

УДК 620.179.152.1

EDN AIYFAH (<https://elibrary.ru/aiyfah>)

DOI 10.33113/mkmk.ras.2024.30.02.01



## СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ СТЕКЛЯННЫМИ ВОЛОКНАМИ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ, ИССЛЕДОВАННАЯ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ\*

Зерщиков К.Ю., Семёнов Ю.В.

*Общество с ограниченной ответственностью «Константа-2»,  
г. Волгоград, Россия*

### АННОТАЦИЯ

Структура композиционных материалов считается одним из основных факторов, определяющих их свойства, поэтому ее исследование, а в конечном итоге знание являются обязательными условиями для прогнозирования их поведения. Различные технологические методы изготовления изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов приводят к различию в распределении волокон. Известно, что при прессовании плоскими пуансонами волокна располагаются преимущественно параллельно плоскости. Однако представляется, что на этот процесс могут оказывать влияние реологические свойства матрицы, длина волокон и высота прессовки, возможно и интенсивность взаимодействия между наполнителем и матрицей. Метод компьютерной томографии является одним из надежных методов анализа и неразрушающего контроля структуры композиционных материалов. Исследуются возможности метода компьютерной томографии для анализа структуры полифениленсульфида, наполненного стеклянными волокнами различной длины. Композиционные материалы получали смешением в экструдере с последующим компрессионным прессованием заготовок. Образцы композиционных материалов, армированных волокнами различной длины, были просканированы с разрешением 2,2 микрона. Анализ распределения волокон после томографии был выполнен с помощью структурного анализа с применением программы обработки VoxTex. Показано, что расположение и распределение волокон зависят от метода изготовления и длины волокон. Проведенные исследования показывают, что метод микрокомпьютерной томографии позволяет получать данные о структуре композиционных материалов, что является основной предпосылкой для расчета физико-механических свойств. Поскольку технологические факторы могут оказывать существенное влияние на конечную структуру композиционного материала, этот метод позволяет установить взаимно-однозначное соответствие между технологией изготовления и структурой получаемого композита.

**Ключевые слова:** полимерный композиционный материал; структура; полифениленсульфид; стеклянные волокна; ориентация волокон; рентгеновская компьютерная томография

\* Авторы выражают благодарность сотрудникам Сколковского института науки и технологий к.ф.-м.н. Сергеичеву И.В., Карамову Р.И., проф. Ломову С.В. за помощь в проведении томографических исследований и анализе спектров.

# THE INVESTIGATION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS STRUCTURE REINFORCED WITH GLASS FIBERS OF VARIOUS LENGTHS, STUDIED BY COMPUTED TOMOGRAPHY

Zershchikov K.Yu., Semenov Yu.V.

*Limited Liability Company "Constant-2", Volgograd, Russia*

## ABSTRACT

The structure of composite materials is considered to be one of the main factors determining their properties, therefore, its study, and ultimately knowledge, are obligatory conditions for predicting their behavior. Different technological methods of manufacturing products from fibrous polymer composite materials lead to a difference in the distribution of fibers. It is known that when pressed with flat punches, the fibers are located mainly parallel to the plane. However, it seems that this process may be influenced by the rheological properties of the matrix, the length of the fibers and the height of the pressing, and possibly the intensity of the interaction between the filler and the matrix. The Micro-CT analysis is one of the reliable method for analysis and non-destructive testing of the structure of composite materials. The possibilities of Micro-CT method for analyzing the structure of polyphenylene sulfide filled with glass fibers of various lengths are being investigated. Composite materials samples were obtained by mixing in an extruder followed by compression pressing. Samples of composite materials reinforced with fibers of various lengths were scanned with a resolution of 2.2 microns. The fiber distribution analysis after was performed using structural analysis using the VoxTex processing program. It is shown that the location and distribution of fibers depend on the manufacturing method and the length of the fibers. This research shows that the microcomputer tomography method allows obtaining data on the structure of composite materials, which is the main prerequisite for calculating their physical and mechanical properties. Since technological factors can have a significant impact on the final structure of the composite material, this method allows us to establish a one-to-one correspondence between the manufacturing technology and the structure of the resulting composite.

**Keywords:** polymer composite material; structure; polyphenylene sulphide; glass fibers; fibers orientation; X-ray computed tomography

Введение в полимерную матрицу волокнистых наполнителей считается в настоящее время одним из лучших способов повышения прочностных характеристик полимеров. При введении в полимерную матрицу коротких волокон, считается, что они распределяются хаотично, равномерно с равновероятным направлением их ориентации. Однако большое аспектное отношение волокон  $L/d \leq 200$  ( $L$  – длина волокна,  $d$  – диаметр) в сочетании со спецификой технологических процессов может приводить к появлению преимущественной их ориентации или расположения в объеме материала, что безусловно отразится на физико-механических и теплофизических свойствах композита. Если же длина волокон будет большой  $L/d > 1000$ , влияние вышеперечисленных факторов становится превалирующим и применение в изделиях полимеров, армированных длинными волокнами, в обязательном порядке требует учета анизотропии структуры и свойств получаемых композитов. В то же время, большинство методов, применяемых для расчета деформационно-прочностных характеристик изделий из таких композиционных материалов (КМ), базируются на допущении об их изотропности, так как это существенно упрощает

