

УДК 539.3

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ МОНОСЛОЯ В УГЛЕПЛАСТИКЕ С НАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ МАТРИЦЕЙ

Чжо А.Л.^{1*}, Артемьев А.В.¹, Рабинский Л.Н.^{1},
Афанасьев А.В.², Семенов Н.А.³, Соляев Ю.О.³**

¹ *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
МАИ, Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия*

² *Нанотехнологический центр композитов,*

НЦК, Волгоградский проспект, 42, корп.5, Москва, 109316, Россия

³ *Институт прикладной механики РАН,*

ИПРИМ РАН, Ленинский проспект, 32а, Москва, В-334, ГСП-1, 119991, Россия

** e-mail: kyawaung@mail.ru*

*** e-mail: f9_dec@mai.ru*

Представлены результаты идентификации упругих и термоупругих характеристик монослоя в образцах углепластика, изготовленного с применением эпоксидной матрицы, содержащей 0,2 масс.% фуллереновой сажи. Свойства монослоя композитов найдены в результате механических испытаний композитов с различными схемами армирования и решения соответствующей обратной задачи. Также получены оценки свойств монослоя с использованием микромеханического аналитического и численного моделирования и решения соответствующих задач осреднения. Показано, что в отличие от прогнозируемого повышения поперечного модуля упругости монослоя, в экспериментах установлено его снижение. Также из экспериментов следует значительное снижение коэффициента Пуассона монослоя, которое не прогнозируется в расчетах. Полученные результаты свидетельствуют об охрупчивании матрицы при использовании выбранной методики наномодификации и необходимости снижения объемного содержания включений.

Ключевые слова: механические свойства углепластика, монослой, идентификация свойств, математическое моделирование, наномодификация, прочность композита, фуллереновая сажа.

Введение

Создание полимерных композитов на основе наномодифицированных связующих уже более 15 лет является одним из приоритетных направлений исследований в области технологий изготовления композиционных материалов [1, 2]. В качестве наполнителей и модификаторов для полимерных мат-

риц предложено использовать различные наноразмерные частицы: нанотрубки и нановолокна из различных материалов, ультрадисперсные порошки металлов и оксидов металлов, фуллерены, гибридные и многослойные структуры, частицы графена, «наноглины» из силикатов и др. Применение

наноразмерных наполнителей позволяет значительно улучшить физико-механические свойства материалов: повысить прочность, трещиностойкость, твердость, жесткость, износостойкость, электропроводность, термостойкость, стойкость к химическим воздействиям и другие свойства. Наноккомпозиты обладают повышенной удельной прочностью и жесткостью, что особенно важно в авиакосмической технике и позволяет создавать новые материалы с высокими упруго-прочностными характеристиками, а на их основе — конструкции с более эффективной весовой отдачей. В слоистых волокнистых наномодифицированных композитах вместе с увеличением межслоевой прочности и адгезией между волокнами и матрицей также повышаются усталостные характеристики и малоцикловая прочность. Наномодифицированные полимерные композиты в будущем могут заменить металлические сплавы в основных элементах конструкции самолётов. При создании наноккомпозитов ключевой задачей является разработка эффективных, надежных и доступных в массовом производстве технологий производства, позволяющих получать материалы со стабильными характеристиками. Существует и ряд специфических задач, которые требуется решать при создании наноккомпозитов. Так, требуется подбирать оптимальный размер и объемное содержание нановключений в композите, при которых будет возможно получить наиболее высокие эксплуатационные характеристики и при этом равномерно диспергировать нановключения в матрице композита без образований агломератов; требуется обеспечить адгезию нановключений с матрицей, для чего производится их обработка и функционализация; необходимо подобрать режимы хранения и отверждения наномодифицированных связующих, обеспечивающие технологичность производственных процессов.

В настоящей работе исследуется возможность улучшения свойств углепластика на основе эпоксидного связующего, содержащего малые добавки фуллереновой сажи. Общая задача исследований связана с поиском решений, позволяющих снизить остаточные напряжения и деформации в композитах с несимметричной схемой армирования при использовании наномодифицированной матрицы. Применяемый углеродный наполнитель содержит 10% фуллеренов C₆₀ и C₇₀. Также в состав наполнителя входит технический углерод с размером частиц 50—1000 нм. Основным достоинством фуллереновой сажи является низкая стоимость и простота получения большого объема материала в промышленных масштабах. Однако при этом за счет при-

сутствия достаточно крупных углеродных частиц снижается эффективность наполнителя — получаемые эффекты усиления матрицы уменьшаются.

В настоящее время существует достаточно много работ, посвященных исследованию влияния фуллеренов-содержащих наполнителей на физические свойства различных материалов, и в том числе слоистых углепластиков. В [3] было показано, что добавление 2 масс.% фуллеренов в эпоксидную матрицу позволяет значительно повысить прочность её контакта с углеродными волокнами, вследствие чего повышаются прочность композита в направлении поперек ориентации волокон на 15320% и трещиностойкость на 10—15%. В [4] в процессе исследования стеклопластиков на основе термопластичного связующего было установлено, что прочность композитов практически не изменяется при добавлении до 2 масс.% фуллеренов. Это объяснялось низким качеством контакта между матрицей и волокнами, что снижает эффективность передачи нагрузки. Полученный эффект может быть также связан с выбранным типом материала — стекловолокна могут требовать дополнительной функционализации. Всестороннее исследование влияния фуллеренов на механические свойства углепластиков на основе эпоксидного связующего проводилось также в [5]. Здесь было показано, что малые добавки фуллеренов (в пределах 1 масс.%) могут позволить в значительной степени повысить трещиностойкость материала. Помимо композитов с различными схемами армирования, в этой работе отдельно исследовалось изменение свойств наномодифицированного связующего. Было показано, что добавка фуллеренов позволяет повысить прочность и предельные деформации связующего. Именно этим эффектом объяснено существенное повышение трещиностойкости композитов (на 60%). Прочность материала изменялась незначительно — на 2—12%, причем поперек волокон прочность композита практически не изменялась, а наибольшее увеличение происходило при добавлении 0,1 масс.% фуллеренов в однонаправленных образцах. В [6] были представлены результаты исследования влияния фуллеренов на механические свойства эпоксидной смолы. Здесь показано, что, в отличие от иных типов неорганических наполнителей, добавки фуллеренов приводят к улучшению свойств материала при очень малых объемных долях наполнения — порядка 0,1—1 масс.%. Прочность эпоксидной смолы повышалась с исходного значения, порядка 55 МПа, до 70 МПа при добавлении 1 масс.% наполнителя. Модуль упругости и трещиностойкость увеличивались в 1,5 раза. Еще более высокие ре-

зультаты для наномодифицированной эпоксидной смолы были получены в [7]. Здесь установлено, что трещиностойкость эпоксидной смолы повышается в два раза при добавлении 0,1% фуллеренов. Модуль упругости при этом повышался на 20%. В недавней работе [8] было исследовано влияние фуллеренов на упругие свойства полиэтилена. Было показано, что при относительно высоких массовых содержаниях (более 8 масс. %) модуль упругости композитов повышался более чем на 20%. При этом изменение размера фуллеренов (C60 или C70) не оказывало существенного влияния на модуль упругости композитов.

