

УДК 620.11.2:678.8

Н.О. Яковлев<sup>1</sup>, А.И. Гуляев<sup>1</sup>, О.А. Лашов<sup>1</sup>**ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ СЛОИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12

*Рассмотрено современное состояние в области методов определения характеристик межслоевой трещиностойкости полимерных композиционных материалов (ПКМ). Приведены экспериментальные данные по межслоевым трещиностойкостям  $G_{Ic}$  и  $G_{IIc}$  слоистых ПКМ на основе углеродных (HTS40, T-800HB, UT-900, Porher 4510, 3692, 14535) и стеклянных (T-10(ВМП)-14, Porher 7781) наполнителей и полимерных матриц – ВСЭ-1212, ВСТ-1208, ВСТ-1210, БМИ-3, ВСН-31, ЭДТ-69Н. Описаны фрактографические особенности разрушения стеклопластиков ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** межслоевая трещиностойкость, мода разрушения, слоистый полимерный композиционный материал.

*The current situation in the field of estimation methods of interlaminar fracture toughness of polymer composite materials is analyzed. Experimental data on the interlayer fracture toughness  $G_{Ic}$  and  $G_{IIc}$  of laminated polymeric composite materials based on carbon (HTS40, T-800HB, UT-900, Porher 4510, 3692, 14535) and glass (T-10(VMP)-14, Porher 7781) reinforcement and polymer matrix – VSE-1212, VST-1208, VST-1210, BMI-3, VSN-31, EDT-69N are given. Special fractographic features of damages of fiberglasses VPS-47/7781 and VPS-48/7781 are described.*

*Work is executed within implementation of the complex scientific direction 2.2. «Qualification and researches of materials» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].*

**Keywords:** interlaminar fracture toughness, fracture mode, laminate.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Слоисто-волокнистые полимерные композиционные материалы (ПКМ) один из наиболее перспективных классов материалов для применения в авиастроении [1–5], энергетике [6–8], строительстве [9], транспорте [10–13] и других отраслях народного хозяйства. Данные материалы представляют собой сложную гетерогенную систему, состоящую из чередующихся слоев армирующего наполнителя, соединяющей их полимерной матрицы, а также межфазной зоны (границы) между волокнами и матрицей.

Такая структура ПКМ приводит к сильной анизотропии их физико-механических свойств в зависимости от выбранного направления. Так, в направлениях укладки армирующего наполнителя ПКМ имеют высокий уровень физико-механических характеристик, определяемых свойствами волокон, упруго-прочностные характеристики которых на порядки превосходят аналогичные показатели полимерных матриц. В то же время свойства ПКМ при сдвиге в плоскости листа [14, 15], а также межслоевые характеристики, такие как трещиностойкость в условиях отрыва (мода I),

поперечного (*мода II*) и продольного (*мода III*) сдвига, крайне малы, поскольку определяются в первую очередь свойствами полимерной матрицы [16–20].

Энергетической характеристикой межслоевой трещиностойкости является удельная работа расслоения (вязкость межслоевого разрушения), которая представляет собой предел отношения изменения упругой энергии, накопленной в образце при его нагружении, к бесконечно малому приращению площади межслоевой трещины. Данная характеристика важна для описания процесса разрушения материала в рамках механики разрушения твердых тел, а также обладает сильной зависимостью от структурных особенностей материала и внешних факторов, таких как температура, влажность и др.

Известно довольно много методов определения межслоевой трещиностойкости как для случаев чистых, так и смешанных режимов разрушения, реализуемых в образцах различной геометрии и при различной схеме приложения нагрузки [21]. В большинстве случаев при определении межслоевой трещиностойкости применяются образцы в форме полосы прямоугольного постоянного сечения длиной  $2L$  и толщиной  $2h$  с начальным заложенным межслоевым расслоением длиной  $a$ .