и ускоряет расчеты. Такой подход предполагает, что величина и распределение напряжений в них зависят в первую очередь от параметров нагружения, то есть направления и величины воздействующих силовых факторов, а свойства материалов задаются стандартно измеряемыми характеристиками. В некоторых случаях удастся учесть в расчетах анизотропность материалов, армированных длинными волокнами, введением соответствующих коэффициентов. Однако влияние в процессе изготовления конструктивно-технологических факторов на конечную структуру волокнистого материала сложно рассчитать и, следовательно, соотношение между направлениями расположения волокон и рабочих нагрузок подчас неизвестно. Следовательно, расчету прочностных показателей и характеристик работоспособности изделий из КМ должно предшествовать определение ориентации волокон и распределения их по длине. В последние годы для этих целей начали применять метод компьютерной томографии, позволяющий определять искомые значения в локальных, но наиболее ответственных, конструктивно опасных или технологически сложных участках изделий.

Изначально метод компьютерной томографии применяли в качестве метода неразрушающего контроля для обнаружения дефектов структуры [1,2]. Так в работе [3] метод компьютерной томографии использовали для оценки дефектности структуры углерод-углеродного композита. Показаны возможности обнаружения микро- и макродефектов не только готового композита, но и зарождение их в процессе его формирования в их привязке к структуре материала.

Универсальность метода для анализа структуры различных материалов и объектов продемонстрировано в работе [4], где рассмотрено применение микротомографии для исследования минералов, биологических объектов. В [1] показано, что метод позволяет получать информацию о фазовом, гранулометрическом составе материала и его текстуре, структуре, проводить ее дисперсный анализ.

Чтобы надежно применять метод для анализа структуры композиционных материалов, в [4] проведена его верификация. Сравнение с другими методами анализа структуры показало, что микрокомпьютерная томография (МКТ) не уступает в точности определения структуры известным методикам, таким как микроструктурный анализ.

В работе [5] с помощью микрокомпьютерной томографии исследовано распределение волокон в термопластах. В работе [6] исследуются возможности метода компьютерной томографии для моделирования структуры композитов, армированных волокнами различной длины. В последующих работах [7,8] исследование структуры с помощью компьютерной томографии используется с целью симуляции структуры для последующего расчета физических постоянных материала и свойств изделий из них.

В настоящей работе с помощью метода компьютерной томографии исследуются некоторые параметры структуры полимерных композитов: расположения волокон и равномерности их распределения в объеме в привязке к технологии изготовления. В качестве матрицы использовали полифениленсульфид (ПФС) с показателем текучести расплава 10 г/10 мин. Для наполнения применяли неапретированные стеклянные волокна примерно одинакового диаметра 5-10 мкм, но различной длины: 250 мкм, 6 мм, 12 мм. Композиционные материалы на основе полифениленсульфида с содержанием

стекловолокна (СВ) 30% по объему готовили в одношнековом экструдере для максимального сохранения длины волокон при скорости вращения шнека 40-50 об/мин и температуре в материальном цилиндре по зонам от 240 до 300°C. Данное соотношение является оптимальным с точки зрения получения максимальных прочностных показателей, однако ориентация, распределение волокон в объеме при разной их длине могут оказывать большое влияние на получаемые свойства. Из полученного гранулята методом компрессионного прессования изготавливали пластины размером 200x200 мм толщиной 6 и 20 мм при температуре 320°C с охлаждением под давлением 20 МПа и последующим термостатированием при 200°C в течение 12 ч для снятия остаточных внутренних напряжений.

По два образца композиционных материалов, армированных волокнами различной длины диаметром 2 и 4 мм, были просканированы на всю высоту с разрешением 2,2 микрона на пиксель. Для каждой области делали по три скана, из которых выбирали наиболее характерный. Использовался томограф PHOENIX V|TOME|X L240 с нанотрубкой. Анализ распределения волокон после микротомографии был выполнен с помощью структурного анализа с применением программы обработки VoxTech.

Ориентация волокон в сферической системе координат представлена двумя углами  $\varphi$  и  $\theta$  (рис.1).

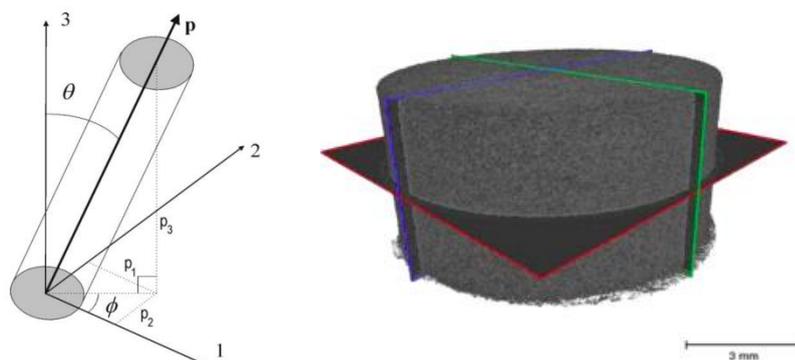


Рис.1. Ориентация волокон в сферической системе координат, описываемой двумя углами: в плоскости прессования плиты углом  $\varphi$  и перпендикулярно ей – углом  $\theta$ . Схема сечения образцов плоскостями для оценки распределения волокон.

