
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Государственный научный центр Российской Федерации



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»



**V Всероссийская
научно-техническая конференция
«Полимерные композиционные материалы и
производственные технологии нового поколения»**

Материалы конференции

19 ноября 2021 г.

Электронное издание

Москва

2021

УДК 678

ББК 35.719+30.36+34.651

П50

Редакционная коллегия:

Б.Ф. Павлюк, к.х.н., заместитель генерального директора по неметаллическим материалам; П.Н. Тимошков, к.т.н., начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»; В.А. Гончаров, к.т.н., начальник лаборатории «Лаборатория технологии и производства полимерных композиционных материалов»; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист.

П50 Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения : материалы V Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 19 ноября 2021 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М. : НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2021. – 259 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-78-4. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- полимерные композиционные материалы (ПКМ);
- компонентная база и полуфабрикаты из ПКМ;
- технологии переработки ПКМ и производственные процессы;
- методы и оборудование для исследований и испытаний ПКМ;
- цифровое моделирование ПКМ и изделий на их основе.

УДК 678

ББК 35.719+30.36+34.651

Организационный комитет
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Председатель:

В.В. Антипов – д.т.н., заместитель генерального директора по науке.

Заместители председателя:

Б.Ф. Павлюк – к.х.н., заместитель генерального директора по неметаллическим материалам;

П.Н. Тимошков - к.т.н., начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки».

Члены организационного комитета:

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каныгин – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

В.А. Гончаров – к.т.н., начальник лаборатории «Лаборатория технологии и производства полимерных композиционных материалов»;

Л.В. Прохорова – начальник отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

И.Ю. Смирнова – заместитель начальника отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.С. Трушин – начальник сектора отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.Н. Таукчи – специалист по выставочной деятельности отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

Е.А. Цилин – ведущий специалист отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

А.В. Бабин – ведущий специалист по связям с общественностью отдела «Редакционно-издательский».

СОДЕРЖАНИЕ

Препреги на основе расплавных связующих и ПКМ нового поколения на их основе для изделий авиационной техники 7

Тимошков П.Н.; Колобков А.С.; Курносов А.О.; Гончаров В.А.

Стеклопластиковые сотовые наполнители: достижения и пути развития 21

Корнейчук А.Н.; Волков В.С.; Шуль Г.С.; Денисова Е.В.; Кулагина И.В.; Чугунов С.А.

Листовой термопластичный углепластик на основе полиэфирэфиркетона для изготовления деталей мотогондолы авиационного двигателя методом термоформования 30

Иванов М.С.; Сорокин А.Е.

Разработка перспективных биндерных систем для стабилизации и автоматической выкладки преформ на основе армирующих наполнителей 44

Терехов И.В.; Ткачук А.И.; Донецкий К.И.; Кузнецова П.А.; Любимова А.С.

Разработка отечественных вспомогательных текстильных материалов, используемых в процессе изготовления полимерных композиционных материалов..... 56

Сафонов П.Е.; Левакова Н.М.

Трудногорючие пенополиуретаны с терморасширяющимся графитом 66

Шафигуллин Л.Н.; Романова Н.В.; Ганиев М.М.; Габдрахманов А.Т.; Шафигуллина Г.Р.

Абляционный теплозащитный материал на основе вязкого углеродного волокна и фенолформальдегидной смолы 77

Гончарова Н.Н.; Будник Д.А.; Гареев А.Р.; Самойлов В.М.; Тарасов К.А.; Фатеева М.А.; Ушакова О.Б.

Исследование свойств клея ВК-25, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками 89

Богачев А.А.; Авцынова И.В.; Шогенов В.А.; Ворвуль С.В.

Повышение ударной стойкости углепластиков на основе эпоксидной матрицы ВСЭ-1212..... 97

Имаметдинов Э.Ш.; Гуляев И.Н.; Кондрашов С.В.; Терехов И.В.

Определение и прогнозирование изменения свойств полимерных композиционных материалов при высокотемпературном старении.. 114

Сарваева Г.А.; Павлов М.Р.; Лаптев А.Б.

Разработка и изготовление изделий из УУКМ в ООО «ГМК»..... 132

Кривошеев А.Ю.

Разработка силовых сотовых заполнителей из алюминиевой фольги и технология их производства 138

Шогенов В.А.; Свиридов А.Г.; Богачев А.А.

Особенности проектирования и изготовления высокоточной крупногабаритной формообразующей композиционной оснастки 148

Ирошников А.И.; Степанов Н.В.; Безруков Г.Т.; Сёмкин В.Н.

Анализ структуры стеклопластиковой обшивки панели ЗПК с учетом технологии ее изготовления..... 158

Синицын А.Ю.; Половый А.О.; Мазур В.В.; Авцынова И.В.; Горлов А.В.; Свиридов А.Г.

Выбор температурного режима термопрессования композиционного материала на основе полифениленсульфида 168

Смирнов Г.К.; Лапин Р.В.; Фатеева М.А.; Ходнев А.Д.; Гареев А.Р.; Резник С.В.

Применение плазмы атмосферного давления как способ подготовки поверхности полимерных композиционных материалов под склеивание 177

Баранников А.А.; Постнов В.И.; Вешкин Е.А.; Сатдинов Р.А.

Применение динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при оценке свойств полимерных композиционных материалов с гибридной матрицей.. 196

Косенко Е.А.; Баурова Н.И.

Новые возможности исследования полимерных материалов на основе метода сверхбыстрой калориметрии 209

Мухаметзянов Т.А.; Андрианов Р.А.; Абдуллин А.Р.; Седов И.А.;
Шик Кристоф

Разработка конструкции малогабаритного катящегося ультразвукового пьезоэлектрического преобразователя для контроля изделий из ПКМ ультразвуковым теневым методом 219

Филатов А.А.; Терехин А.В.; Минин С.И.; Чулков Д.И.; Типикин М.Е.;
Разкевич В.С.

Программный пакет Multicomp для предсказательного моделирования инженерных свойств полимерных нанокомпозитов. 232

Скоморохов А.С.; Ахуков М.А.; Ширабайкин Д.Б.; Книжник А.А.; Рудяк
В.Ю.; Трепалин С.В.; Комаров П.В.; Халатур П.Г.; Потапкин Б.В.

Математическое моделирование механики деформирования тонкостенных оболочек летательных аппаратов мультипликативным методом..... 245

Бураншина Р.Р.; Виноградов Ю.И.; Жумаев С.А.; Маслов А.И.;
Шишурин А.В.

УДК 678.8

Препреги на основе расплавных связующих и ПКМ нового поколения на их основе для изделий авиационной техники

Тимошков П.Н.; Колобков А.С., к.т.н.;

Курносов А.О.; Гончаров В.А.

goncharovva@viam.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

В работе приведен обзор полимерных композиционных материалов и технологий, применяемых для решения задач повышения весовой эффективности и прочности авиаконструкций, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Ключевые слова:

полимерный композиционный материал, углепластик, стеклопластик, органит, гибридный материал, мотогондола двигателя, автоматизированная выкладка препрега

Стремительное развитие полимерных композиционных материалов (ПКМ) прочно закрепило их в составе конструкций авиационной и космической техники. В настоящее время вполне ожидаемо происходит сдвиг процентного соотношения применяемых металлических и полимерных композиционных материалов в составе авиа- и космических конструкций в сторону увеличения последнего. Эта тенденция развития авиационных конструкций четко прослеживается не только в мировой практике, но и в отечественной. А современные реалии санкционной международной политики только интенсифицируют этот процесс в Российской Федерации [1, 2].

Для решения задач повышения весовой эффективности авиаконструкций в сотрудничестве с ПАО «Объединенная авиастроительная корпорация» в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны панели шумоглушения, реверсивное устройство и силовой корпус двигателя ПС-90А на основе углепластика марки *КМУ-4Э* и стеклопластиков марок *ВПС-33* и *ВПС-34* (рисунок 1).



Рис. 1 – Мотогондола двигателя ПС-90А в процессе сборки

Двигатель ПС-90А стал первым серийно выпускаемым двигателем с мотогондолой из ПКМ.

Развитие двигателестроения в России привело к тому, что впервые в РФ создана мотогондола двигателя ПД-14 с применением ПКМ в более 70 % элементов. Возможности такой замены послужила подробная проработка каждой детали двигателя ПД-14, которая привела к изготовлению из ПКМ таких деталей, как корпус воздухозаборника, обтекатель, створки капота и реверса на основе углепластиков ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВКУ-29/ВТкУ-3, ВКУ-25/SYT-49S и стеклопластика ВПС-48/7781 на основе связующего ВСЭ-1212, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [3–4].

Замена металлических деталей конструкции авиадвигателей на ПКМ показывает высокую эффективность не только в уменьшении массы, но и в прочности. Так, разработанные в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ по договору с АО «ОДК-Авиадвигатель» углепластики ВКУ-60, ВКУ-60/ВТкУ-2.200 обладают свойствами, обеспечивающими уникальное сочетание прочности и стойкости к ударным воздействиям. А применение данных углепластиков для изготовления широкохордной лопасти вентилятора двигателя ПД-35 приводит к снижению веса на 50% по сравнению с титаном.

Также в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработан углепластик марки *ВКУ-30/УМТ49*, применяемый для изготовления панели крыла, центроплана и панели СЧХ авиационных комплексов. Данный материал адаптирован к автоматизированной выкладке методом ATL.

Применение ПКМ для изготовления деталей конструкции вертолетов также получает все большее развитие. Так, для изготовления лонжерона и обшивки хвостовых отсеков ЛНВ вертолетов семейства «Ми» активно применяются препреги стеклопластиков марок *ВПС-31*, *ВСП-3М/Т-25*, *Органит 11ТЛ* и *ВПС-53К*, разработанные в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Для изготовления новой конструкции (рисунок 2) лопасти несущего винта (ЛНВ) в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ была разработана целая группа материалов: препрег стеклоуглепластика *ВКТ-5/РВМПН10-400/SYT45 3К*, препреги углепластиков *ВКУ-46/ВТкУ-2.280*, *ВКУ-46/SYT55(S) 12К*, пенополиакрилимид *ВПП-5/1*.



Рис. 2 – Фрагмент лопасти

Благодаря применению данных материалов были достигнуты уникальные прочностные, ресурсные и скоростные характеристики вертолета с лопастью новой конструкции (скорость полета выше 405 км/ч).

Для повышения ресурса подшипника втулки был разработан препрег стеклопластика марки *ВКТ-5*.

Высокие удельные характеристики лопасти и снижение веса конструкции показывает применение препрега стеклоуглепластика *ВКТ-5/РВМПН10-400/SYT45 3К*.

С целью импортозамещения дефицитного материала Rohacell, в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработан пенополиакрилимид *ВПП-5*, применяемый для изготовления фонаря кабины экипажа, двери-трапа и обтекателя носового в конструкции вертолетов семейства «Ми».

Также в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработано по договору с АО «ОДК-Авиадвигатель» высокодеформативное эпоксидное связующее *ВСЭ-58* для автоклавного формования препрега *ВКУ-60* и *ВКУ-60/ВТкУ-2.200*.

Комплект разработанной документации включает:

– ТИ на изготовление препрегов ВКУ-60 и ВКУ-60/ВТкУ-2.200;

Работы по исследованию данных препрегов будут продолжены в 2022 г., будет проведена общая квалификация препрегов ВКУ-60 и ВКУ-60/ВТкУ-2.200 (2021–2022 гг.).

Применение углепластиковой лопатки (рисунок 3) на основе препрегов ВКУ-60 и ВКУ-60/ВТкУ-2.200 обеспечит:

- снижение массы лопатки на 40–50 % по сравнению с титановой лопаткой;
- повышение эксплуатационной надежности деталей и узлов.



Рис. 3 – Вид лопатки в размерности ПД-14

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны препреги для лопастей ЛРВ, ЛНВ новой конструкции вертолетов АО «МВЗ им. М.Л. Миля» на основе расплавного связующего ВСП-3М с различными наполнителями [5]:

– препрег ВСП-3М/РВМПН10-400/SYT45 3К на основе стеклоровинга РВМПН-10-400-14 и углеродного жгута SYT45 3К и стеклоуглепластик ВКГ-5/РВМПН10-400/SYT45 3К;

– препрег ВСП-3М/ВТкУ-2.280 на основе равнопрочной углеродной ткани НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ВТкУ-2.280 (ткани поставлены на серийное производство) и углепластик ВКУ-46/ВТкУ-2.280;

– препрег ВСП-3М/SYT55(S) 12К и углепластик ВКУ-46/SYT55(S) 12К.

Таблица 1

Характеристики разработанных препрегов и пластиков на их основе

Наименование свойств	ВКГ-5/РВМПН10-400/SYT45 3К	ВКУ-46/ВТкУ-2.280	ВКУ-46/SYT55(S) 12К
Прочность при растяжении при 20 °С*, МПа	1185	645	2400
Модуль упругости при растяжении при 20 °С*, ГПа	75	58	155
Прочность при межслоевом сдвиге при 20 °С*, МПа	70	50	85
Толщина монослоя, мм	0,14-0,16	0,27-0,30	0,19-0,20
Диапазон рабочих температур	от - 60 до + 80 °С		

* Приведены средние значения механических характеристик, полученные по результатам проведения первой очереди общей квалификации (паспортизации)

Проводятся работы по общей квалификации ПКМ на основе связующего марки ВСП-3М и углеволокна российского производства марки Umatex.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны ПКМ на основе связующего ВСЭ-34 с пониженной температурой формования (не выше 140 °С) на основе отечественных наполнителей, производимых АО «Алабуга-Волокно», ОАО «Полоцк-стекловолокно»:

– препрег и стеклопластик ВПС-53/120 на основе равнопрочной стеклоткани, ТУ 1-595-10-1642-2016;

– препрег и углепластик ВКУ-45/УМТ-3К.РТН на основе равнопрочной углеродной ткани, ТУ 1-595-25-1426-2014, Изм.1-3;

– препрег и углепластик ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН на основе однонаправленного углеродного жгута, ТУ 1-595-25-1464-2014, Изм. 1-3

Характеристики препрегов и углепластиков с пониженной температурой формования приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики препрегов и углепластиков с пониженной температурой формования

Наименование свойств	ВПС-53/120	ВКУ-45/УМТ-3К.РТН	ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.34/38
Прочность при растяжении при 20 °С, МПа	≥ 400	≥ 700	≥ 1800
Предел прочности при сжатии при 20 °С, МПа	≥ 450	≥ 650	≥ 950
Прочность при межслоевом сдвиге при 20 °С, МПа	≥ 45	≥ 65	≥ 70
Толщина монослоя, мм	не более 0,1	0,22	0,13
Поверхностная плотность препрега, г/м ²	155	325	200
Плотность, г/см ³	1,9	1,50	1,53

Для совместного формования с угле- и стеклопрепрегами на основе связующего ВСЭ-34 и сферопластиком марки ВПЗ-21 при изготовлении многослойных (сотовых) конструкций запланированы работы по разработке пленочного клея.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны ПКМ на основе клеевых препрегов из высокопрочных углеродных волокон:

– ВКУ-30К.SYT49(S) на основе клеевого препрега марки КМКУ-3м.150.SYT49(S) (ТУ 1-595-11-1637-2016);

– ВКУ-30К.УМТ49 на основе клеевого препрега марки КМКУ-3м.150.УМТ49 (ТУ 1-595-14-1304-2012).

Углепластики на основе клеевых препрегов (рисунок 4) предназначены для изготовления деталей конструкционного назначения (в том числе

интегральных и сотовых конструкций за один технологический цикл формования обшивки и склеивания с сотовым наполнителем), работающих в интервале температур от минус 60 до плюс 150 °С.

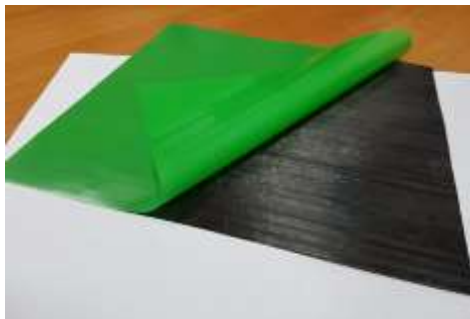


Рис. 4 – Клеевой препрег

Применение углепластиков на основе клеевых препрегов обеспечивает:

- снижение веса конструкции на 30–50 % и трудоемкости в 1,5 раза;
- повышение герметичности агрегатов из ПКМ в 10 раз и трещиностойкости на 40–60 %;
- длительный ресурс.