В зависимости от типа деформированного состояния в вершине трещины, описанные в литературе методы определения удельной работы расслоения [22–25] можно разделить на следующие группы по действующим *модам*:

- чистая *мода I* (нормальный отрыв), реализуемая в методах испытаний (рис. 1, *a*):
  - DCB (double cantilever beam – двухконсольная балка);
  - TDCB (tapered double cantilever beam – утоняющаяся двухконсольная балка);
  - WTDCB (width tapered double cantilever beam – сужающаяся двухконсольная балка);
  - EDT (edge delamination test/tension – испытание образца с расслоением на торце);
  - метод отрывающих моментов;
- чистая *мода II* (поперечный сдвиг), реализуемая в методах испытаний (рис. 1, *б*):
  - ENF (end notch flexure – изгиб образца с краевым расслоением);
  - ONF (over-notched flexure – изгиб с приложением нагрузки над расслоением);
  - 4ENF (four-point bend end-notched flexure – четырехточечный изгиб образца с краевым расслоением);
  - SENF (stabilized end notched flexure – изгиб с обратной связью образца с краевым расслоением);
  - TENF (tapered end-notched flexure – изгиб утоняющегося образца с краевым расслоением);
  - ELS (end-load split – расщепление краевым нагружением);
  - CBEN (cantilever beam enclosed notch – консольная балка с расслоением в заделке);
- чистая *мода III* (продольный сдвиг), реализуемая в методах испытаний (рис. 1, *в*):
  - SCB (split cantilever beam – расщепление консольной балки);
  - MSCB (modified split-cantilever beam – модифицированное расщепление консольной балки);
- смешанная *мода I+II*, реализуемая в методах испытаний (рис. 2, *a*):
  - MMB (mixed mode bending – изгиб с реализацией смешанной моды);
  - SLB (single-leg bending – изгиб с опорой на одну лапку);
  - OLB (over-leg bending – изгиб с опорой на одну лапку и приложением нагрузки над расслоением);
  - SCB (single cantilever beam – консольная балка с нагружением на одну лапку);
  - CLS (cracked lap shear – растрескивание от сдвига);
  - ADCB (asymmetric double cantilever beam – асимметричная двухконсольная балка);
  - ATDCB (asymmetric tapered double cantilever beam – асимметричная утоняющаяся двухконсольная балка);

- FRMM (fixed ratio mixed mode – фиксированное соотношение смешанной *моды*)/SMMF (symmetrical mixed mode flexure – смешанная *мода* при симметричном изгибе)/MMELS (mixed mode end load split – смешанная *мода* при концевом расщеплении);
- ASMMF (asymmetrical mixed mode flexure – смешанная *мода* при асимметричном изгибе);
- SLFPB (single-leg four point bending – четырехточечный изгиб с опорой на одну лапку);
- IDCБ (imposed displacement cantilever beam – установленное смещение консольной балки);
  - смешанная *мода* II+III, реализуемая в методах испытаний (рис. 2, б):
- EST (edge crack torsion under torsion loading – перекашивание образца с краевой трещиной);
- PENF (prestressed end-notched flexure – изгиб преднапряженного образца с краевым расслоением).

В настоящее время из приведенных методов за рубежом стандартизованы следующие:

- по *моду* I: метод DCB – по ASTM D 5528/D 5528M и метод DCB и TDCB – по ASTM D 3433, в том числе при росте межслоевой трещины усталости (ASTM D 6115);
  - по *моду* II: метод ENF – по ASTM D 7905/D 7905M и метод ELS – по ISO 15114;
  - для смешанного режима – *моды* I+II: метод MMB – по ASTM D 6671/D 6671M.
- Помимо стандартов ASTM существуют международные стандарты ISO, стандарты Европейского союза EN и др. В настоящее время ведется разработка Российских национальных стандартов ГОСТ Р на определение характеристик трещиностойкости по методам DCB, ENF и ELS.

Наиболее часто при разработке материалов, их паспортизации (общая квалификация) и специальной квалификации определяют величину удельной работы расслоения в условиях отрыва  $G_{Ic}$  по методу DCB и в условиях поперечного сдвига  $G_{IIc}$  по методу ENF. Расчет величины  $G_{Ic}$  проводят, используя метод модифицированной балочной теории, метод калибровки по податливости или метод модифицированной калибровки по податливости [26]. Для расчета величины  $G_{IIc}$  используют метод, основанный на замере длины трещины при испытании или на определении податливости образца.