В настоящей работе в качестве наполнителя используется фуллереновая сажа, содержащая до 90 об.% технического углерода, который, однако, также может положительно влиять на механические свойства композита. Так, в работе [9] было показано, что добавление 0,3–0,6 об.% частиц технического углерода в межслоевые прослойки в слоистых композитах позволяет повысить теплопроводность композита и его жесткость при сжатии и при изгибе.

Задача настоящей работы связана с идентификацией упругих свойств однонаправленного слоя углепластика с наномодифицированным связующим. Ранее в экспериментах [10] были определены механические свойства наномодифицированных и обычных образцов со схемами армирования $[0_2/90_4/0_2]$, $[+45_2/-45_4/+45_2]$, $[0_4]$, $[90_4]$. На основании этих данных проводится идентификация упругих свойств однонаправленного слоя (монослоя) композита на основе обычной и наномодифицированной матрицы. Монослой предполагается ортотропным и работающим в условиях плоского напряженного состояния. Для решения задачи идентификации привлекается классическая аналитическая модель слоистых композитов [11, 12]. Дополнительно, на основании известных свойств волокон, матрицы и частиц фуллереновой сажи дается оценка эффективных термомеханических свойств монослоя и композитов с различной схемой армирования. Эти расчеты проводятся на основании аналитического и численного моделирования в рамках задачи о цилиндрическом включении.

Проблема идентификации упругих и прочностных свойств монослоя в слоистых композитах рассматривалась ранее, например, в [13–16]. Было показано, что упругие и прочностные свойства однонаправленных слоев в слоистых композитах необходимо определять на основе решения обратной задачи по результатам испытаний образцов с различными схемами армирования. В работе [16] иден-

тификация свойств монослоя была проведена для образцов с наномодифицированной матрицей, содержащей углеродные нанотрубки.

Определение упругих свойств однонаправленных волокнистых композитов в рамках моделей микромеханики основано на решении задачи осреднения для представительных фрагментов, содержащих цилиндрические включения — волокна. Для этого используются различные методы определения эффективных свойств (Мори—Танака, самосогласованный и др.) [17–19]. Также могут применяться различные приближенные и полуэмпирические соотношения. Известно, что в направлении вдоль волокон все методы осреднения сводятся фактически к правилу смеси (модель Фойхта) и дают прогнозы, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Прогнозы для модулей сдвига, модуля Юнга поперек волокон и коэффициентов Пуассона оказываются различными при использовании различных методов осреднения. Сопоставление прогнозов этих характеристик, полученных с применением различных методов осреднения, приведено, например, в [20].

В [21, 22] было показано, что применение моделей микромеханики для идентификации свойств однонаправленных слоев может не позволять с достаточной точностью описывать результаты экспериментальных исследований композитов с другими схемами армирования. Поэтому в настоящей работе проводится сопоставление результатов идентификации свойств монослоя, полученных при использовании макромеханического подхода, основанного на обработке экспериментальных данных для композитов, и микромеханического подхода, основанного на решении задач осреднения.

Экспериментальные данные

В экспериментах [10] были исследованы образцы углепластика, содержащие 0,2 масс. % фуллереновой сажи, произведенной компанией «Nanopolymer» (Россия). Применяемая фуллереновая сажа содержит 10% фуллеренов C60 и C70 и состоит на 100% из углерода, т. е. не содержит иных примесей. Плотность сажи составляет 0,3 г/см³. Для изготовления образцов углепластика было использовано эпоксидное связующее марки ЭДТ-10 (Россия) и углеродные волокна марки НТА-40 (TohoTenaxCo. Ltd.). Объемное содержание волокон составляло 50%. Свойства волокон и матрицы представлены соответственно в табл. 1 [22] и 2 [10, 22]. Для наномодифицированной матрицы также известно, что модуль Юнга составил 2,5 ГПа.

Результаты испытаний образцов композитов со схемой армирования $[0_2/90_4/0_2]$, $[+45_2/-45_4/+45_2]$,

Таблица 1

Свойства волокон НТА-40

Характеристики	Единица	Значение
Модуль упругости, E_1	ГПа	257
Модуль упругости, E_2	ГПа	24
Модуль сдвига, G_{12}	ГПа	16
Коэффициент Пуассона, ν_{21}	-	0,279
Коэффициент Пуассона, ν_{23}	-	0,49
КТР	$10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-0,1
Плотность	г/см ³	1,7

Таблица 2

Свойства матрицы ЭДТ-10

Характеристики	Единица	Значение
Модуль упругости, E	ГПа	2
Коэффициент Пуассона, ν	-	0,4
КТР	$10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	65
Плотность	г/см ³	1,23

[0₄], [90₄], изготовленных с применением обычной и наномодифицированной матрицы, представлены в табл. 3. Толщина монослоев в образцах составила 0,2 мкм. В экспериментах было установлено, что добавление фуллереновой сажи привело преимущественно к повышению механических свойств образцов вдоль направления армирования, что, вообще говоря, не является основной задачей этого наполнителя, так как необходимо повышать свойства композитов в тех направлениях, где решающую роль играют свойства матрицы. При этом визуально наблюдалось улучшение качества контакта матрицы с волокнами в образцах с наномодифицированной матрицей — на поверхности разрушения наномодифицированная матрица обволакивает волокна (рис. 1, а, б), в то время как обычная матрица полностью отслаивается (рис. 1, в, г). Полученные эффекты изменения прочности композитов могут

Таблица 3

Результаты испытаний образцов углепластика

Схема армирования образцов	Обычное связующее		С наполнителем	
	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа
[0 ₄]	128	1260	138	1526
[90 ₄]	7	52	6	43
[0 ₂ /90 ₄ /0 ₂]	72	764	66	579
[+45 ₂ /-45 ₄ /+45 ₂]	9	123	12	146