Характеристики углепластиков на основе клеевых препрегов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Характеристики углепластиков на основе клеевых препрегов

Наименование свойств	Марка материала	
	ВКУ-30К.UMT49 на основе клеевого связующего ВСК-14-3 и жгутового наполнителя марки UMT49S-12K	ВКУ-30К.SYT49(S) на основе клеевого связующего ВСК-14-3 и углеродного жгута SYT49(S)-12K
Предел прочности при растяжении при 20 °С, МПа	<u>1720</u> 1660-1770	<u>1810</u> 1750-1850
Модуль упругости при растяжении при 20 °С, ГПа	<u>133</u> 131-139	<u>120</u> 116-124
Предел прочности при сжатии при 20 °С, МПа	<u>1190</u> 1100-1330	<u>1125</u> 1080-1180
Плотность, г/см ³	1,55	1,57
Предел прочности при изгибе при 20 °С, МПа	<u>2220</u> 2050-2370	<u>2235</u> 1965-2355
Предел прочности при межслоевом сдвиге при 20 °С, МПа	<u>75</u> 74-77	<u>96</u> 91-99
Толщина монослоя, мм	0,14	0,14

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создана технология и производство по изготовлению препрегов углепластиков ВКУ-25 и ВКУ-28 для автоматизированной выкладки лент шириной 150 мм (ATL) или шириной 6,35 мм (AFP) с автоклавным формованием. Схема процесса производства препрегов углепластиков ВКУ-25 и ВКУ-28 для автоматизированной выкладки и оборудование приведены на рисунке 5.

Данные препреги предназначены для изготовления высоконагруженных конструкций.



Рис. 5 – Схема процесса производства препрегов углепластиков ВКУ-25 и ВКУ-28

Для изготовления обшивок трехслойных сотовых панелей пола разработаны клеевые угле- и стеклопрепреги на основе клеевого связующего пониженной горючести ВСК-14-6: выпущена вся необходимая нормативная документация (ТУ, ТИ с literой «О»).

Завершены работы по общей квалификации (паспортизации), на углепластик марки ВКУ-59 разработан паспорт № 1994, на стеклопластик

марки ВПС-68 разработан паспорт № 1995. Основные свойства стекло- и углепластиков приведены в таблице 4.

Таблица 4

Свойства стеклопластика ВПС-68 и углепластика ВКУ-59

Наименование характеристики, НД	Марка материала			
	ВКУ-59		ВПС-68	
	Температура испытаний, °С			
	20	80	20	80
Прочность при растяжении, МПа	2510	2330	1435	1250
Модуль упругости при растяжении, ГПа	119	112	44	42
Предел прочности при сжатии, МПа,	1030	825	635	470
Прочность при изгибе, МПа	1825	1180	1145	740
Прочность при межслоевом сдвиге, МПа	80	55	72	47

В таблице 5 приведены свойства заготовок панелей пола, изготовленных с применением данных ПКМ.

Таблица 5

Свойства заготовок панелей пола

Наименование показателя	Допустимые значения показателей для ЗПП				
	ЗПП-1-2	ЗПП-1-3	ЗПП-2-2	ЗПП-3-2	ЗПП-3-3
1 Масса 1 м ² , не более	3,1	3,8	2,4	2,6	3,3
2 Толщина, мм	10,16±0,25				
3 Предел прочности сотового заполнителя при сжатии, МПа, не менее	9,0				
4 Разрушающее усилие (нагрузка) при четырех-точечном изгибе («длинная балка»), Н, не менее	1100	2200	1000	1100	1200
5 Усилие отслаивания обшивки от сотового заполнителя, Н, не менее	190	170	150	160	170
6 * Ресурс ЗПП, количество циклов до повреждения при нагрузке, не менее	80000 циклов при нагрузке (450 ± 10) Н на роли				
* По согласованию с Заказчиком при типовых или периодических испытаниях.					

Необходимо отметить, что ПКМ и заготовки панелей пола соответствуют требованиям АП-25 Приложение F часть I.

В УНТЦ ВИАМ – «Курчатовский институт» разработана технология изготовления заготовок патрубков и гибких элементов из ПКМ системы кондиционирования воздуха (СКВ) [6].

Для изготовления и поставки заготовок из ПКМ для СКВ:

- Отработаны технологические режимы изготовления заготовок патрубков и гибких элементов СКВ;
- Разработан тканепленочный материал марки ВРТ-12;
- Выпущена вся необходимая нормативная документация

Освоено производство заготовок жестких (на основе стеклотекстолитов марок ВПС-42П и ВПС-42П/Т-64) и гибких (на основе тканепленочного материала марки Атом-2) элементов воздуховодов для СКВ самолетов семейства Ил (Ил-114-300 и Ил-112В).

Преимуществами разработанной технологии являются:

- Изготовление сложнопрофильных элементов конструкции без применения склейки;
- Изготовление гибких элементов трубопроводов длиной до 1,5 м и диаметром до 150 мм;
- Снижение массы воздуховодов не менее чем на 40 % по сравнению с СКВ из алюминиевых сплавов.

Для изготовления теплонагруженных деталей высоко- и средненагруженных конструкций изделий авиационной и космической техники (перспективных двигателей, планеров самолетов, элементов воздушно-космических систем) разработаны высокотемпературные ПКМ с рабочей температурой до 400 °С, перерабатываемые по препреговой, инфузионной, RTM-технологиям.

Для панелей газогенератора двигателя разработаны ПКМ с рабочей температурой до 320 °С на основе полиимидного связующего ВС-51: углепластик марки ВКУ-61 и стеклопластик марки ВПС-72. Свойства

углепластика марки ВКУ-61 приведены в таблице 6, стеклопластика марки ВПС-72 – в таблице 7.

Таблица 6

Свойства углепластика марки ВКУ-61

Характеристики	Значение
Связующее	ВС-51 (расплав)
Плотность, кг/м ³	1540-1580
Прочность при растяжении (среднее значение), МПа	875
Модуль упругости при растяжении (среднее значение), ГПа	62
Температура стеклования, °С	Не менее 354

Таблица 7

Свойства стеклопластика марки ВПС-72

Характеристики	Значение
Связующее	ВС-51 (расплав)
Плотность, кг/м ³	не более 2000
Прочность при изгибе (среднее значение), МПа	≥500

С 2017 г. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ начал выпуск тканых углеродных армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов: углеродных равнопрочных тканей марок ВТкУ-2.200 и ВТкУ-2.280 и однонаправленной марки ВТкУ-3. Производство реализовано в Воскресенском экспериментально-технологическом центре по специальным материалам (ВЭТЦ ВИАМ). К текущему моменту освоено производство 8 марок углеродных тканей, в том числе металлоуглеродной ткани марки ВТкУ-2.280М.

Ткани марок ВТкУ-3.290, ВТкУ-6, ВТкУ-7 разработаны как наполнители для ПКМ промышленного применения (тюнинг, дизайн, спорт инвентарь, системы внешнего армирования строительство, изготовление композиционной оснастки и др.).

Углепластики ВКУ-29/ВТкУ-3 и ВКУ-39/ВТкУ-2.200 на основе тканей НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ применены для изготовления деталей конструкционного назначения ДУ и мотогондолы ПД-14. Также на основе собственных тканей производятся углепластики марок ВКУ-60/ВТкУ-2.200, ВСП-3М/ВТкУ-2.280 и др.

В дальнейшем планируется разработка технологий изготовления тканых армирующих наполнителей для ПКМ, в том числе гибридных на основе углеродных, стеклянных и др. волокон, для применения в аэрокосмической отрасли.

Необходимо отметить, что в 2020 году в УНТЦ ВИАМ – «Курчатовский институт» завершено строительство нового лабораторно-производственного комплекса по выпуску полимерных композиционных материалов и покрытий.

Созданное производство обеспечивает:

- 1) Высокую производительность, точность и автоматизация процесса изготовления пленки связующего и препрегов на основе расплавных связующих;
- 2) Позволяет получить пленку связующего с узким диапазоном разброса ее поверхностной плотности.
- 3) Высокая точность весовых параметров изготавливаемого препрега позволяет получить конструкции из ПКМ с оптимально упруго-прочностными параметрами, при незначительном разбросе толщин монослоя и массовых характеристик.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. ВИАМ. Направление главного удара // Наука и жизнь. 2012. № 6. С. 14–18.

2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.

3. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.

4. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3(56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.

5. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Громова А.А., Гончаров В.А. Препреги ПКМ нового поколения для применения в конструкциях несущих систем вертолетной техники. Материалы конференции. Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности» 23 октября 2020.

6. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Воздуховоды низкого давления из ПКМ в летательных аппаратах // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. № 8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-8-8.

УДК 678.067:621.7

Стеклопластиковые сотовые наполнители: достижения и пути развития

Корнейчук А.Н.; Волков В.С., к.т.н.; Шуль Г.С., к.т.н.; Денисова Е.В.;
Кулагина И.В.; Чугунов С.А.

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» ГНЦ РФ

Аннотация:

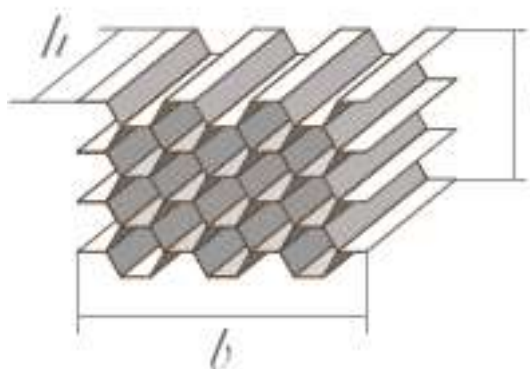
В докладе приведен обзор свойств отечественных стеклопластиковых сотовых наполнителей. Показаны зависимости их основных физико-механических характеристик от типа используемых материалов и геометрии ячеек. Представлены основные направления научных исследований по разработке новых типов стеклосотопластов.

Ключевые слова:

соты, стеклосотопласт, связующее, стеклоткань, клей

Сотовые наполнители как конструкционные материалы появились в середине 40-ых гг. прошлого столетия, и это появление изменило подходы в изготовлении авиационных многослойных конструкций [1, 2]. Данная новация позволила открыть огромную область для дальнейших инженерно-технических изысканий, которые в последующем своем развитии получили широкое распространение не только в авиакосмической отрасли.

В основном, сотовые наполнители или сотопласты, как их сокращенно называют, представляют собой множество полых шестигранных ячеек с тонкими вертикальными стенками. Форма ячеек наполнителя повторяет форму пчелиных сот (отсюда – "сотовый").



l – длина сотового наполнителя (в этом направлении происходит растяжение наполнителя при его изготовлении или переработке);

b – ширина сотового наполнителя;

h – толщина сотового наполнителя.

На сегодняшний день разработан целый ряд СЗ на основе различных материалов и различных конфигураций (рисунок 1), имеющих свои конструктивные особенности:

- 1 – Высокая технологичность, хорошая площадь склеивания с обшивкой;
- 2 – Возможность изгиба сотового блока по двум осям при изготовлении криволинейных оболочек;
- 3 – Наличие усиленных слоев, чередующиеся с рифлеными;
- 4 – Возможность изгиба в направлении L ;
- 5 – Возможность изгиба по одной из осей;
- 6, 7 – Возможность изгиба по двум осям.

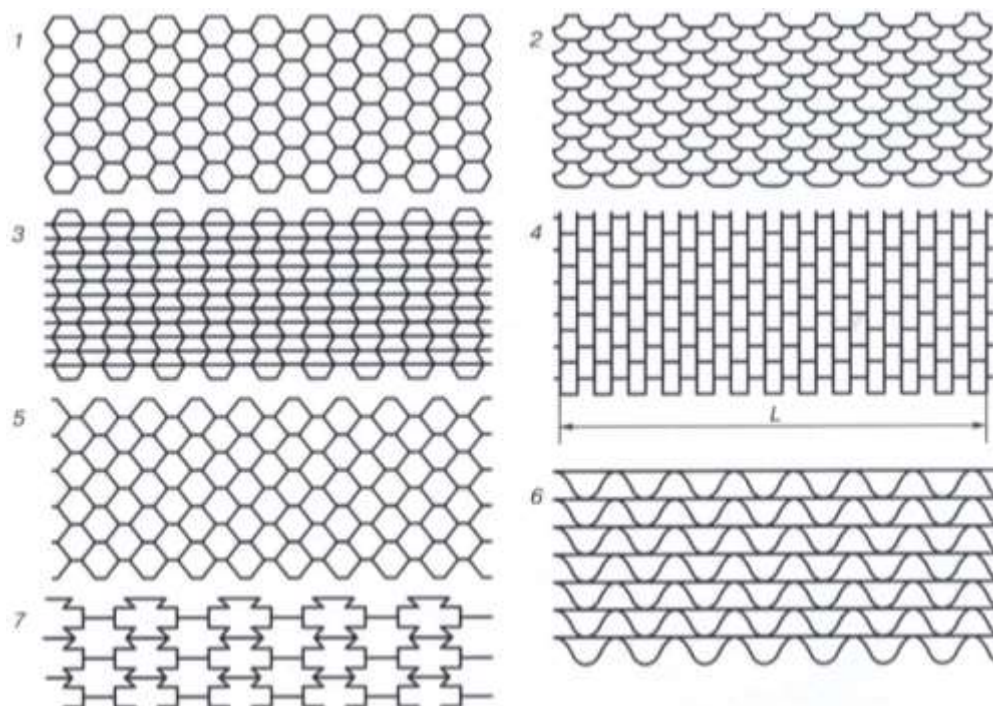


Рис. 1 – Разновидности форм ячеек сотовых заполнителей: 1 – шестигранная; 2 – «флекс»; 3 – шестигранная с усиленными слоями; 4 – прямоугольная; 5 – ромбическая; 6 – рифленые (гофрированные) ячейки; 7 – мальтийский крест

Стеклопластиковые сотовые заполнители появились в конце 1940-х годов в США. Современные отечественные ССП, разработанные в конце 90-х годов прошлого столетия нашли широкое применение в различных конструкциях авиационной техники [1].

В данной работе рассматриваются сотовые заполнители на основе различных стеклотканей и связующих, разработанные в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина», и основные направления исследований новых типов стеклосотопластов.

Отечественные стеклосотопласты (ССП), применяемые сегодня, представляют собой заполнители с шестигранной формой ячеек, получаемые клеевым способом, при котором основным методом формирования сотопластов является склеивание [3]. Таким образом, в отличие от традиционных композитов они состоят не из двух компонентов, а из трех: стеклоткани, клея и связующего.

В настоящее время при производстве ССП применяются стеклоткани алюмоборосиликатного и кварцевого составов толщиной от 60 до 240 мкм.

Механические характеристики ССП в значительной степени зависят от свойств наполнителя (волокна). Однако на условия эксплуатации ССП решающее влияние оказывают химическая природа и свойства полимерной матрицы.

В качестве связующих для изготовления ССП применяют разного рода смолы. Из всех разновидностей смол для получения ССП в РФ наибольшее применение нашли феноло-формальдегидные и полиимидные (гетероциклические) смолы.

В настоящее время стеклосотопласты типа ССП-1, ССП-1П и ССПК-1 изготавливаются на основе лака бакелитового марки ЛБС-1 (ГОСТ 901-2017). Эти стеклосотопласты обладают хорошими физико-механическими и радиотехническими свойствами, имеют температуру эксплуатации до 170 °С.

Стеглосотопласты этого типа нашли широкое применение в трехслойных конструкциях самолетов Ту-204, Ту-334, Ил-96, SSJ-100, СУ-30МК, СУ-57, вертолеты семейства МИ-17 и т. д.

Стеглосотопласты типа ССП-7 и ССП-7П изготавливаются на основе полиимидного связующего марки СП-97К (ТУ 1-595-10-1087-2009). Такие сотопласты могут длительно эксплуатироваться при температурах до 300 °С [4].

Стеглосотопласты этого типа применяются в трехслойной конструкции аэродинамического экрана защитного кожуха спускаемого аппарата в межпланетной станции «Экзомарс», а также в различных теплонагруженных конструкциях авиационной и ракетной техники.

В 2019 г. специалистами ОНПП «Технология» также был разработан новый термостойкий ССП на основе кварцевой стеклоткани марки ТК-3 и модифицированного связующего СП-97К [5], работоспособный при температуре 500 °С, который находится на стадии апробации в

многослойных радиопрозрачных высоконагруженных элементах перспективных ЛА.

Третьим компонентом стеклосотопластов, получаемых по клеевой технологии, является клей. Клеи применяются для склеивания соседних листов стеклоткани и, соответственно, оказывают влияние на свойства получаемых ССП. В работе [6] были сформулированы требования к клеевым материалам при изготовлении ССП. В результате проведенных исследований при разработке ССП на разные температуры эксплуатации были выбраны клеи для различных типов стеклосотопластов: БФ-2 (ГОСТ 12172–74) – для ССП-1, клей ВС-10Т (ГОСТ 22345–77) – для ССП-7 и клей ВК-26М (ТУ 1-596-224-2012) – для ССПК-500.

Помимо состава стеклосотопласты различаются по размерам ячеек, которые также определяют их механические характеристики. В нашей стране производят стеклосотопласты с размерами граней ячеек 2,5; 3,5; 4,2; 8 и 10 мм.

В АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» разработано 19 марок стеклосотопластов различного назначения, свойства которых представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что размер грани ячейки оказывает влияние на прочностные характеристики ССП. Чем меньше размер ячейки, тем выше прочность при сжатии сотопласта, т. к. количество ячеек на единицу площади возрастает. Однако за счет увеличения количества ячеек увеличивается и вес изделия.