В таблице приведены данные по величине удельной работы расслоения  $G_{Ic}$  и  $G_{IIc}$  для конструкционных ПКМ [27] на основе углеродных (HTS40, T-800HB, UT-900, Porher 4510, 3692, 14535) и стеклянных (T-10(ВМП)-14, Porher 7781) наполнителей, а также высокодеформативных эпоксидной (ВСЭ-1212) и цианэфирных (ВСТ-1208 и ВСТ-1210), тетранитрильной (ВСН-31), бисмалеинимидной (БМИ-3) и эпоксидной матриц (ЭДТ-69Н) [28–30].

Анализ данных таблицы показывает, что слоистые ПКМ в зависимости от типа армирующего наполнителя можно разделить на две группы по отношению к удельной работе расслоения по *модам* I и II ( $G_{IIc}/G_{Ic}$ ). Так, для ПКМ на основе углеродных жгутовых наполнителей и однонаправленных тканей это отношение составляет 2,31–3,58, в то время как для ПКМ на основе равнопрочных тканей оно находится в диапазоне 1,24–2,02. Причем это соотношение выполняется как для ПКМ с относительно хрупкими матрицами (БМИ-3 и ВСН-31), так и для ПКМ с высокодеформативными матрицами (ВСЭ-1212 и ВСТ-1208).