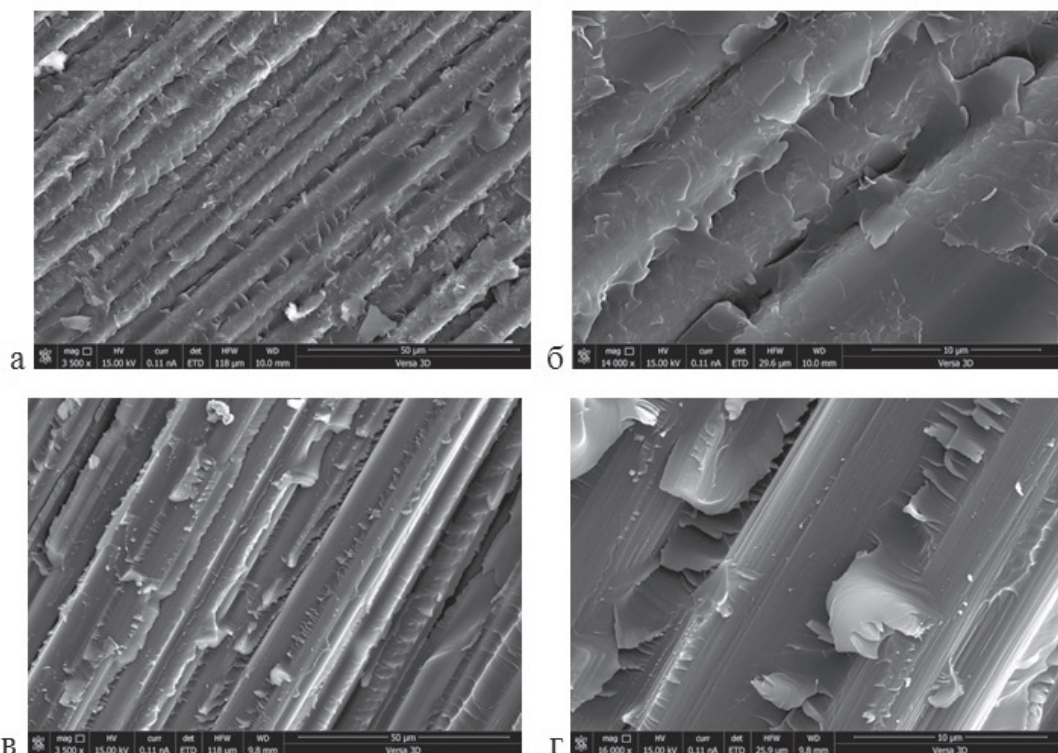


Рис. 1. Микроснимки поверхности разрушения композитов с наномодифицированной (а, б) и обычной (в, г) матрицей

быть связаны в том числе с изменением уровня остаточных напряжений, возникающих в композитах при наномодификации. Для объяснения этих эффектов могут привлекаться аналитические и численные методы моделирования. Задача настоящей работы состоит в идентификации характеристик упругости и термоупругости монослоев, которые реализуются в получаемых композитах.

Методы моделирования. Идентификация свойств монослоя

Задачей проводимого моделирования является определение упругих свойств монослоя исследуемых композитов. Для этого существует два подхода: во-первых, на основе макромеханической модели слоистого композита решается обратная задача и подбираются свойства монослоя для наилучшего описания экспериментальных данных для композитов с различными схемами армирования; во-вторых, решается задача определения эффективных свойств однонаправленных слоев, содержащих волокна и частицы наномодификатора. Эта задача решается аналитически и численно в рамках макромеханического подхода — рассматривается представительный фрагмент композита и решается задача осреднения. Для вычислений привлекается программный комплекс Digimat.

Макромеханический подход

Для идентификации упругих свойств монослоя по известным значениям модулей упругости образцов композитов с разными схемами армирования воспользуемся классической моделью слоистых композитов. Эффективный модуль упругости слоистого композита с симметричной схемой армирования может быть найден по формуле [11, 12]

$$E = \frac{1}{H} \left(A_{11} - \frac{A_{12}^2}{A_{22}} \right). \tag{1}$$

Здесь $H = nh$ — толщина пакета, составленного из n монослоев толщиной h ; $A_{ij} = h \sum_{k=1}^n (\bar{Q}_{ij})_k$ — компоненты матрицы жесткости слоистого материала для случая плоского напряженного состояния, образованного слоями одинаковой толщины; $(\bar{Q}_{ij})_k$ — приведенные модули упругости k -го слоя в системе координат пакета, определяемые на основании стандартных соотношений через искомые характеристики жесткости монослоев и их углы ориентации θ_k .

В матричной форме эти соотношения могут быть представлены в следующем виде [12]:

$$(\bar{Q}_{ij})_k = [\bar{Q}]_k = [T]_k^{-1} [Q]_k [R]_k [T]_k [R]_k^{-1}.$$

Здесь

$$[T]_k = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta_k & \sin^2 \theta_k & 2 \cos \theta_k \sin \theta_k \\ \sin^2 \theta_k & \cos^2 \theta_k & -2 \cos \theta_k \sin \theta_k \\ -\cos \theta_k \sin \theta_k & \cos \theta_k \sin \theta_k & \cos^2 \theta_k - \sin^2 \theta_k \end{pmatrix};$$

$$[R] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}; \quad [Q]_k = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{pmatrix},$$

где

$$Q_{11} = E_1 / (1 - \nu_{12} \nu_{21}); \quad Q_{22} = E_2 / (1 - \nu_{12} \nu_{21}); \\ Q_{12} = \nu_{12} E_2 / (1 - \nu_{12} \nu_{21}); \quad Q_{66} = G_{12},$$

причем выполняется условие $\nu_{21} E_1 = \nu_{12} E_2$.

Таким образом, искомыми характеристиками монослоя являются модули упругости вдоль и поперек волокон E_1 и E_2 , коэффициент Пуассона ν_{12} и модуль сдвига в плоскости G_{12} . Эти величины идентифицируем из условий минимума среднеквадратического отклонения результатов расчетов и экспериментальных данных для модулей упругости композитов, представленных в табл. 3. Соответственно рассматриваем следующую функцию:

$$f(E_1, E_2, \nu_{12}, G_{12}) = \\ = \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta E_0)^2 + (\Delta E_{90})^2 + (\Delta E_{\pm 45})^2 + (\Delta E_{0/90})^2}, \tag{2}$$

где $\Delta E_{...}$ — это разность экспериментально найденного значения модуля упругости композита в заданном направлении (табл. 3) и его расчетного значения, определяемого выражением (1).

