рис. 7 б). Это указывает на высокую пластичность дисперсионной среды полимерной матрицы, степень отверждения которой явно недостаточна.

В зоне 3, расположенной справа от индентора, углепластик подвергался наиболее длительному нагружению, что отразилось на его фрактографической картине с сильно выраженной пластической деформацией матрицы (Рис. 8-10). Торсионный механизм её разрушения в этой зоне углепластика можно назвать типовым. Для структуры материала в этой зоне характерно наличие обрывов волокон (Рис. 8 б) и отслоение от их поверхности пластически деформированной матрицы (Рис. 8 в, г). Отчётливо видно, что отслоение фрагментов матрицы от поверхности волокон в этой зоне протекает исключительно по адгезионному

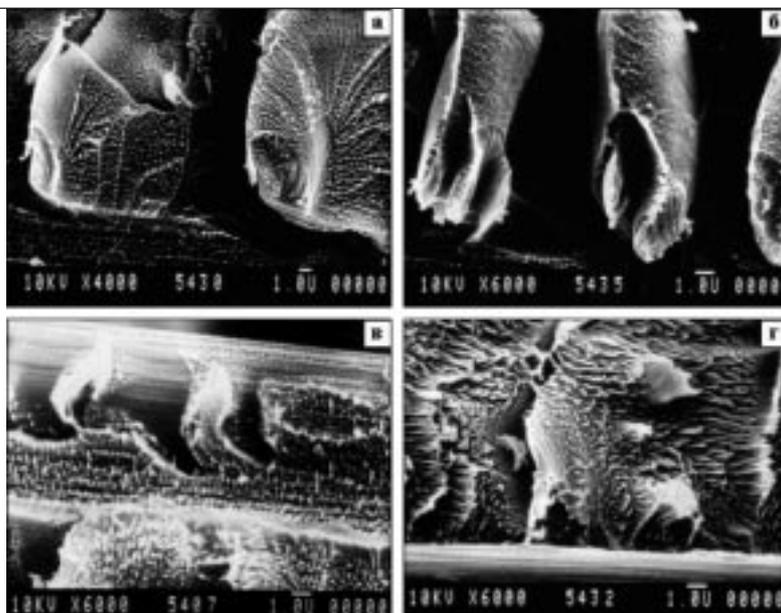


Рис. 9. Поверхность разрушения образца углепластика после испытаний (зона 3, направление расслоения - слева направо): а, б) пластическая деформация микрофазовой структуры матрицы на поверхности торсионов; в) пластическая деформация плёнки матрицы на поверхности волокна; г) пластическая деформация и микротрещины в плёнке матрицы между волокнами

Fracture surface of a CFRP specimen after testing: (zone 3, the delamination proceeds from the left to right): а, б) Plastic deformation of a microphase structure in the matrix on a torsion surface; в) Plastic deformation of the layer matrix on the fiber surface; г) Plastic deformation and microcracks in the matrix layer between fibers

механизму (Рис. 8 б, в, г). По аналогии с разрушением пластика в зоне 2 (см. Рис. 6) на поверхности разрушения в зоне 3 можно наблюдать прорастание системы микротрещин такой же направленности и фрагментация плёнки матрицы между волокнами с образованием торсионов (Рис. 8 а, б; 9 а, б).

Исключительно сложную картину представляет поверхность углепластика в зоне 3, показанная на Рис. 9 и Рис. 10. Вследствие значительной пластической деформации углепластика в этой зоне, по сравнению с зонами 1 и 2, торсионы с эллиптической формой поперечного сечения на своей поверхности разрушения проявляют более явные следы закручивания в виде тангенциально направленных дисперсных частиц (Рис. 9 а, б). Стремление системы к энергетически более выгодному торсионному разрушению матрицы обуславливает периодическую фрагментацию тонкой плёнки матрицы на поверхности волокон и значительные пластические деформации (Рис. 9 в, г). В плёнке матрицы на границе раздела с волокном, недостаточная толщина которой препятствует образованию типичных торсионов, образуются регулярно повторяющиеся микротрещины гиперболической формы с типичной закруглённой вершиной (Рис. 9 в, Рис. 10 в).

Участки матрицы насыщены нитевидными частицами толщиной 0,01-0,02 мкм с концентрацией дисперсной фазы 40-50 об.%. Линейные структуры, состоящие из дисперсных частиц, располагаются в направлении главных напряжений, перемещаясь под их действием в пластически деформируемой дисперсионной среде (Рис. 10).

Следовательно, в зоне 3 для поверхности расслоения от сдвига углепластика в процессе испытания на трещиностойкость (мода II) характерны наибольшие пластические деформации матрицы, дисперсионная фаза которой проявляет свойства жидкообразного тела.

4. Заключение

Установлено, что вследствие длительного (по сравнению с обычным кратковременным) воздействия нагрузки расслоение высокомодульного эпоксидного углепластика в процессе испытаний на трещиностойкость по моде II сопровождается значительным пластическим деформированием фазовой микроструктуры полимерной матрицы. В жидкообразной дисперсионной слабо отверждённой среде дисперсные части-

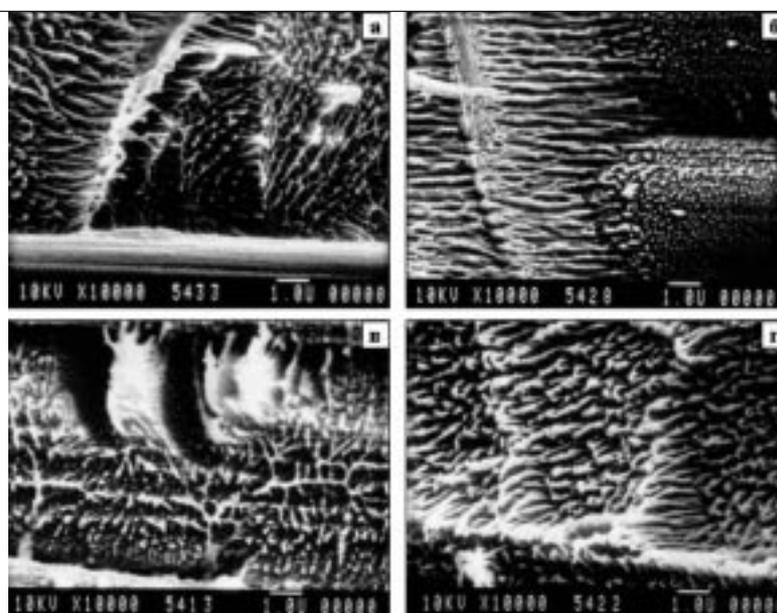


Рис. 10. Поверхность разрушения образца углепластика после испытаний (зона 3, направление расслоения - слева направо): пластическая деформация микрофазовой структуры матрицы с образованием линейных (а, б) и разветвлённых (в, г) структур

Fracture surface of a CFRP specimen after testing: (zone 3, the delamination proceeds from the left to right): plastic deformation of a microphase structure in the matrix with the formation linear (а, б) and branched (в, г) structures

цы деформируются вплоть до образования длинных (до 15 мкм) линейных структур, ориентированных в направлении действия главных микро- и наноупругостей. Образование торсионных различной формы и размерами от одного до 6 мкм наблюдается в случае достаточной толщины слоя матрицы. В тонкой плёнке матрицы происходит лишь её фрагментация в виде регулярно повторяющихся микротрещин гиперболического профиля с радиусом в вершине от 0,01 до 0,05 мкм. Наблюдается преимущественно адгезионный механизм межкомпонентного расслоения углепластика от сдвига, свидетельствующий о необходимости повышения адгезии волокна к матрице. Это позволит реализовать в материале не использованные резервы прочности без затратных исследований по созданию новых компонентов.

Авторы выражают признательность Файзрахманову Н. Г. и Куршеву Е. В. за непосредственное участие в проведении экспериментальных исследований.

Библиографический список

1. *Межслойные эффекты в композитных материалах*. Под ред. Н.М. Пэйгано. - М.: Мир. 1993. 346 с.
2. Воронцов А.Н., Мурзаханов Г.Х., Щугорев В.Н. Разрушение конструкций из композитных материалов по типу расслоений, *Механика композитных материалов*, 1989, №6, С. 1007-1023.
3. Min-Seok Sohn and Xiao-Zhi Hu. Comparative study of dynamic and static delamination behaviour of carbon fibre/epoxy composite laminates, *Composites*, 26. (1995), pp. 849-858.
4. Болотин В.В., Ефимов А.Е., Мезенцев Н.С., Шебунин И.В., Щугорев В.Н. Трещиностойкость композитных материалов на полимерных связующих при повышенных температурах, *Механика композитных материалов*, 1988, №5, С. 839-844.
5. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. *Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций*. - М.: Химия. 1991. 336 с.
6. Ерасов В.С., Нужный Г.А., Гриневиц А.В., Терехин А.Л. Трещиностойкость авиационных материалов в процессе испытания на усталость//*Труды ВИАМ*. 2013. №10. ст. 06 (viam-works.ru).
7. Грабильников А.С., Машинская Г.П., Железина Г.Ф., Зиневич О.М., Деев И.С. Межслойная трещиностойкость гибридного композиционного материала АЛОР, *Механика композитных материалов*, 1994, Т.30. №2, С.196-208.
8. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ, *Авиационные материалы и технологии*, 2011, №4, С. 41-45.
9. Берлин А. А., Тополкараев В.А., Баженов С.Л. О влиянии локальной пластичности материалов на процессы их разрушения, *Физика и механика разрушения композиционных материалов (тематический сборник)*. Ленинград. ФТИ. 1986. С.89-104.
10. Деев И. С., Каблов Е. Н., Кобец Л. П., Чурсова Л.В. Исследование деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении, *Труды ВИАМ*. 2014. (в печати) (viam-works.ru).
11. Деев И. С., Кобец Л. П. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе, *Материаловедение*, 2010, №5. С.8-16 (начало), №6. С.13-18 (окончание).
12. Панин В.А., Лихачёв В.А., Гриняев Ю.В. *Структурные уровни деформации твёрдых тел*. - М.: Наука. 1985. 220 с.
13. Горенберг А.Я. Исследование деформации и разрушения полимерных матриц, волокон и композитов электронно-микроскопическими методами. *Автореферат диссертации на соискание учёной степени канд. физ.-матем. наук*. М. 2008. 24с.
14. Мовчан А.А. Микромеханический подход к проблемам описания накопления анизотропных рассеянных повреждений//*Изв. АН СССР. Сер. Механика твёрдого тела*, 1990. №3. С. 115-123.
15. Деев И.С., Кобец Л.П. Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах, *Коллоидный журнал*. 1999, Т.61. №5, С. 650-660.
16. Кобец Л. П., Деев И. С. Структурообразование в термореактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе, *Российский химический журнал*. 2010, Т. LIV. № 1. С. 67-78.
17. Деев И.С., Кобец Л.П., Румянцев А.Ф. Фрактографические исследования эпоксидных углепластиков после испытаний на трещиностойкость по моде I, *Композиты и наноструктуры*. 2013, №2, С. 2-12.

References

1. *Interlaminar effects in composite materials*. Under the editorship of N. M. Peygano.-M: World. 1993, 346 p. (inRussian).
2. Vorontsov A.N., Murzakhanov G. H., Shchugorev V. N. Fracture of designs from composite materials as stratifications// *Mechanics of composite materials*. -1989, no. 6, pp. 1007-1023.

3. Min-Seok Sohn and Xiao-Zhi Hu. Comparative study of dynamic and static delamination behaviour of carbon fibre/epoxy composite laminates//*Composites*. 26. (1995), pp. 849-858.
4. Bolotin V. V., Yefimov A.E., Mezentsev N. S., Shebunin I.V., Shchugorev V. N. Fracture toughness of composite materials on polymeric binding at high temperatures//*Mechanics of composite materials*.—1988, no. 5, pp. 839-844.
5. Babayevsky P. G., Kulik S.G. *Fracture toughness of polymeric compositions*. - M: Chemistry. 1991. 336 p. (inRussian).
6. Erasov V.S., Nuzhny G.A., Grinevich A.V., Terekhin A.L. Crack growth resistance of aviation materials in fatigue testing// *The electronic scientific magazine »Trudy VIAM»*. 2013, (In Russ., in print).no. 10, VIAM/2013-Tr-10-06. Available at: <http://www.viam-works.ru/ru/articles>.
7. Grabilnikov A. S., Mashinskaya G. P., Zhelezina G. F., Zinevich O. M., Deev I.S. Fracture toughness of of hybrid composite material ALOR//*Mechanics of composite materials*. 1994. T.30. no. 2,pp. 196-208(inRussian).
8. Kirillov V. N., Yefimov V.A., Shvedkova A.K., Nikolaev E.V. Research of influence of climatic factors and mechanical loading on structure and mechanical properties of the PKM//*Aviation materials and technologies*. 2011, no. 4, pp. 41-45 (in Russian).
9. Berlin A.I. Al, Topolkarayev V.A., Bazhenov S. L. About influence of local plasticity of materials on processes of their destruction//*Physics and fracture mechanics of composite materials (the thematic collection)*. Leningrad.FTI.1986, pp. 89-104(inRussian).
10. Deev I.S., Kablov E. N., Kobets L.P., Chursova L.V. [Research of the scanning electron microscopy method deformation of microphase structure of polymeric matrix at mechanical loading]. *Trudy VIAM*. 2014 (In Russ., in print). Available at: <http://www.viam-works.ru/ru/articles>.
11. Deev I. S., Kobets L. P. Research of microstructure and features of fracture of epoxy polymers and composite materials on their basis//*Materials science*. 2010, no. 5, pp. 8-16 (has begun);no. 6,pp. 13-18 (termination)(inRussian).
12. Panin V.A., Likhachyov V.A., Grinyaev Yu.V. *Structural levels of deformation of solid bodies*. - M:Science.1985.220p.(inRussian).
13. Gorenberg A.Ya. Research of deformation and destruction of polymeric matrixes, fibers and composites electronic microscopic methods. *The thesis author's abstract on competition of scientific degree the edging. the physic.- matem. sciences*. M. 2008. 24 p. (in Russian).
14. Movchan A.A. Micromechanical approach to problems of the description of accumulation of anisotropic scattered damages// *Izv. Academy of Sciences of the USSR. It is gray. Mechanics of solidbody*,1990,no. 3,pp. 115-123 (inRussian).
15. Kobets L. P., Deev I. S. Structuring in thermosetting colloid-disperse binders and interface in composites. *Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*, 2010. **LIV**. no. 1. pp. 67-78 (in Russian).
16. Deev I.S., Kobets L. P., Rumjantzev A.F. A study of the fracture surface of carbon-fibre/epoxy-matrix composites after testing measure fracture toughness (mode I)//*Composity I Nanostructure - Composites and Nanostructures*. 2013. no. 2. pp. 2-12 (in Russian).
17. Deev I.S., Kobets L. P. Structuring in filled thermosetting polymers. *Colloid Journal*. 1999. **61**. no. 5. pp. 650-660 (in Russian).

Сведения об авторах

Деев И.С.*): канд. техн. наук, ст. научный сотрудник ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, 105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, д.17, e-mail: deev@viam.ru, тел. 89031244824.

Кобец Л. П.: д-р, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, 105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, д.17 (e-mail: admin@viam.ru).

Румянцев А.Ф.: д-р техн. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, 105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, д.17 (e-mail: admin@viam.ru).

*) for correspondence

УДК 536.2

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПЛАСТИНЧАТЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТА

(поступила в редакцию 20.05.2014, принята в печать – 04.06.2014)

В.С.Зарубин, Г.Н.Кувыркин, И.Ю.Савельева

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Проведен количественный анализ влияния отклонения от идеализированной формы одинаково ориентированных пластинчатых включений на эффективные коэффициенты теплопроводности композита. Идеализированная форма включений принята в виде тонких круглых дисков, отклонения от которой соответствуют эллипсоиду с произвольным соотношением полуосей. При проведении расчетов выбор исходных значений параметров в некоторой степени согласован с ожидаемыми соответствующими параметрами композита с графеновыми включениями. Адекватность построенных и использованных при выполнении количественного анализа математических моделей теплового взаимодействия эллипсоидальных включений и матрицы композита подтверждена двусторонними оценками эффективных коэффициентов теплопроводности, полученными с применением двойственной формулировки вариационной задачи стационарной теплопроводности в неоднородном теле.

Ключевые слова: композит, пластинчатые включения, графен, включения эллипсоидальной формы, эффективные коэффициенты теплопроводности.

AN EFFECT OF THE FORM OF LAMELLAR INCLUSIONS ON THE EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY OF A COMPOSITE

V.S.Zarubin, G.N.Kuvyrkin, I.Y.Savelyeva

Bauman Moscow State Technical University, Russia

A quantitative analysis of effect of deviations from an ideal form of directionally oriented lamellar inclusions on the effective thermal conductivity of a composite is carried out. The ideal form of the inclusions is assumed as thin circular disks; the deviations from which correspond to the ellipsoid with an arbitrary ratio of the semi-principal axes. In the calculations, reference values of the parameters are assumed to correspond to the values are expected to be observed in composites with graphene inclusions.

A bilateral evaluation of the effective coefficients of thermal conductivity made by using a dual formulation of the variation problem of stationary heat conduction in an non-homogeneous body confirms an adequacy of the model used in the analysis of the thermal interaction between the inclusions and matrix.