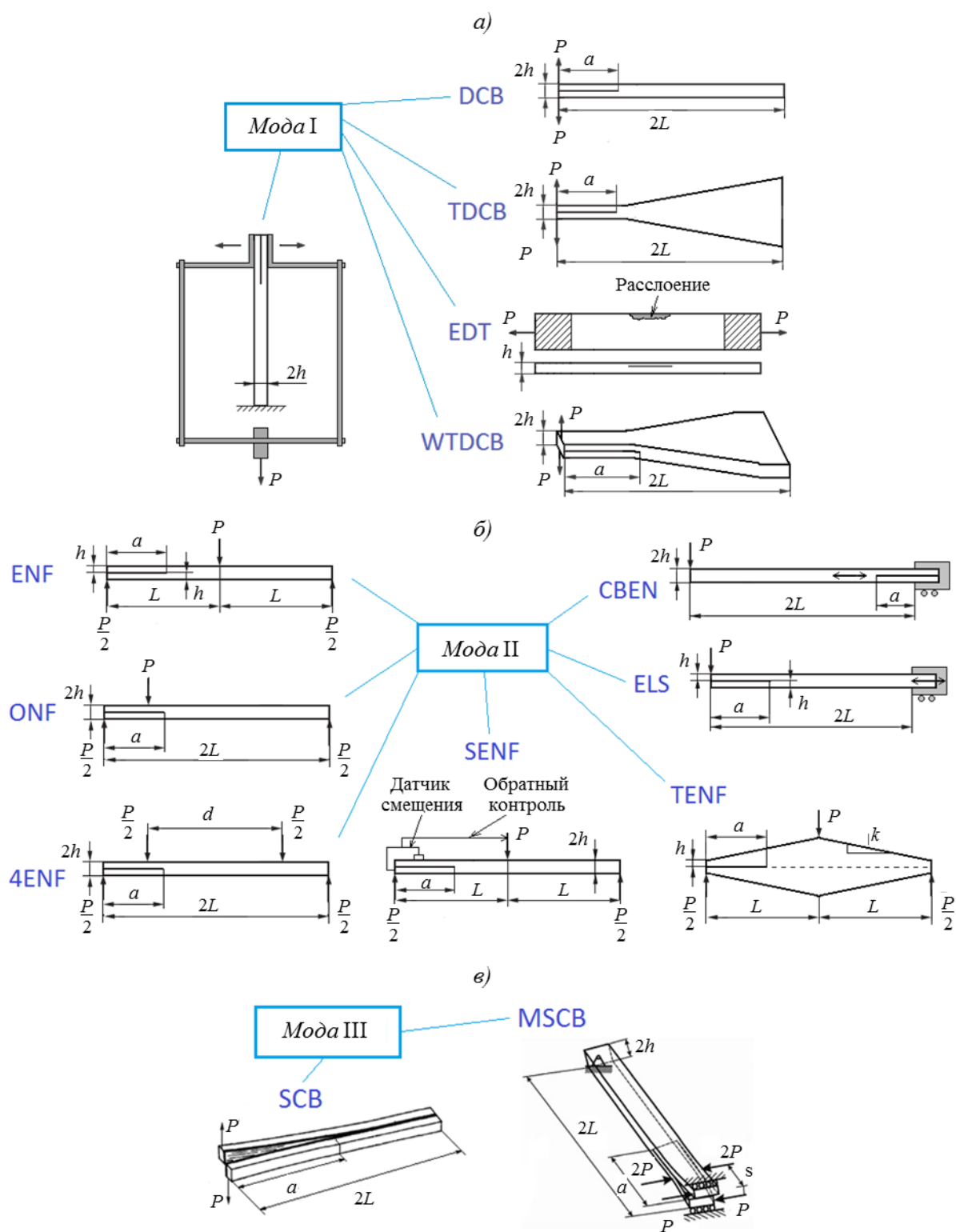


Рис. 1. Методы определения удельной работы расслоения при действии в вершине трещины чистой моды I (а), II (б) и III (в)