Известно, что при прессовании плоскими пуансонами волокна располагаются преимущественно параллельно плоскости. Однако представляется, что на этот процесс могут оказывать влияние реологические свойства матрицы, длина волокон и высота прессовки, возможно и интенсивность взаимодействия между наполнителем и матрицей.

На рис.2 представлены томограммы различных слоев композита на основе полифениленсульфида, армированного стекловолокном длиной 250 мкм. Как видно, в данном образце наблюдается равномерное распределение волокон по объему, без явных областей матрицы, неармированных волокнами. В то же время, присутствуют отдельные участки с преобладающей ориентацией волокон очень похожие на следы течения, которое может быть вызвано выравниванием плотности в процессе прессования.

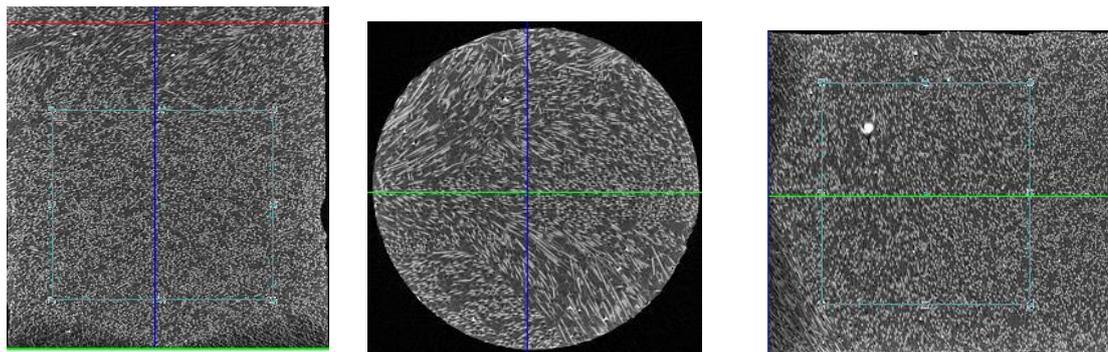
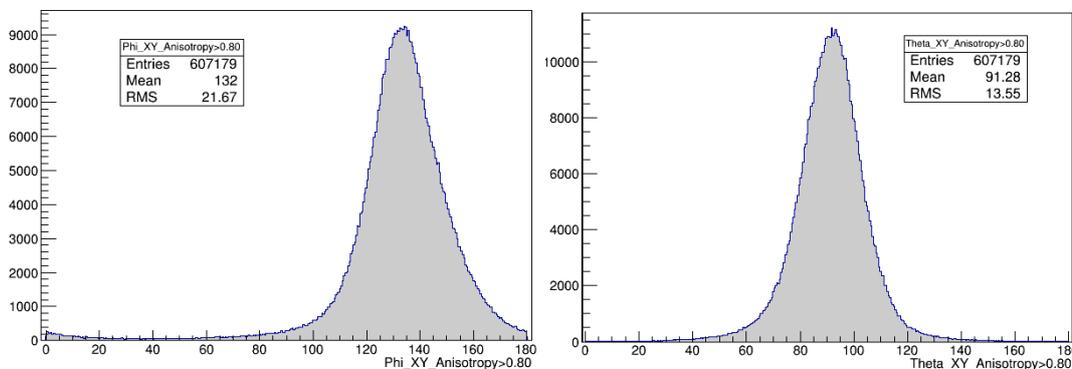


Рис.2. Снимки томографии композитов с волокнами длиной 0,25 мм, диаметр образца – 2 мм.

Было также обнаружено (рис.3), что в верхней и нижней области образцов наблюдается различие в ориентации волокон. Поскольку угол  $\theta$  близок к  $90^\circ$  это подтверждает, что волокна преимущественно ориентированы параллельно плоскости прессования. Однако наблюдается плавный переход от преобладающего расположения волокон параллельно плоскости прессования в верхней части прессовки к наклонному по отношению к плоскости в нижней части. Расположение волокон в плоскости прессования, определяемое углом  $\varphi$ , также изменяется при переходе от верхней к нижней части прессовок. Для верхней части образцов распределение волокон изображено на рис.3а, для части, взятой из середины образца, – на рис.3б, для нижней части – на рис.3в. Важно отметить, что имеются преимущественные направления расположения волокон, что, как отмечено выше, может быть вызвано течением материала из-за наличия градиента плотности, как по высоте, так и в плоскости прессования. Это свидетельствует о том, что как минимум в локальных участках присутствует ориентированное состояние волокон, что может отражаться на физико-механических свойствах материала и конечных свойствах изделий. В то же время, на рис.2 видно, что в макромасштабе наблюдается равномерное хаотичное расположение волокон. Таким образом, при армировании короткими волокнами присутствует макроизотропность наряду с локальной анизотропией. Это хорошо видно на рис.4, где представлено преимущественное расположение волокон в трехмерной системе координат.