Keywords: composite, lamellar inclusions, graphene, inclusions of ellipsoidal shape, effective thermal conductivity.

1. Введение

В качестве конструкционных и строительных материалов, а также функциональных материалов в различных приборных устройствах находят широкое применение композиты, состоящие из матрицы и включений различной формы. К композитам можно отнести большинство применяемых в технике материалов, являющихся гетерогенными твердыми телами. Исследованию теплопроводности таких тел посвящено значительное количество работ (см., например, в [1 - 3]). Расчетные формулы для оценки эффективного коэффициента теплопроводности гетерогенных тел в этих работах получены, как правило, либо в результа-

те обработки экспериментальных данных применительно к конкретным материалам, либо путем априорного задания распределения температуры и теплового потока в моделях структуры гетерогенных тел с включениями шаровой, кубической или цилиндрической формы.

Если размер включения в композите в одном из ортогональных направлений существенно меньше размеров в двух других направлениях, то включение можно отнести к пластинчатым. Такие включения имеют различную природу (например, образующие новые фазы в поликристаллических материалах при их термической обработке [4-6] или близкие к пластинчатой форме наноструктурные элементы [7], в частности, фрагменты графена [8]).

Однослойный графен в виде двумерной структуры, состоящей из правильных шестиугольников с атомами углерода в их вершинах, обладает уникальными физическими свойствами. Среди этих свойств следует отметить аномально высокую теплопроводность, превосходящую теплопроводность всех известных материалов [8]. Экспериментальные измерения [9, 10] и результаты математического моделирования [11-13] дают оценки коэффициента теплопроводности однослойного графена в его плоскости между 3500 и 5500 Вт/(м К). Наряду с высокой тепло- и электропроводностью графен имеет ряд полезных электронных свойств и высокие упругие характеристики (по экспериментальным данным модуль упругости графена близок к 1 ТПа [14, 15], что согласуется с результатами математического моделирования с применением методов молекулярной динамики [16], причем выявлено увеличение модуля упругости по мере роста температуры от 100 до 500 К [17]). Это позволяет рассматривать графен в качестве составной части перспективных наноматериалов с улучшенными теплофизическими и механическими параметрами, а также для создания элементов наноэлектронных устройств [8, 18].

Поскольку количественная характеристика термоэлектрического эффекта для графена выше удельной мощности, связанной с выделением джоулевой теплоты при прохождении электрического тока, принципиально возможно в перспективе создание с использованием графена элементов наноэлектроники, не требующих охлаждения. В настоящее время большой интерес вызывает влияние различных факторов на теплопроводность графена, которая зависит от температуры, возрастает с увеличением размера листа и уменьшается с увеличением числа слоев. Для четырехслойного графена коэффициент теплопроводности лежит в интервале 1300-1700 Вт/(м К) [19], что сопоставимо с теплопроводностью высококачественного кристаллического графита. С ростом размера листа от 5 до 10 мкм можно ожидать увеличения коэффициента теплопроводности графена примерно в полтора раза [13]. Обнаружено уменьшение теплопроводности графена при его растяжении [20].

Так как в наноэлектронных устройствах возникает необходимость в элементах, обладающих повышенной теплопроводностью [8], одно из возможных применений графена связано с его использованием в качестве армирующего средства [21]. Поэтому представляют интерес оценки теплопроводности таких композитов в зависимости от объемной концентрации в них графена и от формы графеновых включений. Такие оценки можно получить путем модификации математической модели, описывающей тепловое взаимодействие с матрицей композита анизотропных включений в форме трехосных эллипсоидов [22].

2. Основные соотношения

В качестве идеализированной формы пластинчатого включения принят тонкий круглый диск в виде сильно сплющенного сфероида (эллипсоида вращения с соотношением полуосей $b_1 = b_2 \gg b_3$). Форма включения, отклоняющегося от идеализированной, представлена в виде трехосного эллипсоида с соотношением полуосей $b_1 > b_2 \gg b_3$. Включение является анизотропным по отношению к свойству теплопроводности, причем главные оси тензора теплопроводности приняты совпадающими с осями симметрии эллипсоида, а главные значения этого тензора обозначены через λ_k , $k = 1, 2, 3$. В случае идеализированной формы пластинчатого включения $\lambda_1 = \lambda_2$, т.е. ось вращения сфероида будет осью трансверсальной изотропии такого включения.

Рассмотрим тепловое взаимодействие отдельно взятого эллипсоидального включения с неограниченным объемом окружающей его изотропной матрицы, имеющей коэффициент теплопроводности λ_m . Начало прямоугольной декартовой системы координат $O\xi_1\xi_2\xi_3$ выберем в центре эллипсоида, причем направления координатных осей совпадают с осями симметрии эллипсоида, уравнение поверхности которого имеет вид $\xi_1^2/b_1^2 + \xi_2^2/b_2^2 + \xi_3^2/b_3^2 = 1$.

Примем, что на весьма большом расстоянии от центра включения по сравнению с длиной наибольшей полуоси эллипсоида, составляющие градиента установившегося распределения температуры равны G_k° , т.е. невозмущенное температурное поле вдали от включения описывает формула $T^\circ(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = G_k^\circ \xi_k$ (здесь и далее использовано правило суммирования по повторяющемуся латинскому индексу). Наличие включения вызовет в матрице возмущение температурного поля относительно невозмущенного распределения температуры. В точке M с координатами ξ_k это возмущение примет вид [23]

$$\Delta T(M) = G_k^\circ \xi_k \frac{(1 - \bar{\lambda}_v) D_v}{1 + (\bar{\lambda}_v - 1) D_v}, \quad v = k, \quad (1)$$

где $\bar{\lambda}_v = \lambda_v / \lambda_m$,

$$D_k = \frac{\bar{b}_2 \bar{b}_3}{2} \int_{\eta}^{\infty} \frac{du}{(\bar{b}_k^2 + u) \sqrt{(1+u)(\bar{b}_2^2 + u)(\bar{b}_3^2 + u)}} \quad (2)$$

и $D_k^\circ = D_k$ при $\eta = 0$, а η - положительный корень уравнения

$$\xi_1^2 / (1 + \eta) + \xi_2^2 / (\bar{b}_2^2 + \eta) + \xi_3^2 / (\bar{b}_3^2 + \eta) = b_1^2, \quad (3)$$

характеризующий положение точки M относительно поверхности включения (для точек на этой поверхности $\eta = 0$), $\bar{b}_k = b_k / b_1$.

Предположим, что в композите все эллипсоидальные включения подобны по форме и одинаково ориентированы относительно выбранной системы координат. Это приведет к различию эффективных коэффициентов теплопроводности в направлениях различных координатных осей, т.е. к анизотропии свойств композита по отношению к теплопроводности. Представительный элемент структуры такого композита выберем также в виде трехосного эллипсоида, по форме подобного рассматриваемому включению и ограниченному поверхностью с уравнением $\xi_1^2/B_1^2 + \xi_2^2/B_2^2 + \xi_3^2/B_3^2 = 1$, где $B_k = b_k / C_0$, $C_0 = \text{const} \leq 1$. Объем между этой поверхностью и поверхностью включения заполнен материалом матрицы композита. Тогда объемную концентрацию включений в композите можно определить величиной $C_v = C_0^3$, равной отношению объемов включения и представительного элемента структуры.

Сначала рассмотрим случай $G_2^\circ = G_3^\circ = 0$. Для возмущения температурного поля в матрице из формулы (1) при $G_1^\circ \neq 0$ в этом случае получим

$$\Delta T_1(M) = G_1^\circ \xi_1 \frac{(1 - \bar{\lambda}_1) D_1}{1 + (\bar{\lambda}_1 - 1) D_1}. \quad (4)$$

Искомое значение Λ_1 эффективного коэффициента теплопроводности композита в направлении оси $O\xi_1$, совпадающее с таким же значением для представительного элемента структуры, найдем из условия равенства $\Delta T_1(M)$ возмущению температурного поля в точке M , создаваемое этим элементом при $G_1^\circ \neq 0$ и равное с учетом формулы (1)

$$\Delta T_1^*(M) = G_1^\circ \xi_1 \frac{(1 - \tilde{\lambda}_1) D_1^*}{1 + (\tilde{\lambda}_1 - 1) D_1^\circ}, \quad (5)$$

где $\tilde{\lambda}_1 = \Lambda_1 / \lambda_m$,

$$D_1^* = \frac{\bar{B}_2 \bar{B}_3}{2} \int_{\eta^*}^{\infty} \frac{du}{(1+u)\sqrt{(1+u)(\bar{B}_2^2+u)(\bar{B}_3^2+u)}} \quad (6)$$

и η^* - положительный корень уравнения

$$\xi_1^2 / (1 + \eta^*) + \xi_2^2 / (\bar{B}_2^2 + \eta^*) + \xi_3^2 / (\bar{B}_3^2 + \eta^*) = B_1^2, \quad (7)$$

характеризующий положение точки M относительно поверхности представительного элемента (для точек на этой поверхности $\eta^* = 0$ и значение D_1^* совпадает в случае подобия эллипсоидов со значением D_1°), $\bar{B}_k = B_k / B_1$.

Приравняв правые части формул (4) и (5), запишем

$$\tilde{\lambda}_1 = \frac{1 + (\bar{\lambda}_1 - 1)(D_1^\circ + (1 - D_1^\circ)D_1 / D_1^*)}{1 + (\bar{\lambda}_1 - 1)D_1^\circ(1 - D_1 / D_1^*)}. \quad (8)$$

Равенство правых частей формул (4) и (5) должно быть выполнено для любого положения точки M вне представительного элемента структуры композита, в том числе и при достаточно большом удалении этой точки от начала системы координат вдоль оси $O\xi_1$, т. е. в случае $\xi_1^2 / B_1^2 \gg 1$. При выполнении этого неравенства для корня уравнения (7), принявшего в этом случае вид $\xi_1^2 / (1 + \eta^*) = B_1^2$, получим $\eta^* \approx \xi_1^2 / B_1^2$. Уравнение (3) при этом будет иметь вид $\xi_1^2 / (1 + \eta) = b_1^2$, что с учетом соотношения $(b_1 / B_1)^2 = C_0^2 \leq 1$ позволяет считать $\eta \approx \xi_1^2 / b_1^2$, или $\eta \approx \eta^* / C_0^2$.

При $\xi_1^2 \rightarrow \infty$ в силу $\eta \rightarrow \infty$ и $\eta^* \rightarrow \eta C_0^2 \rightarrow \infty$ каждый из интегралов, определяющих значения D_1 и D_1^* , стремится к нулю. Для раскрытия неопределенности типа $0/0$ в отношении D_3 / D_3^* используем правило Лопиталья, продифференцировав каждый из интегралов по переменному пределу η . В итоге с учетом формул (2) и (6) получим

$$\frac{D_1}{D_1^*} = \frac{1}{C_0^2} \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{(\bar{B}_1^2 + C_0^2 \eta) \sqrt{(1 + C_0^2 \eta)(\bar{B}_2^2 + C_0^2 \eta)(\bar{B}_1^2 + C_0^2 \eta)}}{(b_1^2 + \eta) \sqrt{(1 + \eta)(b_2^2 + \eta)(b_1^2 + \eta)}} = C_0^3 = C_V.$$

Таким образом, формула (8) принимает вид

$$\tilde{\lambda}_1 = \frac{1 + (\bar{\lambda}_1 - 1)(D_1^\circ + (1 - D_1^\circ)C_V)}{1 + (\bar{\lambda}_1 - 1)D_1^\circ(1 - C_V)}. \quad (9)$$

Аналогичным путем можно найти формулы для $\tilde{\lambda}_2 = \Lambda_2 / \lambda_m$ и $\tilde{\lambda}_3 = \Lambda_3 / \lambda_m$, где Λ_2 и Λ_3 - эффективные коэффициенты теплопроводности композита в направлении осей $O\xi_2$ и $O\xi_3$ соответственно, являющиеся вместе с Λ_1 главными значениями тензора эффективной теплопроводности композита. В итоге при $\nu = 1, 2, 3$ с учетом формулы (9) запишем

$$\tilde{\lambda}_\nu = \frac{1 + (\bar{\lambda}_\nu - 1)(D_\nu^\circ + (1 - D_\nu^\circ)C_V)}{1 + (\bar{\lambda}_\nu - 1)D_\nu^\circ(1 - C_V)}. \quad (10)$$

В частном случае изотропных шаровых включений, для которых $D_k^\circ = 1/3$, композит также будет изотропным, а формула (10) совпадет с известной формулой Максвелла [24]. Если эллипсоидальные включения абсолютно нетеплопроводны ($\lambda_\nu = 0$), то из формулы (10) следует

$$\tilde{\lambda}_\nu = \frac{(1 - D_\nu^\circ)(1 - C_V)}{1 - D_\nu^\circ(1 - C_V)}.$$

Эта формула применима к материалу с коэффициентом теплопроводности λ_m , содержащему поры с объемной концентрацией C_V . При абсолютно теплопроводных включениях ($\lambda_\nu \rightarrow \infty$) формула (10) примет вид

$$\tilde{\lambda}_\nu = \frac{D_\nu^\circ + (1 - D_\nu^\circ)C_V}{D_\nu^\circ(1 - C_V)}.$$

3. Результаты расчетов

Сначала рассмотрим влияние относительной толщины пластинчатого включения идеализированной формы ($\bar{b}_2 = 1$) на эффективную теплопроводность композита при различных значениях $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$ и $\bar{\lambda}_3$. На рис. 1 в полулогарифмических координатах (по вертикальной оси отложен логарифмический масштаб) приведены построенные по формуле (10) графики зависимостей безразмерных величин $\tilde{\lambda}_1 = \tilde{\lambda}_2$ и $\tilde{\lambda}_3$ от объемной концентрации C_V включений. Сплошные кривые соответствуют значениям $\bar{b}_3 \leq 0,001$, т. е. масштаб рисунка не позволил выявить влияние параметра \bar{b}_3 при выполнении этого неравенства. Пунктирные линии соответствуют значению $\bar{b}_3 = 0,1$, а сплошная кривая со светлыми кружками отвечает значению $\bar{b}_3 = 0,01$. Из рисунка видно, что увеличение относительной толщины включения до значения $\bar{b}_3 = 0,1$ слабо влияет на эффективный коэффициент теплопроводности композита в направлении, перпендикулярном плоскости включений, но при фиксированном значении C_V приводит к суще-

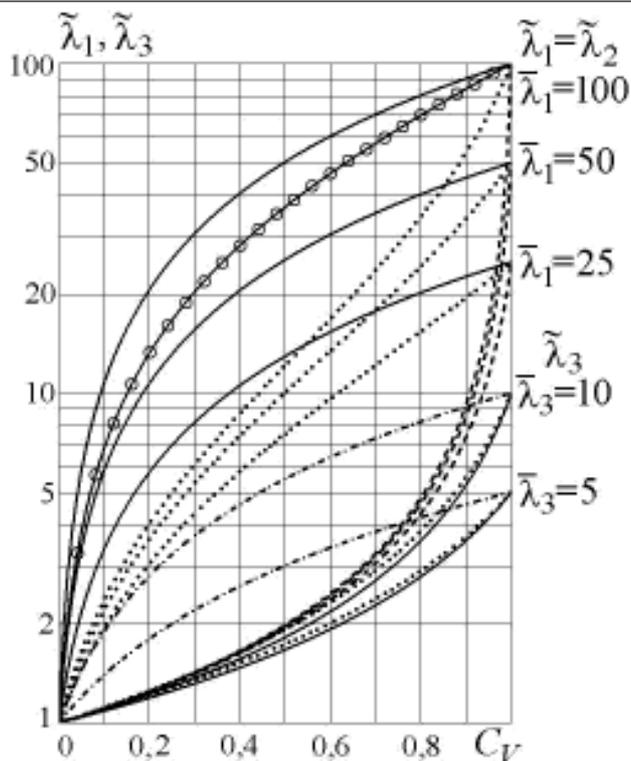


Рис. 1. Зависимости безразмерных компонент $\tilde{\lambda}_1 = \tilde{\lambda}_2$ и $\tilde{\lambda}_3$ тензора эффективной теплопроводности композита от объемной концентрации C_V включений идеализированной формы при различных значениях их относительной толщины и безразмерных компонент $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$ и $\bar{\lambda}_3$ тензора теплопроводности

Fig. 1. Dimensionless components $\tilde{\lambda}_1 = \tilde{\lambda}_2$ and $\tilde{\lambda}_3$ of the tensor effective thermal conductivity of a composite versus volume concentration C_V of inclusions idealized forms for different values of their relative thickness and dimensionless component $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$ and $\bar{\lambda}_3$ of the thermal conductivity tensor

ственному уменьшению (в несколько раз) эффективного коэффициента теплопроводности композита в плоскости включений.

Для проверки адекватности результатов расчетов использованы двусторонние оценки эффективных коэффициентов теплопроводности, полученные на основе двойственной формулировки вариационной задачи стационарной теплопроводности в неоднородном теле [22, 23]. Для $\tilde{\lambda}_1 = \tilde{\lambda}_2$ зависимости от C_V нижней оценки представлены штриховыми линиями, а графики для верхней оценки практически совпадают со сплошными кривыми. Для $\tilde{\lambda}_3$ штрихпунктирные линии соответствуют зависимостям от C_V верхней оценки, а со сплошными кривыми практически совпадают графики для нижней оценки. Из рисунка видно, что для всех рассмотренных значений $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$ и $\bar{\lambda}_3$ результаты расчетов не выходят за пределы двусторонних оценок.

