



УДК 539.3 : 621.891; 678.5

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК
КАПСУЛИРОВАННЫХ ТРИБОКОМПОЗИТОВ С УЧЕТОМ РАЗБРОСА
ЗНАЧЕНИЙ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ МИКРОКАПСУЛ**

*А.А. Кочетыгов¹, В.В. Бардушкин¹, А.П. Сычев², А.А. Сычев³,
aakcht@gmail.com, bardushkin@mail.ru, aleks_sap@mail.ru,
alexsis1983@gmail.com*

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

³Ростовский государственный университет путей сообщения, г. Ростов-на-Дону

В данной статье проведено численное моделирование эффективных упругих характеристик (модуля Юнга и коэффициента Пуассона) трибокомпозиатов на основе фенилона с дисперсными включениями бесщелочного стекла и микрокапсулами, представляющими собой наполненные глицерином сферические оболочки каптона. Моделирование опиралось на обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей и использовало разработанный авторами метод прогнозирования эффективных упругих характеристик капсулированных композитов, позволяющий учитывать разброс значений относительных геометрических размеров микрокапсул (отношение толщины оболочки к радиусу жидкого наполнителя). Исследовано влияние на эффективные упругие свойства вариаций объемных содержаний компонентов модельных трибокомпозиатов.

Ключевые слова: эффективные модули упругости, матричный композит, включение, микрокапсула, капсулирование, смазка, моделирование.

**MODELING OF EFFECTIVE ELASTIC PROPERTIES OF ENCAPSULATED
TRIBOCOMPOSITES TAKING INTO ACCOUNT THE SPREAD OF VALUES
OF RELATIVE SIZES OF MICROCAPSULES**

A.A. Kochetygov¹, V.V. Bardushkin¹, A.P. Sychev², A.A. Sychev³

¹National Research University of Electronic Technology, Moscow

²Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the RAS, Rostov-on-Don

³Rostov State Transport University, Rostov-on-Don

In this article a numerical modeling of the effective elastic properties (Young's modulus and Poisson's ratio) of tribocomposites based on phenylone with dispersed inclusions of E-glass and microcapsules, which are spherical capton shells filled with glycerin, was carried out. The modeling was based on the generalized singular approximation of random field's theory and used the method developed by the authors for predicting the effective elastic properties of encapsulated composites that allows taking into account the spread of values of the relative geometrical dimensions of microcapsules (the thickness of the shell to liquid filler radius ratio). The influence on the effective elastic properties of tribocomposites of the variations in the volumetric content of components of model tribocomposites was investigated.

Keywords: effective elastic modules, matrix composite, inclusion, microcapsule, encapsulation, lubricant, modeling.

Полимерные покрытия, обладающие низким коэффициентом трения, повышенной износостойкостью, способностью выдерживать высокие удельные давления, традиционно используются в триботехнике для повышения работоспособности узлов трения в машинах и механизмах. При этом перспективным является метод формирования покрытий на поверхностях трибосопряжений, заключающийся в модифицировании полимерных матриц с помощью микрокапсул – полимерных оболочек, заполненных жидкой смазкой. Микрокапсулы могут выделять смазочное вещество при механическом разрушении в результате нагрузок на поверхностях трения [1,2]. Экспериментальные исследования физико-механических



свойств модифицированных с помощью микрокапсул композитных покрытий требуют больших финансовых и временных затрат. Поэтому проведение комплексных теоретических исследований по прогнозированию эффективных (эксплуатационных) упругих характеристик подобных капсулированных материалов является актуальной задачей.