а

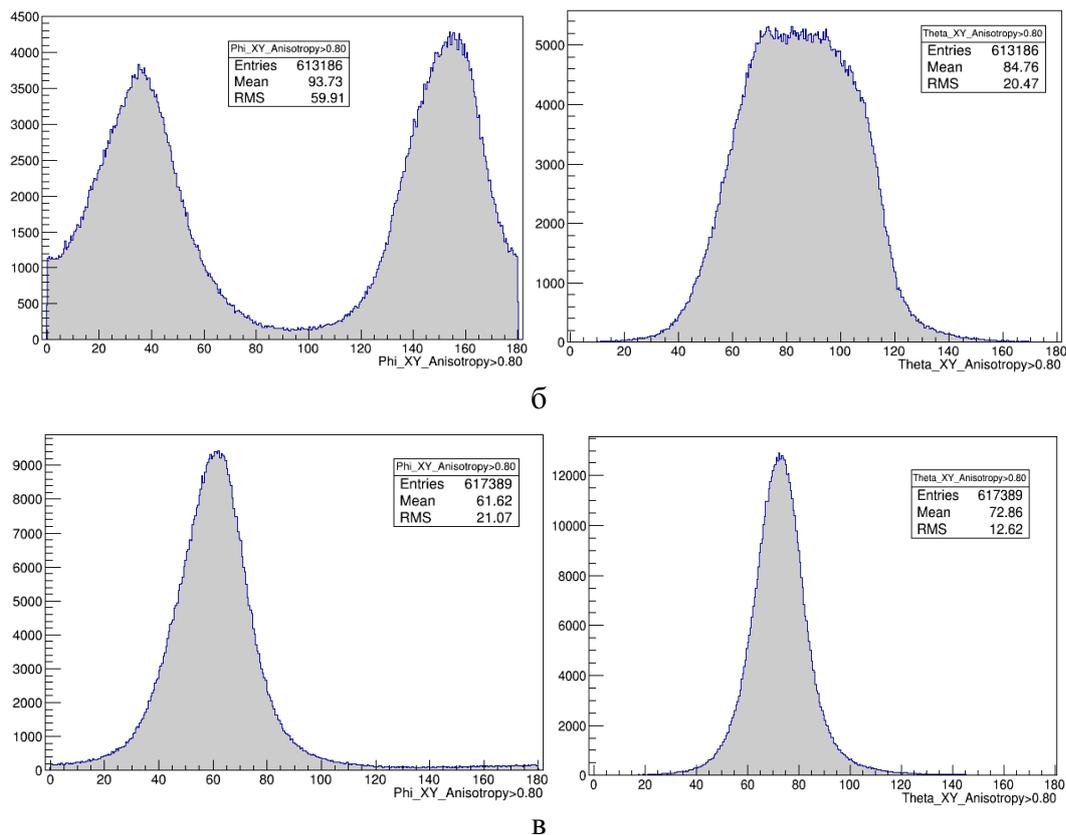


Рис.3. Распределение ориентации волокон длиной 0,25 мм в разных областях образца: угол  $\varphi$  слева, угол  $\theta$  справа (в количестве обработанных вокселей): а) верхняя часть образца, б) середина образца, в) нижняя часть образца.

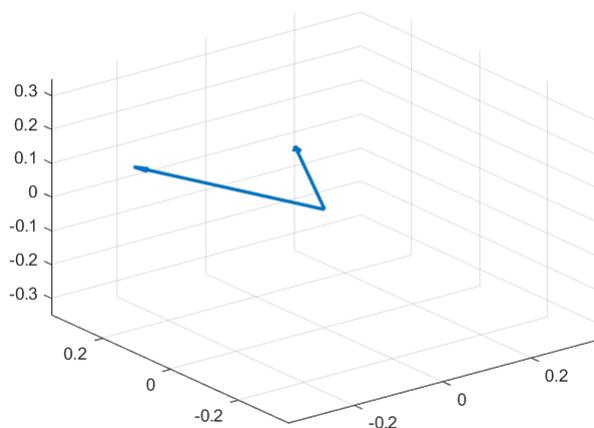


Рис.4. Ориентация волокон длиной 250 мкм в трехмерной системе координат (длина вектора отражает выраженность данного направления).

Похожая картина наблюдается в композитах ПФС со стекловолокном длиной 6 мм (рис.5). В данном образце также наблюдается равномерное хаотичное распределение волокон по объему, без явных областей матрицы, неармированных волокнами. Так же, как и короткие, более длинные волокна расположены параллельно плоскости прессования.

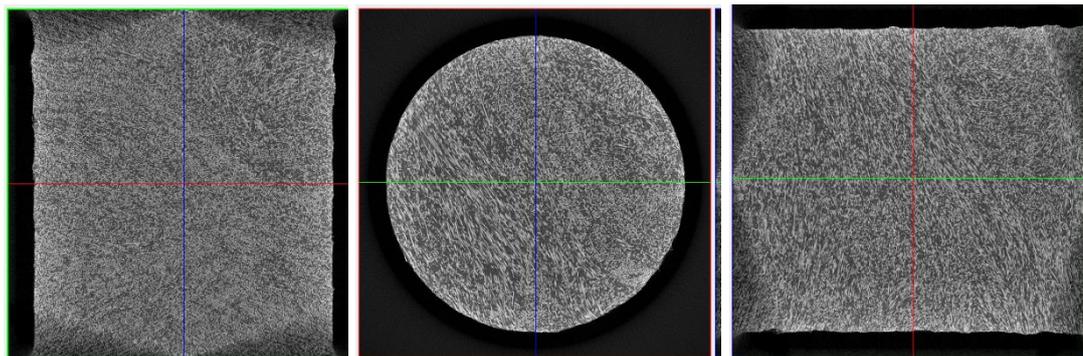


Рис.5. Снимки томографии композитов с волокнами 6 мм, диаметр образца 4 мм.