Экспериментально установлено, что теплопроводность графена в его плоскости при увеличении числа слоев уменьшается по сравнению с однослойным листом графена [8]. Если в первом приближении принять, что такое уменьшение обратно пропорционально числу слоев, то использование формулы (10) должно позволить оценить влияние этой зависимости на изменение значений $\tilde{\lambda}_1 = \tilde{\lambda}_2$. Однако при исходных значениях

$\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 100$ и $\bar{b}_3 \leq 0,0001$ результаты расчетов в случаях $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 50$, $\bar{b}_3 \leq 0,0002$ и $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 25$, $\bar{b}_3 \leq 0,0004$ практически совпали с соответствующими результатами для $\bar{b}_3 \leq 0,001$, представленными на рис. 1 сплошными кривыми.

На рис. 2 наряду с построенными в полулогарифмических координатах графиками для двусторонних оценок, уже представленными на рис. 1, приведены результаты расчетов при значениях $\bar{b}_2 < 1$, $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 100$, $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 25$ и $\bar{\lambda}_3 = 10$. Сравнение кривых для $\tilde{\lambda}_1$ со светлыми кружками на рис. 1 и 2 соответственно при $\bar{b}_2 = 1$ и $\bar{b}_2 = 0,5$ (но для одинаковых значений $\bar{b}_3 = 0,01$ и $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 100$) позволяет заключить, что с уменьшением вдвое относительной ширины включения значения $\tilde{\lambda}_1$ лишь немного возрастают в интервале $(0; 1)$ изменения объемной концентрации C_V включений. При $\bar{b}_3 < 0,01$ этот рост будет еще менее существенным. Вместе с тем при $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 100$, $\bar{b}_2 = 0,5$ и $\bar{b}_3 = 0,01$ значения $\tilde{\lambda}_2$ (кривая с темными кружками на рис. 2) для фиксированных значений C_V заметно меньше соответствующих значений $\tilde{\lambda}_1$. Такая тенденция усиливается при дальнейшем увеличении относительной толщины включений (для $\bar{b}_3 = 0,1$ при $\bar{b}_2 = 0,5$ зависимости $\tilde{\lambda}_1$ и $\tilde{\lambda}_2$ от C_V на рис. 2 представлены кривыми со светлыми и темными квадратами соответственно, а при $\bar{b}_2 = 0,1$ - кривыми соответственно со светлыми и темными треугольниками).

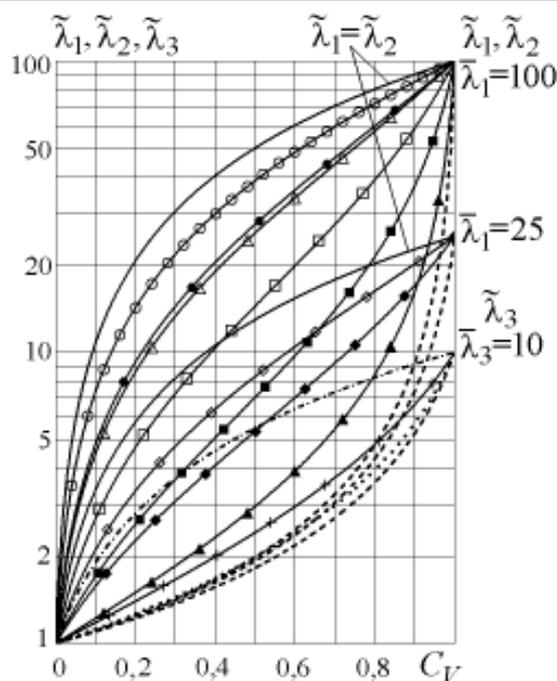


Рис. 2. Зависимости безразмерных компонент $\tilde{\lambda}_1 = \tilde{\lambda}_2$ и $\tilde{\lambda}_3$ тензора эффективной теплопроводности композита от объемной концентрации C_V эллипсоидальных включений при различных сочетаниях их относительных ширины и толщины и значениях $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 100$ и $\bar{\lambda}_1 = 25$ и $\bar{\lambda}_3 = 10$.
Dimensionless components $\tilde{\lambda}_1 = \tilde{\lambda}_2$ and $\tilde{\lambda}_3$ of the tensor effective thermal conductivity of a composite versus volume concentration C_V of ellipsoidal inclusions with different combinations of their relative widths and thicknesses and values $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 100$ and $\bar{\lambda}_1 = 25$ and $\bar{\lambda}_3 = 10$.

Следует отметить, что при фиксированном значении $\bar{b}_3 = 0,1$ различие между $\tilde{\lambda}_1$ и $\tilde{\lambda}_2$ возрастает по мере уменьшения относительной толщины ширины включения, причем с уменьшением \bar{b}_2 $\tilde{\lambda}_1$ возрастает, а $\tilde{\lambda}_2$ убывает. Применительно к графеновым включениям эта тенденция может проявиться при использовании так называемых нанолент [8]). В случае $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 25$ различие между значениями $\tilde{\lambda}_1$ и $\tilde{\lambda}_2$ при $\bar{b}_2 = 0,5$ и $\bar{b}_3 = 0,1$ (кривые соответственно со светлыми и темными ромбами на рис. 2) несколько меньше, чем в случае $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 = 100$. Влияние относительной ширины включения на значения $\tilde{\lambda}_3$ при $\bar{b}_3 = 0,1$ можно оценить из сравнения на рис. 2 пунктирной линии для $\bar{b}_2 = 0,5$ и кривой с плюсами для $\bar{b}_2 = 0,1$.

4. Заключение

Модификация математической модели теплового взаимодействия эллипсоидального включения с матрицей композита позволила получить расчетную формулу (10) для оценки безразмерных главных значений тензора эффективной теплопроводности композита с пластинчатыми включениями. Проведенный с использованием этой формулы количественный анализ выявил влияние на эффективную теплопроводность композита отклонений формы пластинчатых включений от идеализированной в виде тонкого круглого диска. Для фиксированных значений объемной концентрации включений установлена достаточно существенная чувствительность эффективных коэффициентов теплопроводности композита в плоскости включений при отклонении их формы в плане от круговой и при увеличении их относительной толщины до значения 0,1. Вместе с тем при относительной толщине, не превышающей 0,001, для фиксированных значений объемной концентрации включений можно пренебречь влиянием этого параметра на эффективные коэффициенты теплопроводности композита во всех направлениях.

Работа выполнена по гранту НШ - 1432.2014.8 программы Президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ и гранту МК-6618.2013.8 программы Президента РФ государственной поддержки молодых кандидатов наук.

Библиографический список

1. Чудновский А. Ф., *Теплофизические характеристики дисперсных материалов*. М.: Физматгиз, 1962. 456 с.
2. Миснар А. *Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций*: Пер. с франц. М.: Мир, 1968. 464 с.
3. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. *Теплопроводность смесей и композиционных материалов*. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
4. Научные основы материаловедения / Б.Н. Арзамасов, А.И. Крашенинников, Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштадт. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994. 366 с.
5. Ван Флек Л. *Теоретическое и прикладное материаловедение*: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
6. Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана: Пер. с англ. В 3-х т. Т. 2. М.: Мир, 1968. 492 с.
7. Кац Е.А. *Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры. Родословная форм и идей*. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 296 с.
8. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красилов // *УФН*. 2011. Т. 181, 3. С. 233—268.
9. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters*, 2008, V. 8. P. 902-907.
10. Ghosh S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A., Bao W., Miao F., Lau C. N. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 151911.

11. Klemens P. G. Theory of the A-plane thermal conductivity of graphite // *J. Wide Bandgap Mater.* 2000. V. 7. P. 332—339.
12. Nika D.L., Ghosh S., Pokatilov E.P., Balandin A.A. Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, V. 94. P. 203103.
13. Nika D.L., Pokatilov E.P., Askerov A.S., Balandin A.A. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering, *Phys. Rev.*, 2009, V. B 79. P. 155 413.
14. Bunch J.S., van der Zande A.M., Verbridge S.S., Frank I.W., Tanenbaum D.M., Parpia J.M., Craighead H.G., McEuen P.L. Electromechanical resonators from graphene sheets, *Science*, 2007, V. 315. P. 490—493.
15. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 2008, V. 321. P. 385—388.
16. Jiang J.-W., Wang J.-S., Li B. Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study, *Phys. Rev.*, 2009, V. B 80, P. 113 405.
17. Wei X., Fragneaud B., Marianetti C.A., Kysar J.W. Nonlinear elastic behavior of graphene: Ab initio calculation to continuum description, *Phys. Rev.*, 2009, V. B 80, P. 205 407.
18. Chen Zh., Lin Yu.M., Rooks M.J., Avouris Ph. Graphene nano-ribbon electronics, *Physica E*, 2007, V. 40, P. 228—232.
19. Ghosh S., Bao W., Nika D.L., Subrina S., Pokatilov E.P., Lau C.N., Balandin A.A. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nature Mater.* 2010. V. 9. P. 555—558.
20. Li X., Maute K., Dunn M.L., Yang R. Strain effects on the thermal conductivity of nanostructures. *Phys. Rev.* 2010. V. B 81. P. 245 318.
21. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Graphene-based composite materials. *Nature*. 2006. V. 442. P. 282—286.
22. Зарубин В. С., Кувыркин Г.Н. Эффективные коэффициенты теплопроводности композита с эллипсоидальными включениями // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки.* 2012, 3. С. 76—85.
23. Зарубин В. С., Кувыркин Г.Н. Эффективные коэффициенты теплопроводности композита с анизотропными эллипсоидальными включениями // *Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн.* 2013, 4. URL:<http://technomag.edu.ru/doc/541050.html> (дата обращения 06.04.2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.7463/0413.0541050>.
24. Carslaw H.S., Jaeger J.C., *Теплопроводность твердых тел*: Пер. с англ. М.: Наука, 1964. 488 с.

References

1. Chudnovskiy A.F. *Teplofizicheskie karakteristiki dispersnyh materialov*. [Thermophysical properties of dispersed materials] Moscow. Fizmatgiz. 1962. 456 p.
2. Misnar A. *Teploprovodnost tverdyh tel, jydkostey, gazov i ih kompozitsiy* [Thermal conductivity of solids, liquids, gases and their compositions] Trans. from French. Moscow. Mir. 1968. 464 p.
3. Dulnev G.N., Zachirnyak Y.P. *Teploprovodnost smesey ikompozitsionnyh materialov*. [The thermal conductivity of composite materials and mixtures] Leningrad. Energiya. 1974. 264 p.
4. Arzamasov B.N., Krashennikov A.I., Pastuhova J.P., Rahshtadt A.G. *Nauchnye osnovy materialovedeniya* [Scientific bases of Materials] Moscow. Izd-vo MGTU. im. N.E. Baumana. 1994. 366 p.
5. Van Flek L. *Teoreticheskoe i prikladnoe materialovedenie* [Theoretical and Applied Materials] Trans. from English. Moscow. Atomizdat. 1975. 472 p.
6. Kan R.U., Haazen P.T. *Fizicheskoe materialovedenie* [Physical metallurgy]. Vol. 2. Moscow. Mir. 1968. 492 p.
7. Kats E.A. *Fullereny, uglerodnye nanotrubki i nanoklastery. Rodoslovnaya form i idey*. [Fullerenes, carbon nanotubes and nanoclusters. Pedigree forms and ideas] Moscow. Izd-vo LKI. 2008. 296 p.
8. Eletskiy A.V., Iskandarova I.M., Knignik A.A., Krasikov D.N. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. *UFN - Physics-Uspekhi*, 2011, Vol. 181, no. 3, pp 233-268 (in Russian).
9. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*. 2008. V. 8. P. 902-907.

10. Ghosh S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A., Bao W., Miao F., Lau C. N. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 151911.
11. Klemens P. G. Theory of the A-plane thermal conductivity of graphite // *J. Wide Bandgap Mater.* 2000. V. 7. P. 332—339.
12. Nika D.L., Ghosh S., Pokatilov E.P., Balandin A.A. Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 203103.
13. Nika D.L., Pokatilov E.P., Askerov A.S., Balandin A.A. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering. *Phys. Rev.* 2009. V. B 79. P. 155 413.
14. Bunch J.S., van der Zande A.M., Verbridge S.S., Frank I.W., Tanenbaum D.M., Parpia J.M., Craighead H.G., McEuen P.L. Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science.* 2007. V. 315. P. 490—493.
15. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene *Science.* 2008. V. 321. P. 385—388.
16. Jiang J.-W., Wang J.-S., Li B. Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study. *Phys. Rev.* 2009. V. B 80. P. 113 405.
17. Wei X., Fragneaud B., Marianetti C.A., Kysar J.W. Nonlinear elastic behavior of graphene: Ab initio calculation to continuum description. *Phys. Rev.* 2009. V. B 80. P. 205 407.
18. Chen Zh., Lin Yu.M., Rooks M.J., Avouris Ph. Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E.* 2007. V. 40. P. 228—232.
19. Ghosh S., Bao W., Nika D.L., Subrina S., Pokatilov E.P., Lau C.N., Balandin A.A. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nature Mater.* 2010. V. 9. P. 555—558.
20. Li X., Maute K., Dunn M.L., Yang R. Strain effects on the thermal conductivity of nanostructures. *Phys. Rev.* 2010. V. B 81. P. 245 318.
21. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Graphene-based composite materials. *Nature.* 2006. V. 442. P. 282—286.
22. Zarubin V.S., Kuvyrkin G.N. The effective thermal conductivity of the composite with ellipsoidal inclusions. *Vestnik MGTU. im. N.E. Bauman. Ser. Estestvennye nauki - Herald MSTU. NE Bauman. Ser. Science*, 2012, no. 3, pp. 76-85 (in Russian).
23. Zarubin V.S., Kuvyrkin G.N. [The effective thermal conductivity of the composite with anisotropic elliptic inclusions]. *Nauka i obrazovanie. MGTU. im. N.E. Bauman. Elektron. Jurnal*, 2013, no. 4 (in Russ). Available at: <http://technomag.edu.ru/doc/541050.html> (accessed 06.04.2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.7463/0413.0541050>.
24. Carslaw H.S., Jaeger J.C., *Teploprovodnost tverdyh tel* [Thermal conductivity of solids] Trans. from Eng. Moscow. Nauka. 1964. 488 p.

Сведения об авторах

В.С. Зарубин, д-р техн. наук, проф., профессор кафедры «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Россия, zarubin@bmstu.ru, тел +7 (499) 263-63-26.

Г.Н. Кувыркин, д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Россия, fn2@bmstu.ru, тел +7 (499) 263-63-26.

И.Ю. Савельева, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Россия, Inga.Savelyeva@gmail.com, тел +7 (916) 848-89-21.

УДК 669.715.055.046.52

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ АЛЮМИНИЕВОГО РАСПЛАВА ЛИГАТУРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СТЕКЛОПОДОБНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ЧАСТИЦЫ

(поступила в редакцию 21.04.2014, переработанный вариант – 19.05.2014, принята в печать 24.05.2014)

А.Т.Волочко*, А.А.Шегидевич*, Д.В.Куис**

*Физико-технический институт НАН Беларуси, Беларусь

** Белорусский государственный технологический университет, Беларусь

Обработка алюминиевого расплава лигатурами, содержащими стеклоподобные углеродные частицы, позволяет получать композиты с повышенными пластическими, прочностными и триботехническими свойствами за счет улучшения структуры сплава основы. Показано, что образование в лигатуре стеклоподобных углеродных частиц возможно только при использовании наноструктурированного углерода в виде фуллеренов, фуллереновой черни и фуллереновой сажи, при этом отличий в структуре лигатур с использованием дорогостоящих фуллеренов и более дешевых их заменителей не обнаружено. Структура получаемых композитов характеризуется высокой дисперсностью, при этом она более однородна и равномерна, а дендриты α -фазы слабо выражены. Изменение структуры сплава повышает износостойкость более чем в 5 раз.

Ключевые слова: композиционные материалы, стеклоподобный аморфный углерод, коэффициент трения, интенсивность изнашивания, лигатура.

FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITES OBTAINED BY INTRODUCING IN ALUMINUM MELT LIGATURES CONTAINING GLASS-LIKE CARBON PARTICLES

A.T.Volochko*, A.A.Shegidevich*, D.V.Kuis**

*Physical-Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus

**Belarussian State Technological University, Belarus

Introducing in alloys aluminum composites by ligatures containing particles of amorphous glass-like carbon phase improves the structure of base alloys and increases their plastic, strength and tribology properties. It is shown that formation of particles of amorphous glass-like carbon phase in ligature is possible provided nanostructured carbon in the form of fullerenes and fullerene blacks is used. No difference in the composite structure obtained by using expensive fullerenes and their cheap substitutes is found. The structure of composites is characterized by a high dispersity and homogeneity; α -phase dendrites are hardly discernable. The alloy structure change increases wear resistance by a factor exceeding 5.

Kew words: Composite materials, amorphous glass-like carbon, coefficient of friction, wear, ligature.

1. Введение

В настоящее время перспективы использования и области применения материалов определяются в первую очередь комплексом присущих им свойств. Обширный диапазон ценных свойств композиционных материалов на основе алюминия позволяет создавать изделия для работы при повышенных статических и динамических нагрузках в широком температурном интервале в условиях интенсивного трения. Тем не менее, для улучшения основных триботехнических характеристик, в частности, снижения коэффициента

трения и повышения износостойкости целесообразным является введение в состав композитов различного рода наполнителей.