Значения переменных E_1 , E_2 , ν_{12} и G_{12} , при которых функция (2) достигает минимума, являются искомыми характеристиками монослоя.

Микромеханический подход

Для определения свойств однонаправленных слоев волокнистых композитов используем модель цилиндрического включения. Для учета влияния дисперсного наполнителя (фуллереновой сажи) будем считать, что в наномодифицированной матрице дополнительно находятся включения сферической формы, которые являются частицами технического углерода и фуллеренами C₆₀ и C₇₀.

На основании исходных экспериментальных данных [10] известно, что объемное содержание волокон составляет 50%. Содержание фуллереновой сажи в матрице составляет 0,2 масс. %. С учетом известной плотности эпоксидной матрицы и фуллереновой сажи получим, что объемное содержание наполнителя в матрице составляет 0,82%. При этом содержание фуллеренов составляют только 1/10 от этого значения, т. е. 0,082%. Остальные 0,738% являются частицами технического углерода.

Диаметр волокон 7 мкм, размер фуллеренов — порядка 1 нм, а частиц технического углерода — 50—1000 нм [10]. Для частиц технического углерода при построении представительных фрагментов материала для численных расчетов будем задавать нормальное распределение по размерам.

Свойства матрицы и волокон известны (табл. 1 и 2). Модуль упругости фуллеренов будем считать приблизительно равным 1 ТПа [23], а коэффициент Пуассона — 0,35 [24]. Для частиц технического углерода соответствующие характеристики приняты равными 80 ГПа и 0,3 [25]. Для оценки термоупругих характеристик монослоев коэффициенты термического расширения (КТР) частиц наполнителя примем равными $5 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ [26, 27].

Расчеты проводятся в системе Digimat.

Аналитический расчет для определения эффективных упругих свойств монослоя будем проводить в модуле Digimat-MF с использованием метода осреднения Мори-Танака. Отдельно будем оценивать влияние наполнителя на модуль упругости матрицы, рассматривая материал, содержащий в качестве включений только фуллереновую сажу. На основании этих расчетов будет определяться «эффективное» объемное содержание включений с учетом влияния межфазных слоев, образующихся вокруг включений. Влиянием этих слоев пренебречь нельзя, так как в этом случае будут получены заниженные значения упругих характеристик матрицы. Поэтому, зная из экспериментов модуль упругости наномодифицированной матрицы, можно подобрать такое содержание наполнителя, при котором расчет и эксперимент совпадают. Найденное значение эффективного объемного содержания включений далее используется в аналитических и численных расчетах свойств монослоя.

Численные расчеты проводим с использованием модуля Digimat-FE. Размер кубического представительного фрагмента устанавливается системой автоматически. Эффективные упругие свойства определяются из отношения осредненного по объему представительного фрагмента уровня напряжений к заданной величине однородных деформаций. При этом граничные условия и геометрия самого фрагмента являются периодическими. Расчеты ведутся с применением метода конечных элементов.

Пример представительного фрагмента однонаправленного композита, содержащего дисперсный наполнитель, представлен на рис. 2, а. На этом рисунке показаны только армирующие волокна и частицы технического углерода. Фуллерены, даже при

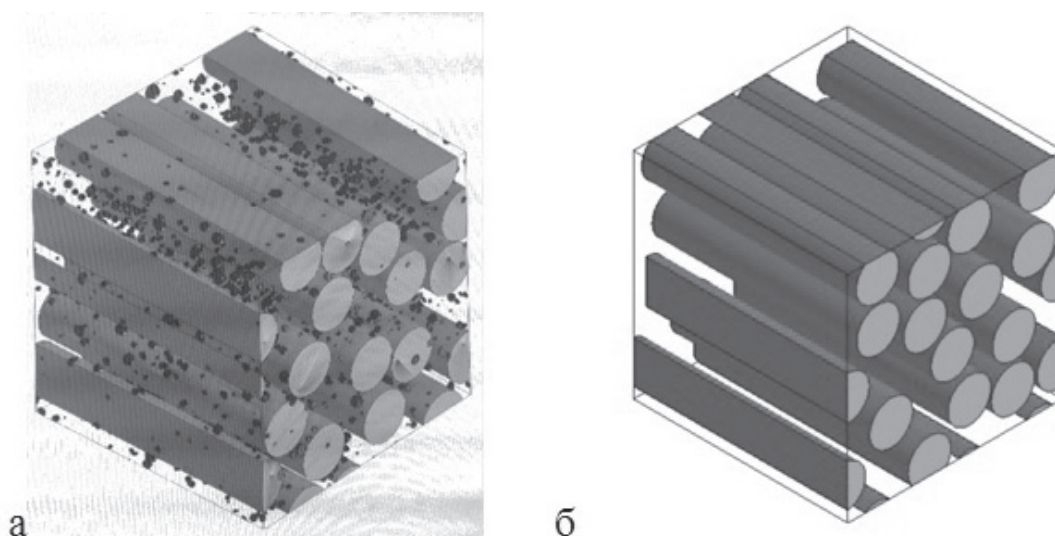


Рис. 2. Примеры кубических представительных фрагментов однонаправленного слоя на основе матрицы с наполнителем (а) и однородной матрицы (б). Размер фрагмента 35 мкм

очень малом объемном содержании (менее 0,1%), присутствуют в таком фрагменте в очень большом количестве, и моделировать их влияние на этом масштабном уровне невозможно. Например, в кубическом фрагменте матрицы размером 1 мкм более 400 тысяч фуллеренов для заданного объемного содержания. Поэтому, в частности, наномодифицированное связующее имеет черный цвет, в то время как обычное связующее — желтый. Для моделирования таких материалов необходимо последовательное определение эффективных свойств на различных масштабных уровнях. Задача существенно упрощается, если из экспериментов известны свойства наномодифицированной матрицы. Так, известно [10], что её модуль Юнга составляет 2,5 ГПа. Недостающей характеристикой является коэффициент Пуассона, который можно приближенно принять неизменным либо оценить на основании аналитических расчетов с использованием найденного значения «эффективного» объемного содержания наполнителя, что и было сделано. Далее достаточно численно решить задачу осреднения на представительном фрагменте, содержащем только волокна (рис. 2,б).