Однако, в отличие от армирования более короткими волокнами, как в верхней, так и в нижней части образцов наблюдается одно преобладающее направление волокон (рис.6).

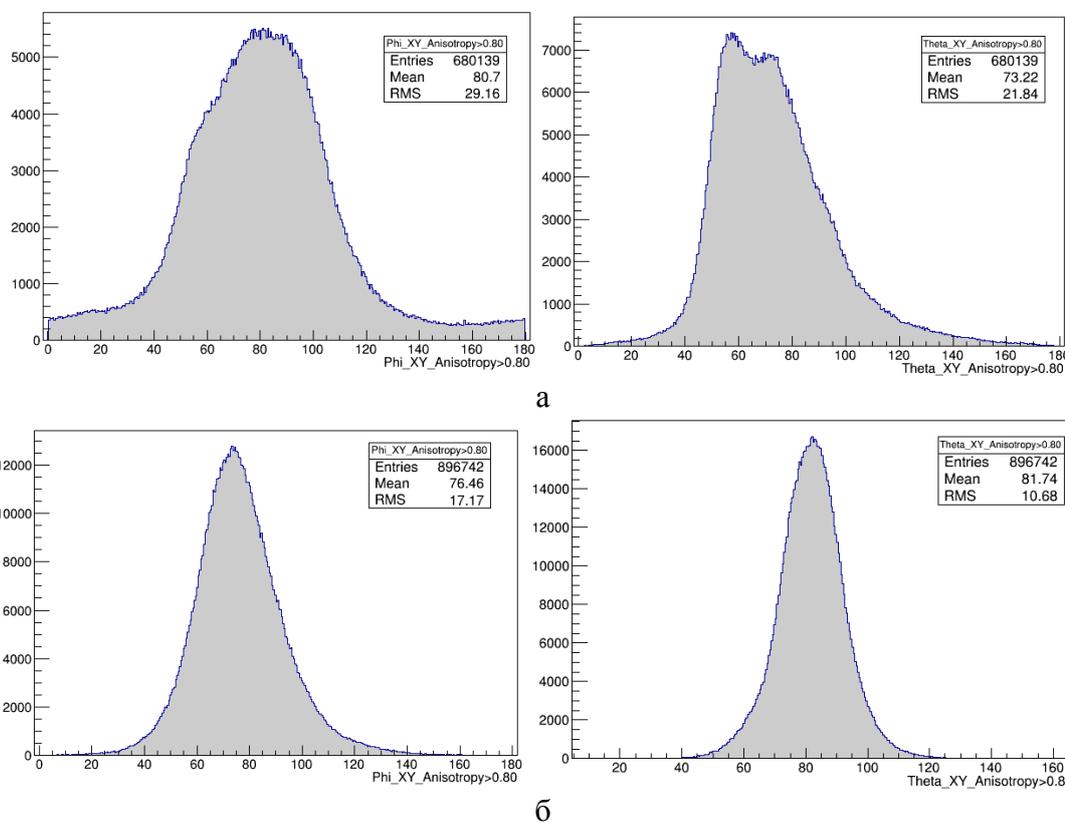


Рис.6. Распределение ориентации волокон длиной 6 мм в разных областях образца, угол  $\varphi$  слева и  $\theta$  справа (в количестве обработанных вокселей): а) верхняя часть образца, б) нижняя часть образца.

Вместо ожидаемого хаотичного, разнонаправленного расположения волокон в плоскости, в композите наблюдается преимущественное, преобладающее расположение волокон (рис.7). Это не совсем типичное поведение материала в процессе прессования сложно объяснить иначе как наличием течения материала из области большей в область меньшей плотности, так как засыпка гранул в форму и процесс прессования не предполагала получения определенной ориентации. Следовательно, для получения изотропного в плоскости композита

необходимо провести оценку факторов, вызывающих анизотропию. Более того, полученный результат показывает, что необходимо каждый раз проводить оценку возможного распределения волокон по всем направлениям. В противном случае возможна неверная интерпретация соотношения структуры и свойств композиционного материала.

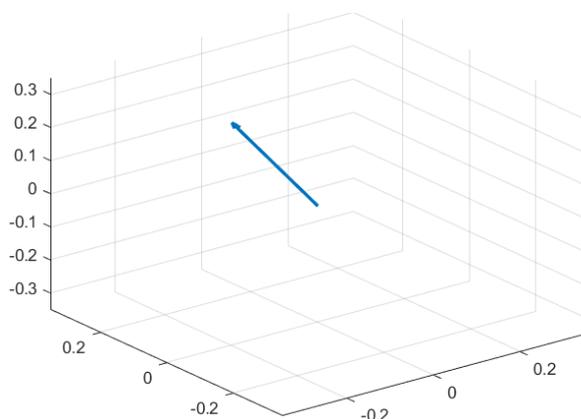


Рис.7. Преобладающая ориентация волокон длиной 6 мм в трехмерной системе координат.