В последнее время в качестве наполнителей существенный практический интерес представляют наноструктурированные углеродные материалы: фуллерены, нанотрубки, графены, наноалмазы, онионы [1,2]. Это объясняется тем, что углеродные наноматериалы в весьма малых концентрациях способствуют улучшению физико-механических характеристик и триботехнических свойств алюминиевых материалов [3].

Наибольшее распространение получили такие формы углерода, как фуллерены. Они представляют собой химические соединения, молекулы которых состоят только из углерода с четным числом атомов и имеют вид полый сферы типа футбольного мяча [2]. При этом следует отметить способность фуллеренов под действием температуры и давления изменять свою природу, что позволяет использовать их в качестве армирующих и модифицирующих наполнителей. Подтверждением этого являются широко известные металлические композиционные материалы, содержащие частицы твердого и упругого углерода, полученного из фуллеренов под давлением [4, 5]. Известно, что при нагреве до 1100-1500° С смеси порошков металлов и фуллеренов при умеренных давлениях (3 - 5 ГПа) одновременно происходит консолидация порошковой смеси и синтез твердых углеродных частиц из кристаллитов фуллеритов и их конгломератов [4, 6]. Композиционные материалы на металлической основе, содержащие 5-10 вес.% твердой углеродной фазы, могут сочетать специфические свойства металлической матрицы (например, механические свойства, коррозионную стойкость и окислительную стойкость, теплопроводность и электропроводность) и уникальную износостойкость твердых и упругих углеродных частиц [7, 8].

Однако существующая технология производства такого рода материалов, не позволяет получать изделия сложной конфигурации, что затрудняет промышленное применение такого рода композитов.

Наряду с так называемой порошковой технологией, описанной выше, существует широко известная литейная технология, в которой в качестве углеродосодержащего материала используется не наноуглерод, а обычный микрокристаллический графит.

Литейная технология позволяет получать композиционные алюминиевые материалы с графитовым наполнителем, которые промышленно освоены в производстве подшипников скольжения и являются перспективным материалом взамен бронз, латуней, железо-графитовой керамики [9].

Однако введение графита в расплав при литье снижает механические свойства и способствует карбидообразованию (Al_4C_3 , SiC и др.), что затрудняет дальнейшую обработку давлением получаемых заготовок. Кроме того, способность графита к созданию вторичных структур разделяющих поверхности трения также снижается, что ухудшает и триботехнические свойства материала [10, 11].

Цель настоящей работы – исследовать структурное состояние и триботехнические характеристики литых композитов, полученных при обработке алюминиевого расплава лигатурами, содержащими стеклоподобные углеродные частицы.

2. Материалы и методы исследования

Для получения литого композита использовалась основа – алюминий-кремниевый сплав марки АК9, обработанный лигатурой. Расплав готовился в индукционной печи ИСВ 0,004.

Лигатуры, содержащие 10 мас.% углерода, вводились в расплав АК9 при температуре 750–780 °С, время расплавления лигатур составило 3-5 мин. Количество вводимой лигатуры в алюминиевый расплав принималось с целью получения 1 мас.% углерода в композите. Температура контролировалась многоканальным регистратором РМТ 39D, подключенным к ПК.

Для получения лигатур использовалась в качестве металлической матрицы измельченная стружка алюминий-кремниевого сплава АК9 и углеродосодержащее сырье в виде фуллереновой сажи (ФС), фуллереновой черни (ФЧ), фуллеренов C_{60} (Ф) и микрокристаллического графита (Гр) (для сравнения) в соотношении А1 – до 10 мас. % С в исходной смеси (Табл. 1).

ФС – сажа, полученная дуговым методом испарением графита. Черный порошок аморфного типа, не растворим, насыпная плотность 0,25 г/см³, содержание фуллеренов – 11%.

ФЧ – фуллереновая сажа после извлечения смеси фуллеренов неполярными органическими растворителями и обработанная паром для удаления органического растворителя. Черный порошок с размером частиц 40–50 нм, не растворим, насыпная плотность 0,5 г/см³, содержание фуллеренов не более 0,1%.

Ф – химическое соединение, молекулы которого состоят только из углерода с четным числом атомов, диаметр молекулы около 70 нм. Черный порошок, не растворим, насыпная плотность 1,7 г/см³, температура плавления 1180 °С [2].

Гр – порошок темно-серого цвета природного происхождения, имеет вид пластинок, чешуек, с гексагональным кристаллическим строением.

Таблица 1

Составы лигатур для получения алюмоматричных композитов
Compositions of ligatures for obtaining aluminum- matrix composites

Номер лигатуры	Матрица	Наполнитель
1	АК9	Фуллереновая сажа
2		Фуллереновая чернь
3		Микрокристаллический графит
4		Фуллерен C ₆₀

Технология получения лигатуры включала: механоактивационную обработку исходных материалов в планетарной мельнице, компактирование в жестких пресс-формах и горячее экструдирование. Механоактивационная обработка проводилась 30-40 минут при частоте вращения центрального вала 400-600 об/мин и соотношении массы мелющих тел к массе загружаемых компонентов 20:1. Механоактивированные порошки компактировались в таблетки при давлении P = 450 МПа. Далее таблетки экструдировались при температуре 450-500 °С с коэффициентом вытяжки ≥ 10, и таким образом, получалась лигатура в виде прутков.

Морфология и микроструктура лигатур и литых композитов исследовалась методом металлографического анализа с помощью комплекса *Микро-200*. Фазовый состав определялся на рентгеновском дифрактометре *D8 Advance* фирмы «Bruker» с использованием программ «X-RAY» автоматизации рентгенофазового анализа. Идентификация полученных углеродных частиц проводилась с помощью спектров комбинационного рассеяния, которые были получены на оснащенный микроскопом спектрометре комбинационного рассеяния *RAMANOR U-1000* фирмы *Jobyn Yvon Instruments S. A. Inc.* при длине волны лазерного возбуждения 514 нм, спектральном разрешении 1 см⁻¹, пространственном разрешении 2 мкм. Тонкая структура и химический состав литых образцов исследовались в сканирующем электронном микроскопе *JSM-5610 LV* с системой качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа *EDX* фирмы *Jeol* (элементный анализ выполнялся в точке, по площади в графическом виде и в виде «X-Map» изображений) и трансмиссионном (просвечивающем) электронном микроскопе фирмы *JEOL JEM 2100* при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Антифрикционные свойства литых алюмоматричных композитов исследовались на машине трения *UMT 2* по схеме «диск-палец». В качестве контртела использовалась сталь 40X (≥45 HRC).

3. Результаты опытов и их обсуждение

Исследование структуры алюминиевых лигатур, где в качестве исходных добавок использовался наноструктурированный углерод в виде Ф, ФС и ФЧ, выявило необычные частицы серого цвета (20 – 200 мкм) (Рис. 1). Вероятно, образование этих частиц связано с термомеханическим воздействием и давлением, возникающим в очаге деформации при экструдировании, на исходную смесь, а также физико-химическим взаимодействием наноструктурированного углерода (Ф, ФС, ФЧ) и матричного металла (в большей мере с процессами диффузии атомов углерода в кристаллическую решетку алюминия).

В ранее опубликованных работах [12,13] показано, что образование в лигатурах подобных частиц наблюдается только при следующей последовательности операций: механоактивационная обработка

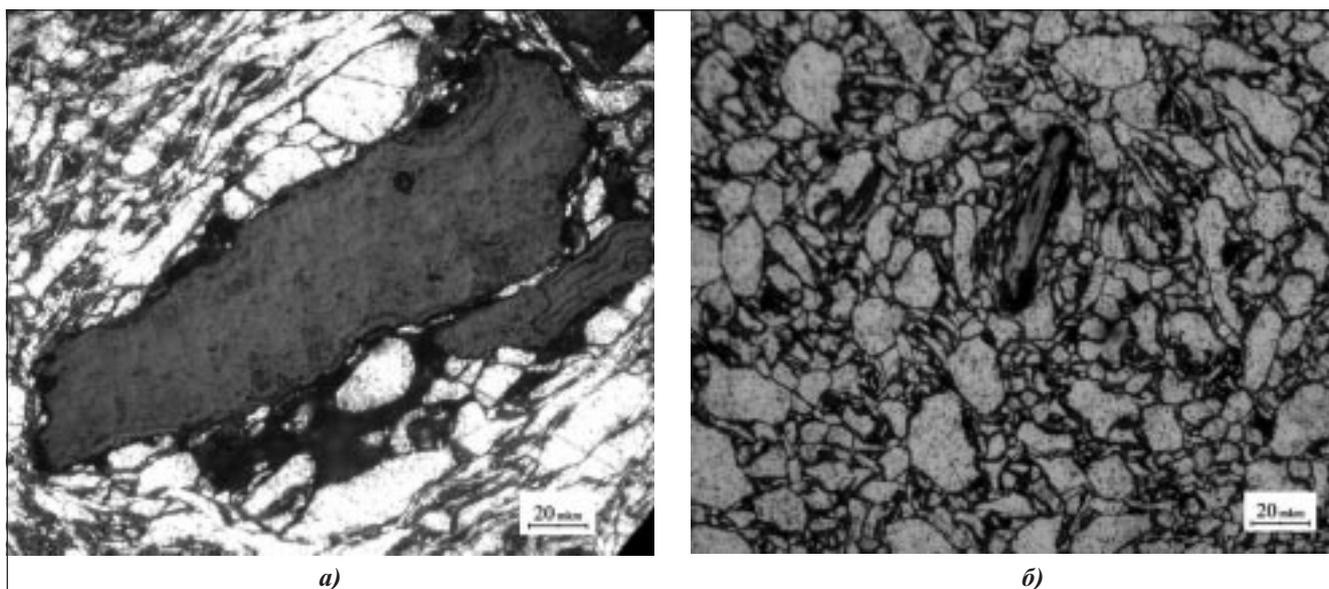


Рис. 1. Структура образцов лигатур а - Al + 10% ФЧ; б - Al + 10% ФС
Fig. 1. Structure of ligature samples (a) Al + 10% fullerene black; (б) Al + 10% fullerene black

исходных материалов в планетарной мельнице, компактирование в жестких пресс-формах и горячее экструдирование. Особо следует отметить, что в лигатуре, содержащей углеродный материал в виде Гр, такие частицы не обнаружены.

Исследование частиц показало, что измерить твердость стандартными методами (ГОСТ 9450-76) не представляется возможным, так как алмазная пирамидка не оставляет на них отпечатка или съезжает на мягкую алюминиевую основу (Рис. 2).

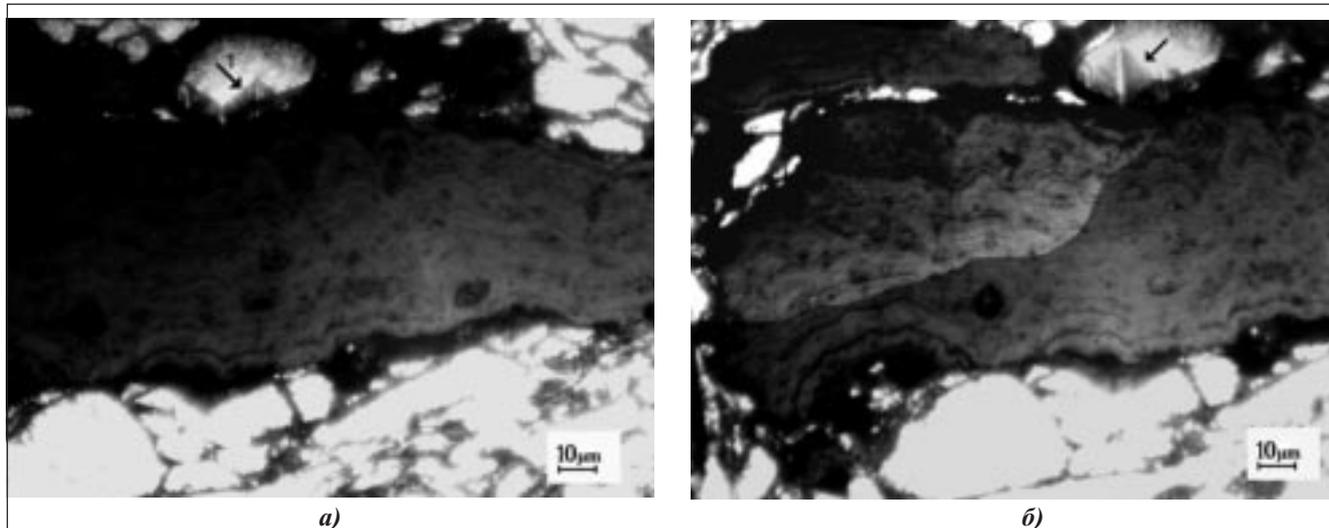
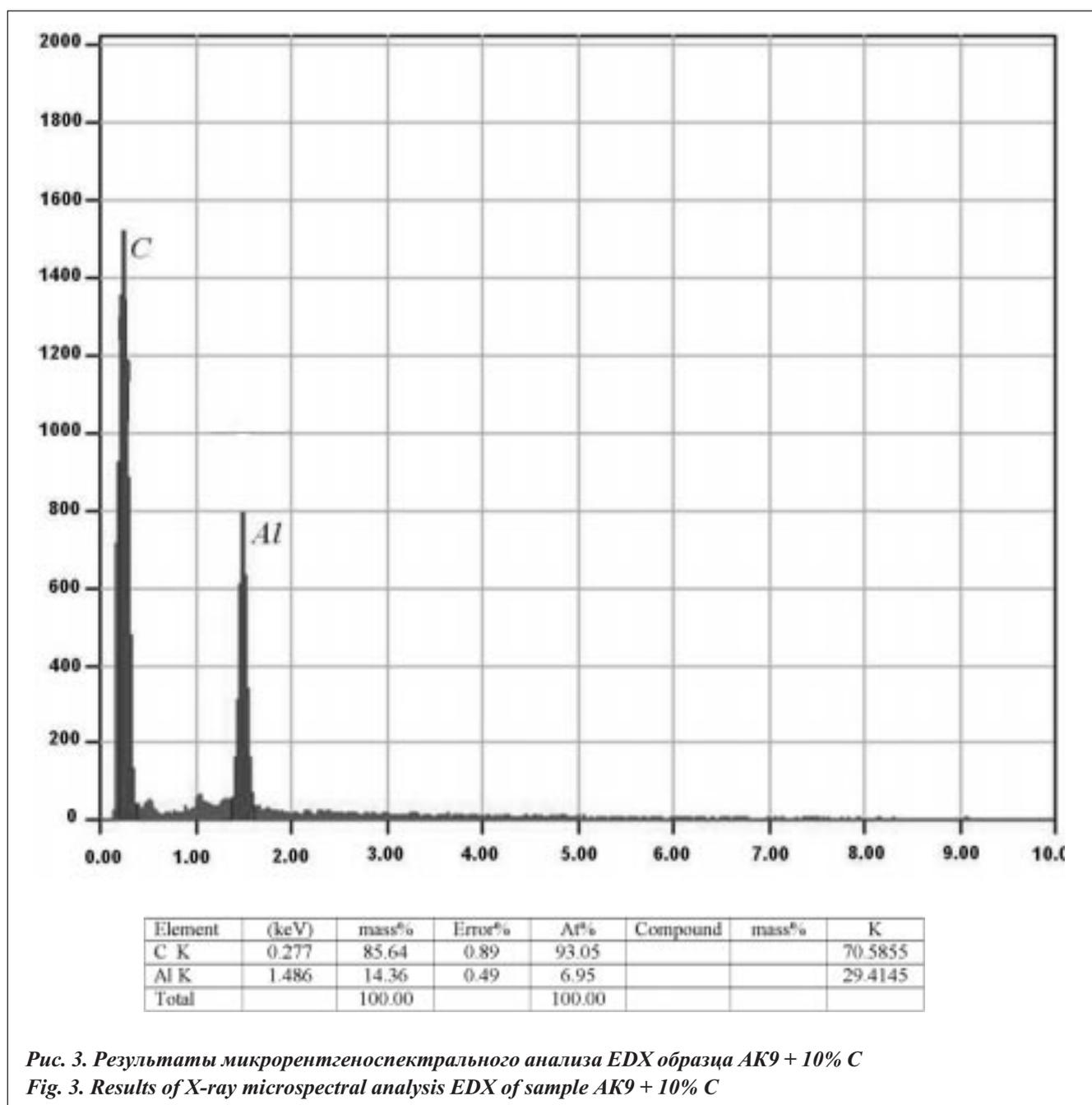


Рис. 2. Частица с нанесенными отпечатками индентора (индентор съезжает с поверхности частицы по стрелкам)
Fig. 2. A particle after indentations (an indenter moves down particle surface shown by arrows)

Рентгенофазовый анализ показал, что эти частицы не могут быть идентифицированы как карбиды. Вместе с тем, микрорентгеноспектральным анализом EDX установлено, что эти частицы являются углеродными (Рис. 3).

Картина микродифракции серой частицы (Рис. 4) представляет собой два размытых кольца Лауэ, соответствующих первой и второй сферам углерода, свидетельствующих о полном разупорядочении, т.е. аморфном состоянии данной частицы.