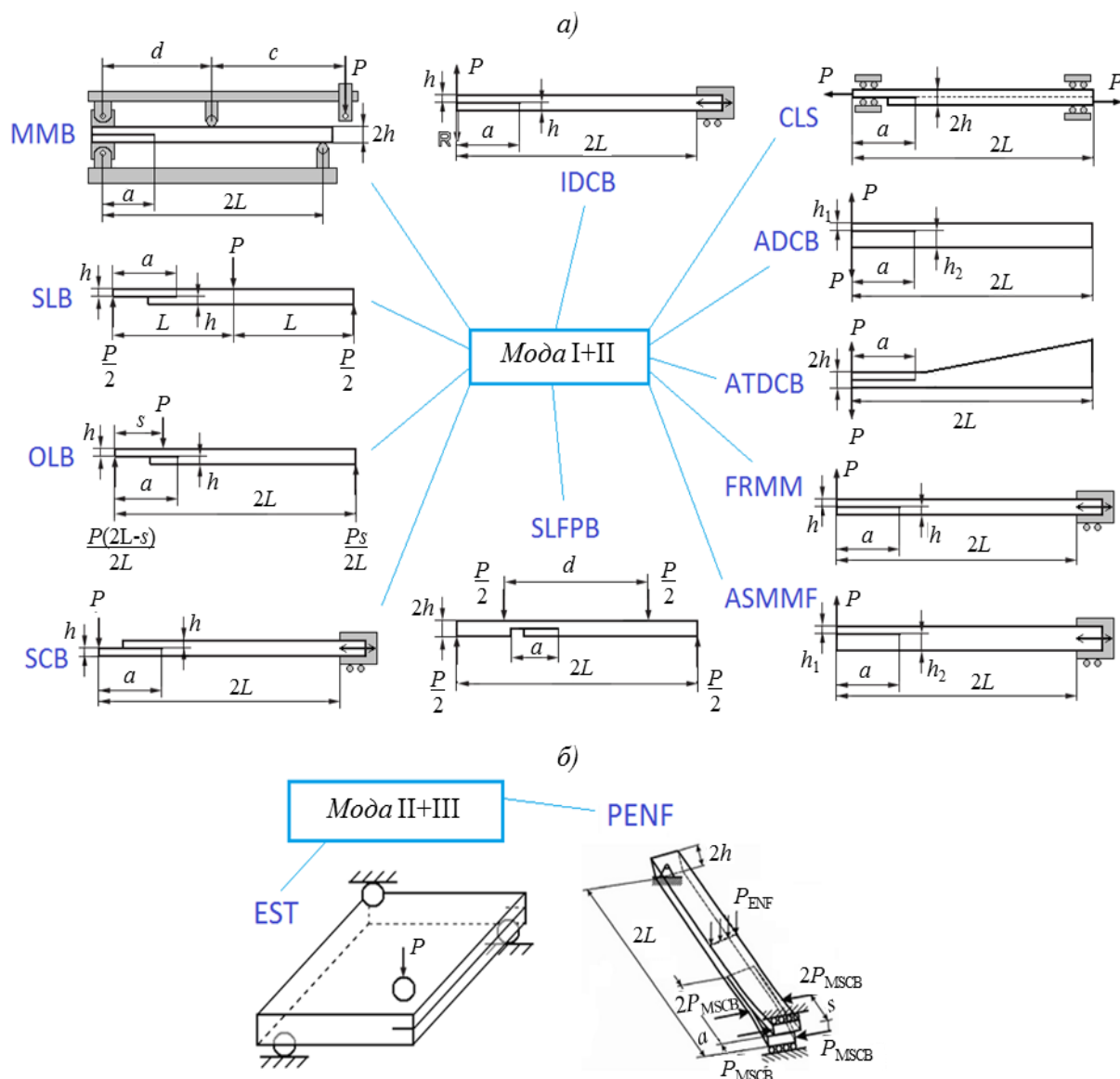


Рис. 2. Методы определения удельной работы расслоения при действии в вершине трещины комбинации мод I+II (а) и II+III (б)

Следует отметить, что для ПКМ на основе одинаковых наполнителей большей трещиностойкостью обладают материалы на основе эпоксидной матрицы ВСЭ-1212. Так, значения удельных работ расслоения по модям I и II для углепластика ВКУ-39 (матрица ВСЭ-1212) более чем в 3 раза превышают аналогичные значения для углепластика БМИ-3/3692 (матрица БМИ-3), а для стеклопластика ВПС-48/7781 (матрица ВСЭ-1212) они соответственно в 1,2 и 1,7 раз больше значений для стеклопластика ВПС-47/7781 (матрица ВСТ-1208).

Такой результат достигается за счет изменения механизма разрушения ПКМ с полимерной матрицей ВСЭ-1212, обладающей микрофазовым разделением на уровне «реактопласт–термопласт» по сравнению с однофазными матрицами.

Значения удельной работы расслоения для конструкционных ПКМ

Материал	Тип армирующего наполнителя	Полимерная матрица	$G_{1c}$	$G_{IIc}$	$G_{IIc}/G_{1c}$
			Дж/м <sup>2</sup>		
ВКУ-25	Жгутковый углеродный наполнитель ТОНО TENAX HTS40 (HTS45)	ВСЭ-1212	375	865	2,31
ВКУ-28	Жгутковый углеродный наполнитель Torayca Ind. T-800HB	ВСЭ-1212	260	740	2,85
ВКУ-27л	Однонаправленная углеродная ткань фирмы Porcher (арт. 14535)	ВСТ-1208	300	845	2,82
ВКУ-29	Однонаправленная углеродная ткань фирмы Porcher (арт. 4510)	ВСЭ-1212	680	2435	3,58
ВКУ-38тр	Равнопрочная углеродная ткань УТ-900 на основе углеродного наполнителя Т-800	ВСН-31	305	377	1,24
ВКУ-39	Равнопрочная углеродная ткань фирмы Porcher (арт. 3692)	ВСЭ-1212	965	1815	1,88
ВКУ-48		ВСТ-1210	–	1070	–
БМИ-3/3692		БМИ-3	290	535	1,84
ВПС-30	Стеклоткань Т-10(ВМП)-14	ЭДТ-69Н	627	1230	1,96
ВПС-47/7781	Стеклоткань фирмы Porcher (арт. 7781)	ВСТ-1208	880	1260	1,43
ВПС-48/7781		ВСЭ-1212	1063	2150	2,02

Анализ поверхности разрушения стеклопластиков ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781, полученной методом сканирующей электронной микроскопии [31, 32], показывает, что при межслоевом расслоении по *mode I* (рис. 3, а, б) поверхность разрушения характеризуется менее выраженным рельефом, чем при расслоении по *mode II* (рис. 3, в, г), для которого в изломе характерно появление гребнеобразных структур. Формирование более развитой поверхности разрушения в процессе гребнеобразования за счет сдвиговой микропластической деформации приводит к повышению трещиностойкости при переходе от *моды I* к *mode II* в однофазных относительно хрупких матрицах.