Данная работа является продолжением исследования [3], в котором предложен метод вычисления эффективных упругих свойств капсулированных композитных материалов, основанный на использовании обобщенного сингулярного приближения теории случайных полей (ОСП) [4]. Применение разработанного в [3] метода позволяет преодолеть основную проблему, возникающую при вычислении упругих свойств неоднородных материалов с жидкофазными включениями и состоящую в том, что значения сдвигового модуля упругости этих включений близки к нулю (а значит, матрица тензора модулей упругости является вырожденной). Кроме того, предложенный в [3] подход позволил учесть влияние относительного геометрического размера микрокапсул (отношение толщины оболочки к радиусу жидкого наполнителя), состава и концентрации компонентов на эффективные свойства композитов. Однако при моделировании не учитывалось то, что этот размер имеет разброс в своих значениях, поскольку современные технологии не позволяют создавать микрокапсулы с одинаковыми геометрическими характеристиками. Поэтому настоящая работа посвящена:

– совершенствованию метода прогнозирования эффективных упругих свойств многокомпонентных матричных композитов с микрокапсулами, заполненными жидким веществом, позволяющего учитывать разброс значений их относительных геометрических размеров;

– моделированию эффективных упругих характеристик – модуля Юнга и коэффициента Пуассона – трибокомпозитов на основе фенилона с дисперсными включениями бесщелочного стекла (БЩС) и микрокапсулами, представляющими собой наполненные глицерином сферические оболочки каптона (с учетом разброса значений относительных геометрических размеров микрокапсул);

– исследованию влияния на эффективные упругие свойства рассматриваемых трибокомпозитов вариаций объемных содержаний компонентов.

Эффективные упругие свойства неоднородных материалов определяются тензором модулей упругости C^* (символ «*» здесь и далее означает, что рассматриваются эффективные характеристики). Тензор четвертого ранга C^* связывает средние значения напряжений $\langle \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \rangle$ и деформаций $\langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ в материале:

$$\langle \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \rangle = c_{ijkl}^* \langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle, \quad i, j, k, l = 1, 2, 3. \quad (1)$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор случайной точки среды, угловые скобки здесь и далее определяют процедуру усреднения по объему [4]. Отметим, что для многокомпонентных композитов операция усреднения по объему для некоторой случайной вели-



чины $a(\mathbf{r})$ сводится к суммированию $\langle a(\mathbf{r}) \rangle = \sum_s V_s \langle a_s(\mathbf{r}) \rangle$, где V_s и $a_s(\mathbf{r})$ – объемная концентрация компонента s -го типа и соответствующая этому компоненту случайная величина, $\sum_s V_s = 1$.

Для проведения моделирования эффективных упругих свойств композитов, позволяющего учитывать взаимодействие элементов неоднородности, состав, форму, ориентацию и концентрацию компонентов, в настоящей работе применяется ОСП [4]. Тогда выражение для тензора c^* имеет следующий вид (индексы опущены):

$$c^* = \left\langle c(\mathbf{r})(I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \right\rangle \left\langle (I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \right\rangle^{-1}, \quad (2)$$

где I – единичный тензор четвертого ранга; $c(\mathbf{r})$ – тензор модулей упругости; двумя штрихами обозначена разность между соответствующими параметрами неоднородной среды и однородного тела сравнения, характеристики которого обозначаются далее верхним индексом «с»: $c''(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c^c$; $g(\mathbf{r})$ – интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия, являющийся тензором четвертого ранга. Для вычисления компонент g_{ijkl} тензора $g(\mathbf{r})$ необходимо вначале осуществить расчеты компонент a_{ijkl} тензора четвертого ранга A , а затем в a_{ijkl} по двум парам индексов (i, j и k, l) провести операцию симметризации [4]. Компоненты a_{ijkl} тензора A вычисляются с помощью следующего соотношения:

$$a_{ijkl} = -\frac{1}{4\pi} \int n_k n_j t_{il}^{-1} d\Omega, \quad (3)$$

где $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ – элемент телесного угла в сферической системе координат, t_{il}^{-1} – элементы матрицы, обратной матрице T с элементами $t_{il} = c_{iklj}^c n_k n_j$, а n_k и n_j ($k, j = 1, 2, 3$) – компоненты вектора внешней нормали к поверхности включения. Для эллипсоидальных включений с главными полуосями l_1, l_2 и l_3 компоненты вектора нормали определяются соотношениями

$$n_1 = l_1^{-1} \sin\theta \cos\varphi, \quad n_2 = l_2^{-1} \sin\theta \sin\varphi, \quad n_3 = l_3^{-1} \cos\theta.$$

Основная задача, решаемая в настоящей работе, состоит в усовершенствовании разработанного в [3] двухэтапного метода прогнозирования эффективных упругих свойств многокомпонентных матричных композитов с микрокапсулами, заполненными жидким веществом. Предлагаемый новый подход позволяет учесть разброс значений относительных геометрических размеров микрокапсул.