Результаты расчетов

Решение задачи минимизации функции (2) в рамках макромеханического подхода строилось с использованием системы Matlab. В процессе поиска минимума функции (2) ставилось ограничение, что коэффициент Пуассона однонаправленного слоя не может превышать коэффициент Пуассона матрицы. Без этого условия минимизация приводила к определению очевидно завышенных значений для композитов с исходной матрицей. На основании имеющихся экспериментальных данных (табл. 3) найдены следующие характеристики упругости монослоя на основе исходной матрицы:

$$\begin{aligned} E_1 &= 131 \text{ ГПа}, E_2 = 8.3 \text{ ГПа}, \\ \nu_{12} &= 0.4, G_{12} = 2.4 \text{ ГПа} \end{aligned} \quad (3)$$

и на основе наномодифицированной матрицы:

$$\begin{aligned} E_1 &= 136 \text{ ГПа}, E_2 = 4 \text{ ГПа}, \\ \nu_{12} &\approx 0, G_{12} = 3.3 \text{ ГПа}. \end{aligned} \quad (4)$$

В рамках микромеханического подхода характеристики однонаправленного слоя без наночастиц определялись на основе классического решения задачи осреднения для модели цилиндрического включения по методу Мори—Танака. Они составили

$$\begin{aligned} E_1 &= 129.5 \text{ ГПа}, E_2 = 5.2 \text{ ГПа}, \\ \nu_{12} &= 0.33, G_{12} = 1.9 \text{ ГПа}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\alpha_1 = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}, \alpha_2 = 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ C}^{-1}.$$

Для получения аналитической оценки свойств наномодифицированного монослоя предварительно было определено «эффективное» объемное содержание фуллереновой сажи в матрице, при котором расчетное значение эффективного модуля Юнга наномодифицированной матрицы совпадает с известным экспериментальным значением (2,5 ГПа). Было установлено, что если не учитывать межфазных эффектов, то расчет прогнозирует эффективный модуль Юнга равным 2,04 ГПа при исходном значении 2 ГПа. То есть при столь малом содержании (0.82%) даже очень жестких включений они не должны были существенно влиять на свойства материала. Установленное в эксперименте повышение модуля матрицы может быть объяснено влиянием упрочненных и жестких межфазных зон, образующихся вокруг включений. Для приближенной оценки их влияния вводится понятие «эффективного» объемного содержания включений. Предполагается, что свойства межфазных зон и включений совпадают, поэтому в расчетах следует использовать значение «эффективного» объемного содержания включений, которое является суммой их реального объемного содержания и содержания межфазных зон. Эта величина составила для рассматриваемого композита приблизительно 10%. В этом случае прогнозируемый модуль Юнга модифицированной матрицы составляет 2.5 ГПа; коэффициент Пуассона равен 0.39; КТР равен $5.76 \cdot 10^{-5} \text{ C}^{-1}$. Далее, с учетом «эффективного» содержания включений, были найдены следующие характеристики однонаправленного слоя с наночастицами:

$$\begin{aligned} E_1 &= 130 \text{ ГПа}, E_2 = 5.9 \text{ ГПа}, \\ \nu_{12} &= 0.33, G_{12} = 2.2 \text{ ГПа}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\alpha_1 = 5.3 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}, \alpha_2 = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ C}^{-1}.$$

В результате численного моделирования с использованием трехмерных представительных фрагментов (рис. 2,б) получены следующие значения характеристик монослоев. Без добавления наночастиц:

$$\begin{aligned} E_1 &= 124.8 \text{ ГПа}, E_2 = 4.9 \text{ ГПа}, \\ \nu_{12} &= 0.33, G_{12} = 1.5 \text{ ГПа}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\alpha_1 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}, \alpha_2 = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ C}^{-1}.$$

Для наномодифицированного слоя:

$$E_1 = 125 \text{ ГПа}, E_2 = 6 \text{ ГПа},$$

$$\nu_{12} = 0.33, G_{12} = 1.8 \text{ ГПа}, \quad (8)$$

$$\alpha_1 = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}, \alpha_2 = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ C}^{-1}.$$

При использовании найденных в рамках макромеханического подхода характеристик монослоев (3) и (4) среднеквадратическое отклонение результатов расчетов от экспериментов составляет 1.6 ГПа для обычной матрицы и 2.5 ГПа — для наномодифицированной. Соответствующие отклонения для характеристик (5) и (6), найденных в результате микромеханического моделирования и аналитических расчетов, составили 2.6 ГПа и 4.5 ГПа. Для наборов характеристик (7) и (8), найденных в численных расчетов, были получены отклонения 4,3 ГПа и 6,7 ГПа.

Сопоставление полученных результатов расчетов в рамках макро- и микромеханического моделирования и экспериментальных данных представлено на рис. 3. Здесь показаны значения упругих модулей композитов с различными схемами армирования, найденные экспериментально и теоретически на основе идентифицированных свойств монослоев (3)—(8).

Выводы

В результате проведенных расчетов получены три различных набора значений характеристик монослоев углепластика, изготовленного на основе обычной и наномодифицированной матрицы. Значения (3) и (4), найденные в рамках макромеханического подхода, являются фактически теми характеристиками монослоев, которые проявляются в экспериментах. Здесь получено, что добавление наночастиц привело к незначительному повышению продольного модуля упругости и модуля сдвига монослоя. При этом произошло практически двукратное снижение модуля упругости в поперечном направлении и снижение до нуля коэффициента Пуассона. Эти эффекты могут означать, что произошло охрупчивание связующего и добавленные частицы имели, в основном, отрицательное влияние на свойства монослоя; то же следует и из экспериментально найденных значений свойств наномодифицированных композитов. Вероятно, необходимо снижать объемное содержание фуллереновой сажи, чтобы наночастицы лучше диспергировались в матрице, создавали меньше агломератов и т.п.