Как отмечалось ранее, такие частицы содержат все изготовленные с наноструктурированным углеродом лигатуры – и с ФС, и с ФЧ, и с Ф. При этом не выявлено принципиальных отличий в структурообразовании лигатур Al-Si-C, полученных с использованием дорогостоящего фуллерена, и лигатур, полученных с использованием более дешевых наноструктурированных материалов (ФЧ, ФС), что делает их перспективными для промышленного освоения.

Исследования на спектрометре комбинационного рассеяния света *RAMANOR U-1000C* показали, что спектр, полученный при изучении сверхтвердой углеродной частицы, представляет собой два характерных узких неперекрывающихся пика в области $1340, 1580 \text{ см}^{-1}$. Это подтверждает данные о разупорядочении – аморфизации серых фаз. Положение D-линии $\nu_D = 1340 \text{ см}^{-1}$ и высокое отношение интенсивностей I_D/I_G типично для аморфного углерода [14]. Спектры характеризуются также отсутствием выраженного общего подъема

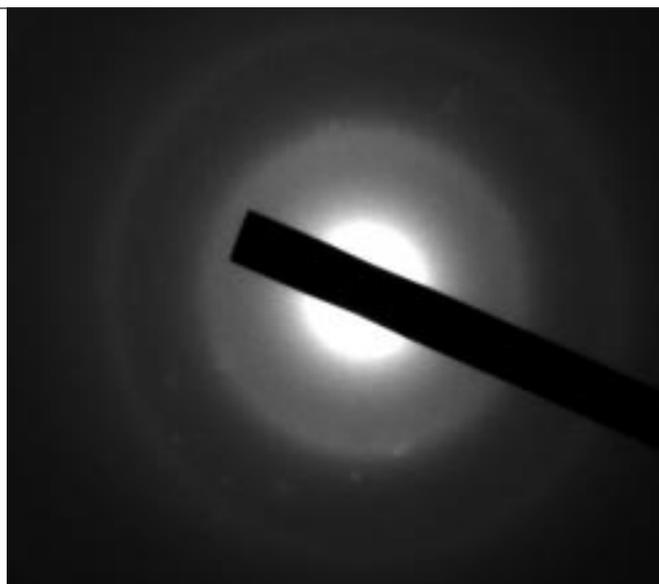


Рис. 4. Картина дифракции серой частицы в образце АК9-10 мас.% С
Fig. 4. Diffraction pattern of a gray particle of a sample AK9-10 mas.% C

ма спектральных кривых в области более высоких частот, что свидетельствует об отсутствии сигнала люминесценции, обычно наблюдаемого у материалов, получаемых путем разложения углеводов и обусловленного главным образом наличием в составе материалов водорода.

Сравнение полученного спектра с существующими в литературе примерами дало возможность утверждать, что полученные частицы наиболее близки к стеклоуглероду (Рис. 5).

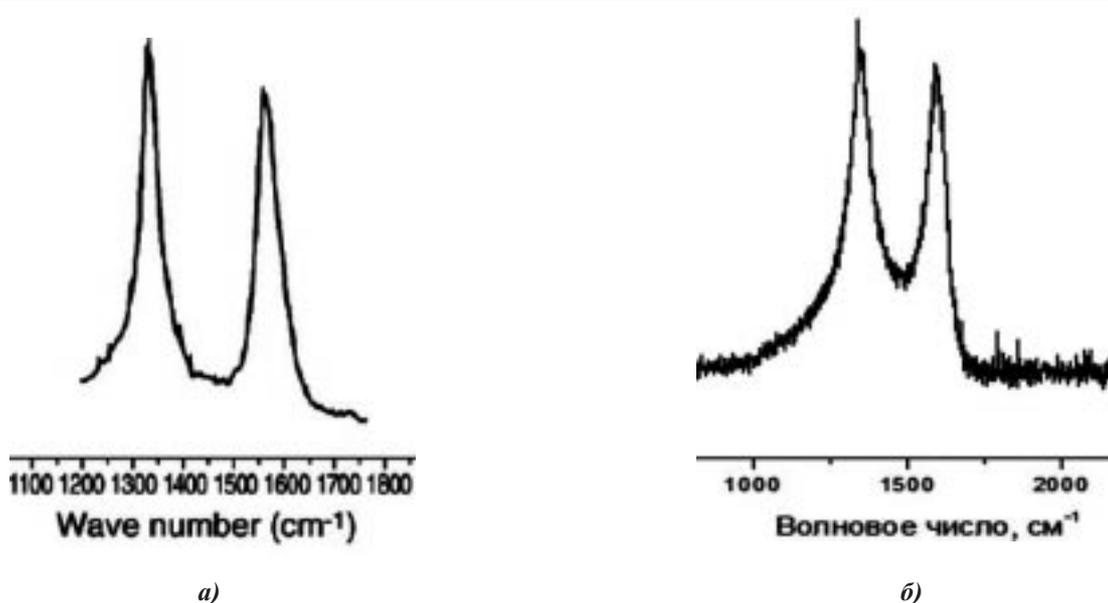
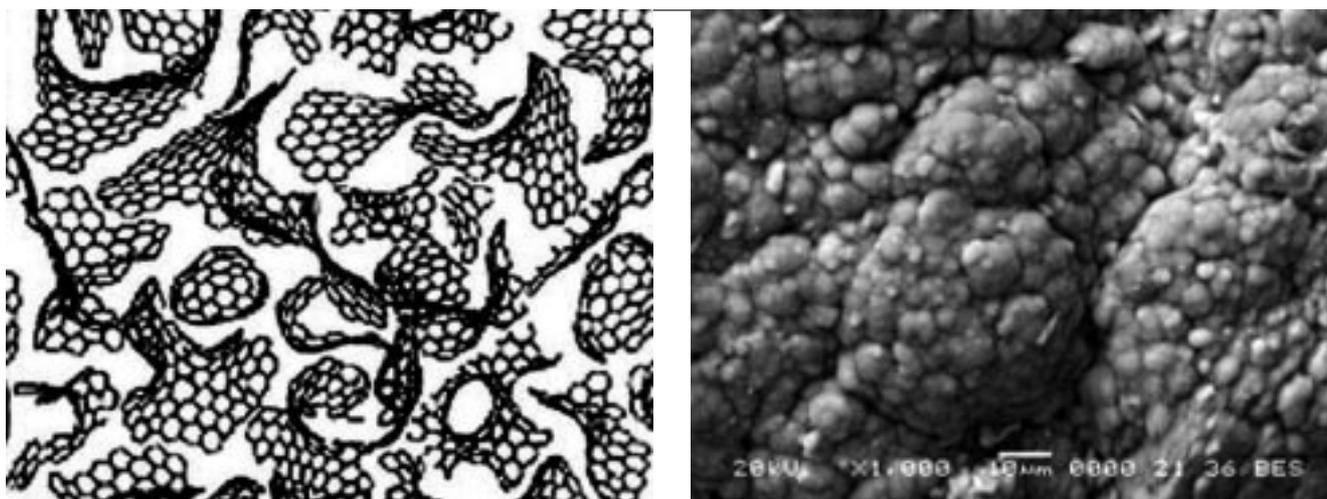


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеивание света: а) стеклоуглерод [14]; б) образец Al+ 10% ФЧ;
Fig. 5. Spectra of light combination scattering: (a) glass carbon [14]; (b) sample Al+ 10% fullerene black

Дальнейшее детальное исследование полученных частиц в структуре лигатур при помощи сканирующего электронного микроскопа показало, что их поверхность является глобулярной, ячеистой и схожа с моделью стеклоуглерода, приведенной в литературе (рис. 6).



а)

б)

Рис. 6. Поверхность разрушения частицы аморфной стеклоглеродоподобной фазы с рельефом: модель стеклоглерода [15] (а) и полученная в сканирующем электронном микроскопе (б)

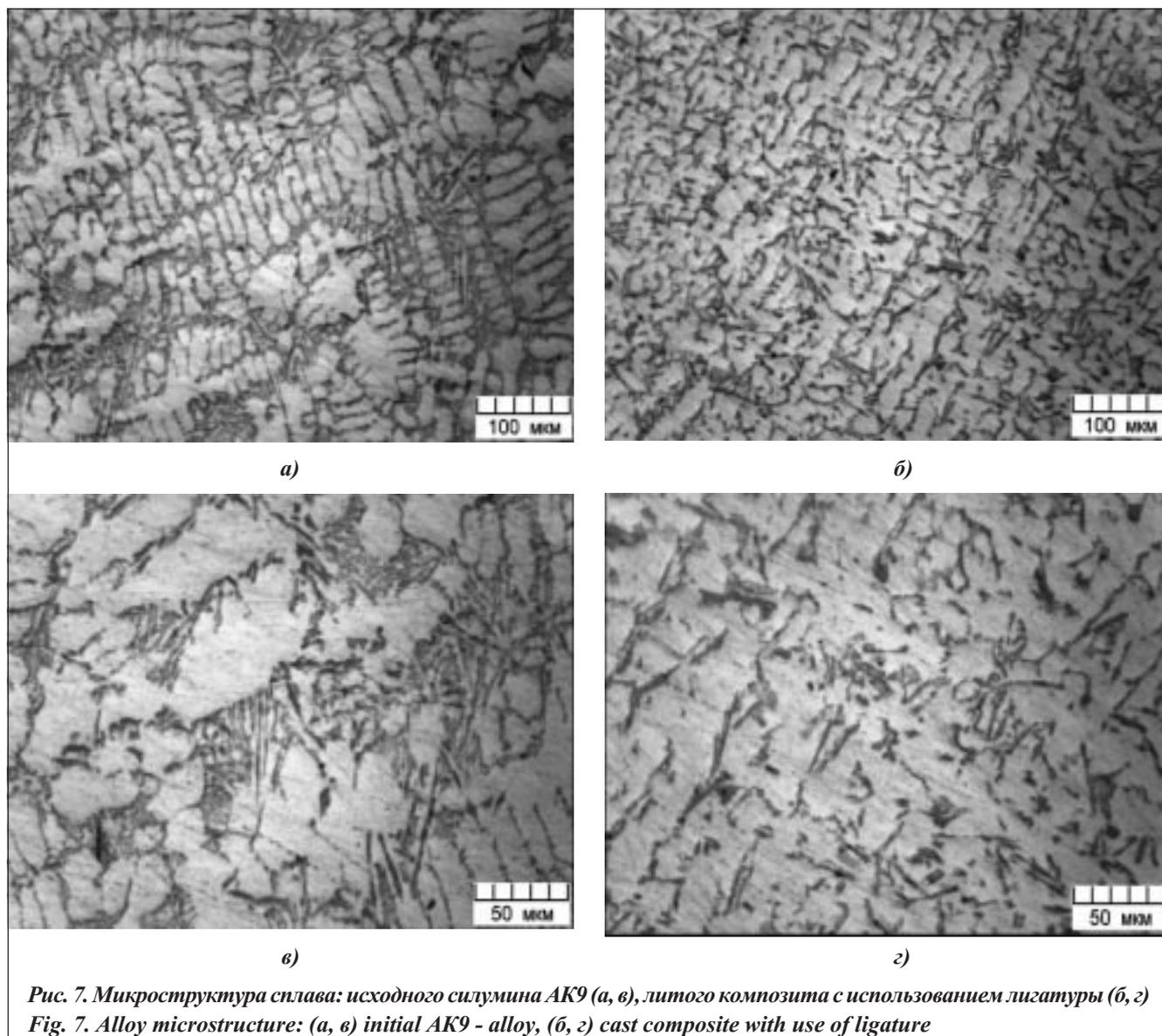
Fig. 6. Fracturesurface of amorphous glass-carbon-like phase particle: (a) Model of glass carbon [15] (б) an experiment in scanning electron microscope

При обработке алюминиевого расплава лигатурами с синтезированными стеклоглеродоподобными частицами наблюдается существенное изменение структуры сплава основы и его свойств. Одновременно с этим при введении лигатуры с Гр таких изменений нет. Графит, как правило, находится по границам зерен. Его структурное состояние не изменяет и последующая термообработка [11].

Сплав АК9 в исходном состоянии характеризуется существенной неоднородностью структуры и включает α -твердый раствор, эвтектику и ряд достаточно крупных частиц (15–30 мкм) интерметаллидных фаз (Рис. 7а и 7в). Дендриты также достаточно крупные и их размер находится в диапазоне 50–200 мкм. Твердость сплава составляет 70 НВ. При введении в расплав матричного сплава лигатуры со стеклоглеродоподобными частицами из расчета содержания в сплаве 1 мас. % углерода формируется композит, структура которого значительно отличается от исходного сплава. Это проявляется в диспергировании всех структурных составляющих композиционного материала. Структура характеризуется высокой дисперсностью, при этом она более однородна по сравнению с исходной, а дендриты α -фазы слабо выражены. Твердость этого композита в литом состоянии составляет более 100 НВ (рис. 7б и 7г). Одновременно с этим введение в расплав лигатуры, содержащей Гр, никак не отразилось на структуре сплава-основы.

Учитывая размер частиц стеклоглеродоподобного углерода и их глобулярное ячеистое строение, а также то, что они не обнаруживаются в литом сплаве, можно утверждать следующее: изменение структуры сплава объясняется тем, что частицы, образовавшиеся после активации и экструдирования в лигатуре, при попадании в расплав диспергируются до ультрадисперсных наноразмерных частиц и служат центрами кристаллизации (технология *in-situ*). Это также подтверждается тем, что на воздухе при нагревании выше 500 °С стеклоглеродные частицы начинают медленно распадаться, хотя в нейтральном газе или в вакууме они не разрушаются и не плавятся при нагревании до 3000 °С.

Результаты триботехнических испытаний исходного сплава АК9 и полученных литых алюминиевых композитов в условиях граничного трения представлены на Рис. 8, 9, 10. С увеличением номинального давления коэффициент трения исходного сплава возрастает и при давлении 18 МПа достигает величины 0,055–0,06 (Рис. 8а). Подобная зависимость коэффициента трения от давления наблюдается для композита с графитом, однако величины коэффициента трения меньше и составляют (при давлении 18 МПа) 0,030–0,035. Для образцов, полученных при обработке расплава лигатурами, содержащими стеклоглеродоподобные углеродные частицы, в исследуемом интервале давлений коэффициент трения мало зависит от



давления и составляет 0,015–0,018, что свидетельствует о возможном расширении диапазона рабочих давлений таких материалов.

Важным представляется изменение зависимостей коэффициента трения от скорости скольжения для композитов, полученных при обработке расплава лигатурами, содержащими стеклоподобные углеродные частицы, и без обработки, а также с графитом (для сравнения).

Из данных, приведенных на Рис. 8б, следует, что сплав, полученный при обработке алюминиевого расплава лигатурами, содержащими стеклоподобные углеродные частицы, испытанный при давлении 10 МПа, имеет коэффициент трения 0,015 при скорости 15 м/с, что в 2,5–3,0 раза ниже, чем у исходного, и в 2,0 раза ниже, чем у сплава с Гр, испытанного при той же скорости. Полученные результаты дают возможность говорить о возможности эксплуатации изделий из таких композитов не только при больших давлениях, но и при больших скоростях. При этом характер зависимости коэффициента трения от скорости остается таким же, как и зависимости коэффициента трения от давления.

Поведение коэффициента трения при длительных испытаниях показывает, что продолжительность приработки композитов, полученных обработкой лигатурами со стеклоподобными углеродными частицами, существенно уменьшается при использовании Ф, ФС, ФЧ.