Таблица 1

Основные характеристики стеклосотопластов

Марка сотопласта	Размер граней ячеек, мм	Номер технических условий	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии при 20 °С, МПа	Прочность при сдвиге при 20 °С, МПа	Температура эксплуатации, °С
ССП-1-2,5	2,5	ТУ 1-596-395-2016	90-110	3,5 - 5,0	2,2-2,3	170
ССП-1-3,5	3,5		70-100	3,0 - 4,0	1,3-1,9	
ССП-1-4,2	4,2		60-80	1,8 - 3,0	1,0-1,3	
ССП-1-2,5М	2,5	ТУ 1-596-516-2014	100-110	5,5 - 9,0	2,5-2,8	
ССП-1-3,5М	3,5	ТУ 1-596-521-2015	100-120	5,0 - 8,0	2,4-2,7	
ССП-1-4,2М	4,2	ТУ 1-596-524-2016	80-100	3,0 - 5,0	2,0-2,2	
ССП-1П-2,5	2,5	ТУ 1-596-391-96	70-90	2,5 - 4,0	1,5-2,3	
ССП-1П-3,5	3,5		60-70	2,0 - 3,5	1,3-1,9	
ССП-1П-4,2	4,2		50- 65	1,5 - 2,5	1,1-2,0	
ССП-1-8Э	8	ТУ 1-596-452-2005	45-55	1,8 - 2,2	1,0-1,3	
ССП-1Э	2,5	ТУ 1-596-510-2013	70-80	3,0 - 4,0	1,5-1,8	
ССП-1-8Т	8	ТУ 1-596-413-01	70-80	2,2 - 5,3	1,5-1,8	
ССП-1-10Т	10		60-70	2,0 - 3,0	1,4-1,6	
ССПК-1-3,5	3,5	ТУ 1-596-486-2012	80-95	4,0 - 5,7	1,8-2,1	
ССПК-1-4,2	4,2		60-75	3,0 - 5,0	1,7-2,3	
ССП-7-8Т	8	ТУ 1-596-466-2009	70-80	2,0 - 3,0	2,1-2,4	300
ССП-7-3,5	3,5	ТУ 1-596-481-2011	65-90	2,2 - 3,0	0,9-1,1	
ССП-7-4,2	4,2		55-75	1,6 - 2,6	0,8-1,0	
ССП-7П-3,5	3,5	ТУ 1-596-511-2013	60-70	2,2 - 2,8	1,0-1,2	
ССПК-500-3,5П	3,5	ТУ 1-596-545-2018	100-130	4,5 - 5,1	2,2-2,3	500

Соты ССП-1-8Т и ССП-1-10Т изготавливаются на основе более толстой стеклоткани – конструкционной стеклоткани Т-10. Плотность сотов с размером ячейки 8 мм остается на уровне сотов с ячейкой 4,2 мм, но при этом прочностные характеристики увеличиваются почти в 2 раза. Следовательно, с увеличением толщины стеклоткани прочностные характеристики сотопласта также увеличиваются. При этом увеличивается прочность на отслаивание обшивки от сотового заполнителя в трехслойной конструкции.

Для сотов типа ССПК на основе кварцевой стеклоткани прочностные показатели также выше по сравнению с аналогами на основе электроизоляционной ткани. Такой рост механических характеристик объясняется природой стеклоткани ТК-3, волокна которой обладают более высокими упруго-прочностными характеристиками благодаря высокому содержанию оксида кремния.

Стеклосотопласты в отличие от других типов сотовых заполнителей являются также очень хорошими диэлектриками, что позволяет применять их

в качестве заполнителей многослойных сотовых конструкций радиотехнического назначения. Основные радиотехнические свойства ССП приведены в таблице 2.

Таблица 2

Диэлектрические характеристики стеклосотопластов

Тип сотопласта	Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ГГц при различном направлении вектора электрического поля		Коэффициент прохождения волны на частоте 10 ГГц, %
	поперек склеек	вдоль склеек	
ССП-1; ССП-1П; ССП-7; ССП-7П	1,08	1,09	98-100
ССПК-1	1,04	1,06	
ССПК-500	1,10	1,08	

При использовании стеклосотопластов в конструкциях летательных аппаратов очень важными свойствами материала являются водо-, влагопоглощение и горючесть. Водопоглощение ССП находится на уровне 2,2–2,6 % масс., влагопоглощение не превышает 0,9 % масс., а по показателю горючести их можно отнести к классу трудносгораемых материалов.

Несмотря на то, что на сегодняшний день разработана широкая номенклатура стеклосотопластов, позволяющая конструкторам выбирать необходимый тип ССП для получения многослойных конструкции, обладающей оптимальными физико-техническими свойствами, развитие авиационной и ракетной техники ужесточает требования к эксплуатационным характеристикам ПКМ, в том числе и к ССП. Получение новых материалов дает возможность конструкторам реализовывать свои идеи. В ОНПП «Технология» активно занимаются научными исследованиями в области получения новых типов ССП, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками.

Развитие авиационной и ракетной техники идет по пути выхода на гиперзвуковые параметры полета, что неизбежно ведет к увеличению температуры эксплуатации применяемых материалов. В АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» проводятся научно-задельные исследования по получению высокотермостойких ССП, работоспособных при температурах 700–1000 °С.

Еще одним важным направлением по получению новых типов ССП, является применение термопластичных матриц, в том числе с применением методов 3D-печати. Известно, что основными достоинствами ПКМ на основе термопластов являются: высокая стойкость к ударным воздействиям, высокая трещиностойкость, стойкость к вредным внешним факторам, повышение срока службы и ремонтпригодность изделий.

Как уже отмечалось, в нашей стране производятся стеклосотопласты только с шестигранной формой ячеек. Это затрудняет возможность применения трехслойных конструкций с сотовым наполнителем для сложнопрофильных поверхностей. При изготовлении трехслойных сотовых конструкций (ТСК) сложной геометрии сотовые наполнители с шестигранными ячейками разрезаются на сотодольки малых размеров, которые затем выкладываются встык на поверхности изделия. Основными недостатками данного метода являются увеличение массы ТСК при заполнении стыков и снижение радиотехнических характеристик ТСК в зонах стыков ССП.

В настоящее время стоит задача по получению ССП, способных выкладываться большими фрагментами на поверхности одинарной и двойной кривизны. И здесь исследуются разные пути достижения этих требований [7, 8]. Разработка ССП с прямоугольной формой ячеек или формой типа «флекс» позволит повысить весовые, радиотехнические характеристики ТСК, а также снизить трудоемкость и материалоемкость при изготовлении ТСК.

Благодаря своим уникальным свойствам стеклосотопласты нашли широкое применение в качестве заполнителей в многослойных конструкциях различных летательных аппаратов, радиопрозрачных укрытиях антенных систем, кораблестроении и многих других областях. И несмотря на то, что соты появились 75 лет назад, сегодня практически невозможно создать легкую и жесткую конструкцию без применения сотовых заполнителей. И это подтверждает тот факт, что у сотовых заполнителей большое будущее.

Список литературы

1. Крюков А.М., Волков В.С., Шуль Г.С., Корнейчук А.Н. 70 лет сотам // Авиационная промышленность. 2014. № 4. С. 65–67.
2. Pat. 2428979 USA. Int. Cl. 156/197 / G. May. Published 14.10.47.
3. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2014. 664 с.
4. Волков В.С., Корнейчук А.Н., Денисова Е.В., Кулагина И.В., Шуль Г.С. Новые термостойкие стеклопластиковые сотовые заполнители// Авиационная промышленность. 2014. № 3. С. 2–7.
5. Korneychuk A.N., Bukharov S.V., Ivanova S.M., Shul G.S. Improvement in Thermal Stability of Glass Fiber-reinforced Polyimide Honeycombs// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 709 (2020) 044106.
6. Корнейчук А.Н., Крюков А.М., Волков В.С., Денисова Е.В., Ворвуль С.В. Клеевые материалы для стеклопластиковых сотовых заполнителей // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 3. С. 39–42.
7. Крюков А.М., Волков В.С., Мурашкин Ю.Г., Мешков С.А., Степанов Н.В., Шуль Г.С. Возможности повышения гибкости стеклопластиковых сотовых заполнителей // Авиационная промышленность. 6 № 2. С. 52–56.
8. Крюков А.М., Волков В.С., Мурашкин Ю.Г. Элементы фрактальной геометрии в создании гибких сотовых структур // Авиационная промышленность. 2019. № 2. С. 50–55.

УДК 678

**Листовой термопластичный углепластик на основе
полиэфирэфиркетона для изготовления деталей мотогондолы
авиационного двигателя методом термоформования**

Иванов М.С.; Сорокин А.Е. к.т.н.

mikeiv89@mail.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

Аннотация:

Проведен анализ отечественных и импортных термопластичных полимерных композиционных материалов для изготовления деталей мотогондолы авиационного двигателя методом термоформования, и на основании этого определены основные требования к разрабатываемому Российскому углепластику на основе полиэфирэфиркетона для изготовления деталей мотогондолы авиационного двигателя методом термоформования. Разработан состав, технология изготовления препрега листового конструкционного термопластичного углепластика ВКУ-65. Разработаны технологии изготовления и переработки листового термопластичного углепластика на основе полиэфирэфиркетона для изготовления деталей мотогондолы авиационного двигателя методом термоформования и проведено исследование свойств.

Ключевые слова:

полимерный композиционный материал, препрег, термопластичный полимерный композиционный материал, термоформование, углепластик

Мировые тенденции развития авиа-, судо-, автомобилестроения и других отраслей промышленности направлены на увеличение доли полимерных композиционных материалов (ПКМ) в составе изделий и конструкций различных видов техники. В мировой практике, в качестве связующих для стекло- и углепластиков, используются преимущественно термореактивные смолы. Основными недостатками таких материалов являются: ограниченное время хранения полуфабрикатов; использование экологически опасных растворителей, значительная длительность и трудоемкость процесса изготовления изделий [1–3].

В связи с этим в авиастроении растет внимание к ПКМ на термопластичной матрице (ТПКМ), так как их применение обеспечивает практически неограниченный срок хранения препрегов, короткий экологичный и безопасный производственный цикл, возможность переработки отходов, ремонтпригодность изделий. Кроме того, ТПКМ обладают повышенной относительно пластиков на термореактивном связующем ударной вязкостью, стойкостью к атмосферно-климатическим факторам, огнестойкостью, сниженной токсичностью и газопроницаемостью [4–12].

К недостаткам этих материалов следует отнести высокую температуру переработки (более 350–400 °С), зависимость свойств от степени кристалличности матрицы и скорости охлаждения ПКМ, низкую адгезионную способность многих термостойких термопластов.

Современные ТПКМ для авиации изготавливаются в основном на основе термопластов нового поколения с повышенными прочностными свойствами и термостойкостью, таких как полиэфирэфиркетон и его сополимеры, полифениленсульфиды, полиэфиримид и полисульфон, ЖКП типа Vectra и смеси указанных выше полимеров [13–22]. Основными методами переработки ТПКМ в изделия на текущий момент являются

термоформование (гибка, штамповка, вакуумное и пневмоформование) и автоматическая выкладка.

Из ТПКМ изготавливают широкий спектр деталей для авиастроения, таких, как элементы крыла, рули высоты и направления, элероны, киль, шпангоуты крыла, элементы фюзеляжа и др. Углепластики на основе полиэфиримидной матрицы (ПЭИ) широко используются при изготовлении деталей внутренней отделки салонов и грузовых отсеков космических орбитальных станций и пассажирских лайнеров, из углепластика на основе полифениленсульфидного (ПФС) связующего изготавливают лобовики крыльев и зализы мотогондол всех аэробусов от модели А-340-600 до модели А-380, углепластики на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) применяют для изготовления конструкций, эксплуатируемых в открытом космосе [13, 18]. В составе двигателя ПД-35 планируется применение более десятка деталей, изготовленных из ТПКМ. Примеры деталей приведены на рисунке 1.

В частности, необходима разработка ТПКМ с рабочей температурой до 150 °С на основе углеродной ткани саржевого или сатинового плетения и ПЭЭК связующего для изготовления деталей мотогондолы АД методом термоформования. Из материала планируется изготавливать целый ряд элементов и агрегатов мотогондолы: сектора спрямляющего аппарата, створки реверсивного устройства, стекателей, лемнискат и кронштейнов реверсивного устройства и т. п. В настоящее время данные элементы и агрегаты изготавливаются из углепластиков на термореактивном связующем, титановых или алюминиевых сплавов. Применение ТПКМ позволит снизить массу деталей мотогондолы не менее чем на 20 % по сравнению с алюминиевыми и титановыми сплавами.

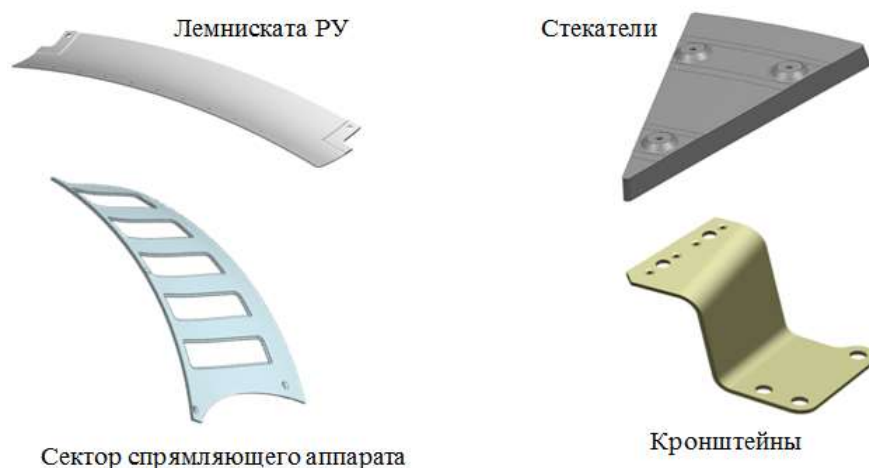


Рис. 1 – Детали двигателя ПД-35, в которых планируется применение термопластичного углепластика

В настоящее время ТПКМ на основе ПЭЭК для авиации представлены на мировом рынке, в основном, марками производимыми в США, Европе, Японии и Китае.

В России наблюдается значительно отставание по этому направлению, связанное как с дефицитом исходных химических компонентов для ряда полимеров, так и с недостаточной готовностью предприятий промышленности к освоению производства и переработки ТПКМ в изделия и конструкции. Тем не менее, предприятиями изготовителями материалов и производителями изделий авиационной техники ведется активное техническое перевооружение для обеспечения внедрения ТПКМ [23–29].

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ была поставлена задача разработать новый отечественный ТПКМ на основе двунаправленного наполнителя и ПЭЭК связующего для деталей мотогондолы АД, для этого был проведен анализ свойств импортных ТПКМ для аэро-космического применения производства компаний: Toray Advanced Composites (Япония), Tenjin Carbon Europe GmbH (Германия), свойства которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Показатель	Cetex TC-1200 (Toray Advanced Composites)	Tenax®-E TPCL PEEK-HTA40 (Tenjin Carbon Europe GMBH)
Связующее	ПЭЭК	
Волокно/переплетение Поверхностная плотность ткани, г/м ²	T300JB/5HS 280	Tenax®-E HTA40 3K/5HS 285
Температура плавления/стеклования связующего, °С	343/143	
Толщина монослоя, мм	0,31	
Содержание связующего, %	42	
Плотность углепластика, г/см ³	1,53	
Предел прочности/модуль упругости при растяжении (0°), МПа	776/56,1	963/60
Предел прочности/модуль упругости при сжатии (0°), МПа	585/51,6	725/59
Предел прочности/модуль упругости при изгибе (0°), МПа	859/46,3	1166/64

В процессе эксплуатации детали мотогондолы АД испытывают воздействия окружающей среды:

- температур окружающего воздуха от минус 60 до плюс 120 °С кратковременно до плюс 150 °С;
- относительной влажности воздуха до 100 %;
- воздействие эксплуатационных жидкостей (вода, топливо, масла, противообледенительная и гидравлическая жидкости).

В результате проведенного анализа были сформированы требования к ТПКМ для изготовления деталей мотогондолы авиационного двигателя методом термоформования. Он должен быть изготовлен из отечественных компонентов, обеспечивать возможность термоформования склейки и сварки, быть устойчивым к различным эксплуатационным факторам и отвечать следующему комплексу характеристик:

- рабочая температура от минус 60 °С до 120 °С, кратковременно до 150 °С;
- предел прочности при сжатии по основе ≥ 600 МПа;

- предел прочности при межслоевом сдвиге на короткой балке ≥ 35 МПа;
- предел прочности при изгибе по основе ≥ 850 МПа;
- модуль упругости при изгибе ≥ 30 ГПа;
- предел прочности при растяжении по основе ≥ 800 МПа.
- модуль упругости при растяжении ≥ 40 ГПа
- пористость (объемная доля пор) углепластика ≤ 3 %

В соответствии с предъявляемыми требованиями в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработан состав и технология изготовления листового углепластика марки ВКУ-65 (на основе углеродной ткани марки УТ-1000-200 (УТ-3К-Саржа2/2-200-100) производства ООО «Аргон» (Волокно: UMT42S-3K-EP или UMT40-3K-EP; Поверхностная плотность: 200 ± 10 г/м²; Ширина: 100 см) и связующего марки ПЭЭК-50П ($T_{пл.}$ не менее 340 °С; ПТР: 50–120 г/10 мин; Размер частиц: 30–500 мкм) производства АО «Институт пластмасс»

Для изготовления углепластика была разработана технология изготовления препрега углепластика методом электростатического напыления связующего на углеткань с дальнейшим оплавлением связующего. На поставку препрега разработаны технические условия ТУ 1-595-9-1909-2020 «Препрег углепластика марки ВКУ-65». Свойства препрега представлены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование показателя	Значение
Внешний вид, цвет	Листовой материал с равномерно нанесенным слоем связующего. Цвет серо-бежевый.
Геометрические размеры, длина/ширина не менее, мм:	350/350
Массовая доля связующего, %	42 ± 3
Предел прочности углепластика при изгибе при 20 °С, не менее, МПа	850

Формование плит углепластика проводили методами прессования и автоклавного формования. На поставку углепластика разработаны технические условия ТУ 1-595-9-1944-2021 «Листовой углепластик марки ВКУ-65». Свойства углепластика представлены в таблице 3.