Иная картина обнаруживается в композитах со стекловолокном длиной 12 мм (рис.8).

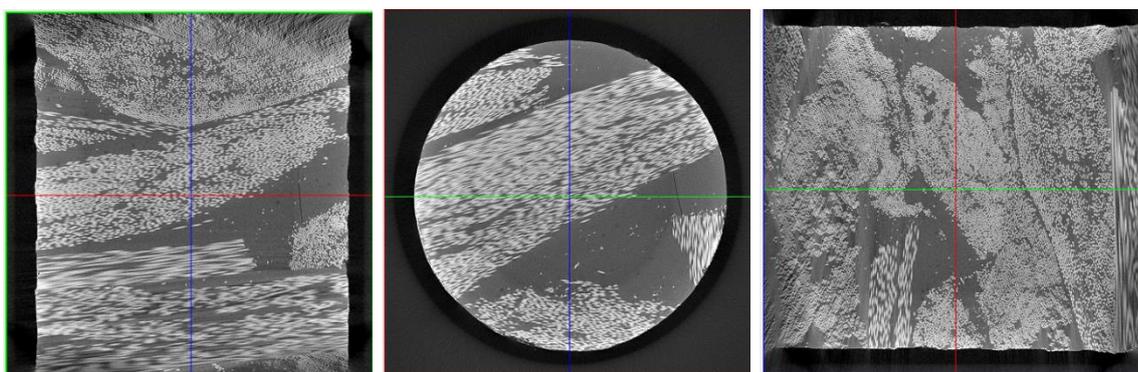


Рис.8. Снимки томографии композитов с волокнами длиной 12 мм, диаметр образца 4 мм.

В данном образце наблюдается явно выраженное неравномерное распределение волокон по объему, присутствуют области матрицы, незаполненные волокнами. Также наблюдаются отдельные слои с преобладающим направлением ориентации волокон. Для верхней части образцов распределение волокон изображено на рис.9а, для нижней части на рис.9б. Как видно, в верхней области разориентация в плоскости прессования более ярко выражена, чем в нижней, что, по всей видимости, связано с большими деформациями материала подвижным верхним пуансоном прессформы. Присутствие нескольких пиков свидетельствует о наличии различных преобладающих направлений ориентации в обеих областях. Вероятно, это обусловлено в первую очередь технологическим процессом изготовления пластин – прессованием гранулированного материала. При течении материала под действием сдвиговых напряжений более короткие волокна легче ориентируются

в направлении течения. Вероятно, большая длина волокон препятствует их свободному перемещению в расплаве, в результате чего образуются области, незаполненные волокнами. В результате распределение волокон в матрице оказывается неравномерным.

Как и ожидалось, имеются небольшие отклонения от плоскости прессования (угол  $\theta$ ) оба пика ориентации волокон близки к  $90^\circ$ .