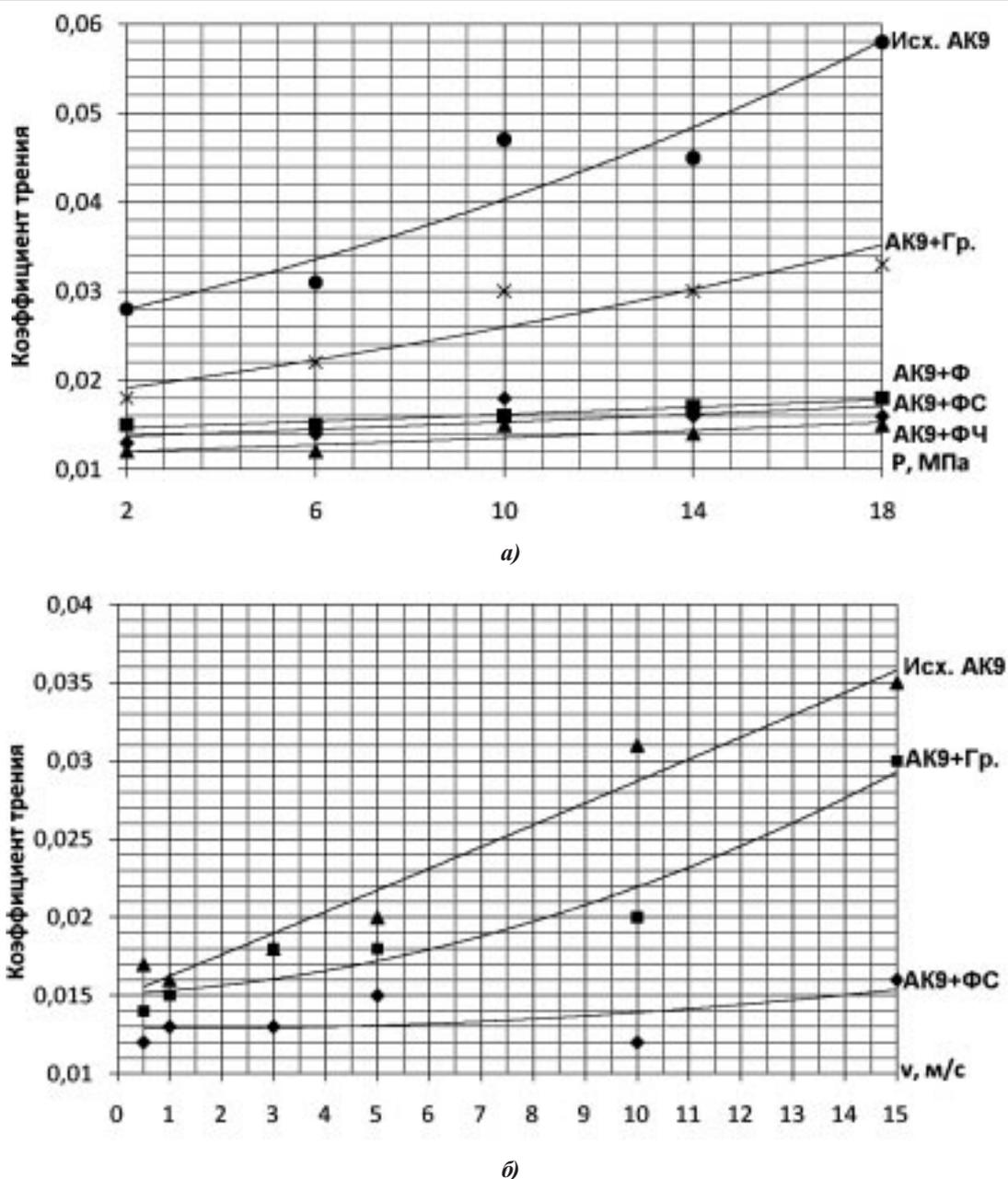


Рис. 8. Зависимость коэффициента трения сплава АК9 и композитов от: а) давления при скорости 0,5 м/с, б) скорости при давлении 10МПа

Fig. 8. Dependence of friction coefficient of AK9 alloy and the composites on:(a) pressure at rate equal to 0.5 m/s, (б) and speed at pressure equal to 10 MPa

Проведенные исследования показали, что введение в расплав стеклоподобных углеродных частиц способствует снижению интенсивности изнашивания в сравнении с исходным – матричным сплавом. Так, использование микрокристаллического графита позволяет снизить интенсивность изнашивания до $7,1 \cdot 10^{-3}$ мг/м, что обеспечивает повышение износостойкости этого композита в 3 раза по сравнению с исходным сплавом. Еще более выраженный эффект повышения износостойкости (более чем 5 раз) наблюдается при использовании лигатур со стеклоподобными углеродными частицами, при этом интенсивность изнашивания получаемых композитов находится в пределах $4,2-4,7 \cdot 10^{-3}$ мг/м.

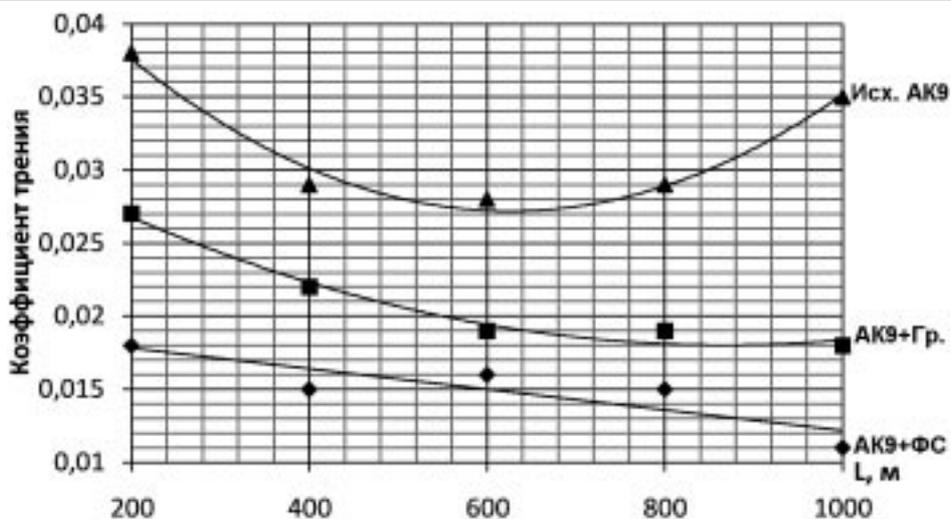


Рис. 9. Зависимость коэффициента трения сплава АК9 и композитов с ФС и Гр от пути трения при давлении 10 МПа и скорости 1 м/с
Fig. 9. Dependence of friction coefficient of alloy AK9 and composites with fullerene black and graphite on rubbing path at pressure 10 MPa and speed 1 m/s

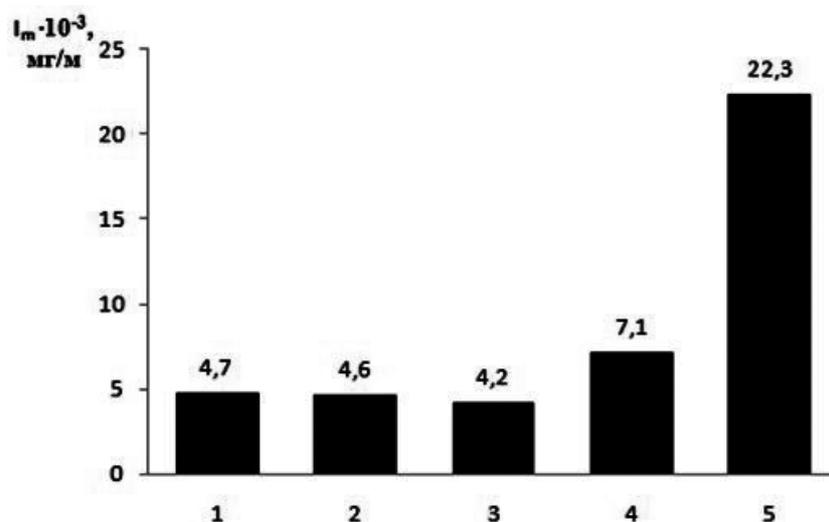


Рис. 10. Массовая интенсивность изнашивания композитов с ФЧ (1), ФС (2), Ф (3), Гр (4) и сплава АК9 (5)
Fig. 10. Wear-out rate of composites containing (1) fullerene black, (2) fullerene black, (3) fullerene, (4) graphite and (5) matrix alloy AK9

4. Заключение

Показано, что горячее экструдирование совместно с механоактивацией смеси порошков алюминия Ф, ФС, ФЧ, проведенное по определенным режимам, синтезирует стеклоподобные углеродные частицы в лигатурах. При этом применение данных лигатур для обработки алюминиевого расплава позволило существенно диспергировать структуру сплава основы и улучшить его механические свойства.

Одновременно с этим, испытания, проведенные в условиях трения скольжения с ограниченной подачей жидкой смазки, показали, что образцы композиционных материалов, обработанные лигатурами со стеклоподобными углеродными частицами, обладают более высокими триботехническими характеристиками (низкий коэффициент трения, низкая интенсивность изнашивания), чем исходный алюминиевый сплав АК9 и этот же сплав с добавками микрокристаллического графита. Установлено, что повышение антифрикционных свойств обеспечивается диспергированием всех структурных составляющих сплава АК9.

Библиографический список

1. Евдокимов И.А., Пивоваров Г.И., Бланк В.Д., Аксененков В.В., Кириченко А.Н., Ваганов В.Е., Металлоуглеродный композиционный материал на основе алюминия, *Химия и химическая технология*, 2011, Т. 54, Вып. 7, С. 58–62.
2. Колокольцев С.Н., *Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения*. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2012. – 290 с.
3. Мищенко С.В., *Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение*. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
4. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А., Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением, *Российские нанотехнологии*, 2008, № 5-6, С. 150–157.
5. Евдокимов И.А., Панфилов А.В., Ваганов В.Е., Панфилов А.А. Изотропные алюмоматричные композиты с наноуглеродными материалами, *Тезисы докладов 6 Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*, 28-30 октября 2009, Троицк: ТИСНУМ, 2009, С. 123.
6. Wood R.A., Lewis M.H., West G., Bennington S.M., Cain M.G., Kitamura N., Transmission electron microscopy, electron diffraction and hardness studies of high-pressure and high-temperature treated C₆₀, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, no. 12, P. 283 – 293.
7. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Износостойкость металлических композиционных материалов, содержащих в объеме частицы алмазоподобного углерода, *Металлы*, 2003, №3, С. 97–104.
8. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Овчинникова И.Н., Ашкинази Е.Е., Трибологические свойства металлических композиционных материалов, армированных частицами сверхупругого твердого углерода, *Химия и химическая технология*, 2010, Т. 53, № 10, С.118–121.
9. Волочко А.Т. Антифрикционные свойства композиционных алюминиевых материалов в условиях жидкостного и граничного трения, *Трение и износ*, 2005, Т. 26, № 6, С. 638–643.
10. Волочко А.Т. *Алюминий: технологии и оборудование для получения литых изделий*. – Минск : Беларус. навука, 2011 – 387 с.
11. Волочко А.Т. *Переработка и использование алюминиевых отходов в производстве порошков, паст, композиционных и керамических материалов*. – Минск : Беларус. навука, 2006. – 302 с.
12. Волочко А.Т., Шегидевич А.А., Куис Д.В. Многоцелевой наномодифицированный композиционный материал на основе алюминия. Современные методы и технологии создания и обработки материалов, *Обработка металлов давлением: сб. научных трудов; ФТИ НАН Беларуси*, Минск, 2013, С. 211–220.
13. Куис Д.В., Свидуневич Н.А., Волочко А.Т., Шегидевич А.А., Лежнев С.Н. Наномодифицированный композиционный материал на основе алюминия, *Вестник Карагандинского государственного индустриального университета*, №2 (2), Термитау: КГИУ, 2013, С. 55–60.
14. Chu, L.Li. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Materials Chemistry and Physics*, 2006 (96), P. 253–277.
15. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. *Гибридные наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование*. – Екатеринбург: 2008. – 25 с.

References

1. Yevdokimov I.A., Pivovarov G.I., Blank V.D., Aksenonov V.V., Kirichenko A.N., Vaganov V.E., Metalc carbon composite material based on aluminum. *Himija i himicheskaia tehnologija*. 2011, vol. 54, no. 7, pp.58–62. (in Russian).
2. Kolokol'cev S.N., *Uglerodnye materialy. Svoystva, tehnologii, primenenija* [Carbon materials. Properties, technologies, applications]. Dolgoprudnyj, Izdatel'skij Dom «Intellekt», 2012. 296 p.
3. Mishhenko S.V., *Uglerodnye nanomaterialy. Proizvodstvo, svoystva, primenie* [Carbon nanomaterials. Production, properties, applications]. Moscow, Mashinostroenie, 2008. 320 p.
4. Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Blinov V.M., Bul'enkov N.A., Structure and properties of hyperelastic carbon particles reinforcing the wear resistant composite materials obtained by mixture of iron powders and fullerenes under pressure. *Rossiiskie nanotehnologii*. 2008, no.5-6, pp.150–157. (in Russian).
5. Yevdokimov I.A., Panfilov A.V., Vaganov V.E., Panfilov A.A. [Isotropic aluminum-matrix composites with nanocarbon materials]. *Tez. dokl. 6 Mezhd. konf. «Uglerod: fundamental'nye problemy nauki, materialovedenie, tehnologija»* [Scientific abstracts of the 6th International Conference. «Carbon: Fundamental Science Problems, Materials Science, Technology»]. Troitsk, 2009, p. 123. (In Russian).
6. Wood R.A., Lewis M.H., West G., Bennington S.M., Cain M.G., Kitamura N., Transmission electron microscopy, electron diffraction and hardness studies of high-pressure and high-temperature treated C₆₀. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2000, N 12, P. 283 – 293.
7. Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Wear resistance of metallic composite materials containing diamond-like carbon particles in their volume. *Metally*, 2003, no.3, pp.97–104. (in Russian).
8. Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Ovchinnikova I.N., Ashkinazi E.E., tribological properties of metallic composite materials reinforced by particles of hyperelastic hard carbon. *Himija i himicheskaia tehnologija*, 2010, vol. 53, no.10, pp.118–121. (in Russian).
9. Volochko A.T. Antifriction properties of aluminum composite materials in liquid and boundary friction conditions. *Trenie i izno*. 2005, vol 26, no.6, pp. 638–643 (in Russian).
10. Volochko A.T., Sadoha M.A. *Aljuminij: tehnologii i oborudovanie dlja poluchenija lityh izdelij* [Aluminium: Technologies and equipment for production of casting products]. Minsk, Belarus. Navuka, 2011. 387 p.
11. Volochko A.T. *Pererabotka i ispol'zovanie aljuminievyh othodov v proizvodstve poroshkov, past, kompozicionnyh i keramicheskikh materialov*. [Reprocessing and use of aluminum scrap for production of powders, pastes, and composite and ceramic materials]. Minsk, Belarus. Navuka, 2006. 302 p.
12. Volochko A.T., Shegidevich A.A., Kuis D.V. [Multipurpose nano-modified aluminum-based composite material]. *Sb. nauchnyh trudov Sovremennye metody i tehnologii sozdaniia i obrabotki materialov. Obrabotka metallov davleniem* [Collection of scientific papers: Advanced methods and technologies for development and processing of materials. Plastic working of metals] Minsk, 2013, pp. 211–220 (in Russian).
13. Kuis D.V., Svidunovich N.A., Volochko A.T., Shegidevich A.A., Lezhnev S.N. [Nano-modified aluminum-based composite material]. *Vestnik Karagandinskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta* [Herald Karaganda State Industrial University]. Temirtau, 2013, pp. 55–60 (in Russian).
14. Chu L.Li., Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*. 2006 (96). 253–277.
15. Belenkov E.A., Ivanovskaja V.V., Ivanovskij A.L. *Gibridnye nanoalmazy i rodstvennye uglerodnye materialy. Komp'juternoe modelirovanie*. [Hybrid nanodiamonds and cognate carbon materials. Computer simulation]. Ekaterinburg, 2008. 25 p.

Сведения об авторах

А.Т. Волочко (конт. лицо): д-р техн. наук, заведующий лабораторией Физико-технического института НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь, volochkoat@mail.ru, тел. + 375 17 263 67 62.

А.А. Шегидевич: младший научный сотрудник Физико-технического института НАН Беларуси, г. - Минск, Беларусь, sart.87@mail.ru, тел. + 375 17 263 67 62.

Д.В. Куис: канд. техн. наук, заведующий кафедрой Белорусского государственного технологического университета, г. Минск, Беларусь, dmitrykuis@mail.ru, тел. + 375 17 289 10 51.

УДК 617.07

ВЫБОР ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ ФЕНОЛЬНО-КАУЧУКОВОГО ПЕНОПЛАСТА

(поступила в редакцию 18.07.2013, переработанный вариант – 05.02.2014, принята к печати -04.04.2014)

А.И.Саматадзе, И.В.Парахин, Н.Ф.Поросова, А.С.Туманов

ФГУП ВИАМ ГНЦ

В работе исследуется влияние различных типов широко известных пластификаторов на технологические и эксплуатационные свойства фенольно-каучукового пенопласта (ФК). Изучается изменение свойств и структуры пенопласта в зависимости от выбранного модификатора.

Показано, что добавка 3 – 5 масс. частей на 100 масс. частей смолы пластификатора полиэфирного типа в фенольно-каучуковую смесь приводит к получению «безусадочных» эластичных композиций пенопласта.

Ключевые слова: фенопласт, пена, технология, изготовление, пластичность, ударная вязкость, пластификатор.

A CHOICE OF THE PLASTICIZER FOR PHENOLIC-RUBBER FOAM

A.I.Samatadze, I.V.Parahin, N.F.Porosova, A.S.Tumanov

ALL-RUSSIAN SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF AVIATION MATERIALS
STATE RESEARCH CENTER OF THE RUSSIAN FEDERATION

An effect of different types of the plasticizers on technological and working properties the phenol-rubber foam is studied. It is shown that adding 3-5 weight percent of a particular type of the plasticizers a phenol-rubber mixture yields a shrinkless elastic polymer foam.

Key words: phenol-rubber foam, fabrication, technology, plasticity, plasticizer, toughness

Введение

В различных отраслях промышленности широкое применение находят вспененные материалы на основе фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО). Благодаря уникальному сочетанию свойств: низкой плотности, высокой теплостойкости, прочности и ударной вязкости, такие пеноматериалы успешно применяются в авиационной и космической технике для изготовления теплозащитных и вибро-ударопрочных конструкций [1-3].

Одним из основных методов получения фенольно-каучуковых пенопластов является метод вспенивания частично отвержденных ФФО с одновременным переводом их в неплавкое состояние при подводе тепла извне. Этот метод используется при изготовлении пенопластов марок ФФ и ФК [3-5]. Для придания эластичности в состав композиции вводят каучук. Пенопласты этого типа получают как на основе новолачных (типа ФНК), так и на основе резольных олигомеров (ФрК). В настоящей работе каучук вводится в олигомер новолачного типа, обозначенного в дальнейшем как ФК.