Таблица 3

Наименование показателя	Значение
Геометрические размеры листа, мм: – длина, – ширина, – толщина	от 200,00 до 800,00 от 200,00 до 600,00 от 1,00 до 6,00
Плотность, ГОСТ 15139, г/см ³	1,52 ± 0,05
Массовая доля связующего, ГОСТ Р 56682, %	42 ± 3
Температура стеклования полимерной матрицы, °С, ГОСТ Р 55135, не менее	140
Предел прочности при растяжении при (23 ± 3) °С, МПа, ГОСТ Р 56785, не менее	800
Предел прочности при изгибе при (23 ± 3) °С, МПа, ГОСТ Р 56805, не менее	850
Предел прочности при межслоевом сдвиге при (23 ± 3) °С, МПа, ГОСТ 32659, не менее	35
Предел прочности при сжатии при температуре (23 ± 3) °С, МПа, ГОСТ 33519, не менее	600

Определено влагопоглощение образцов углепластика в течение 155 суток при $\phi = 98 \%$, составляет не более 0,205 %.

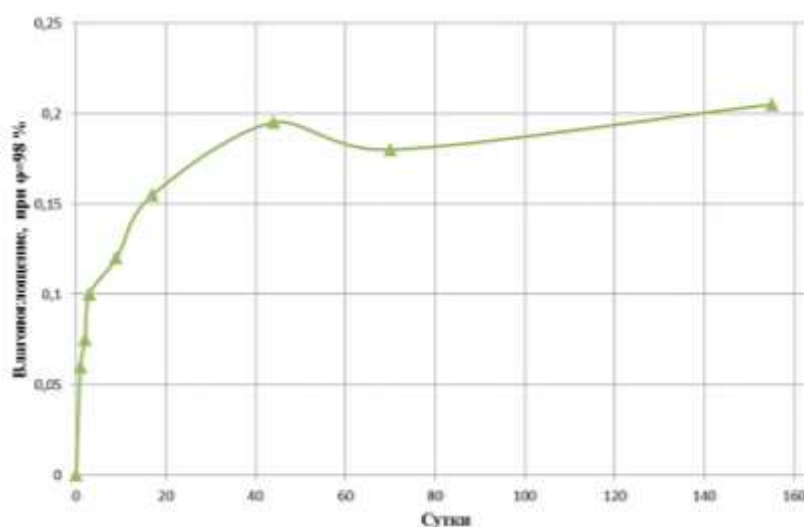


Рис. 2 – Влагопоглощение образцов углепластика марки ВКУ-65

Определено влияние воздействия температур 120 °С в течение, 500 и 1000 часов и 150 °С в течение 250 часов на предел прочности при изгибе при температуре испытаний 20 °С листового углепластика марки ВКУ-65. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4

Предел прочности при изгибе листового углепластика марки ВКУ-65 (при 20 °С)
после теплового воздействия

Показатели свойств	Исходное значение	После воздействия T= +150°С в течение 250 ч	После воздействия T= +120 °С в течение 500 ч	После воздействия T= +120 °С в течение 1000 ч
Предел прочности при изгибе по ГОСТ Р 56805-2015, МПа	$\frac{904}{880 \div 920}$	$\frac{896}{860 \div 930}$	$\frac{912}{880 \div 930}$	$\frac{944}{920 \div 960}$

Установлено, что воздействие температуры не оказало влияния на предел прочности при изгибе образцов листового углепластика марки ВКУ-65.

Определена горючесть и дымообразование образцов листового углепластика марки ВКУ-65 по АП-25 приложение F ч.1, ч.V. Установлено, что все образцы являются трудносгорающими, время остаточного горения 0 с, слабодымящими.

Для изготовления деталей из листового углепластика марки ВКУ-65 разработана технология термоформования углепластика.

Углепластик марки ВКУ-65 является термопластичным полимерным композиционным материалом (ТПКМ), который при нагревании размягчается, а при охлаждении возвращается в исходное твердое состояние. Это свойство используют при изготовлении деталей различных форм.

Формование заготовок деталей из углепластика ВКУ-65 проводили методом контактного термоформования.

Технологический процесс термоформования состоит из следующих основных операций:

- подготовка оборудования и оснастки;
- подготовка листового углепластика;
- сборка пакета для термоформования;
- процесс формования (нагрев заготовки, формование заготовки в прессе).

Весь процесс занимает не более 30 минут.

Для определения влияния режимов термоформования на качество заготовки детали было проведено сравнение свойств исходного углепластика и отформованной заготовки детали. Результаты исследований представлены в таблице 5.

Таблица 5

Характеристика	Исходный углепластик ВКУ-65	Свойства заготовки КПО из ВКУ-65
Температура стеклования, °С ГОСТ Р 55135	140,4	165,1
Массовая доля связующего, % ГОСТ Р 56682	42	42
Степень кристалличности, % ГОСТ Р 56757	41,36	35,26
Объемная доля пор (пористость), %	0,09	0,08
Предел прочности при межслоевом сдвиге на короткой балке, МПа) ГОСТ 32659	74	98
Плотность, г/см ³ ГОСТ 15139	1,53	1,5

Исследования заготовки детали показали, что после термоформования происходит повышение температуры стеклования полимерной матрицы на 15 % и снижение степени кристалличности на 15 % по сравнению с исходным углепластиком. Дефекты внешнего вида и внутренние дефекты не обнаружены, объемная доля пор составляет не более 0,09 %.

По разработанной технологии был изготовлен КПО элемента мотогондолы – кронштейн реверсивного устройства двигателя ПД-14, при

этом масса данного кронштейна из материала ОТ-4 составляет – 12 г, масса кронштейна из листового углепластика марки ВКУ-65 – 3 г. Экономия по массе составит – 75 %. Количество данных кронштейнов на двигателе составляет 40 шт. Общее снижение массы двигателя составит 360 г. При этом предел прочности при растяжении листового углепластика марки ВКУ-65 (832 МПа) не уступает сплаву ОТ-4 (800 МПа).



Рис. 3 – КПО элемента мотогондолы – кронштейн из листового углепластика ВКУ-65

Выводы

Разработан новый отечественный термопластичный углепластик на основе полиэфирэфиркетона и равнопрочной углеродной ткани для изготовления деталей мотогондолы авиационного двигателя методом термоформования;

Разработана технология изготовления препрега ТПКМ;

Разработана технология изготовления ТПКМ;

Разработана технология термоформования ТПКМ

Применение ТПКМ разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ для деталей мотогондолы авиационного двигателя взамен титановых или алюминиевых сплавов должно снизить массу деталей не менее чем на 20 %.

Список литературы

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Комаров Г.А. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике // Полимерные материалы. 2009. № 2. С. 5–9.
3. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные компо-зиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2011. С. 32–33.
4. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе арми-рованных термопластов // Российский химический журнал. 2010. т. LIV. № 1. С. 30–40.
5. Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Платонов М.М., Юрков Г.Ю. Обзор ком-позиционных материалов, сочетающих звукозащитные и радиозащитные свойства // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 4(45). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-60-67.
6. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 277–286.
7. Г.С. Головкин. Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны // Полимерные материалы. 2009. № 11. С. 26–28.
8. Гуняева А.Г., Вешкин Е.А., Антюфеева Н.В., Панафидникова А.Н., Ефимик В.А. Исследование влияния конденсационной влаги на препрег углепластика на основе растворного эпоксидного связующего и ПКМ на его основе// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. № 9. С. 89–99. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-89-99.

9. Кирин Б.С., Кузнецова К.Р., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетонов отечественного и зарубежного производства // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. № 5. С. 34–43. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-34-43.

10. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Изотова Т.Ф., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Исследование свойств углепластика на полифениленсульфидном связующем после ускоренных и натурных климатических испытаний // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 3(42). С. 66–72. DOI:10.18577/2071-9140-2016-0-3-66-72.

11. Г.Н. Петрова, С.А. Ларионов, А.Е. Сорокин, Ю.А. Сапего. Современные способы переработки термопластов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2017. № 11. С. 56–72. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7.

12. Тимошков П.Н., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Липкость и возможность использования препрегов для автоматизированных технологий (обзор). // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. № 8. Ст. 04. С. 47–60. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-47-60.

13. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. Спб.: Профессия, 2006. 33. 346 с.

14. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России // Сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.

15. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.

16. Николаев А.Ф. Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. С. 3–11.

17. Головкин Г.С. Технологические свойства термопластичных связующих для армированных пластиков // Пластические массы. 2005. № 1. С. 35–40.
18. Мажирын П.Ю. Полифениленсульфид в авиастроении // Полимерные материалы, 2003. № 2. С.22–24.
19. Li J. Effect of silane coupling agent on the tensile properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyimide. Composites A: Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010, V. 49, pp. 337–340.
20. Тростянская Е.Б., Степанова М.И., Рассохин Г.И. Теплостойкие линейные полимеры. - РГАСХМ, Ростов н/Д, 2002. 3. 22 с.
21. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения / Е.Н. Каблов // Редкие земли. 2014. № 3. С. 8–13.
22. Buznik V.M., Kablov E.N. Arctic materials science: current state and prospects // Herald of the Russian Academy of Sciences, 2017. Т. 87. No. 5. P. 397–408.
23. Лазарева Т.К., Ермакин С.Н., Костягина В.А. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // Успехи в химии химической технологии. 2010. Т. 24. № 4. С. 58–63.
24. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2008, № 3, С. 2–14.
25. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: Уч. пос. / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин; Под ред. А.А. Берлина. – 3 изд., испр. – СПб.: Профессия, 2011, 560 с.
26. Jones Fr. A review of interphase formation and design in fibre-reinforced composites. Journal of adhesion Science and Technology, 2010, V. 24, № 1, pp. 171–202.
27. Drzal Lt., Raghavendran Vk. Adhesion of thermoplastic matrices to carbon fibers: effect of polymer molecular weight and fiber surface chemistry. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2003, V. 16, pp. 21–30.

28. Thostenson E.T., Chou T.-W. Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002, V. 35, pp. L77–L80.

29. Chuang L., Chu N.-J. Effect of polyamic acids on interfacial shear strength in carbon fiber/aromatic thermoplastics. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, V. 41, pp. 373–382.

УДК 678.072, 678.078

Разработка перспективных биндерных систем для стабилизации и автоматической выкладки преформ на основе армирующих наполнителей

Терехов И.В., к.х.н.; Ткачук А.И., к.х.н.;

Донецкий К.И., к.х.н.; Кузнецова П.А.; Любимова А.С.

admin@viam.ru; ivan.vl.terekhov@gmail.com;
atkaxuk@mail.ru; doneckijki@viam.ru; polinakuz@list.tu;
nastyalyubimova@gmail.com

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИИ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

Аннотация:

В настоящей работе рассмотрены основные принципы создания биндерных систем для стабилизации преформ на основе армирующих наполнителей, в том числе для обеспечения возможности их автоматической выкладки. Представлены свойства разработанного биндера и свойства композиционного материала, полученного из углеродных волокон с нанесённым биндером и связующим ВСЭ-33.

Ключевые слова:

биндеры, эпоксидные связующие, вакуумная инфузия (VaRTM), полимерные композиционные материалы

Введение

Методы жидкостного формования полимерных композиционных материалов (ПКМ), а именно пропитка под давлением (RTM) и вакуумная инфузия (VaRTM) получают все большее распространение в мире благодаря своей относительной дешевизне и отсутствию необходимости закупки дорогостоящего оборудования [1–3]. На сегодняшний день существует ряд препятствий, ограничивающих применение таких технологий получения полимерных композиционных материалов (ПКМ). В первую очередь это сохранение стабильности размеров и формы преформы в процессе пропитки. Низкая стабильность может привести к сглаживанию углов, разной толщине изделия в одной плоскости и, как результат, образованию зон с избыточным содержанием смолы, а также к образованию дефектов в виде пор или не пропитанных смолой участков [4–6]. Высокое давление при пропитке при этом может привести к деформации и смещению участков текстильных заготовок. Также на форму влияет перенос преформы с оснастки для её выкладки в оснастку для пропитки, что иногда требуется при создании конструкций сложной формы. Кроме того, стоит учитывать, что использование методов жидкостного формования композиционных материалов при получении изделий для авиакосмической отрасли ограничено, поскольку часто с их помощью невозможно достичь уровня механических свойств материалов, получаемых методом автоклавного формования из препрегов [7–9]. Эти проблемы можно решить несколькими способами, например, использовать скотч, степлеры, дополнительную прошивку биндерными жгутами и пр., однако, одним из наиболее эффективных способов является применение различных полимерных биндерных систем [4, 10, 11].

Биндеры (binders), или склеивающие агенты (tackifiers), являются важной частью процесса формования преформы [4, 6, 10-12]. Как правило, биндеры представляют собой термопластичные или термореактивные смолы

или их смеси, твердые при комнатной температуре, но способные легко становиться жидкими при нагревании. Температура стеклования (T_g) таких биндеров не должна быть слишком высокой, чтобы не перегревать преформы во время формования, а также во избежание преждевременного отверждения биндера [4, 10, 12]. В тоже время T_g не должна быть слишком низкой, чтобы можно было работать с преформой и хранить её при комнатной температуре. Биндеры могут изготавливаться в различном виде, например в виде порошков, растворных спреев, вуалей и эмульсий. Выбор биндера определяется несколькими факторами, такими как совместимость с матрицей, которая будет пропитывать изделие, операционная эффективность, вредность для окружающей среды, свойства конечного изделия и техника формования преформы и конечно, в первую очередь, зависит от типа оборудования, с помощью которого он будет наноситься на наполнитель. Наиболее распространенными в наши дни являются порошковые биндеры или их смеси с вуалями и/или эмульсиями.

Помимо выполнения функции стабилизаторов преформы биндеры часто играют роль упрочняющих модификаторов, так как их использование ведет к возможности введения и увеличения количества термопласта в композиционном материале, что способствует снижению хрупкости полимерной матрицы [13, 14]. Применение термопластов в составе самих инъекционных эпоксидных связующих затруднено, поскольку это приводит к значительному повышению их вязкости. При этом введенный в состав биндера термопласт может либо растворяться в процессе пропитки в связующем с последующим выделением в отдельную фазу при отверждении, либо оставаться полностью нерастворимым в ходе пропитки и процесса отверждения, не снижая или не значительно снижая проницаемость преформы.

Благодаря указанным выше достоинствам, подобные системы получили широкое распространение в мире при изготовлении новых композиционных

материалов. В данной работе рассматриваются основные типы существующих полимерных биндеров, свойства биндера, разработанного в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, и его влияние на свойства получаемых композиционных материалов.

Материалы и методы

Предметом исследования являлись полимерный биндер и связующее марки ВСЭ-33 производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Температуру стеклования отвержденных образцов связующих измеряли в соответствии с ASTM E 1640 при скорости нагрева 10 °С/мин. Испытания проводились на образцах размером 50×10×4 мм (термоанализатор динамическо-механической модификации DMA 242C фирмы Netzsch).

Вязкость образцов связующих измеряли в соответствии с ГОСТ 25271-93 на вискозиметре Брукфильда марки DV2TLV в термоячейке.

Время гелеобразования связующих определяли на автоматическом гель-таймере Gelnorm GelTimer.

Механические характеристики определяли на испытательной машине ИР5282-50 при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Первые работы в академической среде, связанные с биндерами для эпоксидных смол появились в 90-х годах XX века, так как ранее метод жидкостного формования ПКМ из эпоксидных смол не имел широкого распространения в виду высокой стоимости технологической оснастки и сложности получения, на тот момент, низковязких эпоксидных связующих [15]. На сегодняшний день основными типами биндеров для эпоксидных связующих являются различные термопласты, такие как насыщенные и ненасыщенные высокомолекулярные полиэфир, полисульфоны, полиамиды, полиэфирэмиды и пр., а так же твердые при комнатной температуре катализированные и не катализированные эпоксидные смолы и их смеси с различными термопластами.

Как было сказано ранее, одним из вариантов исходных соединений для создания биндеров являются катализированные эпоксидные смолы. Так, эпоксидный биндер (EPON® Research Resin RSS-1630) на основе бисфенола А обладает значительной жесткостью при комнатной температуре, для удержания армирующих волокон вместе в процессе инфузии.

Помимо частично подшитых термореактивных биндеров можно использовать и некатализированные (без отвердителей и катализаторов) реактопласты [16]. Плюсами использования эпоксидных некатализированных биндеров являются их повышенная совместимость со связующим и возможность создания 3D-стабильных преформ сложной формы с длительным временем хранения и с возможностью повторной выкладки.