Суть разработанного усовершенствованного метода прогнозирования эффективных упругих характеристик многокомпонентных композитов со сферическими микрокапсулами состоит в следующем. На первом этапе, опираясь на ОСП,



осуществляется вычисление эффективных упругих свойств (см. (1), (2)) двухкомпонентных композитов, имитирующих сферические микрокапсулы, заполненные жидким смазывающим веществом. Выполнение этого этапа делает возможным учет относительного геометрического размера микрокапсул, причем расчеты проводятся для широкого спектра значений этого размера на возможном диапазоне его изменения.

На втором этапе модифицированного метода по формуле (2) осуществляется численное моделирование эффективных упругих характеристик многокомпонентного матричного композита, включениями которого служат сферические микрокапсулы с эффективными модулями упругости, вычисленными на первом этапе, а также функционализирующие добавки других материалов. При этом предполагается, что относительные геометрические размеры микрокапсул имеют равномерное распределение на всем диапазоне их изменения.

Опишем модель первого этапа метода прогнозирования эффективных упругих характеристик композитов, с помощью которой определяется конкретное значение относительного геометрического размера микрокапсул. Для этого рассмотрим статистически однородный матричный композит, в котором материалом матрицы служит материал оболочек микрокапсул, а включения жидкого смазывающего вещества расположены в матрице случайным образом и имеют сферическую форму среднего радиуса R . Тогда характерная толщина h оболочек микрокапсул вводится следующим образом. Рассматривается некоторый усредненный элементарный объем, в котором находятся три одинаковых включения (рис. 1). Предполагается, что отдельное включение представляет собой шар радиусом $R + h_1$, где величина h_1 такова, что все три шара касаются друг друга. Тогда расстояние между центрами шаров равно $2(R + h_1)$. Поскольку в пространстве между касающимися друг друга шарами образуются пустоты, за характерную толщину h оболочек микрокапсул выбирается величина, несколько бóльшая, чем h_1 , а именно $h = (h_1 + h_2)/2$, где значение h_2 соответствует случаю, когда все три шара радиусом $R + h_2$ проходят через центр равностороннего треугольника со стороной $2(R + h_1)$ (рис. 1).

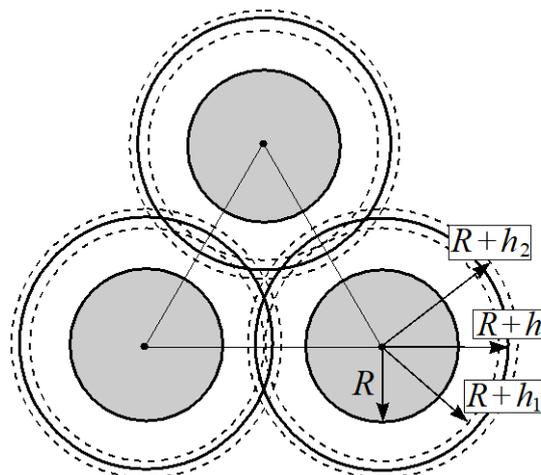




Рис. 1 – Модель первого этапа прогнозирования эффективных упругих характеристик композитов

Далее, после определения характерной толщины h оболочек микрокапсул, вводится безразмерный параметр микроструктуры h/R , связанный с объемной концентрацией «внутреннего» жидкого тела V_T и объемной концентрацией оболочки $V_{об}$. Из системы уравнений, связывающей V_T , $V_{об}$ и геометрические размеры h и R компонентов

$$V_T + V_{об} = 1, \quad \frac{V_{об}}{V_T} = \left(1 + \frac{h}{R}\right)^3 - 1,$$

объемные концентрации V_T и $V_{об}$ выражаются через относительный геометрический размер h/R следующим образом:

$$V_T = \left(1 + \frac{h}{R}\right)^{-3}, \quad V_{об} = 1 - \left(1 + \frac{h}{R}\right)^{-3}.$$