Для получения композиции, предназначенной для изготовления пенопластов типа ФК, порошкообразный новолачный олигомер (частицы размером до 0,35 мм) вводится на вальцах в предварительно пластифицированный каучук, в результате чего получают три вида полуфабрикатов: пленочный (вальцованный), порошкообразный и шнуровой (шприцованный), которые характеризуются различной плотностью, от 100 до 500 кг/м³. Вспенивание и отверждение полуфабрикатов производится непосредственно на местах потребления [5].

Увеличение содержания каучука в композиции фенольно-каучукового пенопласта приводит к росту ударной вязкости, однако наряду с этим снижается жесткость и теплостойкость материала, а также увеличивается его горючесть. Вместе с тем, чем больше содержание каучука, тем более высокая температура необходима для достижения одной и той же степени отверждения пенопласта. Однако, повышение температуры отверждения приводит к развитию термоокислительной деструкции, и, следовательно, к уменьшению показателей прочностных характеристик [5-11].

В связи с этим введение большого количества каучука в пенопласт нежелательно. Однако, на практике часто необходимо получить эластичный материал с высокими показателями теплостойкости. Такими свойствами обладает пенопласт, закрытый пористостью, содержащий 60 масс. ч. каучука (ФК-60) [12]. Единственным существенным недостатком этого материала является малая стойкость к удару. Поэтому, в композицию ФК-60 вводят пластификаторы, для придания пластичности, улучшения формовочных свойств и эластичности пластмасс [13 - 14].

Молекулы пластификатора, не связываются с полимером химически, ослабляют энергию межмолекулярного взаимодействия и таким образом облегчают скольжение макромолекул относительно друг друга. Введение пластификатора в каучуки снижает опасность подвулканизации, понижает твердость, гистерезисные потери и теплообразование при многократных деформациях резин.

Основные требования, предъявляемые к пластификаторам:

- термодинамическая совместимость с полимером;
- низкая летучесть;
- отсутствие запаха;
- химическая инертность;
- устойчивость к экстракции из полимера жидкими средами, например маслами, моющими средствами, растворителями [15-16].

Получение материала и исследование свойств.

Одной из основных целей данной работы было исследование влияния пластификаторов различных типов на свойства фенольно-каучукового пенопласта ФК-60. Были проведены исследования физико-механических свойств композиций при введении пластификаторов известных типов, в частности, измерение напряжения при сжатии до 25% деформации. Полученные данные приведены в Табл. 1.

Из этих данных можно заключить, что наибольший интерес представляют полиэфирные пластификаторы, вводимые в композицию в различных количествах. Значения напряжения сжатия при 25% деформации для композиций, содержащих пластификаторы этих типов, находятся примерно на одном уровне, и в тоже время, это наиболее доступные и крупнотоннажные пластификаторы.

Следующим этапом работы было выявление влияния выбранных типов пластификаторов на ударную вязкость и усадку фенольно-каучуковой композиции. Полученные данные приведены на Рис. 1-6.

Были выбраны два различных типа термообработки (выдержки при рабочих температурах): 1-й режим – 5 часов при 150 °С; 2-ой режим – 2 часа при 200 °С. Такой выбор обусловлен поиском оптимального температурно-временного режима для получения материала с высокими показателями ударной вязкости и низкой усадкой.

Можно видеть, что наибольшими физико-механическими показателями обладают композиции, обработанные по режиму 1. Это связано с тем, что проведение процесса отверждения/вспенивания по режиму 1 способствует полному протеканию релаксационных процессов в узлах, образованных при формировании сетки химических связей в матрице олигомера. Вместе с тем и структура такого материала отличается большей гомогенностью. Поры композита более упорядоченные, имеют одинаковую форму и размер. Проведение процесса отверждения/вспенивания по режиму 2 способствует образованию больших напряжений в узлах образующейся сетки химических связей. Очевидно, что такой материал будет хрупким и будет иметь высокие показатели усадки.

Наибольшие значения ударной вязкости и наименьшие значения термической линейной усадки характерны при введении пластификатора П-24, причем, чем меньшие значения пластификатора вводятся, тем выше показатели ударной прочности и ниже показатели усадки (при режиме термообработки 1). Также

Таблица 1

Физико-механические свойства ФК-60 в зависимости от типа выбранного пластификатора (при деформации 25%)

Тип пластификатора	Плотность, г/см ³	Напряжение при сжатии для содержания пластификатора (м.ч. на 100 м.ч. каучука)					
		1	5	10	15	25	50
Фосфорохлорсодержащий (Анафос 2)	0,3	-	3	5	5	6	3
Фосфорохлорсодержащий (Анафос 4)	0,3	-	8	-	-	-	Ж
Смесь эфиров ортофосфорной кислоты, формалей и олигомеров диоксановых и диеновых спиртов и эпоксидной смолы (ПЕНТА 551)	0,3	-	-	-	-	-	6
Продукт обработки алкилфенолов окисью этилена (ОП-10)	0,3	4	5	-	-	-	-
Трифенилфосфат (ТФФ)	0,3	-	-	-	-	-	5
Олифа (натуральная льняная)	0,3	-	5	-	-	-	-
Олеиновая кислота	0,3	-	10	> 10	-	Ж	-
Полиэфир (П-24)	0,3	-	4	5	-	-	-
Изодецилдифенилфосфат (Santicizer 148)	0,3	-	8	-	-	-	Ж
Хлорпарафин (ХП-4 70)	0,3	-	3	-	-	-	6
Хлорпарафин (ХП-1 100)	0,3	-	4	-	-	-	-
Фторированное масло	0,3	-	7	-	-	-	-

Примечание к Табл. 1: Ж - жесткий

необходимо отметить, что введение небольших количеств (до 5 масс. ч.) активного пластификатора П-24 позволяет улучшить теплостойкость фенопласта (до 200 °С в течение 5 часов).

1. Вывод

Для получения «безусадочных» эластичных композиций пенопласта, в фенольно-каучуковую смесь следует ввести 3 – 5 масс. частей на 100 масс. частей смолы пластификатора полиэфирного типа П-24.

Библиографический список

1. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А., Фенолформальдегидное связующее для пожаробезопасных материалов интерьера, *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 267–272.

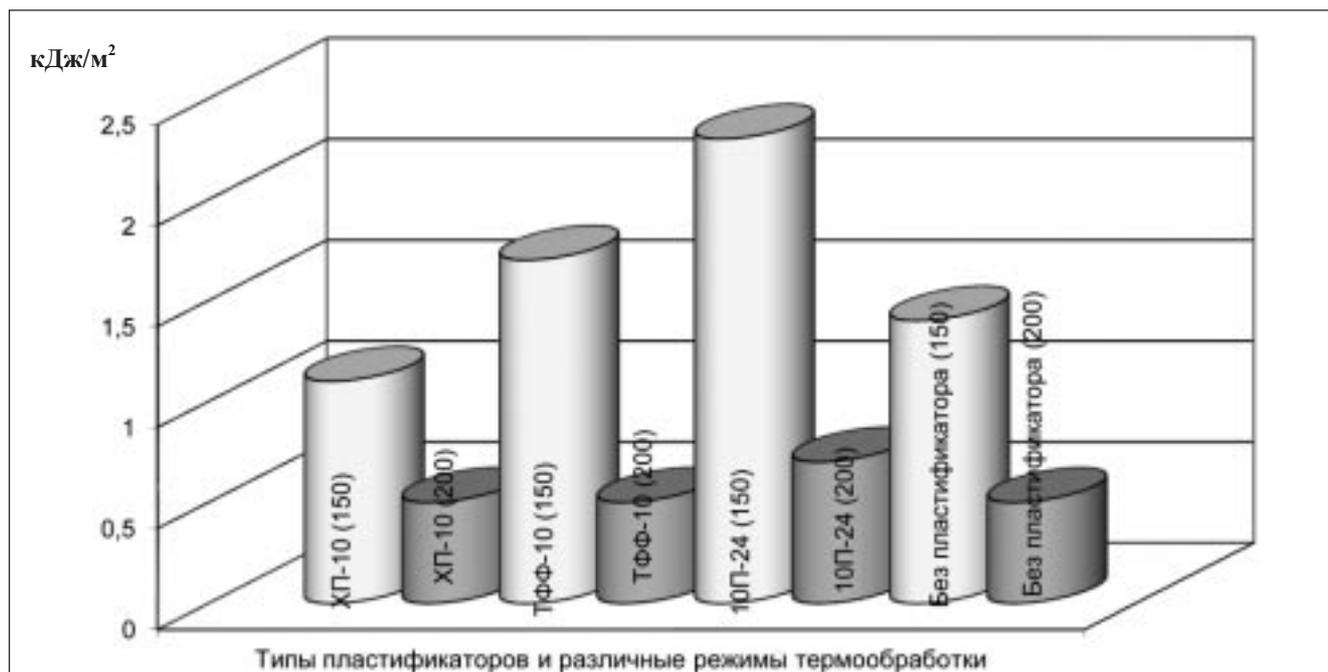


Рис. 1. Влияние типа пластификатора (10 масс. частей на 100 масс. ч. смолы) на ударную вязкость фенопласта при режимах обработки 1 и 2

Fig. 1. Effect of the type plasticizer (10 wt. parts per 100 parts by weight of resin) on the toughness at phenolic processing modes 1 and 2

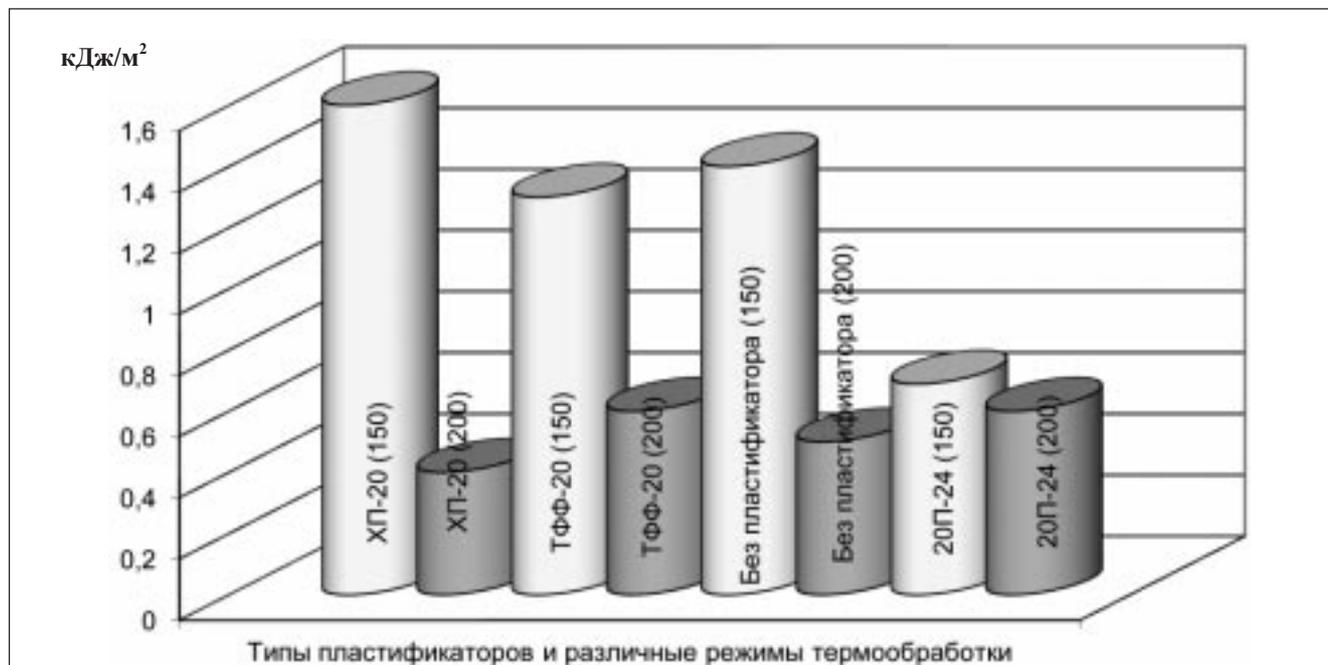


Рис. 2. Влияние типа пластификатора (20 масс. частей на 100 масс.ч. смолы) на ударную вязкость фенопласта при режимах обработки 1 и 2

Fig. 2 - Effect of the type plasticizer (20 wt. parts per 100 parts by weight of resin) on the toughness at phenolic processing modes 1 and 2

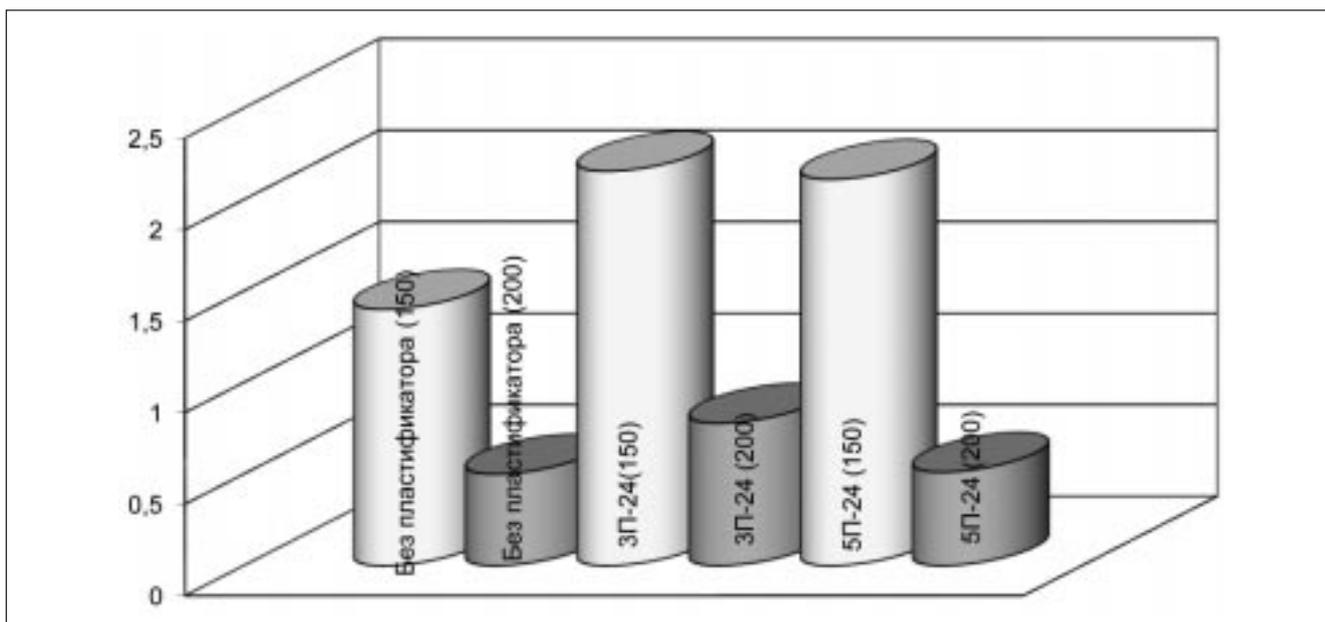


Рис. 3. Влияние типа пластификатора (3-5 масс. частей на 100 масс.ч. смолы) на ударную вязкость фенопласта при режимах обработки 1 и 2
Fig. 3. Effect of the type plasticizer (3-5 wt. parts per 100 parts by weight of resin) on the toughness at phenolic processing modes 1 and 2