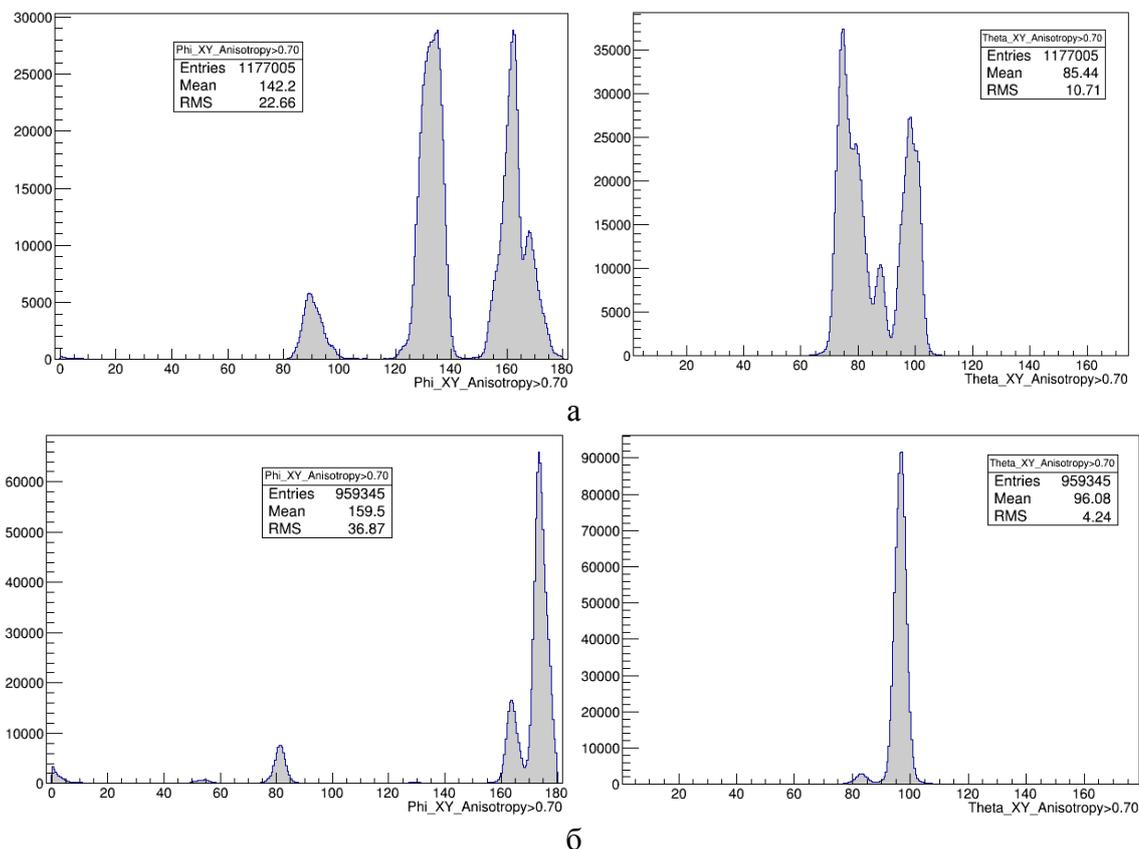


Рис.9. Распределение ориентации волокон в разных областях образца 12 мм, угол  $\varphi$  слева и  $\theta$  справа (в количестве обработанных вокселей): а) верхняя часть образца, б) нижняя часть образца.

На рис.10 показана преимущественная ориентация волокон в трехмерной системе координат. Необходимо отметить наличие трех основных направлений векторов ориентации в сочетании с узким распределением их по направлению, что свидетельствует о наличии разброса в направлениях и плотности распределения волокон.

Это заключение очень важно с технологической точки зрения. Располагая гранулированный материал соответствующим образом можно в силу низкой подвижности длинных волокон в расплаве получить необходимую структуру материала. Таким образом, надлежащим образом ориентируя волокна в исходном состоянии и регулируя направления перемещения рабочих органов технологической оснастки можно добиться оптимального расположения волокон в изделии по отношению к действующим нагрузкам.

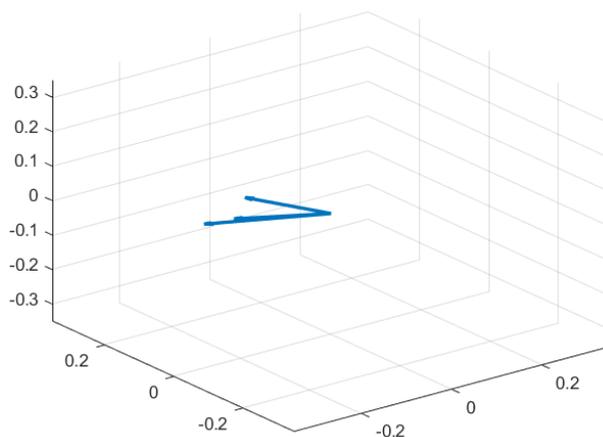


Рис.10. Ориентация волокон длиной 12 мм в трехмерной системе координат.

Полученные результаты показывают, что волокна, независимо от их длины, располагаются примерно параллельно плоскости прессования. Некоторый разброс может быть обусловлен течением материала под действием градиентов плотности или температуры. Однако наблюдается отличие в ориентации коротких и длинных волокон. Как видно на рис.11, ориентация длинных волокон 12 мм с аспектным отношением более 1000 является неравномерной, с ярко выраженными максимумами, тогда как кривая распределения коротких волокон по направлениям в плоскости ОХУ более сглаженная, хотя меняется по высоте образца.

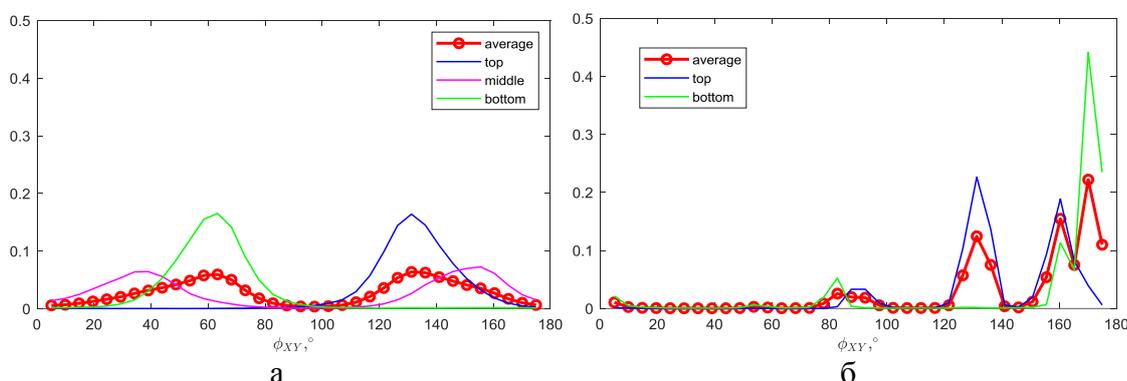


Рис.11. Сравнение равномерности распределение ориентации волокон в композиционном материале с длинами волокон: а) 0.25 мм; б) 12 мм.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования предложенным в работе методом оценки анизотропии композитов показывают, что структура исследованных в настоящей работе полимерных композиционных материалов, армированных волокнами, не является строго изотропной даже при армировании короткими волокнами. С увеличением длины волокон анизотропия – неравномерность распределения волокон в объеме увеличивается. Очевидно, что технология переработки также оказывает влияние на структуру композита и метод микрокомпьютерной томографии позволяет получать все эти данные. Знание структуры композиционных материалов является основной предпосылкой для расчета физико-механических свойств. Кроме того, поскольку технологические факторы