Результаты численных и аналитических расчетов, проведенных для оценки свойств однонаправленного слоя, оказываются достаточно близки. Согласно этим расчетам в случае отсутствия агло-

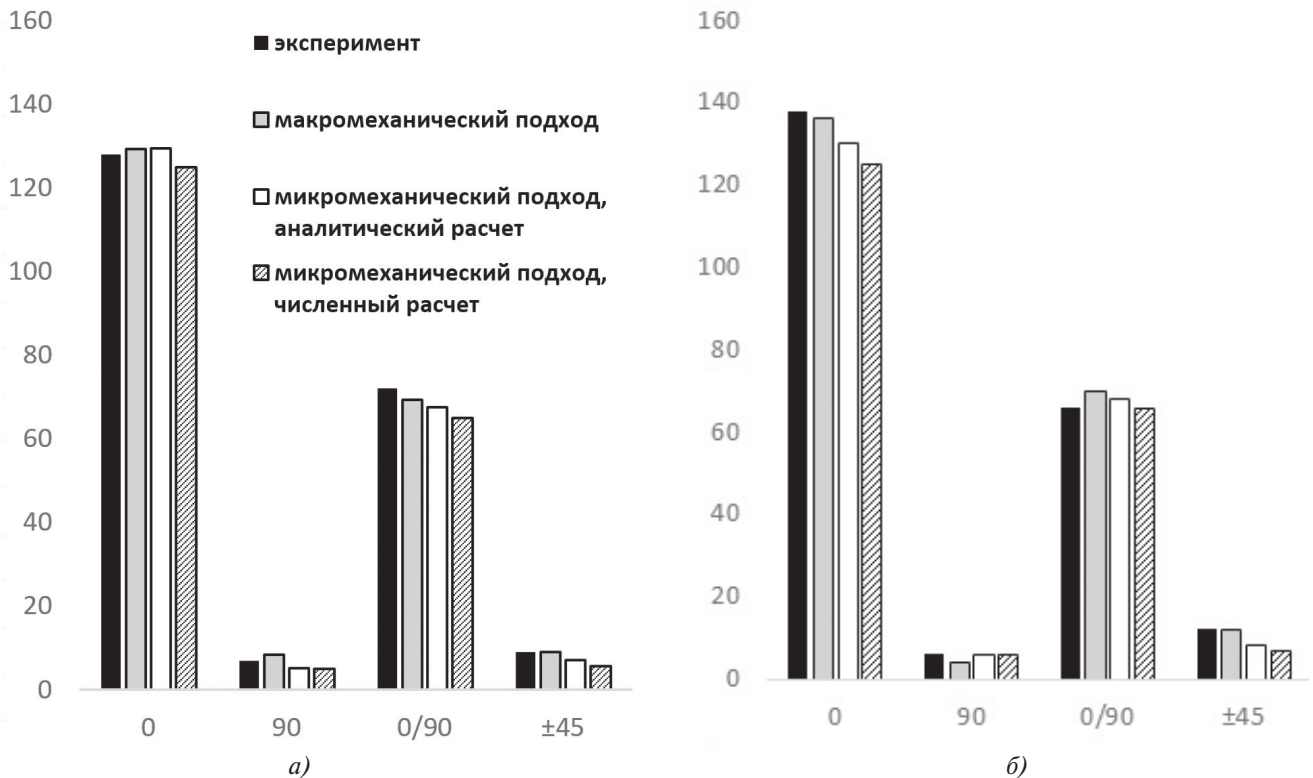


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных значений и результатов расчетов модулей упругости композитов на основе обычной (а) и наномодифицированной матрицы (б) с учетом идентифицированных значений модулей упругости монослоя. Шкала по вертикальной оси в ГПа

мерации включений добавление наполнителя должно приводить, в первую очередь, к небольшому увеличению поперечного модуля упругости и модуля сдвига монослоя вследствие упрочнения матрицы. Продольный модуль должен меняться также незначительно, так как он определяется в первую очередь свойствами волокон. Коэффициент Пуассона монослоя при добавлении наполнителя практически не должен изменяться. Полученные результаты не согласуются с экспериментом, за исключением повышения модуля сдвига. Это может быть связано с завышенным содержанием применяемого наполнителя и нестабильностью свойств исследуемых материалов, а также с погрешностями экспериментальных данных.

Идентифицированные значения упругих и термоупругих характеристик монослоев композитов планируется использовать для описания остаточного напряженно-деформированного состояния (НДС) элементов конструкции из углепластика с целью выявления возможности снижения остаточного НДС и поводок в структурах с несимметричными схемами армирования при использовании матрицы, содержащей углеродные наночастицы. Возможность получения подобных эффектов в волокнистых нанокompозитах была показана ранее в [28–30].

Библиографический список

1. *Njuguna J.* Structural Nanocomposites: Perspectives for Future Applications. — Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013. — 272 p.
2. *Thomas S., Zaikov G., Meera V.* Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation. — CRC Press, Florida, USA, 2010. — 438 p.
3. *Jiang Z., Zhang H., Zhang Z., Murayama H. & Okamoto K.* Improved bonding between PAN-based carbon fibers and fullerene-modified epoxy matrix. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008. No. 39(11), pp. 1762-1767.
4. *Keskin R., Gocek I. & Ozkoc G.* Mechanical and Morphological Properties of Buckminster Fullerene (C60) Added Glass Fiber Reinforced Polyamide 66 Multiscale Composites // *Advanced Materials Research*. 2015. Vol. 1119, pp. 218-222.
5. *Ogasawara T., Ishida Y., & Kasai T.* Mechanical properties of carbon fiber/fullerene-dispersed epoxy composites // *Composites Science and Technology*. 2009. No. 69(11-12), pp. 2002-2007.
6. *Rafiee M.A., Yavari F., Rafiee J. & Koratkar N.* Fullerene-epoxy nanocomposites-enhanced mechanical properties at low nanofiller loading // *Journal of Nanoparticle Research*. 2011. No. 13(2), pp. 733-737.
7. *Zuev V.V.* The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with fullerene C60 // *Polymer Engineering & Science*. 2012. Vol. 52. Issue 12, pp. 2518-2522.
8. *Lu C.-T., Weerasinghe A., Maroudas D. & Ramasubramaniam A.A.* Comparison of the Elastic Properties of Graphene— and Fullerene-Reinforced Polymer Composites: The Role of Filler Morphology and Size // *Scientific Reports*. 2016. No. 6 (August), p. 31735.
9. *Han S., Lin J. T., Yamada Y. & Chung D.D.L.* Enhancing the thermal conductivity and compressive modulus of carbon fiber polymer-matrix composites in the through-thickness direction by nanostructuring the interlaminar interface with carbon black // *Carbon*. 2008. Vol. 46. No. 7, pp. 1060-1071.
10. *Artemiev A. V., Afanasiev A. V., Rabinskiy L.N., Lin Jo Aung.* Mechanical Properties of Carbon Fiber-Reinforced Plastic Containing Additions of Fullerene Soot // *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*. 2015. Vol. 6. Issue 4, pp. 251-260.
11. *Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. и др.* Композиционные материалы: Справочник / Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. — М.: Машиностроение, 1990. — 512 с.
12. *Jones R.M.* Mechanics of Composite Materials. — CRC Press, Florida, USA, 1998. — 538 p.
13. *Смердов А.А., Смердова О.А., Таурова Л.П., Цветков С.В., Тащилов С.В., Магнитский И.В.* Экспериментальное исследование жесткостных и прочностных характеристик углепластика // *Конструкции из композиционных материалов*. 2009. №3. С. 68-82.
14. *Смердов А.А., Таурова Л.П., Тимофеев А.Н., Шайдуров В.С.* Методика проектирования и экспериментальной отработки размеростабильных трубчатых стержней из углепластика // *Конструкции из композиционных материалов*. 2006. № 3. С. 12-23.
15. *Таурова Л.П.* Оценка корректности экспериментальных данных с помощью идентификации характеристик слоя по результатам испытаний многослойных образцов // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2013. № 7(19). С. 9.
16. *Смердов А.А., Таурова Л.П.* Идентификация характеристик упругости и прочности однонаправленного слоя многослойных углепластиков — особенности реализации при исследовании влияния нанодобавок // *Конструкции из композиционных материалов*. 2015. № 2(138). С. 52-58.
17. *Mori T., Tanaka K.* Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions // *Acta Metall.* 1973. Vol. 21, pp. 571-574.
18. *Hashin Z., Rosen B.W.* The elastic moduli of fibre-reinforced materials // *Journal of Applied Mechanics*. 1964. Vol. 31, pp. 223-232.
19. *Крустенсен П.* Введение в механику композитов. — М.: Мир, 1982. — 336 с.
20. *Younes R., Hallal A., Fardoun F. and Chehade F.H.* Comparative Review Study on Elastic Properties Modeling for Unidirectional Composite Materials //