В то же время в матрицах с выделившейся термопластичной фазой гребнеобразование не является доминирующим механизмом разрушения по *mode II*, что хорошо видно по размеру формирующихся гребней (рис. 3, г). Сдвиговая пластическая деформация фазы термопласта и диссипация энергии при скольжении по межфазным границам «реактопласт–термопласт» обуславливают повышение энергоемкости процесса межслоевого разрушения в стеклопластике с полимерной матрицей ВСЭ-1212. Микротрещины, инициируемые у поверхности волокна, развиваются в полимерную матрицу до областей с непрерывной фазой термопласта. При продвижении трещины в фазу полиарилсульфона начинается интенсивная пластическая деформация этой фазы, при этом домены эпоксидного реактопласта пластически не деформируются. На рис. 4 проиллюстрировано изменение интенсивности деформирования непрерывной фазы термопласта между эпоксидными доменами в стеклопластике ВПС-48/7781 при расслоении по *mode I* и *mode II* [33].

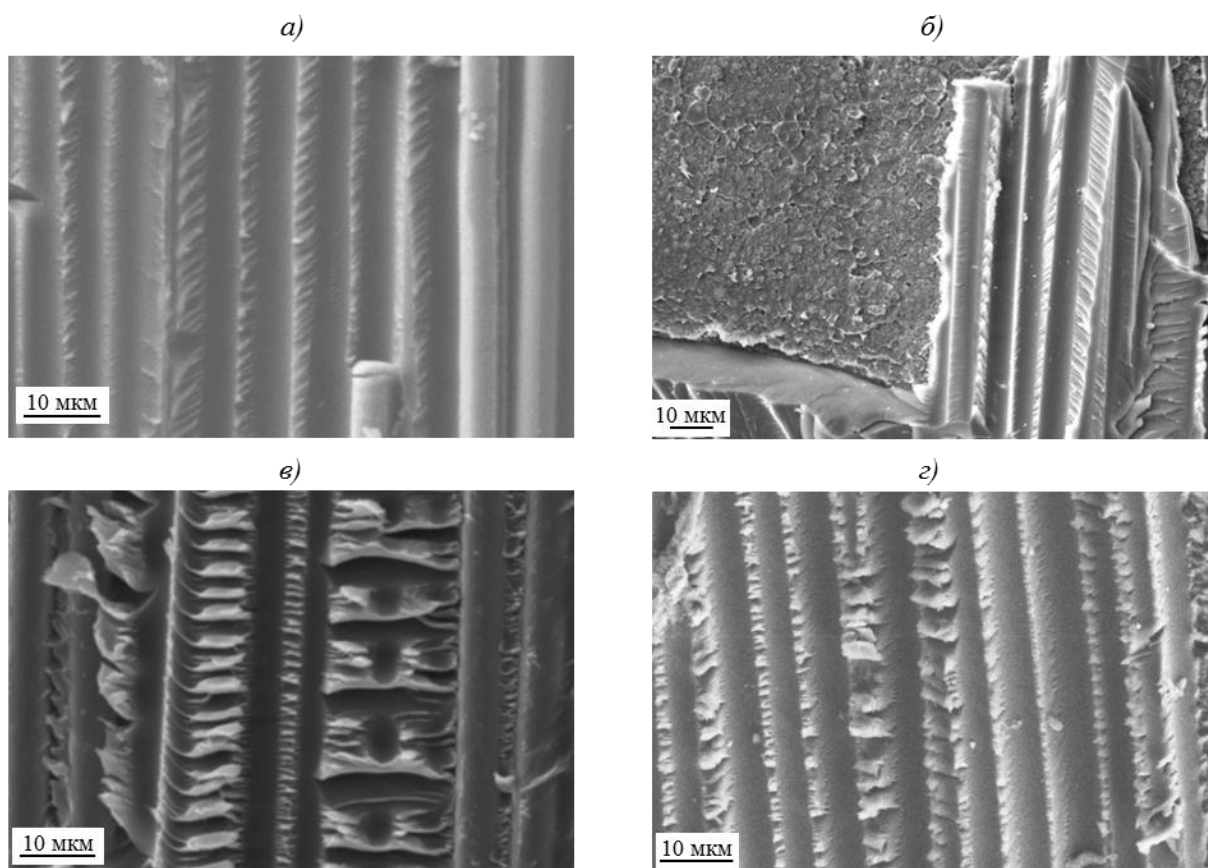


Рис. 3. Поверхности разрушения стеклопластиков ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781 при расслоении по *моде* I (*а* и *б* соответственно) и *моде* II (*в* и *г* соответственно) при направлении движения магистральной трещины на рисунках сверху вниз