В качестве объекта моделирования рассмотрим трехкомпонентный композит, изотропной матрицей которого служит фенилон марки С2 (модуль Юнга при сжатии 2822,4 МПа, коэффициент Пуассона 0,21). Пусть фенилоновый образец наполнен сферическими микрокапсулами, размер которых может варьироваться от 120 до 250 мкм. Капсулируемое вещество – глицерин, объемный модуль которого равен 4,4 ГПа. Оболочки капсул – изотропный ароматический полиимид каптон марки DuPont Kapton®HN (модуль Юнга 2,5 ГПа, коэффициент Пуассона 0,34). Средняя толщина оболочки может варьироваться от 25 до 50 мкм. С целью упрочнения композита в фенилоновую матрицу вносятся также изотропные дисперсные включения БЩС (модуль Юнга 76,2 ГПа, коэффициент Пуассона 0,22) [3]. Учитывая указанные геометрические размеры микрокапсул, возможные значения безразмерного параметра микроструктуры h/R могут изменяться в пределах от 0,2 до 0,85.

Для проведения модельных расчетов при операциях над тензорами использовалась матричная форма записи [4]. Прогнозирование эффективных модулей упругости микрокапсул (первый этап метода) осуществлялось с помощью ОСП [4]. Важнейшим моментом данного приближения является использование однородного тела сравнения, материальные константы которого входят в выражение (2) для вычисления эффективных упругих характеристик неоднородного материала. Одним из широко применяемых подходов для вычисления параметров тела сравнения служит метод самосогласования [4]. Этот метод использовался на первом этапе прогнозирования при проведении расчетов эффективных упругих свойств микрокапсул при фиксированном значении h/R ($0,2 \leq h/R \leq 0,85$). Для получения упругих характеристик тела сравнения была организована итерационная процедура, в которой для его параметров брались значения тензора модулей упругости (в матричной форме записи), полученные на предыдущем шаге итера-



ции. В качестве нулевого приближения для параметров тела сравнения выбирались характеристики, полученные в приближении Фойгта $c_{\text{Voight}} = V_{\text{T}}c_{\text{T}} + V_{\text{об}}c_{\text{об}}$ [4]. Такой подход позволил проводить вычисления, несмотря на то, что «внутреннее» тело микрокапсул является жидкостью, объемный модуль которого отличен от нуля, а модуль сдвига равен нулю. Во время проведения итерационной процедуры полагалось, что включения жидкого смазывающего вещества имеют средний радиус $R=1$. Кроме того, при вычислении по соотношению (3) компонент тензора $g(\mathbf{r})$ полагалось, что $l_1 = l_2 = l_3 = R = 1$ (для глицерина) и $l_1 = l_2 = l_3 = h/2$ (для каптона). Выход из итерационной процедуры осуществлялся, когда максимальная разница между соответствующими эффективными модулями c_{ij}^* тензора c^* составляла менее 0,01.

Отметим, что вычисления тензора c^* на первом этапе проводились для 66 значений h/R с шагом 0,01 ($0,2 \leq h/R \leq 0,85$). Это позволило в дальнейших расчетах учесть влияние разброса относительных геометрических размеров микрокапсул на эффективные свойства капсулированных многокомпонентных матричных композитов.