- Composites and Their Properties. Edited by Ning Hu. — InTech Open Access Publisher. 2012. С. 391-408.
21. Lurie S.A., Solyaev Yu.O., Nguen D.Q., Dudchenko A.A., Artemiev A.V., Rabinskii L.N. Experimental investigation and modeling of the thermocycling effect on the mechanical properties of the CFRP // *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. 2015. Vol. 6. Issue 4, pp. 279-291.
 22. Нгуен Дак Куанг. Влияние термоциклических нагрузок на механические характеристики материала композитных панелей: Дисс. ... канд. техн. наук. — М.: МАИ, 2015. — 121 с.
 23. Hucho C., Kraus M., Maurer D., Müller V., Werner H., Wohlers M. & Schlögl R. Elastic Properties of Fullerenes // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1994. No. 245(1), pp. 277-282.
 24. Kadish K.M., Ruoff R.S. Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology. — John Wiley & Sons, 2000. — 984 p.
 25. Jean A., Willot F., Cantournet S., Forest S. & Jeulin D. Large-scale computations of effective elastic properties of rubber with carbon black fillers // *International Journal for Multiscale Computational Engineering*. 2011. No. 9(3), pp. 271-303.
 26. Carbon and Graphite have the following unique characteristics characteristics, http://www.tokaicarbon.co.jp/en/products/fine_carbon/characteristics.html
 27. Harik V. Trends in Nanoscale Mechanics: Mechanics of Carbon Nanotubes, Graphene, Nanocomposites and Molecular Dynamics. — Springer Science+Business Media Dordrecht, 2014. — 254 p.
 28. Afanasiev A.V., Nguyen D.Q., Dudchenko A.A., Solyaev Y.O. Modeling of fiber whiskerization impact on the residual stress-strain state of layered composites // *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*. 2014. Vol. 5. No. 3, pp. 229-238.
 29. Афанасьев А.В., Нгуен К., Соляев Ю.О., Рабинский Л.Н., Дудченко А.А. Моделирование влияния параметров вискеризации волокон на остаточное напряженно-деформированное состояние слоистых композитов // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2014. Т. 20. № 3. С. 333-342.
 30. Дудченко А. А., Лурье С.А., Шумова Н.П. Особенности свойств матрицы в окрестности жесткой наночастицы // *Вестник Московского авиационного института*. 2009. Т. 16. № 5. С. 144-148.

MONOLAYER PROPERTIES IDENTIFICATION IN CARBON COMPOSITE WITH NANO-MODIFIED MATRIX

Kyaw A.L.^{1*}, Artem'ev A.V.¹, Rabinskii L.N.^{1}, Afanas'ev A.V.²,
Semenov N.A.³, Solyaev Yu.O.³**

¹ *Moscow Aviation Institute (National Research University),
MAI, 4, Volokolamskoe shosse, Moscow, A-80, GSP-3, 125993, Russia*

² *Nanotechnology Centre of Composites,
NCC, 42, bld. 5, Volgogradsky av., Moscow, Russia, 109316*

³ *Institute of Applied Mechanics of Russian Academy of Science,
IAM RAS, 32a, Leninskii av., Moscow, B-334, GSP-1, 119991, Russia*

* e-mail: kyawaung@mail.ru

** e-mail: f9_dec@mai.ru

Abstract

The results of monolayer elastic and thermos-elastic characteristics identification in carbon composite samples, produced by employing of epoxy matrix containing 0.2 wt.% of fullerene soot are presented. The composite samples with reinforcing schemes $[0_2/90_4/0_2]$, $[+45_2/-45_4/+45_2]$, $[0_4]$, $[90_4]$ were fabricated by vacuum shaping. The fullerene soot was preliminary added to a binder and disperse using mechanical and ultrasonic mixing.

The composite monolayer properties were obtained based on the analysis of the results of mechanical tests of the samples with various reinforcing schemes and

inverse problem solution. The multilayer properties valuations were obtained, using micro-mechanical, analytical and numerical modeling and solving corresponding averaging problems. Mori-Tanaka averaging method was used for analytical computations for cylindrical embedding problem. Numerical calculations were performed using finite elements method at representative fragments, containing unidirectional fibers. The computations used initial matrix properties values obtained from the experiments, and matrix containing the fullerene soot.

The paper demonstrates that the results of numerical and analytical computations performed to evaluate the

unidirectional layer properties are sufficiently close to each other. It follows from these computations that in case of impurities agglomeration, addition of nano-filler should lead in the first place to transverse elastic modulus increase and monolayer shear modulus due to matrix tightening. Pitch module should vary insignificantly since it is defined by filler properties. With the filler addition, the monolayer Poisson ratio practically should not change. These results do not correspond with the experiment, except shear modulus increase. Unlike the predicted monolayer transverse elastic modulus increase, the experiments revealed its decrease. It follows from the experiments that monolayer Poisson ratio significantly decreases, which was not predicted by computations. The obtained results demonstrated the matrix embrittlement while implementing the selected nano-modification technique and the necessity of either filler volume fraction decreasing, or changing the technique of its dispersing in the binder.