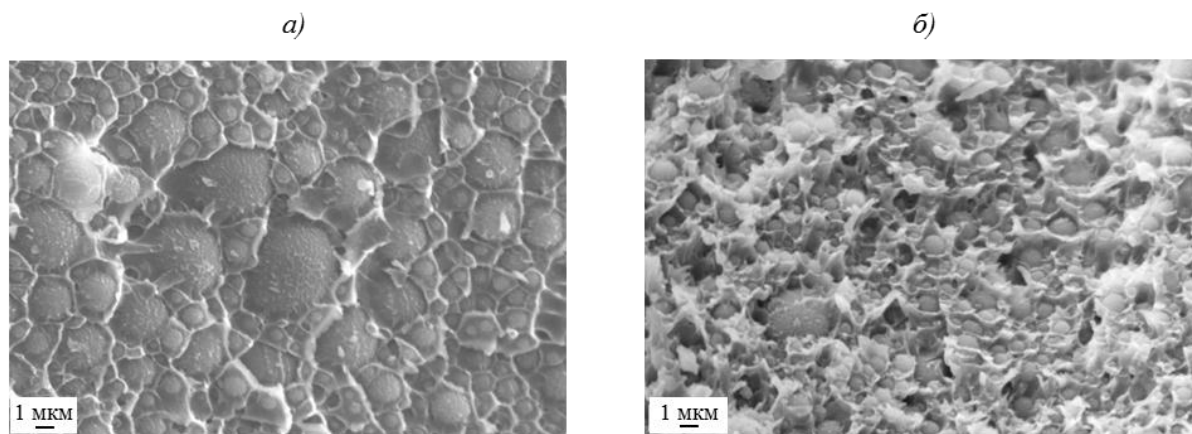


Рис. 4. Поверхности разрушения полимерной матрицы ВСЭ-1212 в стеклопластике ВПС-48/7781 при расслоении по *моде* I (*а*) и *моде* II (*б*)

В заключение следует отметить, что при значительном количестве методов определения характеристики межслоевой трещиностойкости, которых по литературным источникам более 27, в настоящее время стандартизованы порядка 5. При этом за рубежом постоянно ведутся работы по разработке новых методов испытаний, повышению информативности и стандартизации существующих. Так, согласно работе [34] Американским обществом по испытанию материалов (ASTM International) ведутся работы по стандартизации метода EST для определения удельной работы расслоения по *моде* III.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. Квалификационные испытания и исследования прочности авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 440–448.
4. Димитриенко Ю.И., Губарева Е.А., Сборщиков С.В., Ерасов В.С., Яковлев Н.О. Численное моделирование и экспериментальное исследование деформирования упругопластических пластин при смятии // *Математическое моделирование и численные методы*. 2015. №1 (5). С. 67–82.
5. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Попов Ю.О., Колокольцева Т.В. Раздир по *mode III* тонколистовых полимерных композиционных материалов для изделий авиационной техники // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №1. Ст. 08. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 03.09.2015).
6. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Ерасов В.С., Анчевский И.Э., Ильин В.В., Вальтер Р.С. Стенд для испытания на климатической станции ГЦКИ крупногабаритных конструкций из ПКМ / В сб. докл. IX Международной науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон–2012». М. 2012. С. 122–123.
7. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Гладких А.В., Гончаров А.А., Скиба О.В., Боярских А.В., Подживотов Н.Ю. Испытания крупногабаритных конструкций // *Композитный мир*. 2014. №1. С. 72–78.
8. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Подживотов Н.Ю., Гладких А.В., Гончаров А.А., Скиба О.В., Боярских А.В. Испытания крупногабаритных конструкций из полимерных композиционных материалов на силовом полу ГЦКИ «ВИАМ» им. Г.В. Акимова / В сб. докладов конф. «Фундаментальные исследования в области защиты от коррозии, старения, биоповреждений материалов и конструкций в различных климатических условиях и природных средах, с целью обеспечения безопасной эксплуатации сложных технических систем. М.: ВИАМ, 2013 (CD-диск).
9. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №8. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.09.2015).
10. Димитриенко Ю.И., Сборщиков С.В., Прозоровский А.А., Губарева Е.А., Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Крылов В.Д., Григорьев М.М., Федонюк Н.Н. Разработка многослойного полимерного композиционного материала с дискретным конструктивно-ортотропным наполнителем // *Композиты и наноструктуры*. 2014. Т. 6. №1. С. 32–48.
11. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Попов Ю.О., Колокольцева Т.В. Раздир по *mode III* тонколистовых полимерных композиционных материалов для изделий авиационной техники // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №6. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.09.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-12-12.
12. Димитриенко Ю.И., Федонюк Н.Н., Губарева Е.А., Сборщиков С.В., Прозоровский А.А., Ерасов В.С., Яковлев Н.О. Моделирование и разработка трехслойных композиционных материалов с сотовым наполнителем // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Естественные науки»*. 2014. №5 (56). С. 66–81.
13. Борщев А.В., Гусев Ю.А. Полимерные композиционные материалы в автомобильной промышленности // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 34–38.
14. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Крылов В.Д., Попов Ю.А. Методы определения сдвиговых характеристик полимерных композиционных материалов // *Авиационная промышленность*. 2014. №1. С. 20–23.
15. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Колокольцева Т.В. Особенности определения характеристик сдвига в плоскости листа полимерных композиционных материалов в различных стандартах // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2014. №5. С. 12–16.