На втором этапе метода по соотношению (2) осуществлялось численное моделирование эффективных упругих свойств трехкомпонентных композитов на основе фенилоновой матрицы со сферическими микрокапсулами (эффективные модули упругости микрокапсул были вычислены на первом этапе) и дисперсными включениями БЩС. Для вычисления параметров тела сравнения, как и на первом этапе, применялся метод самосогласования [4]. С этой целью фиксировались объемные концентрации включений БЩС ($V_{\text{БЩС}}$), фенилоновой матрицы ($V_{\text{м}}$) и микрокапсул ($V_{\text{капс}}$). При этом считалось, что объемные концентрации микрокапсул одинаковы для каждого из 66 значений h/R с шагом 0,01 на отрезке $0,2 \leq h/R \leq 0,85$ и равны $V_{\text{капс}}/66$ (так достигалось равномерное распределение значений относительных геометрических размеров микрокапсул на отрезке $0,2 \leq h/R \leq 0,85$). Затем организовывалась итерационная процедура, в которой для параметров тела сравнения выбирались значения тензора модулей упругости (в матричной форме записи), полученные на предыдущем шаге итерации. В качестве начальных значений параметров тела сравнения брались упругие характеристики в приближении Хилла, т.е. среднего арифметического значений, полученных в приближениях Ройсса и Фойгта [4]. При вычислении по соотношению (3) компонент тензора $g(\mathbf{r})$ полагалось, что $l_1 = l_2 = l_3 = 1$ для всех элементов неоднородности модельного композита. Выход из итерационной процедуры осуществлялся, когда максимальная разница между соответствующими эффективными модулями c_{ij}^* тензора c^* составляла менее 0,01. Затем изменялись объемные концентрации элементов неоднородности композита, и итера-



ционная процедура повторялась заново (так рассчитывались зависимости эффективных упругих свойств рассматриваемых композитов от вариаций объемных содержаний их компонентов).

На рис. 2 и 3 приведены результаты численных расчетов значений эффективных упругих характеристик – модуля Юнга E^* и коэффициента Пуассона ν^* – модельных трехкомпонентных трибокомпозитов от изменения процентных объемных содержаний микрокапсул и дисперсных включений БЦС. При этом значения E^* и ν^* вычислялись через элементы c_{ij}^* ($i, j = 1, \dots, 6$) матрицы тензора C^* по следующим формулам [4]:

$$E^* = \frac{c_{44}^*(3c_{12}^* + 2c_{44}^*)}{c_{12}^* + c_{44}^*}, \quad \nu^* = \frac{c_{12}^*}{2(c_{12}^* + c_{44}^*)}.$$

Отметим наиболее важные результаты численного моделирования.

– Увеличение концентрации микрокапсул, приводит к уменьшению значений E^* и к увеличению значений ν^* рассматриваемых композитов (рис. 2). При этом значения E^* сильно зависят от процентного содержания включений БЦС, а значения ν^* изменяются незначительно при увеличении $V_{\text{БЦС}}$. Кроме того, вариация значений E^* и ν^* при увеличении объемной доли микрокапсул происходит по закону, близкому к линейному.

– Увеличение процентного содержания дисперсных включений БЦС приводит к увеличению значений E^* и к уменьшению значений ν^* (при $V_{\text{БЦС}} < 45\%$) модельных трибокомпозитов (рис. 3). При этом значения E^* несущественно зависят от изменения процентного содержания микрокапсул, а значения ν^* изменяются довольно значительно при увеличении $V_{\text{капс}}$. Отметим также, что зависимости значений E^* и ν^* от концентрации БЦС нелинейны.