При использовании биндера и матрицы на одной химической основе, можно добиться их повышенной совместимости. Так, например, композиционные материалы на основе углеродных жгутов, которые предварительно были покрыты порошковой формовочной смолой марки PS500 (аналог жидкой навалочной смолы PR500, использующейся для пропитки), имеют улучшенную отделку поверхности и уменьшенное содержание пустот (1,4 % против 5 %) по сравнению с композитами без биндера, механические свойства оставались на одном уровне [16]. При этом механические свойства композитов, полученных с использованием биндера и без него, оставались на одном уровне.

Так же для улучшения трещиностойкости и ударной стойкости получаемых материалов в состав биндера можно добавлять различные термопласты. Так, два биндера, модифицированных частицами полиамида 6 (Orgasol 1002 D Nat, размер частиц 22 мкм), были предложены в работе [12] для достижения повышенной межслоевой ударной вязкости композиционных материалов, полученных с помощью RTM процессов. Первый – жидкий биндер, наносимый посредством распыления и основанный на бифункциональной высокомолекулярной эпоксидной смоле DGEBA (Epon w

1007F), а второй – порошковый биндер, наносимый в виде горячего расплава и основанный на смоле PT500. Оба биндера содержали 33 масс.% частиц полиамида, что способствовало повышению сжатия после удара композитов на 30 % без значительного изменения межслоевой прочности.

Также в качестве термопласта в биндеры могут быть введены полисульфоны, растворимые в эпоксидных смолах, полиимиды, полиэфирэфиркетоны, фенокси смолы и другие подобные материалы. Так, например, биндеры в виде водных эмульсий на основе одной или нескольких многофункциональных эпоксидных смол и полиарилсульфонов, могут равномерно покрывать волокнистые жгуты в тканях, тем самым улучшая их целостность, а также они обеспечивают удовлетворительные показатели адгезии/совместимости с обычной матрицей на основе эпоксидной смолы для инфузии. Такие биндеры могут быть нанесены на текстиль широко распространенными способами производства ткани.

Кроме этого в последнее время получили распространение различные биндеры на основе углеродных наноматериалов. Так, использование 1 масс.% многослойных углеродных нанотрубок в эпоксидных биндерах способствует изготовлению крупногабаритных композитов с повышенной межслоевой трещиностойкостью.

Исходя из полученной информации, можно сделать вывод, что самыми эффективными типами биндеров являются близкие по составу к смоле порошковые и эмульсионные композиции. Одной из поставленных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ задач было получение биндера и биндерных углеродных лент на его основе для автоматической выкладки преформы, пропитываемой связующим ВСЭ-33. Связующее ВСЭ-33 представляет собой однокомпонентное эпоксидное связующее с длительным временем жизни (более 7 ч) при температуре пропитки 100°C. При этом оно обладает хорошими механическими свойствами и температурой стеклования

выше 165 °С. На основании этой работы был разработан порошковый биндер.

В ходе выполнения работы были опробованы различные варианты состава биндера, в том числе отверждаемый и неотверждаемый, а так же исследовалось влияние добавления в него термопластов. Было выяснено, что биндеры на основе неотверждаемых эпоксидных смол хотя и обладают хорошими технологическими свойствами, однако могут значительно снижать температуру стеклования связующего с 170 °С более чем на 60 °С, вследствие чего их невозможно использовать совместно (рабочая температура ПКМ на основе связующего ВСЭ-33 выше 120 °С). Падение температуры стеклования связано с изменением соотношения эпоксидных групп и отвердителя при добавлении в систему дополнительных эпоксидных смол из биндера.

Лучшим вариантом состава разрабатываемого биндера оказалась смесь высоковязких и низковязких эпоксидных смол с добавлением термопласта и латентного отвердителя. Латентный отвердитель позволяет получить биндер, неотверждаемый или частично отверждаемый при нанесе на волокно, не снижающий теплостойкость материала, а подобранная смесь смол с термопластом позволяет получить подходящий профиль вязкости биндера (рисунок 1).

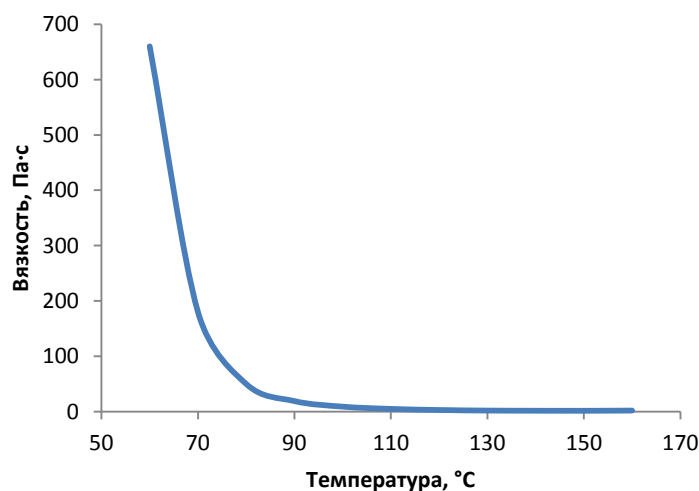


Рис. 1 – Зависимость кажущейся вязкости разработанного биндера при динамическом нагревании со скоростью 5 °С/мин

Как видно из рисунка, биндер обладает повышенной вязкостью при температурах ниже 50 °С, что позволяет его легко измельчить в порошок. Следует отметить, что в процессе хранения слеживания порошка не происходит. При повышенных температурах вязкость биндера значительно снижается, и он становится липким, благодаря чему при нанесе он приклеивается к волокнам, надежно скрепляя их, а при сборке преформы склеивает слои между собой. При этом благодаря использованию латентного отвердителя он не вступает в реакцию отверждения до температур ниже 120 °С и может быть совмещен при отверждении со связующим (рисунок 2).

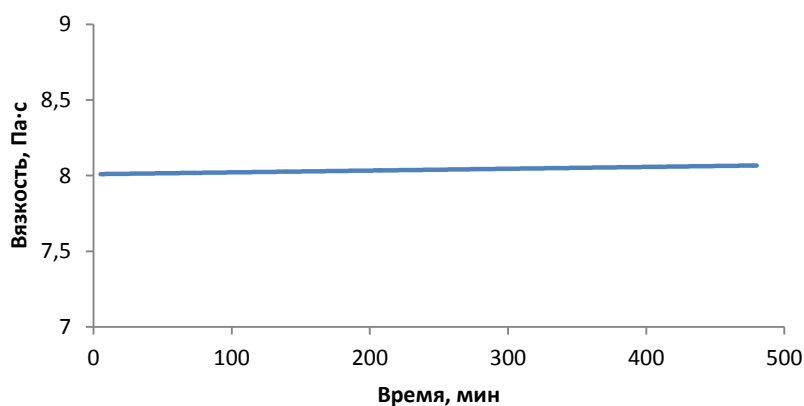


Рис. 2 – Зависимость кажущейся вязкости разработанного биндера от времени в изотермическом режиме при температуре 110 °С

Кроме этого добавление биндера к связующему ВСЭ-33 в количестве 25 масс.%, что примерно равно 8 масс.% нанесу биндера на волокно, не значительно сказывалось на времени гелеобразования связующего при температурах ниже 120 °С и профиле его отверждения. Температурные параметры отверждения совмещенной композиции, определенные методом ДСК, находятся в близких температурных интервалах самого связующего ВСЭ-33: экстраполированная температура начала реакций отверждения находится в интервале 125–140 °С, а тепловой эффект реакции немного увеличивается с 350 Дж/г до 411 Дж/г.

Использование биндера так же не сказывается на теплостойкости связующего ВСЭ-33 (рисунок 3). Так, температура стеклования связующего при добавлении 25 масс.% биндера увеличивается с 170 °С до 181 °С.

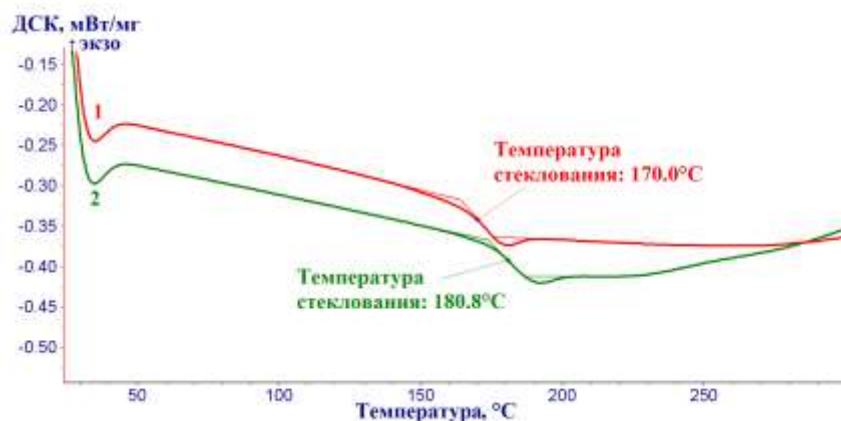


Рис. 3 – Диаграммы ДСК отвержденного связующего ВСЭ-33 (1) и отверждённого связующего ВСЭ-33, совмещенного с биндером (2) при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере азота. Степень отверждения образца 1 – 100 %, образца 2 – 99,97 %

Так же были получены углеродные ленты на основе углеродного жгута Toho Tenax IMS-65 и разработанного биндера. Они обладали высокой поперечной устойчивостью, а волокна наполнителя образовывали монолитную структуру. Углепластик, полученный из данных лент и связующего ВСЭ-33, обладал следующими усредненными значениями физико-механических характеристик:

- прочность при растяжении – 2810 МПа,
- модуль упругости при растяжении – 155 ГПа,
- пористость – 0,83 %,
- прочность при сдвиге – 94 МПа,
- прочность при сжатии – 1100 МПа
- плотность – 1,53 кг/см³.

Данные свойства полностью удовлетворяли требованиям заказчика, материал может быть использован для изготовления нагруженных изделий методом вакуумной инфузии или пропитки под давлением.

Помимо этого в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ведутся работы по получению биндера для 3D-армированных тканых плетеных преформ, которые не должны ворситься при обрезке и должны сохранять форму при переносе преформы из оснастки для выкладки в оснастку для пропитки.

Заключение

В работе представлены основные пути создания полимерных биндеров, совместимых с эпоксидными связующими, и представлены свойства разработанного биндера, который предлагается использовать совместно со связующим ВСЭ-33. Получаемые на его основе преформы обладают необходимой жесткостью, а композиционные материалы повышенной межслоевой прочностью. Такой материал может быть использован для изготовления нагруженных конструкций методом вакуумной инфузии.

Список литературы

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. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии, 2016. № 2. С. 16–22.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии, 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
4. Resin Transfer Moulding for Aerospace Structures / Ed.Teresa M. Kruckenberg, R. Paton. London: Cluwer Academic Publishers, 1998 – 522 p.

5. J. Summerscales, T.J. Searle. Low pressure (vacuum infusion) techniques for moulding large composite structures // Proceedings of the Institution Mechanical Engineering, Part L: Journal of materials: Design and Application. 2005. 219L. № 1. P. 45–58.

6. S. Schmidt, T. Mahrholz, A. Kuhn, P. Wierach. Powder Binders Used for the Manufacturing of Wind Turbine Rotor Blades. Part 1. Characterization of Resin-Binder Interaction and Preform Properties // Polymer Composites. 2016. V. 39 № 3. P. 708–717.

7. Nicolais L, editor, Borzacchiello A, editor, Lee SM, founding editor. Wiley Encyclopedia of Composites, John Wiley & Sons, Hoboken, 5 Volume Set, 2nd Edition, 2012.

8. Постнова М. В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формирования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 4. Ст. 06. <http://viam-works.ru>. (дата обращения 15.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.

9. Григорьев М.М., Хрульков А.В., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Изготовление стеклопластиковых обшивок методом вакуумной инфузии с использованием эпоксидангидридного связующего и полупроницаемой мембраны // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2014. № 2. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-4-4.

10. V. Rohatgi, L.J. Lee. Moldability of tackified fibre preforms in liquid composite molding // Journal of Composite Materials. 1997. V. 31. P. 720–744.

11. M. Tanoglu, S. Robert, D. Heider, S.H. McKnight, V. Brachos, J.W. Gillespie Jr. Effects of thermoplastic preforming binder on the properties of S2-glass fabric reinforced epoxy composites // International Journal of Adhesion & Adhesives. 2001. V. 21. P. 187–195.

12. R.W. Hillermeier, J.C. Seferis. Interlayer toughening of resin transfer molding composites // Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing. 2001. V. 32. P. 721–729.
13. W. Wu, F. Klunker, L. Xie, B. Jiang, G. Ziegmann. Simultaneous binding and ex situ toughening concept for textile reinforced pCBT composites: influence of preforming binders on interlaminar fracture properties // Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing. 2013. V. 53(19). P. 190–203.
14. A. Mills. Development of an automated preforming technology for resin infusion processing of aircraft components // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering. 2006. V. 220. P. 499–505.
15. S.B. Shim, J.C. Seferis. Characterization of binder interactions with lightly crosslinked thermosets // Science and Engineering of Composite Materials. 1994. V. 3. №. 3. P. 191–207.
16. K. Shields, J. Colton. Resin transfer molding with powder-coated preforms // Polymer Composites. 1993. V. 14. No. 4. P. 341–348.

УДК 677.017

**Разработка отечественных вспомогательных текстильных материалов,
используемых в процессе изготовления полимерных композиционных
материалов**

Сафонов П.Е., к.т.н.; Левакова Н.М., к.т.н.

info@teks-centre.ru

ООО «ТЕКС-ЦЕНТР», г. Москва

Аннотация:

Работа посвящена вопросам проектирования ассортимента и изготовления отечественных вспомогательных текстильных материалов (разделительных тканей и термоусаживаемых тканых лент), применяемых в процессах изготовления современных видов ПКМ.

Ключевые слова:

разделительные ткани, вакуумная инфузия, термоусаживаемые ленты, физико-механические свойства

В связи с активным внедрением полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных областях гражданской и военной техники и постоянным совершенствованием технологии их изготовления, в частности развитием инфузионных методов (VARTM – Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding), возникает острая необходимость в разработке современных отечественных вспомогательных (расходных) материалов [1, 2, 3].

При изготовлении полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии все материалы, составляющие матрицу изделия (детали), подразделяют на армирующие и вспомогательные. К армирующим материалам относятся стеклоткани, углеродные или арамидные ткани или другие тканые или нетканые материалы, которые и определяют итоговые свойства композита. К вспомогательным материалам вакуумной инфузии относятся: разделительные (удаляемые или жертвенные) ткани, сетки из синтетических монопнитей для распределения смолы, вакуумные пленки из термостойких полимеров, герметизирующие жгуты, всевозможные трубки и фитинги. Вспомогательные материалы применяются для обеспечения проведения процесса инфузии и по завершении процесса должны легко удаляться с поверхности изделия [4].

Приведем основные сведения о так называемых разделительных или удаляемых (Release Ease Fabric) тканях, используемых в процессе вакуумной инфузии. Вспомогательная ткань выступает в качестве разделительного слоя между формуемым изделием и технологическим пакетом вспомогательных материалов, при этом ткань не должна обладать высокой адгезией к смолам и должна способствовать формированию поверхности изделия с заданной шероховатостью, готовой к дальнейшим обработкам или склеиванию.

После отверждения связующего разделительная ткань должна легко удаляться (не оставляя на поверхности изделия фрагментов разрушенных нитей) с поверхности изделия вместе с излишками затвердевшей смолы, распределительной сеткой и профилем для подачи смолы.

В мире (США, Европа, КНР) налажен выпуск широкой линейки разделительных тканей с поверхностной плотностью от 50 до 125 г/м², ткани изготавливаются из комплексных (в том числе некрученных) полиамидных или полиэфирных нитей. Исходя из сырьевого состава существующих разделительных тканей, можно сделать вывод о том, что предельная температура длительной эксплуатации тканей из полиэфирных нитей не должна превышать 210 °С, а тканей из полиамидных нитей (наилон 66) 180 °С [5].

Исследовав существующий ассортимент импортных разделительных тканей (табл. 1) сотрудниками ООО «ТЕКС-ЦЕНТР» были разработаны и внедрены в производство разделительные ткани для вакуумной инфузии с поверхностной плотностью от 75 до 140 г/м². В табл. 2 представлены значения показателей физико-механических свойств разработанных отечественных тканей.

На рис. 1 представлены фотографии некоторых разработанных разделительных тканей в сравнении с импортным аналогом. Фотографии сделаны в отраженном свете в одинаковом масштабе (микроскоп Levenhuk D320L, цифровая камера C310NG 3Мпк).