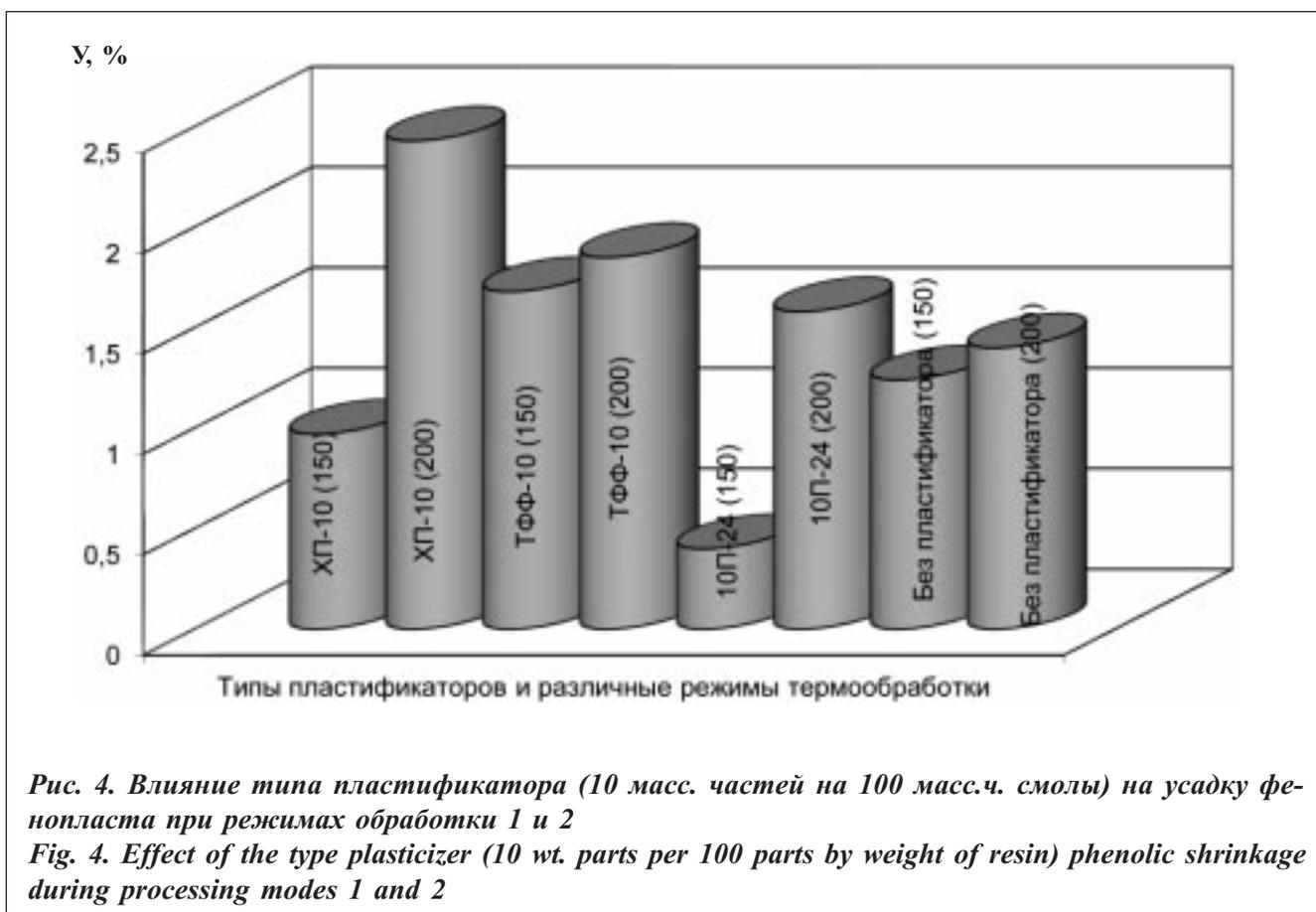


Рис. 4. Влияние типа пластификатора (10 масс. частей на 100 масс.ч. смолы) на усадку фенопласта при режимах обработки 1 и 2
Fig. 4. Effect of the type plasticizer (10 wt. parts per 100 parts by weight of resin) phenolic shrinkage during processing modes 1 and 2

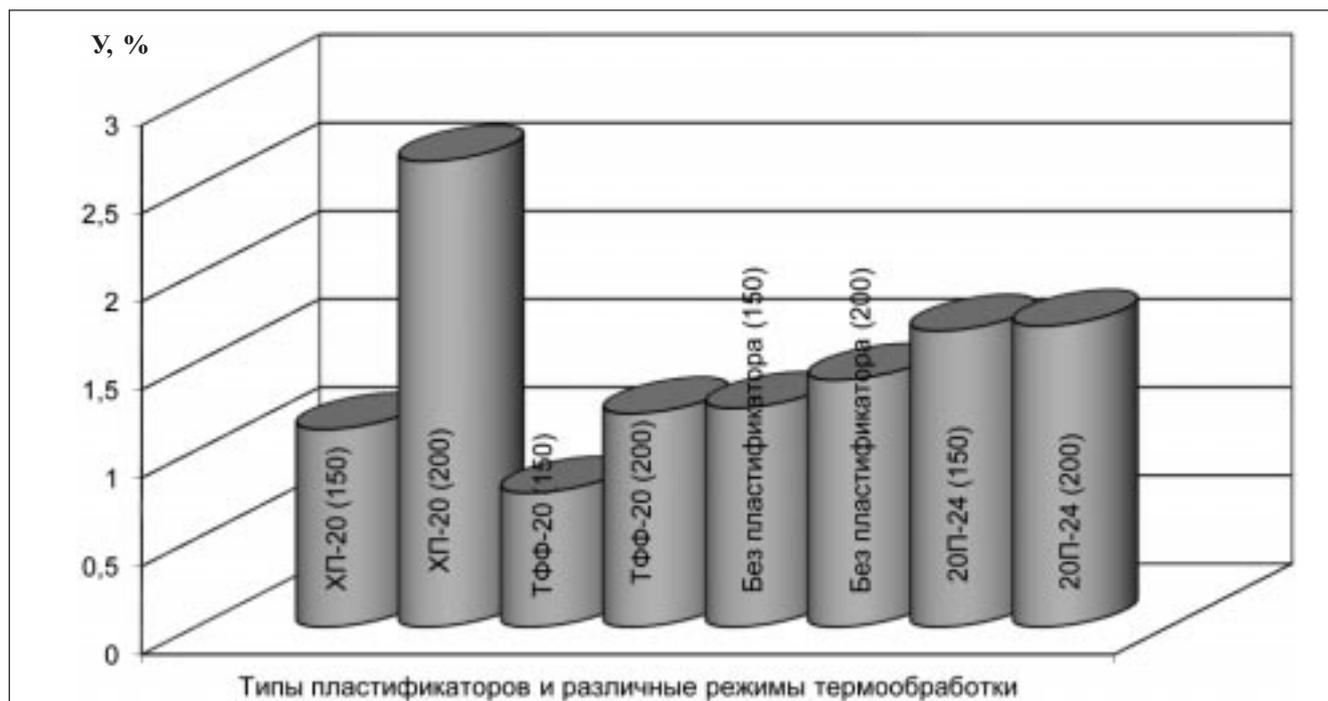


Рис. 5. Влияние типа пластификатора (20 масс. частей на 100 масс.ч. смолы) на усадку фенопласта при режимах обработки 1 и 2.

Fig. 5. Effect of the type plasticizer (20 wt. parts per 100 parts by weight of resin) phenolic shrinkage during processing modes 1 and 2.

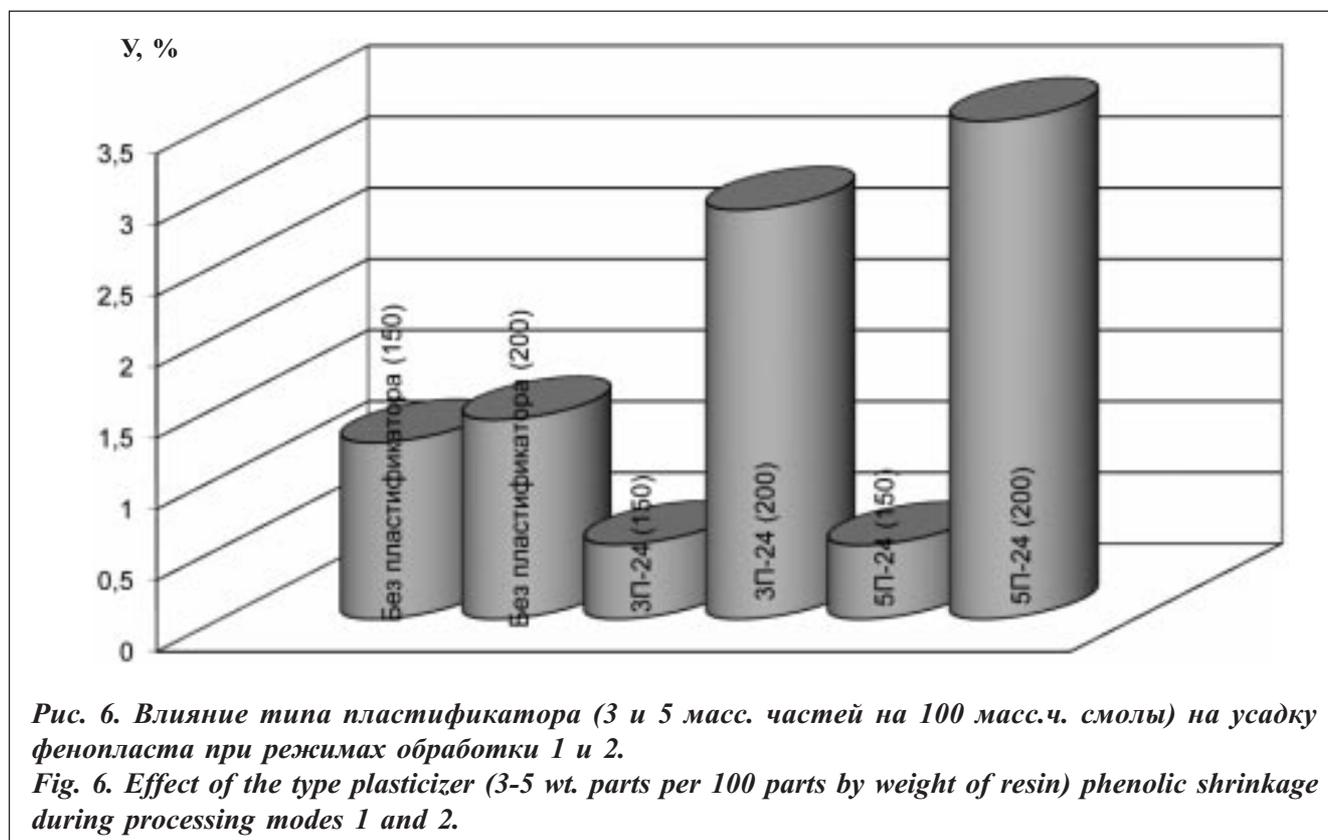


Рис. 6. Влияние типа пластификатора (3 и 5 масс. частей на 100 масс.ч. смолы) на усадку фенопласта при режимах обработки 1 и 2.

Fig. 6. Effect of the type plasticizer (3-5 wt. parts per 100 parts by weight of resin) phenolic shrinkage during processing modes 1 and 2.

2. Сытый Ю.В., Кислякова В.И., Сагомонова В.А., Николаева М.Ф., Новый многослойный уплотнительный материал ВТП-2П, *Авиационные материалы и технологии*, 2011, № 4, С. 14–17.
3. Попов В.А. Газонаполненные пластмассы на основе феноло-альдегидных смол и их сочетания с высокополимерами, *Пласт. массы*, 1960, № 10, С. 20-25.
4. Справочник по пластическим массам: В 2 т.– Т.2. Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина.– 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1975, 568 с
5. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. – Москва: Химия, 1978, 296с.
6. А.Я. Александров, М.Я. Бородин, В.В. Павлов *Конструкции с наполнителем из пенопластов*, Машиностроение. М., 1972, 396 с.
7. Дворко И.М., Щемелева Л.В., Свойства и применение пенопластов Тилен-А на основе порошковых новолачных фенолоформальдегидных композиций, *Пластические массы*, 1999, № 4, С. 20-21.
8. Ю. П. Горлов, А. П. Меркин, А. А. Устенко. *Технология теплоизоляционных материалов: Учебник для вузов*. Москва Стройиздат, 1980, 399 с.
9. Sunil Jose T., Anoop Anand K. Joseph Rani, On the Mechanical Properties of EPDM/CIIR Blends Cured with Reactive Phenolic Resin, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, V. 59. no. 7, pp. 488–497.
10. Xie Chan, Jia Zhixin, Jia Demin, Luo Yuanfang, You Changjiang The Effect of Dy (III) Complex with 2-Mercaptobenzimidazole on the Thermo-Oxidation Aging Behavior of Natural Rubber Vulcanizates, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, V. 59. no. 9, pp. 663–679.
11. Patel Hasmukh S., Patel Bhavdeep K., Morekar Manish M., Dixit Bharat C., Synthesis, Characterization and Glass Reinforcement of Urea-Formaldehyde-Phenol Resins, *International Journal of Polymeric Materials*, 2009, V. 58, no. 11, pp. 604–611.
12. Yoganathan R.B., Mammucari R., Foster N.R. Dense Gas Processing of Polymers, *Polymer Reviews*, 2011, V. 50, no. 2, pp. 144–177.
13. Bing Li, Qingfeng Wu, Nanqiao Zhou, Baoshan Shi Batch Foam Processing of Polypropylene/Polydimethylsiloxane Blends, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, V. 60. no. 1. pp. 51–61.
14. Jorge R.M., Lopes L., Benzi M.R., Ferreira M.T., Gomes A.S., Nunes R.C.R. Thiol Addition to Natural Rubber: Effect on the Tensile and Thermal Properties, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, V. 59, no. 5. pp. 330–341.
15. Seo, J.H., Cha, S.W., Kim H.B. Diffused Reflection of Microcellular Foamed Polycarbonate, *Polym. Plastics Technol.*, Eng. 2009, V. 48, pp. 351–358.
16. Neoh, S.B., Azura A.R., Hashim A.S. Comparison of the Different Vulcanization Techniques of Styrene Modified Natural Rubber (SNR) as an Impact Modifier of Natural Rubber-Based High Impact Polystyrene (NRHIPS), *Polym. Plastics Technol.* Eng. 2011. V. 49. pp. 121–126.

REFERENCES

1. Zastrogina O.B., Shvec N.I., Postnov V.I., Serkova E.A., Phenol-formaldehyde binder for fireproof materials of the interior, *Aviacionnihe materialih i tekhnologii - Aviation materials and technologies*. 2012. no S. pp. 267–272. (in Russian)
2. Sihtihyj Yu.V., Kislyakova V.I., Sagomonova V.A., Nikolaeva M.F., New multi-layer sealing material, *Aviation Materials and Technologies - Aviacionnihe materialih i tekhnologii*, 2011, №4, pp. 14–17. (in Russian)
3. Popov V.A. Gas-filled plastic-based phenolic resins and their combinations with high polymers, *Plastics - Plast. massih*, 1960, no 10, pp. 20-25. (in Russian)
4. Катаева В.М., Попова В.А., Сажина Б.И. *Справочник по пластическим массам*: [Handbook of plastic masses]. Moscow, Khimiya, 1975, 568 p. (in Russian)
5. Berlin A.A., Shutov F.A. *Penopolimerih na osnove reakcionnosposobnihkh oligomerov* [Polymer foams based on reactive oligomers]. Moscow, Khimiya, 1978, 296 p. (in Russian)
6. А.Я. Александров, М.Я. Бородин, В.В. Павлов. *Konstrukcii s zapolnitelem iz penoplastov* [Design with a filler of foams], Moscow, Mashinostroenie, 1972, 396 p. (in Russian)

7. Dvorko I.M., Themeleva L.V. Properties and application of foams Thielen-A on the basis of powder novolac phenol compositions, *Plastics - Plasticheskie massih*, 1999, № 4, pp. 20-21. (in Russian)
8. Yu. P. Gorlov, A. P. Merkin, A. A. Ustenko *Tekhnologiya teploizolyacionnykh materialov: Uchebnik dlya vuzov* [The technology of thermal insulating materials: Textbook for universities] Moskow, Stroyizdat, 1980, 399 p (in Russian).
9. Sunil Jose T., Anoop Anand K. Joseph Rani, On the Mechanical Properties of EPDM/CIIR Blends Cured with Reactive Phenolic Resin, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, V. 59. no. 7, pp. 488–497.
10. Xie Chan, Jia Zhixin, Jia Demin, Luo Yuanfang, You Changjiang The Effect of Dy (III) Complex with 2-Mercaptobenzimidazole on the Thermo-Oxidation Aging Behavior of Natural Rubber Vulcanizates, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, V. 59. no. 9, pp. 663–679.
11. Patel Hasmukh S., Patel Bhavdeep K., Morekar Manish M., Dixit Bharat C., Synthesis, Characterization and Glass Reinforcement of Urea-Formaldehyde-Phenol Resins, *International Journal of Polymeric Materials*, 2009, V. 58, no. 11, pp. 604–611.
12. Yoganathan R.B., Mammucari R., Foster N.R. Dense Gas Processing of Polymers, *Polymer Reviews*, 2011, V. 50, no. 2, pp. 144–177.
13. Bing Li, Qingfeng Wu, Nanqiao Zhou, Baoshan Shi Batch Foam Processing of Polypropylene/Polydimethylsiloxane Blends, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, V. 60. no. 1. pp. 51–61.
14. Jorge R.M., Lopes L., Benzi M.R., Ferreira M.T., Gomes A.S., Nunes R.C.R. Thiol Addition to Natural Rubber: Effect on the Tensile and Thermal Properties, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, V. 59, no. 5. pp. 330–341.
15. Seo, J.H., Cha, S.W., Kim H.B. Diffused Reflection of Microcellular Foamed Polycarbonate, *Polym. Plastics Technol.*, Eng. 2009, V. 48, pp. 351–358.
16. Neoh, S.B., Azura A.R., Hashim A.S. Comparison of the Different Vulcanization Techniques of Styrene Modified Natural Rubber (SNR) as an Impact Modifier of Natural Rubber-Based High Impact Polystyrene (NRHIPS), *Polym. Plastics Technol.* Eng. 2011. V. 49. pp. 121–126.

Сведения об авторах

1. **Саматадзе Анна Ираклиевна** – канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории «Стеклопластики» ФГУП «ВИАМ» ГНЦ. Телефоны: 8-499-263-85-36 (раб.), 8-916-708-12-91 (моб.). E-mail: samatadze@gmail.com
2. **Парахин Игорь Викторович** – аспирант, инженер второй категории лаборатории «Стеклопластики» ФГУП «ВИАМ» ГНЦ. Телефон: 8-499-263-85-36.
3. **Поросова Нина Федоровна** – ведущий инженер лаборатории «Стеклопластики» ФГУП «ВИАМ» ГНЦ. Телефон: 8-499-263-89-07 (раб.).
4. **Туманов Анатолий Семенович** – канд. техн. наук, начальник сектора лаборатории «Стеклопластики» ФГУП «ВИАМ» ГНЦ. Телефон: 8-499-263-85-36.