могут оказывать существенное влияние на конечную структуру композиционного материала, этот метод позволяет установить взаимно-однозначное соответствие между технологией изготовления и структурой получаемого композита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Якушина О.А. *Рентгеновская микрокомпьютерная томография: возможности метода для исследования минерального сырья* // Вестник КРАУНЦ. Серия науки о земле. – 2004. – №4. – С.21-34.
2. Демидов А.А., Крупнина О.А., Михайлова Н.А., Касарина Е.И. *Исследование образцов из полимерных композиционных материалов методом рентгеновской компьютерной томографии и обработка томограмм с изображением объемной доли пористости* // Труды ВИАМ. – 2021. – №5(99). – С.105-113.
3. Ветошкин С.В., Долгодворов А.В., Сыромятникова А.И. *Исследование объемной микроструктуры конструкционного углерод-углеродного композиционного материала и создание компьютерной 3D модели исследуемого образца* // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – 2014. – №37. – С.202-221.
4. Разина И.С., Семенова С.Г., Сатаров А.Г., Мусин И.Н. *Применение микротомографии для исследования новых материалов. Обзор* // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2013. – Т.16. – №19. – С.163-169.
5. Wan Y., Straumit I., Takahashi J., Lomov S. *Micro-CT analysis of the orientation unevenness in randomly chopped strand composites in relation to the strand length* // Composite Structures. – 2018. – Vol.206. – Pp.865-875.
6. Karamov R., Sergeichev I., Swolfs Y., Zershchikov K., Akhatov I., Lomov S. *Structure tensor analysis of fibre orientation and effective properties of random fibre composites* / 19th European Conference on Composite Materials. – 2020.
7. Karamov R., Martulli L., Kershchbaum M., Sergeichev I., Swolfs Y., Lomov S. *Micro-CT based tensor analysis of fibre orientation in random fibre composites versus high-fidelity fibre identification methods* // Composite Structures. – 2020. – Vol.235. – 111818.

## REFERENCES

1. Yakushina O.A. *Rentgenovskaya mikrokom'puternaya tomografiya: vozmozhnosti metoda dlya issledovaniya mineral'nogo syr'ya* [X-ray microcomputer tomography: the possibilities of the method for the study of mineral raw materials]. Vestnik KRAUNTS. Seriya nauki o zemle, 2004, No.4, Pp.21-34.
2. Demidov A.A., Krupnina O.A., Mikhailova N.A., Kasarina E.I. *Issledovanie obraztsov iz polimernykh kompozitsionnykh materialov metodom rentgenovskoj komp'yuternoj tomografii i obrabotka tomogramm s izobrazheniem ob'emnoj doli poristosti* [Investigation of polymer composite material samples by X-ray computed tomography and processing of tomograms with the image of the volume fraction of porosity]. Trudy VIAM, 2021, No.5(99), Pp.105-113.
3. Vetoshkin S.V., Dolgodvorov A.V., Syromyatnikova A.I. *Issledovanie ob'emnoj mikrostruktury konstrukcionnogo uglerod-uglerodnogo kompozitsionnogo materiala i sozdanie komp'yuternoj 3D modeli issleduemogo obraztsa*

*[Investigation of the volumetric microstructure of a structural carbon-carbon composite material and creation of a computer 3D model of the studied sample]. Vestnik PNIPU. Aehrokosmicheskaya tekhnika, 2014, No.37, Pp.202-221.*

4. Razina I.S., Semenova S.G., Satarov A.G., Musin I.N. *Primenenie mikrotomografii dlya issledovaniya novykh materialov. Obzor [Application of microtomography for the study of new materials]. Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta, 2014, Vol.16, No.19, Pp.163-169.*
5. Wan Y., Straumit I., Takahashi J., Lomov S. *Micro-CT analysis of the orientation unevenness in randomly chopped strand composites in relation to the strand length. Composite Structures, 2018, Vol.206, Pp.865-875.*
6. Karamov R., Sergeichev I., Swolfs Y., Zershchikov K., Akhatov I., Lomov S. *Structure tensor analysis of fibre orientation and effective properties of random fibre composites. 19<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials, 2020.*
7. Karamov R., Martulli L., Kershchbaum M., Sergeichev I., Swolfs Y., Lomov S. *Micro-CT based tensor analysis of fibre orientation in random fibre composites versus high-fidelity fibre identification methods. Composite Structures, 2020, Vol.235, 111818.*

*Поступила в редакцию 22 декабря 2023 года.*

---

Сведения об авторах:

Зерщиков Константин Юрьевич – к.т.н., ген. директор, Общество с ограниченной ответственностью «Константа-2», г. Волгоград, Россия; e-mail: [secret@constanta-2.ru](mailto:secret@constanta-2.ru)

Семенов Юрий Владимирович – к.т.н., зам. директора по производству, Общество с ограниченной ответственностью «Константа-2», г. Волгоград, Россия; e-mail: [secret@constanta-2.ru](mailto:secret@constanta-2.ru)