Таблица 1

Показатели физико-механических свойств разделительных тканей импортного производства

Наименование показателя свойств	Обозначение ткани				
	P-60	P-60-1	P-85ПА	Diatex 1500 EV6	P-105ПЭ
Переплетение	Полотняное				
Сырьевой состав	Полиамид	Полиамид	Полиамид	Полиэфир	Полиэфир
Поверхностная плотность, г/м ²	64,7	67,3	82,3	94,9	105,1
Разрывная нагрузка полоски ткани (50*200)мм, Н по основе по утку	1069,3 990,8	812,6 524,8	1451,9 1279,2	1169,4 819,1	1449,9 1524,5
Удлинение при разрыве полоски ткани (50*200)мм, % по основе по утку	28,3 28,4	35,5 35,0	26,3 25,6	24,2 13,3	22,8 17,0
Усадка в горячем воздухе при 150°С в теч. 30 мин. по основе по утку	1 1	2 0	1,5 2,5	2 2	1,5 4,5

Таблица 2

Показатели физико-механических свойств разделительных тканей ООО «ТЕКС-ЦЕНТР»

Наименование показателя свойств	Артикул ткани			
	5491-17	5495-17	5510-20	5493-17
Переплетение	Плотняное			
Сырьевой состав	Полиамид (Найлон 66)		Полиэфир	
Поверхностная плотность, г/м ²	74,3	95,5	92,5	139,5
Толщина ткани, мкм	140-150	190-200	140	240
Разрывная нагрузка полоски ткани (50*200)мм, Н				
по основе	824,0	1198,8	1307,7	2199,4
по утку	769,1	1387,1	1064,4	1806,0
Удлинение при разрыве полоски ткани (50*200)мм, %				
по основе	31,3	21,5	18,5	24,7
по утку	28,3	24,6	17,0	18,9
Усадка в горячем воздухе при 150°С в теч. 30 мин.				
по основе	1	1	2,5	1,5
по утку	0	2	2	0
Массовая доля замасливателя, %	0,2-0,25	0,03	0,14	0,25-0,55
Ширина ткани, см	По согласованию с Заказчиком: 100±5 или 155±10			

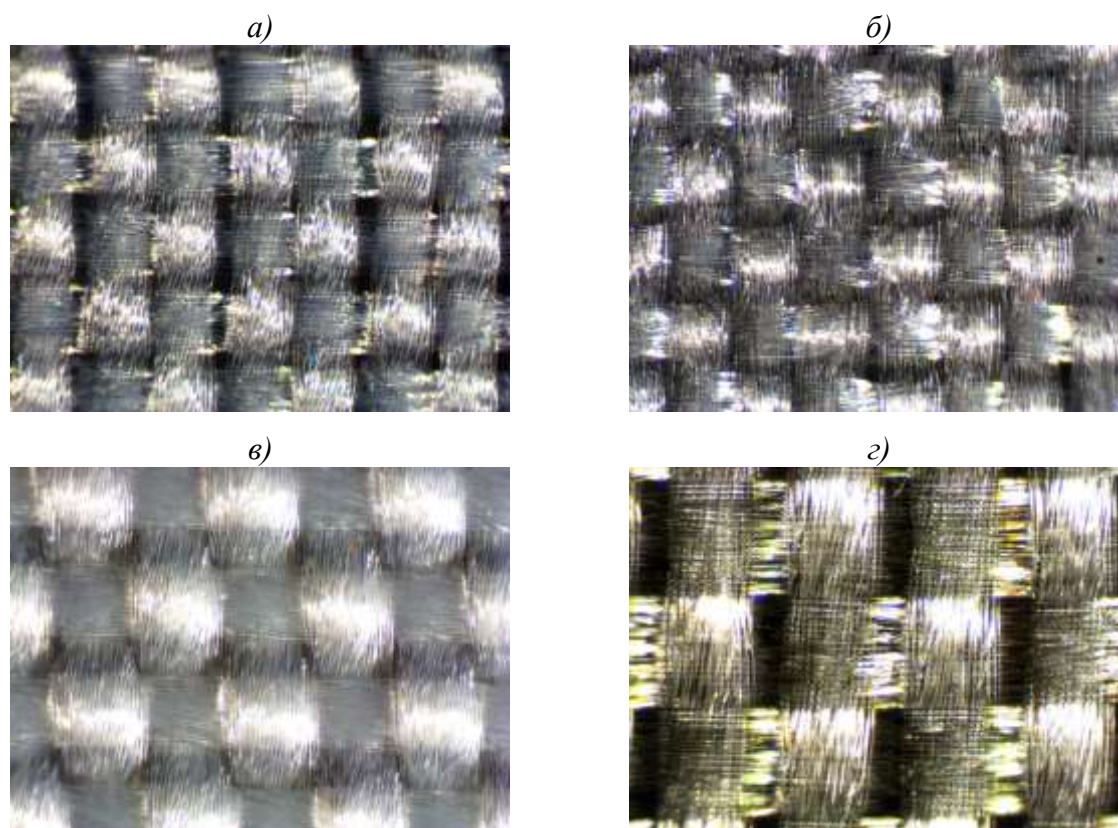


Рис. 1 – Фотографии разработанных разделительных тканей, применяемых в процессе вакуумной инфузии: а) импортный аналог – Diatex 1500 EV6 (95 г/м²); б) арт. 5491-17 (75 г/м²); в) арт. 5493-17 (145 г/м²); г) арт. 5495-15 (95 г/м²)

В процессе работы установлено, что путем варьирования линейной плотности и крутки используемых нитей можно формировать поверхность разделительной ткани с заданным рельефом – «зернистостью», что, в конечном счете, позволяет получить поверхность готового изделия из ПКМ с заданной шероховатостью.

Таким образом, разработанные отечественные аналоги разделительных тканей восполняют отсутствующие ниши в существующей линейке импортных тканей по поверхностной плотности, имеют высокую прочность при растяжении и могут быть использованы для получения особо ответственных композитных изделий или деталей.

Разработанные образцы и опытные партии тканей арт. 5491-17, 5495-17, 5493-17 и 5510-20 переданы для апробирования в ООО «Композит-Изделия».

Еще одним направлением работ в области вспомогательных материалов для ПКМ, проводимых в ООО «ТЕКС-ЦЕНТР», является проектирование и изготовление термоусаживаемых тканых лент из комплексных синтетических нитей. Разработанная линейка лент предназначена для изготовления армированных композиционных материалов методом опрессовки.

Так называемые викелевочные ленты используются при опрессовке армированных композиционных материалов, процесс опрессовки заключается в том, что на жесткую оправку накладывают заготовку формируемого изделия (ткань, маты или нити, пропитанные связующим), которую затем обжимают тканой лентой, наматываемой с заданным натяжением. Опрессованную таким способом заготовку подвергают термообработке при 100–200 °С в течение нескольких часов [6].

Для изготовления термоусаживаемых лент традиционно использовались синтетические комплексные термостойкие поли-м-фениленизофталамидные (метаарамидные) нити, известные под торговым

названием Фенилон, имеющие относительную прочность 36–42 сН/текс и температуру длительной эксплуатации 250–300 °С [5]. Однако в связи с полным прекращением производства нитей Фенилон, отвечавших заданным требованиям, на территории Российской Федерации и стран СНГ возникла острая необходимость в разработке новых структур термоусаживаемых лент.

Для изготовления современных термоусаживаемых лент предложено использовать специальные полиэфирные (ПЭ) или полифениленсульфидные (ПФС) нити. Используемые полиэфирные нити имеют относительную разрывную нагрузку на уровне 55–60 сН/текс и усадку в горячем воздухе при 180 °С в течение 15 мин. на уровне 14 %, полифениленсульфидные нити имеют прочность на уровне 40 сН/текс и усадку в горячем воздухе при 180 °С – 5 %.

Для выработки термоусадочных тканых лент шириной от 40 до 80 мм, имеющих линейную плотность не более 15 г/м, предложено использовать бесчелночные лентоткацкие станки.

На рис. 2 представлена фотография зоны формирования ленты на бесчелночном станке, а на рис. 3 представлены кривые, характеризующие изменение натяжения нитей основы и утка за два оборота главного вала лентоткацкого станка.

В табл. 3 представлены основные показатели свойств для разработанных тканых лент в сравнении с фенилоновой лентой, использовавшейся ранее. Установлено, что вновь разработанные ленты ЛПЭВ-80 и ЛПФС-80 обладают меньшей линейной плотностью по сравнению с лентой ЛТФВИ-80-250, использовавшейся ранее. При этом ленты ЛПЭВ-80 и ЛПФС-80 имеют разрывную нагрузку более 170 кгс, что удовлетворяет требованиям большинства Заказчиков, а лента ЛПЭВ-80 по разрывной нагрузке не уступает фенилоновой ленте ЛТФВИ-80-250.



Рис. 2 – Зона формирования ленты на бесчелночном лентоткацком станке

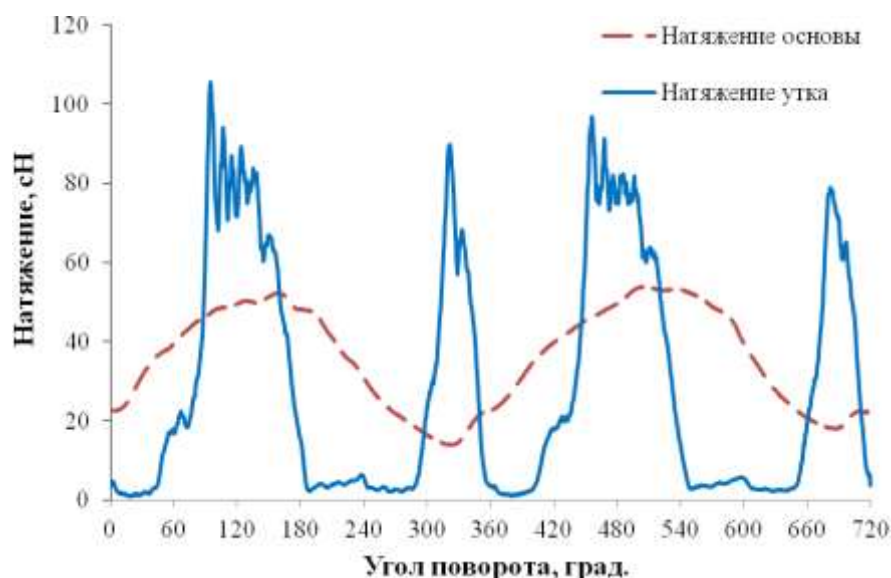


Рис. 3 – Кривые, характеризующие изменение натяжения основы и утка за время двух оборотов главного вала лентоткацкого станка

На рис. 4 представлены фотографии поверхности разработанных лент ЛПФС-80 и ЛПЭВ-80, а также снимки поперечных срезов ленты в направлении основы и утка. Установлено, что все исследуемые ленты характеризуются практически прямолинейным расположением нитей утка и максимальным изгибом основы, что соответствует случаю VIII...IX порядка фазы строения [7].

Использование разработанных лент, обладающих более высокими усадочными свойствами при заданном режиме воздействия (чем фенилоновая лента), позволяет обеспечить стабильность процесса опрессовки и повысить качество производимых композитных конструкций.

Таблица 3

Показатели свойств термоусаживаемых тканых лент ООО «ТЕКС-ЦЕНТР»

Наименование показателя	Значение показателя			
Марка ленты	ЛТФВИ-80-250	ЛПФС-80	ЛПЭВ-80	ЛПЭ-45
Сырьевой состав	Фенилон	ПФС/PPS	Полиэфир	Полиэфир
Ширина ленты, мм	80	76	82	44
Линейная плотность, г/м	13,3	10,4	10,5	3,6
Толщина ленты, мм	0,32	0,24	0,27	0,19
Разрывная нагрузка ленты, Н (кгс)	2882,2 (293,9)	2040,5 (208,1)	2913,6 (297,1)	701,4 (71,5)
Удлинение ленты при разрыве, %	24,5	26,5	16,5	12,2
Усадка по длине (по основе), %: при 150°C в теч. 30 мин. при 180°C в теч. 30 мин.	0 0	- -	10-11 18	4-5 -
Усадка по длине (по основе), %: при 160°C в теч. 4 часа при 200°C в теч. 4 часа	0 0	- 7	14 17	- -

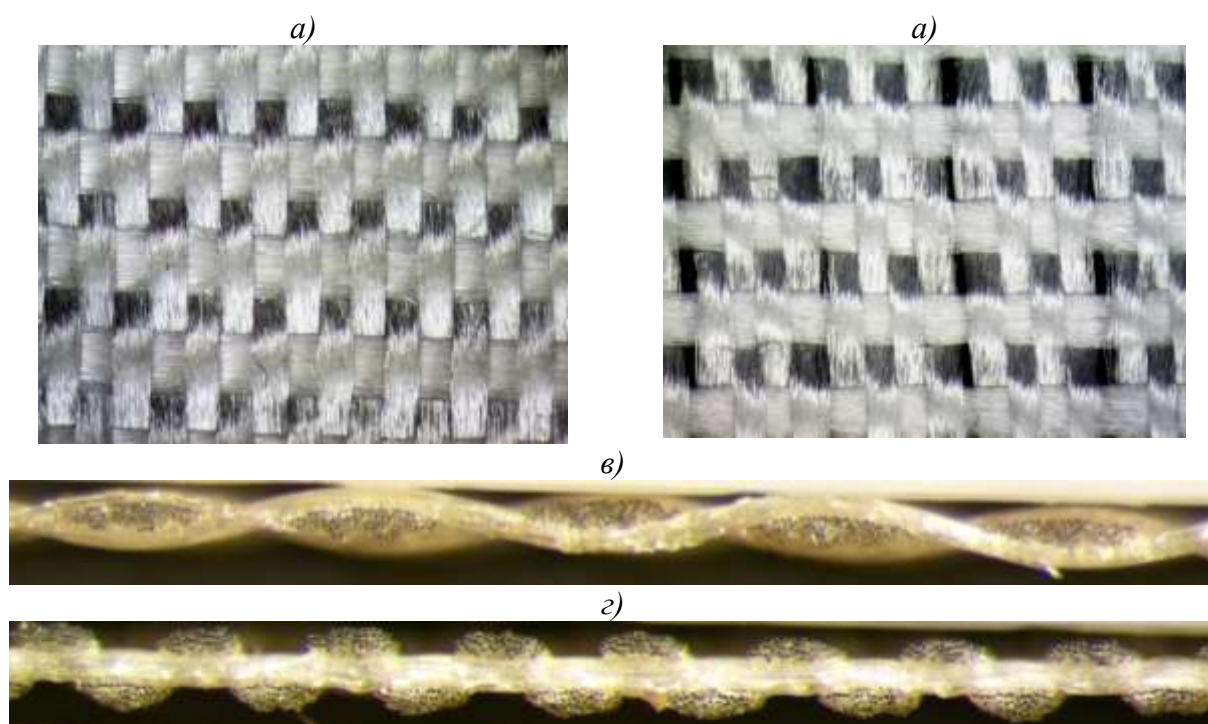


Рис. 4 – Фотографии разработанных термоусадочных лент: а) ЛПФС-80; б) ЛПЭВ-80; в) срез ленты вдоль основы; г) срез ленты вдоль утка

Заключение

1. Разработана линейка отечественных разделительных тканей, используемых в качестве вспомогательных материалов в процессах

вакуумной инфузии. Разработанные ткани позволяют восполнить пробелы в существующей линейке импортных аналогов и не уступают импортным аналогам по своим функциональным свойствам.

2. В соответствии с острой необходимостью замены викалеводной фенилоновой ленты, производство которой не может быть восстановлено, спроектированы и запущены в серийное производство новые полиэфирные и полифениленсульфидные термоусаживаемые ленты, используемые при опрессовке армированных композиционных материалов.

Список литературы

1. Богданов С.И., Шапаев И.И. Особенности промышленного проектирования производственных мощностей для изготовления силовых конструкций из полимерных композиционных материалов для перспективных российских пассажирских самолетов МС-21 // Восьмая Всероссийская конференция молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России»: сборник докладов / Союз машиностроителей России, Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана. — Москва: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. — С. 948–951.

2. Хуанг Дж.-П., Юдин А.В., Тарасов И.В., Шевцов С.Н. Технология вакуумной инфузии в производстве композитных конструкций: Проблемы и перспективы // Подготовка инженерных кадров в условиях цифровой трансформации: Сборник научных трудов, посвященный 80-летию РВПК ПАО «Роствертол» имени Б.Н. Слюсаря / Коллектив авторов. – Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2019. – С. 118–144.

3. Власенко Ф.С., Хлебников Н.В., Суменкова О.Д. Тестирование отечественных вспомогательных материалов для процессов вакуумной инфузии. Электронный ресурс, режим доступа:

https://carbocarbo.ru/upload/iblock/0b0/Kompozit-Izdeliya_3.pdf (дата обращения 20.10.2021).

4. Вакуумная инфузия в производстве композитов. Часть I. (теория, технология, материалы и компоненты). Электронный ресурс, режим доступа: <https://www.drive2.ru/c/409841/> (дата обращения 20.10.2021).

5. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 380 с.

6. Кузьмин В.В., Кернасовский И.С., Оприц З.Г., Захаров В.С., Васильев Е.А. Тканая лента / Пат. № 592889 СССР, МПК D03D 15/12. заявка № 2194005/28-12; заявл. 24.11.1975; опуб. 15.02.1978. Бюл. № 6.

7. Деханова М.Г., Мшвениерадзе А.П. Лентоткацкое и плетельное производства: Справочник. — М.: Легпромбытиздат, 1987. — 200 с.