16. Гуляев А.И., Тенчурин Т.Х. Перспективы применения волокнистых структур, полученных способом электроформования, для повышения ударо- и трещиностойкости полимерных композиционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2013. №3. С. 22–26.
17. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
18. Яковлев Н.О., Акользин С.В., Швецов С.М. Определение трещиностойкости полимерных материалов // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №4. Ст. 03. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 03.09.2015).
19. Гуляев А.И., Журавлева П.Л., Филонова Е.В., Антюфеева Н.В. Влияние отвердителя каталитического действия на морфологию микроструктуры эпоксидных углепластиков // Материаловедение. 2015. № 5. С. 41–46.
20. Устройство для определения прочности композиционного материала: пат. 150187 Рос. Федерация; опубл. 18.09.14.
21. Яковлев Н.О., Луценко А.Н., Артемьева И.В. Методы определения межслоевой трещиностойкости слоистых материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №10. С. 57–62.
22. Финогенов Г.Н., Ерасов В.С. Трещиностойкость полимерных композитов при межслойном отрыве и сдвиге // Авиационные материалы и технологии. 2003. №3. С. 62–67.
23. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Петрова А.П. Сравнение нормативных баз различных стран по испытанию клеевых соединений материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. №7. С. 2–8.
24. Benzeggagh M.L., Kenane M. Measurement of mixed-mode delamination fracture toughness of unidirectional glass/epoxy composites with mixed-mode bending apparatus // Composites Science and Technology. 1996. V. 56. P. 439–449.
25. Финогенов Г.Н. Методы испытания клеевых соединений металлов на трещиностойкость // Клеи. Герметики. Технологии. 2007. №5. С. 24–26.
26. Крылов В.Д., Яковлев Н.О., Курганова Ю.А., Лашов О.А. Межслоевая трещиностойкость конструкционных полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №1. С. 79–85.
27. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.09.2015).
28. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.09.2015).
29. Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. №9. С. 10–17.
30. Мухаметов Р.Р., Шимкин А.А., Гуляев А.И., Кучеровский А.И. Фталонитрильное связующее для термостойких композитов // Материаловедение. 2015 (в печати).
31. Гуляев А.И., Журавлева П.Л. Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №6. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.09.2015). DOI: 10/18577-2307-6046-2015-0-6-9-9.
32. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.09.2015). DOI: 10/18577-2307-6046-2014-0-7-6-6.
33. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Крылов В.Д., Шуртаков С.В. Микромеханика разрушения стеклопластиков при расслоении по модам I и II // Материаловедение. 2016. №2. С. 13–22.
34. Sham Prasad M.S., Venkatesha C.S., Jayaraju T. Experimental Methods of Determining Fracture Toughness of Fiber Reinforced Polymer Composites under Various Loading Conditions // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. 2011. V. 10. №13. P. 1263–1275.