The authors plan to use identified values of composites' monolayers elastic and thermos-elastic characteristics hereafter to describe the residue stressed-deformed state of carbon composite construction elements to reveal the possibilities of reducing residual stresses and shrinkages in the structures with asymmetric reinforcing schemes, using matrixes containing carbon nanoparticles.

Keywords: carbon composite mechanical properties, monolayer, properties identification, mathematical modeling, nano-modification, composite strength, fullerene soot.

References

1. Njuguna J. *Structural Nanocomposites: Perspectives for Future Applications*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013, 272 p.
2. Thomas S., Zaikov G., Meera V. *Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation*. CRC Press, Florida, USA, 2010, 438 p.
3. Jiang Z., Zhang H., Zhang Z., Murayama H. & Okamoto K. Improved bonding between PAN-based carbon fibers and fullerene-modified epoxy matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, no. 39(11), pp. 1762–1767.
4. Keskin R., Gocek I., & Ozkoc G. Mechanical and Morphological Properties of Buckminster Fullerene (C60) Added Glass Fiber Reinforced Polyamide 66 Multiscale Composites. *Advanced Materials Research*, 2015, vol. 1119, pp. 218–222.
5. Ogasawara T., Ishida Y. & Kasai T. Mechanical properties of carbon fiber/fullerene-dispersed epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2009, no. 69(11–12), pp. 2002–2007.
6. Rafiee M.A., Yavari F., Rafiee J. & Koratkar N. Fullerene-epoxy nanocomposites-enhanced mechanical properties at low nanofiller loading. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, no. 13(2), pp. 733–737.
7. Zuev V.V. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with fullerene C60. *Polymer Engineering & Science*, 2012, vol. 52, issue 12, pp. 2518–2522.
8. Lu C.-T., Weerasinghe A., Maroudas D. & Ramasubramaniam A. A Comparison of the Elastic Properties of Graphene- and Fullerene-Reinforced Polymer Composites: The Role of Filler Morphology and Size. *Scientific Reports*, 2016, no. 6, p. 31735.
9. Han S., Lin J. T., Yamada Y. & Chung D.D.L. Enhancing the thermal conductivity and compressive modulus of carbon fiber polymer–matrix composites in the through-thickness direction by nanostructuring the interlaminar interface with carbon black. *Carbon*, 2008, vol. 46, no. 7, pp. 1060–1071.
10. Artem'ev A.V., Afanas'ev A.V., Rabinskiy L.N., Lin Jo Aung. Mechanical Properties of Carbon Fiber-Reinforced Plastic Containing Additions of Fullerene Soot. *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*, 2015, vol. 6, issue 4, pp. 251–260.
11. Vasil'ev V.V., Protasov V.D., Bolotin V.V. *Kompozicionnye materialy* (Composite materials), Moscow, Mashinostroenie, 1990, 512 p.
12. Jones R.M. *Mechanics of Composite Materials*. CRC Press, Florida, USA, 1998, 538 p.
13. Smerdov A.A., Smerdova O.A., Tairova L.P., Cvetkov S.V., Tashhilov S.V., Magnitskiy I.V. *Konstrukcii iz kompozicionnykh materialov*, 2009, no. 3, pp. 68–82.
14. Smerdov A.A., Tairova L.P., Timofeev A.N., Shajdurov V.S. *Konstrukcii iz kompozicionnykh materialov*, 2006, no. 3, pp. 12–23.
15. Tairova L.P. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovacii*, 2013, no. 7(19), pp. 9.
16. Smerdov A.A., Tairova L.P. *Konstrukcii iz kompozicionnykh materialov*, 2015, no. 2(138), pp. 52–58.
17. Mori T., Tanaka K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall*, 1973, vol. 21, pp. 571–574.
18. Hashin Z., Rosen B.W. The elastic moduli of fibre-reinforced materials. *Journal of Applied Mechanics*, 1964, vol. 31, pp. 223–232.
19. Christensen R.M. *Mechanics of Composite Materials*. Wiley-Interscience, New York, 1979, 348 p.
20. Younes R., Hallal A., Fardoun F. and Chehade F.H. Comparative Review Study on Elastic Properties Modeling for Unidirectional Composite Materials. In *Composites and Their Properties*. Edited by Ning Hu. InTech Open Access Publisher. 2012, pp. 391–408.
21. Lurie S.A., Solyaev Yu.O., Nguen D.Q., Dudchenko A. A., Artem'ev A.V., Rabinskiy L.N. Experimental investigation and modeling of the thermocycling effect on the mechanical properties of the CFRP. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 2015, vol. 6, issue 4, pp. 279–291.
22. Nguen Dak Kuang. *Vlijanie termociklicheskih nagruzok na mehanicheskie harakteristiki materiala kompozitnykh panelej* (The effect of cyclic thermal loads on mechanical

- characteristics of composite material panels), Doctor's thesis, Moscow, MAI, 2015, 121 p.
23. Hucho C., Kraus M., Maurer D., Müller V., Werner H., Wohlers M. & Schlögl R. Elastic Properties of Fullerenes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1994, no. 245(1), pp. 277–282.
 24. Kadish K.M., Ruoff R.S. *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. John Wiley & Sons, 2000, 984 p.
 25. Jean A., Willot F., Cantournet S., Forest S. & Jeulin D. Large-scale computations of effective elastic properties of rubber with carbon black fillers. *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 2011, no. 9(3), pp. 271–303.
 26. *Carbon and Graphite have the following unique characteristics characteristics*, available at: http://www.tokaicarbon.co.jp/en/products/fine_carbon/characteristics.html
 27. Harik V. *Trends in Nanoscale Mechanics: Mechanics of Carbon Nanotubes, Graphene, Nanocomposites and Molecular Dynamics*. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2014, 254 p.
 28. Afanas'ev A.V., Nguyen D.Q., Dudchenko A.A., Solyaev Yu.O. Modeling of fiber whiskerization impact on the residual stress-strain state of layered composites. *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*, 2014, vol. 5, no. 3, pp. 229-238.
 29. Afanas'ev A.V., Nguen K., Solyaev Yu.O., Rabinskii L.N., Dudchenko A.A. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii*, 2014, vol. 20, no. 3, pp. 333-342.
 30. Dudchenko A.A., Lur'e S.A., Shumova N.P. *Vestnik Moskovskogo aviacionnogo instituta*, 2009, vol. 16, no. 5, pp. 144-148.