УДК 691.175

Трудногорючие пенополиуретаны с терморасширяющимся графитом

Шафигуллин Л.Н., к.т.н.; Романова Н.В., к.т.н.; Ганиев М.М., д.т.н.;

Габдрахманов А.Т., к.т.н.; Шафигуллина Г.Р.

misharin_82@mail.ru;

romnatav@yandex.ru;

ganiew2@rambler.ru;

veyron000@mail.ru;

krit8181@mail.ru

ФГАОУ ВО Набережночелнский институт КФУ

Аннотация:

В настоящей работе показана возможность применения терморасширяющегося окисленного графита в эластичной системе пенополиуретана, в качестве вещества, снижающего горючесть (антипирена) и улучшающего его потребительские свойства.

Ключевые слова:

терморасширяющийся графит, свойства, пенополиуретан

Вводная часть

В настоящее время требования к теплошумоизоляционным материалам, применяемым в конструкциях транспортных средств, а также в промышленном и гражданском строительстве существенно ужесточаются. В частности, эти требования для моторных отсеков и салонов автобусов отражены в правилах европейской экономической комиссии ООН № 118 («Единообразные предписания, касающиеся характеристик горения и/или бензо- или маслоотталкивающих свойств материалов, используемых в конструкции механических транспортных средств определенных категорий»). Строительные материалы должны соответствовать Федеральному закону «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 N 123-ФЗ (Статья 134. Требования пожарной безопасности к применению строительных материалов в зданиях и сооружениях) [1–4].

На сегодняшний день большой сегмент рынка теплошумоизоляционных материалов базируется на пенополиуретанах (ППУ), популярность которых объясняется возможностью реализации высокопроизводительных методов получения вспененных материалов, в том числе непосредственно на месте применения [5, 6]. Как известно [5–9], для этого используют жидкие ингредиенты разной вязкости, при смешении которых в определенном соотношении происходит катализируемая химическая реакция уретано- и мочевинообразования с одновременным вспениванием за счет выделения низкомолекулярных газообразных продуктов. Вместе с тем следует отметить, что основным недостатком ППУ является высокая пожароопасность. Это предопределило необходимость создания трудногорючих ППУ [1, 10].

А.А. Захарченко с соавторами [1] был проведен детальный обзор научной и патентной информации, касающейся современного состояния исследований в области создания пенополиуретанов пониженной горючести.

На основе анализ литературных данных, касающихся создания трудногорючих пенополиуретанов, авторами статьи выявлено, что основным вектор развития этого направления заключается в использовании фосфорсодержащих антипиренов совместно с неорганическими добавками: борной кислотой и ее производными, гидроксидами, оксидами и солями (карбонатами, фосфатами) металлов, графитом, микро- сферами и т. д.

Современная промышленность выдвигает повышенные требования к созданию новых материалов с огнезащитными свойствами. К новому классу материалов, обладающему уникальными теплофизическими, антикоррозионными и огнезащитными свойствами относятся окисленные терморасширяющиеся графиты [1, 11]. При этом в литературе практически не представлены исследования влияния графита на физико-механические и термические свойства материалов.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является исследования влияния терморасширяющегося окисленного графита на физико-механические и термические свойства ППУ, применяемых в автомобилестроении.

Материалы и методы исследований

Исследования теплошумоизоляционных материалов для автомобилестроения проводили на 3 образцах эластичной системы ППУ, применяемых для изготовления термошумоизоляционных экранов автомобилей КАМАЗ [12]: Образец № 1 – образец ППУ, полученный в соотношении на 100 масс.ч. полиола 55 масс.ч. изоцианата; Образец № 2 – образец ППУ, полученный в соотношении на 100 масс.ч. полиола 55 масс.ч. изоцианата и 19 масс.ч графитовой добавки; Образец № 3 – образец ППУ, полученный в соотношении на 100 масс.ч. полиола 55 масс.ч. изоцианата и 14,5 масс.ч графитовой добавки.

В качестве основных компонентов уретанообразующей смеси применялись: полиольный компонент «А» марки Specflex NS 759 [12],

изоцианатный компонент «Б» марки Specflex NE 138 [12], терморасширяющийся окисленный графит марки МЕТОРАС EG 350-50 (80), производства «ГК Химические Системы» [11]. Смешивание компонентов проводили вручную в следующей последовательности: добавляли терморасширяющийся окисленный графит в полиольный компонент «А» и тщательно перемешивали в течении 5 минут; вводили в полученную смесь изоцианатный компонент «Б» и смешивали до начала реакции взаимодействия; заливали полученную композицию в предварительно разогретую оснастку, смыкали формообразующие элементы и выдерживали в течении 6 минут. Кондиционирование образцов происходило при комнатной температуре в течение 24 часов.

Проводили оценку испытуемых образцов ППУ по следующим показателям: определение нормального коэффициента звукопоглощения по ГОСТ 16297 - 80 [13]; определение коэффициента теплопроводности по ГОСТ 7076-99 [14]; оценка термических показателей по ГОСТ 29127 [15, 16]; определение огнеопасности (скорость горения) по ГОСТ 25076-81 [17].

Нормальный коэффициент звукопоглощения определяли по методике ГОСТ 16297-80 [15] в двух частотных диапазонах от 16 до 1600 Гц и от 500 до 6300 Гц. Сложение частот в диапазоне от 500 до 1600 Гц проводили по экспериментальной методике, разработанной ПАО ГАЗ, и успешно апробированной на ПАО КАМАЗ и производителях шумопоглощающих материалов РФ. В качестве испытательного оборудования использовали акустическую трубу фирмы «Брюль и Кьер» типа 4206 [18]. Определение коэффициента теплопроводности (λ) проводили по методике ГОСТ 7076-99 [14]. В качестве испытательного оборудования использовали электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ4. Термический анализ фиксировали с помощью термоанализатора синхронного TG 209 F1 [19]. Термическое разложение проводили при нагревании от 30 °С до 550 °С со скоростью 10 °С/мин в среде аргона по ГОСТ 29127 [15]. Определение огнеопасности

(скорости горения) проводили по ГОСТ 25076-81 с помощью камеры для определения стойкости к горению модель UL94.

Экспериментальная часть

Результаты исследования влияния графита на физико-механические и термические свойства ППУ представлены в таблицах 1–4.

В таблице 1 представлены результаты исследования влияния графита на нормальный коэффициент звукопоглощения.

Таблица 1

Нормальный коэффициент звукопоглощения ППУ

Частота, [Гц]	Образец 1	Образец 2	Образец 3
200	0,049	0,098	0,137
250	0,064	0,126	0,131
315	0,080	0,165	0,157
400	0,101	0,282	0,191
500	0,129	0,298	0,405
630	0,168	0,689	0,396
800	0,250	0,747	0,555
1000	0,411	0,630	0,694
1250	0,576	0,524	0,550
1600	0,375	0,613	0,530
2000	0,257	0,426	0,365
2500	0,270	0,337	0,310
3150	0,255	0,318	0,334
4000	0,261	0,353	0,389
5000	0,267	0,361	0,386
6300	0,230	0,289	0,366

Сравнительный анализ данных таблицы 1 выявил увеличение нормального коэффициента звукопоглощения в среднем на 16 % (образец 2) и на 12 % (образец 3) по сравнению с исходным (образец 1) в частотном диапазоне от 100 до 6300 Гц.

Низкая теплопроводность образца 1 ППУ ($\lambda = 0,061$ Вт/(м·К)) является причиной того, что при возгорании его поверхность быстро нагревается до высокой температуры. Это приводит к быстрому распространению пламени по поверхности, кроме того значительная площадь поверхности вспененной структуры способствует увеличению скорости горения.

В настоящей работе для замедления поверхностного горения в рецептуру введен терморасширяющийся графит, который показал незначительное влияние на коэффициент теплопроводности ППУ. Так, при 19 % масс.ч графита на 100 масс.ч. полиола в ППУ (образец 2) $\lambda=0,056$ Вт/(м·К).

Таблица 2

Коэффициент теплопроводности ППУ			
Параметр	Образец1	Образец 2	Образец 3
λ , [Вт/(м·К)]	0,061	0,056	0,058

Оценку термостойкости материала проводили при нагреве от 30 до 550 °С со скоростью 10 °С /мин в атмосфере аргона методом термогравиметрического анализа (ТГА), который используется как лабораторный метод для быстрого получения ориентировочных результатов об относительной термостойкости вещества. Результаты анализа характеризуются температурой разложения, то есть температурой, при которой происходят потери в массе. Термическое разложение проводили по ГОСТ 29127 [15]. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты ТГ - анализа образцов ППУ			
Образец	T_{\max} разложения, [°С]	Содержание графита в образце, [% масс]	Зола, [% масс]
1	383	-	5,7
2	377	19,0	5,3
3	380	14,5	2,5

По теплоте процесса деструкции можно проводить предварительную оценку огнеопасности. Так, образец 2 на кривой с-DТА имеет незначительные тепловые эффекты, а образец 1 характеризуется эндо- и экзоэффектами $T_{\text{экзоэффекта}}=363$ °С.

Известно [20], что в слоистую структуру графита внедрены молекулы серной кислоты. Под воздействием тепла внедренные в графит молекулы разлагаются с выделением газа, происходит вспенивание, толщина слоя

увеличивается в 100 раз. Эти свойства и предопределили использование терморасширяющегося окисленного графита в рецептуре для защиты ППУ. Провели испытания по определению огнеопасности (скорости горения) ППУ. Результаты исследований представлены на рисунке 1 и в таблице 4.



Рис. 1 – Внешний вид образцов ППУ с терморасширяющимся графитом после испытаний на огнеопасность

Установлено, что образец 1 поддерживает горение, а образцы 2 – 3 – не поддерживают распространение пламени вследствие активного поверхностного вспенивания образца.

Таблица 4

Огнеопасность (скорость горения) ППУ

№ образца	Нормативное значение	Полученное значение
1	Не огнеопасен Материал неогнеопасен, если: – имеет скорость горения 100 мм/мин и менее,	Скорость горения – 100 мм/мин. Особенности горения – материал горит с интенсивным выделением копоти, дыма и каплепадением. Заключение об огнеопасности – не огнеопасен.
2	– не загорелся за 30 с от пламени горелки,	Скорость горения <100 мм/мин. Особенности горения – погас, не догорев до начала мерной базы. Заключение об огнеопасности – не огнеопасен.
3	– погас, не догорев до начала мерной базы.	Скорость горения <100 мм/мин. Особенности горения – погас, не догорев до начала мерной базы. Заключение об огнеопасности – не огнеопасен.

Разработанные полиуретановые композиции с терморасширяющимся графитом и инновационная технология их производства, обеспечивающая высокое качество дозирования и смешивания компонентов полиуретановой

композиции (полиольный и изоцианатный компоненты, терморасширяющийся графит), прошли опытно-промышленную апробацию на ООО «Автотехник» (г. Набережные Челны, Республика Татарстан) и ООО «Завод деталей интерьера» (г. Набережные Челны, Республика Татарстан), а также сертификационные испытания на ПАО КАМАЗ. В настоящее время опытная серийная партия полиуретановых изделий с терморасширяющимся графитом (рисунок 2) прошла успешные дорожные испытания на автомобилях специального назначения «Тайфун», производства АО «Ремдизель». Заинтересованность в продукте выразили ПАО КАМАЗ для серий автомобилей К5 и К6, группа компаний «ГАЗ». По результатам научных исследований ООО «Завод деталей интерьера» подготовлен проект «Модернизация технологии производства трудносгораемых термошумоизоляционных обивок из пенополиуретана», поддержанный фондом содействия инновациям в 2020 г. На ООО «Завод деталей интерьера» налажено серийное производство термошумоизоляционных обивок из пенополиуретана с терморасширяющимся графитом с управляемыми реологическими, физико-механическими и термическими свойствами.



Рис. 2 – Детали интерьера автомобиля специального назначения изготовленные из ППУ с терморасширяющимся графитом

Выводы и рекомендации

В настоящей работе показана возможность практического применения терморасширяющегося окисленного графита марки МЕТОРАС EG 350-50 (80) в эластичной системе ППУ, в качестве вещества, снижающего горючесть (антипирена) и улучшающего его потребительские свойства. В результате проведенных исследований физико-механических и термических свойств ППУ с повышением содержания графитовой добавки выявлено увеличение потребительских свойств материалов.

Наиболее высокими физико-механическими и термическими свойствами обладает образец 2 ППУ, содержащий в соотношении на 100 масс.ч. полиола 19 масс.ч графитовой добавки, позволяющий по сравнению с исходным ППУ: увеличить в среднем на 16 % нормальный коэффициент звукопоглощения в частотном диапазоне от 100 до 1600 Гц; снизить коэффициент теплопроводности на 8 %.

Разработанные полиуретановые композиции с терморасширяющимся графитом, обладают повышенной термо- и огнестойкостью, и могут быть использованы в автомобилестроении, электротехнике, авиакосмической промышленности, машино- и судостроении, медицине, легкой промышленности, строительстве.

Список литературы

1. Захарченко А.А., Ваниев М.А., Кочнов А.Б., Шокова Д.В, Емельяненко К.А., Новаков И.А. Современное состояние исследований в области создания пенополиуретанов пониженной горючести //Известия волгоградского государственного технического университета. 2019. № 228. С. 7–18.
2. Правила ЕЭК ООН № 118 Единообразные предписания, касающиеся характеристик горения материалов, используемых в конструкции внутренних элементов механических транспортных средств определенных категорий:

Правила ЕЭК ООН от 06.04.2004 № 118. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200106694> (дата обращения 14.06.2021).

3. Erofeev V.T., Shafigullin L.N., Bobrishev A.A. Investigation of Noise - Vibration-Absorbing Polymer Composites Used in Construction // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2018. - Volume 463. Issue 4. 31 Article number 042034 DOI: 10.1088/1757-899X/463/4/042033

4. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. № 123–ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» (с изменениями и дополнениями). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/12161584/> (дата обращения 14.06.2021).

5. Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания // Санкт-Петербург: Профессия, 2009. 599 с.

6. Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Зенитова Л.А. и др. Полиуретаны: синтез, свойства и применение в машиностроении // Казань: изд-во Казан. ун-та, 2016. 149 с.

7. Zharin E.D., Yurasov S.Y., Shafigullin L.N., Shafigullina A.N., Shayakhmetova G.R. Sound-Absorbing Polyurethane Foam for the Auto Industry // Russian Engineering Research. - 2017. - Volume 37. Issue 4. pp. 38–40.

8. Дементьев А.Г. Структура и свойства газонаполненных полимеров: дис.... доктора технических Наук. - М, 1997. 409 с. : ил.

9. Zharin D.E., Yurasov S.Y., Gumerov M.I., Shafigullin L.N. Vibration-and noise-absorbing polymer composites used in manufacturing // Russian Engineering Research. - 2010. - Volume 30, Issue 2. pp. 194–196.

10. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов// Москва: Химия, 1976. 160 с.

11. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chemsystem.ru/catalog/41> (дата обращения 14.06.2021).

12. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dow-izolan.com/ru/production/construction/sandwich-panels-for-buildings-face-finishing> (дата обращения 14.06.2021).
13. ГОСТ 16297-80. Материалы звукоизоляционные и звукопоглощающие. Методы испытаний (взамен ГОСТ 16297 - 70). - Введен с 01.01.1981. - М.: Изд-во стандартов, 1980. 6 с.
14. ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. - Введен с 01.04.2000. - М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2000. 23 с.
15. ГОСТ Р 29127-91 (ИСО 7111-87). Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. – Введен 01.01.1993. – М: Стандартиформ, 1991. 5 с.
16. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров// Москва: Химия, 1976. 216 с.
17. ГОСТ 25076-81. Материалы неметаллические для отделки интерьера автотранспортных средств. Метод определения огнеопасности. - Введен с 01.01.1983. - М.: Изд-во стандартов, 1982. 7 с.
18. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bksv.com/ru-RU> (дата обращения 14.06.2021).
19. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/termogravimetricheskii-analiz/tg-209-f1-libra/> (дата обращения 14.06.2021).
20. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов // Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.

УДК: 678.638

**Абляционный теплозащитный материал на основе вязкого
углеродного волокна и фенолформальдегидной смолы**

Гончарова Н.Н.¹; Будник Д.А.¹; Гареев А.Р.¹, к.т.н.; Самойлов В.М.¹, д.т.н.;
Тарасов К.А.¹; Фатеева М.А.¹; Ушакова О.Б.², к.т.н.

denisbud07@gmail.com;
vmsamoylov@rosatom.ru;
mafateeva@rosatom.ru;
ushob@yandex.ru

¹АО «НИИГрафит»

²РТУ-МИРЭА ИТХТ им. М.В. Ломоносова

Аннотация:

В работе проводилось исследование пресс-волокнита на основе вязкой углеродной ткани и фенолформальдегидной смолы, полученного методом экструзии. Исследованы теплофизические свойства и распределение волокон в полимерной матрице. Сделан вывод о возможности и перспективности его применения в качестве высокотемпературного абляционного теплозащитного материала.