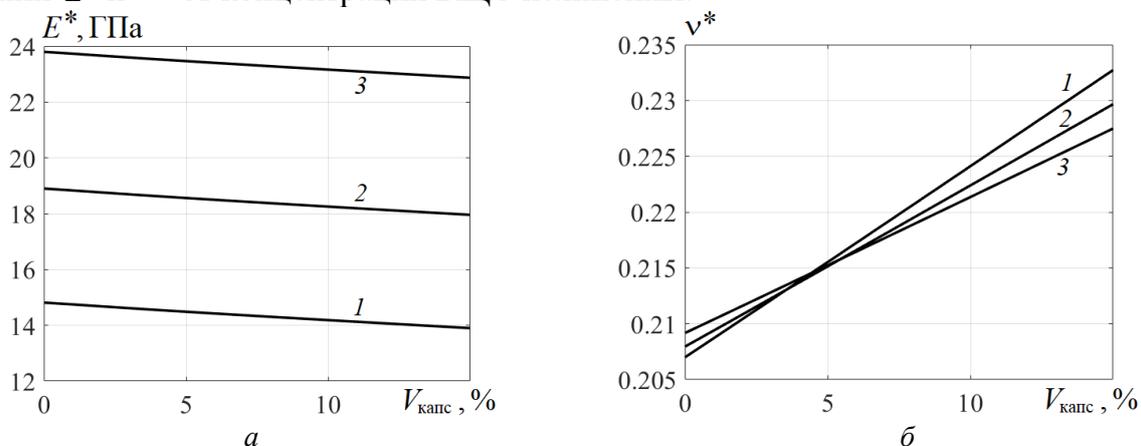


Рис. 2 – Эффективные упругие характеристики (модуль Юнга (а) и коэффициент Пуассона (б)) трибокомпозитов при фиксированной объемной доле дисперсных включений БЦС и изменении объемного содержания микрокапсул:

$$1 - V_{\text{БЦС}} = 50\%; \quad 2 - V_{\text{БЦС}} = 55\%; \quad 3 - V_{\text{БЦС}} = 60\%$$

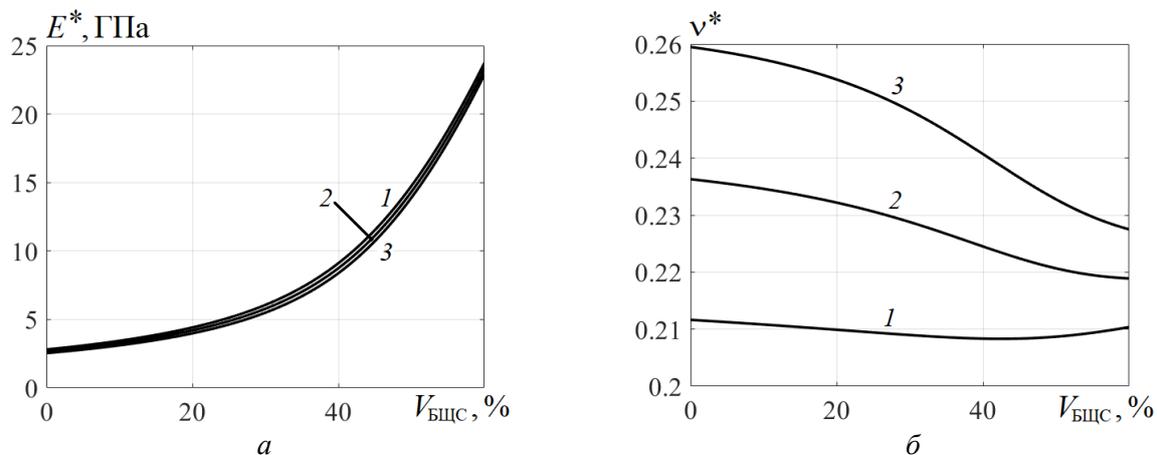


Рис. 3 – Эффективные упругие характеристики (модуль Юнга (а) и коэффициент Пуассона (б)) трибокомпозитов при фиксированной объемной доле микрокапсул и изменении объемного содержания дисперсных включений БЩС:

$1 - V_{\text{капс}} = 1\%$; $2 - V_{\text{капс}} = 8\%$; $3 - V_{\text{капс}} = 15\%$

Таким образом, проведенное моделирование показывает, что необходимы дополнительные экспериментальные исследования по оптимизации процентного содержания элементов неоднородности с целью максимального улучшения трибохарактеристик рассматриваемых композитов без существенного ухудшения их упруго-прочностных показателей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-08-00111-а.

Список цитируемой литературы

1. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. – М.: Химия, 1980. – 216 с.
2. Лопанов А.Н., Тихомирова К.В. Физико-химические аспекты инженерии капсулирования. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. – 294 с.
3. Бардушкин В.В., Сычев А.П., Кочетыгов А.А., Сычев А.А. Моделирование эксплуатационных упругих характеристик полимерных композитов с микрокапсулами, заполненными жидкой смазкой // Вестник РГУПС. – 2018. – № 1. – С. 146–152.
4. Шермергор Т.Д. Теория упругости микрон неоднородных сред. – М.: Наука, 1977. – 399 с.

© А.А. Кочетыгов, В.В. Бардушкин, А.П. Сычев, А.А. Сычев, 2019