Ключевые слова:

теплозащитный материал, углеродное волокно

Введение

Разлагающиеся абляционные материалы, чаще всего в виде полимерных композиционных материалов (ПКМ), широко используются в конструкциях спускаемых аппаратов, а также в качестве теплозащитных элементов в составе ракетных двигателей, и даже самих камер сгорания разгонных двигателей первой ступени [3]. Практика их использования позволяет добиваться уменьшения массы конструкций при достаточном уровне теплозащитных свойств вплоть до максимальных температур эксплуатации 1500–3000 °С [4]. Максимальный выигрыш в массе конструкций достигается при использовании в качестве теплозащиты жертвенных слоев ПКМ [1]. При высокотемпературном нагреве ПКМ подвергаются термическому разложению (пиролизу), сопровождающемуся поглощением теплоты и выделением газообразных продуктов реакции. При этом требуется, чтобы в процессе эксплуатации материал, несмотря на выгорание связующего, сохранял свою целостность. В связи с этим исследования в области оптимизации рецептуры и технологии подобных материалов сохраняют свою актуальность.

Целью данного исследования было: исследование теплозащитного ПКМ на основе дискретно-армированного углеродного волокна и фенолформальдегидной смолы.

Материалы и методы исследования

В качестве связующего использовали фенолформальдегидную смолу со следующими характеристиками:

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| – плотность | 1,2 г/см ³ ; |
| – время желатинизации | 200–400 с; |
| – массовая доля свободного фенола | не более 10 %. |

В качестве наполнителя применялась углеродная ткань на основе вискозы типа «Урал» ГОСТ 28005-88, («Сохим», Республика Беларусь), с

плотностью $1,45 \text{ г/см}^3$, с прочностью филаментов на разрыв 1200 МПа, модулем упругости 50 ГПа.

Помимо основных компонентов пресс-волокнита, для оптимизации процесса формования изделий в состав композиции вводится до 5 % талька, магнезии и окиси кальция.

Исходную углеродную ткань предварительно разрезали на куски с размерами порядка 120×30 мм. Тонкое измельчение ткани проводили с использованием роторной дробилки Retsch SM 300, при этом ткань измельчалась на отдельные волокна.

Микроскопические исследования измельчённого волокна и полученного пресс-волокнита проводили с помощью оптического микроскопа Микромед МС-2, с 40-кратным увеличением. Оценка длины волокна проводилась с помощью программы Tourview.

Измельчённое волокно и эмульсию фенолформальдегидной смолы загружали в двухлопастной смеситель с лопастями Z-образного типа и проводили процесс смешения, после операции смешения полученный пресс-волокнит высушивали в термошкафу при 75°C в течение 3-х часов. Высушенный материал направляли в загрузочный бункер двухшнекового экструдера LTE 26-40. Экструзия проводилась при температуре, близкой к комнатной, чтобы избежать частичного отверждения массы, при скорости вращения шнеков 120 об/мин. Полученный материал представлял собой порошкообразный однородный пресс-волокнит (рисунок 1 (а)).

На образцах полученного пресс-волокнита определяли текучесть по Рашигу. Сущность метода заключается в определении длины отпрессованного стержня исследуемого материала, выдавливаемого через коническую фильеру. Фотография применяемого оборудования приведена на рисунке 2 (а).

Кроме этого проводили анализ потери массы методом термогравиметрии при высоких температурах (ТГА) в сочетании с

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для определения тепловых эффектов при нагреве смолы или готового пресс-волокнита. Для выполнения экспериментальных исследований использовали современное лабораторное оборудование: прибор синхронного термического анализа (дериватограф) модели STA 449 F1 Jupiter® NETZSCH.

Испытания проводились на образцах массой 10 мг в следующей последовательности:

- образец взвешивали;
- помещали в предварительно прокаленный при 950 °С в течение 1 часа тигель из корунда (Al_2O_3);
- тигель с образцом устанавливали в термоаналитический прибор.

Эксперимент проводили в инертной среде. Поток аргона (40 мл/мин) подавался в печь с помощью компрессора и осушителя (силикагеля). Анализ образцов проводился по следующей температурной программе: предварительный нагрев до 30 °С и выдержка при этой температуре в течении 5 минут для установления стабильности сигнала ДСК, затем нагрев со скоростью 10 °С /мин до 900 °С и выдержка при конечной температуре в течении 1 минуты. В результате анализа получено 2 вида зависимостей:

- ТГА – термогравиметрический анализ – изменение массы образца в зависимости от температуры;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия – различие между тепловым потоком в анализируемом образце и в эталоне (пустом корундовом тигле, также находящемся в приборе во время анализа).

По результатам ДТА рассчитывается удельное тепловыделение по ходу процесса, а также значения времени и температуры термической деструкции на начальном, пиковом и конечном участке нагрева.

После математической обработки результатов измерений по стандартным программам дополнительно строится график дифференциального термогравиметрического анализа (ДТП) и определяются

тепловые эффекты характерных стадий процесса.

На основе интегральной и дифференциальной кривых изменения массы образца по времени (температуре) и дифференциальной кривой поглощения (выделения) энергии оценивается стадийность реакции, а также определяются соответствующие характерные значения измеряемых параметров.

Образцы для исследования физико-механических свойств получали путём горячего прессования в глухую матрицу при температуре 170 °С, удельном давлении 45 МПа и временем выдержки под давлением 15 минут в форме с размерами 120×15×10 мм. Фото полученных образцов приведено на рисунке 1 (б).



Рис. 1 – Пресс-волокнит после экструзии (а), образцы ПКМ после прессования (б)

На полученных образцах методом обмера и взвешивания определяли плотность в соответствии с ГОСТ 15139-69. Далее, с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z-250, при скорости нагружения 2 мм/мин, определяли разрушающее напряжение при изгибе в соответствии с ГОСТ Р 4648-2014 и при сжатии в соответствии с ГОСТ 4651-2014.

На образцах с геометрическими размерами 120×15×10 мм в соответствии ГОСТ 21341-2014 определяли теплостойкость по Мартенсу. Сущность данного метода заключается в определении температуры, при достижении которой, консольно закреплённый образец под нагрузкой ($5 \pm 0,5$)

МПа, изгибается до определенной величины деформации – $(6 \pm 0,1)$ мм. Скорость нагрева образца составляла 50 градусов в час, с точкой отсчета равной 25 °С. Фотография установки приведена на рисунке 2 (б).



Рис. 2 – Пресс-форма Рашига для определения текучести пресс-волоконитов (а); установка для определения теплостойкости ПКМ по Мартенсу (б)

Теплопроводность при температуре 20 °С измеряли методом стационарного потока на цилиндрических образцах 15 мм в диаметре и высотой 5 мм, в двух направлениях – параллельно и перпендикулярно оси прессования

Потерю массы образцов материала при выдержке на воздухе при температуре 900 °С в течение от 3-х до 12-ти минут определяли путём обмера и взвешивания образцов до и после испытаний и вычисления относительных изменений массы и объёма образца.

Результаты и обсуждение

На рисунке 3 приведены микрофотографии углеродного волокна после резки, перед смешиванием с фенолформальдегидной смолой (рисунок 3 (а)) и волокна после экструдирования, извлечённого из пресс-волоконита посредством его отмывки от связующего путём растворения в ацетоне (рисунок 3 (б)). Если углеволокно после резки имеет среднюю длину в интервале 300–600 мкм, то после экструдирования средняя длина волокна составляет 150–250 мкм.

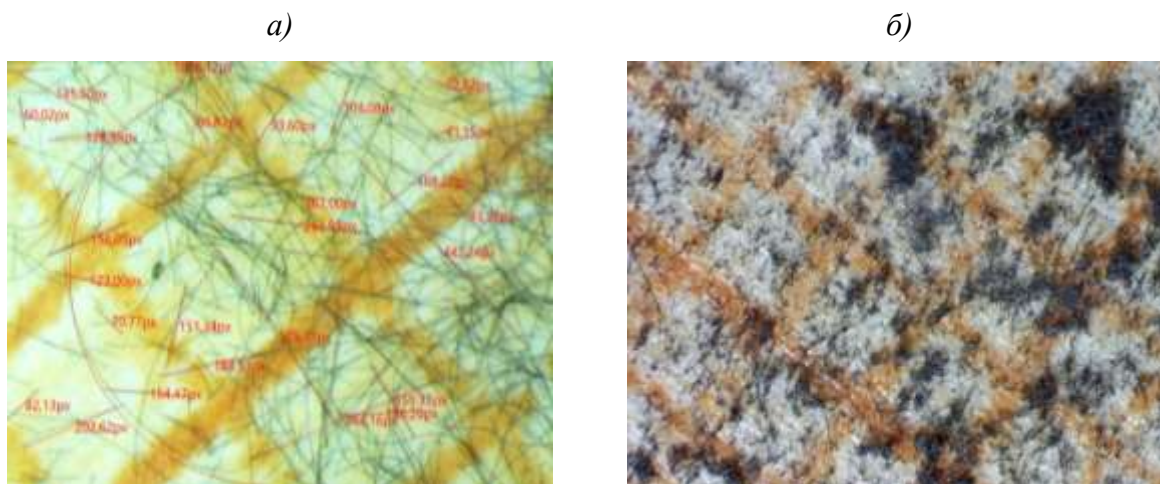


Рис. 3 – Волокно после измельчения на роторной дробилке (а),
волокно после экструзии (б)

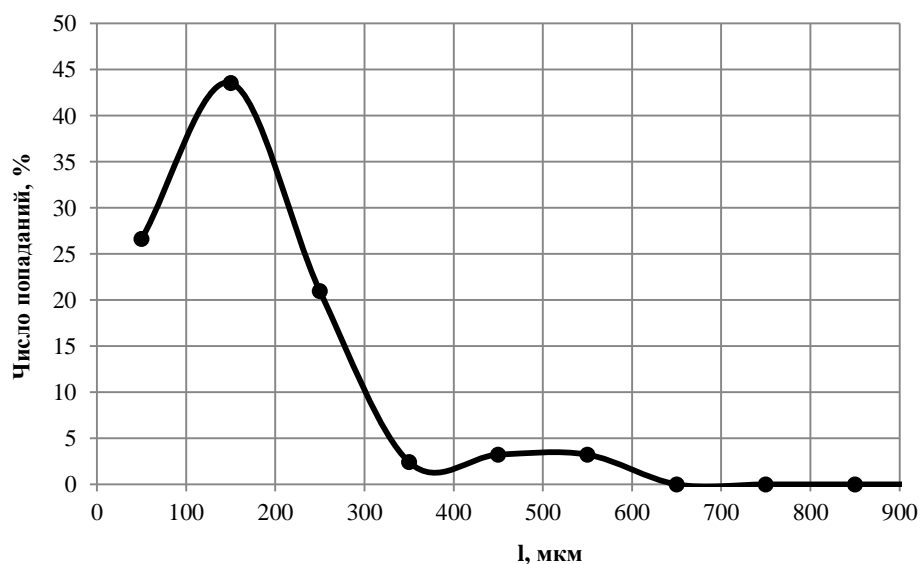


Рис. 4 – Анализ распределения длин волокна в пресс-волокните

Для оценки оптимальности процесса измельчения УВ при получении рассматриваемого ПКМ, можно рассчитать критическую длину волокна по формуле Келли [5]:

$$l_{кр} = \frac{d_b \sigma_b}{2\tau_r}, \quad (1)$$

где d_b – диаметр волокна; σ_b – прочность волокна при растяжении; τ_r – напряжение сдвига, определяющее прочность на границе «волокно-матрица».

Напряжение сдвига τ_r , в свою очередь определим по следующей зависимости (2):

$$\tau_r = \sigma_m \cos 45^\circ. \quad (2)$$

При прочности углеродных вискозных волокон на растяжение $\sigma_b = 1200$ МПа, $d_b = 5$ мкм, прочности фенолформальдегидной смолы $\sigma_m = 42$ МПа [6], критическая длина волокна составляет $l_{кр} = 136$ мкм = 0,14 мм.

Таким образом, в нашем случае, чтобы задействовать прочность волокна полностью в композите, длина волокна, должна быть не менее 136 мкм.

На рисунке 5 приведена микроструктура полученного ПКМ после прессования. На данном рисунке мы видим частичную ориентацию волокна в результате прессования.

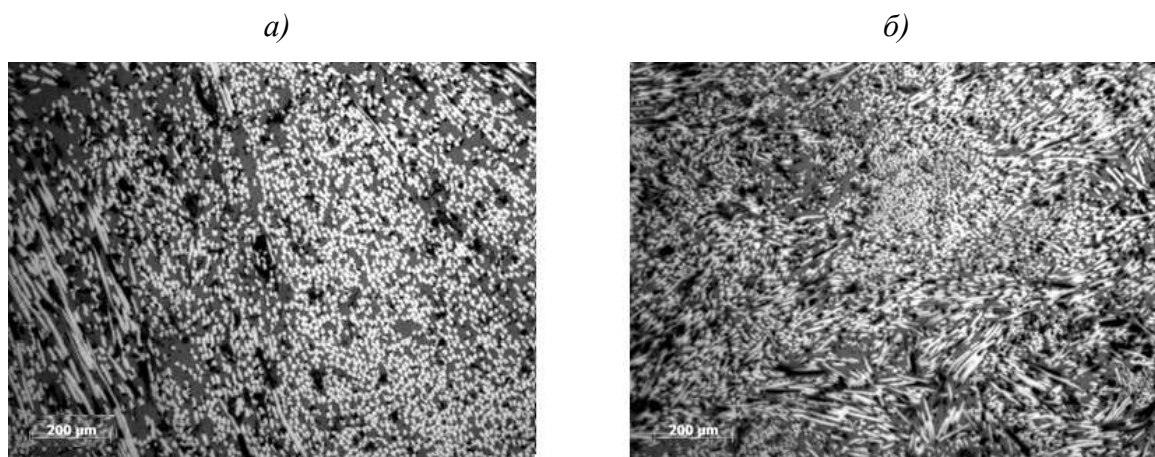


Рис. 5 – Микроструктура полученного ПКМ при разрешении 200 мкм
а – параллельно оси прессования; б – перпендикулярно оси прессования

На рисунках 6 и 7 приведены данные по термогравиметрическому анализу и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов фенолформальдегидной смолы и полученного композиционного материала.

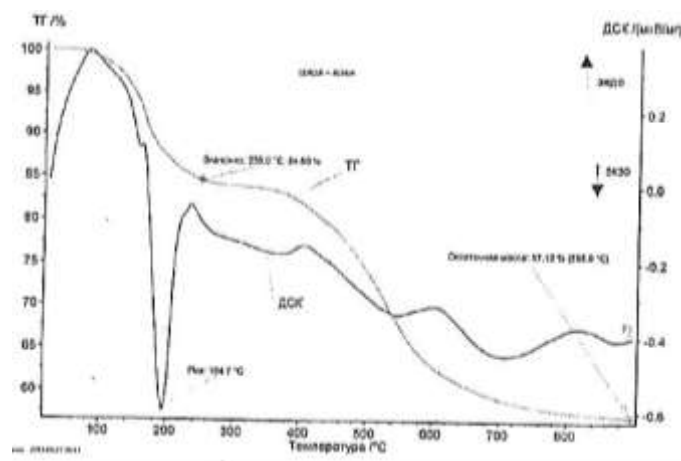


Рис. 6 – Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия фенолформальдегидной смолы

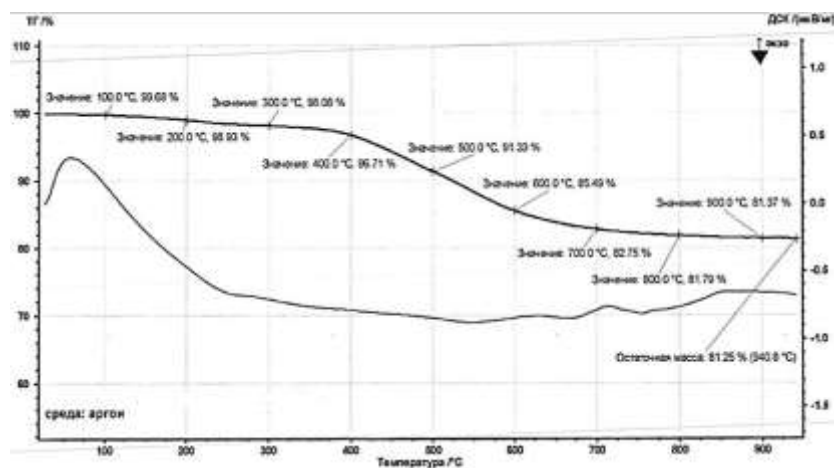


Рис. 7 – Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия полученного ПКМ

Анализ результатов позволяет выделить несколько стадий процесса пиролиза:

1. Удаление влаги и летучих веществ, выделяющихся в процессе поликонденсации (до 5 % по массе). Данный процесс протекает со 100 до, примерно, 350 °С.
2. Деструкция связующего, сопровождающегося отрывом ОН-групп.
3. Деструкция связующего, сопровождающаяся выделением углеводородов различной молекулярной массы (в том числе метана), оксида, диоксида углерода и водорода в интервале температур от 500 до 700 °С.

4. Внутримолекулярное структурирование с образованием обуглероженного твердого остатка с большим числом ароматических ядер и незначительной убылью массы, происходящее при температурах, превышающих 700 °С [1, 2].

На рисунках 6 и 7 видно, что при 900 °С выгорает смола и остается коксовый остаток, в случае с ФФС и коксовый остаток и волокно в случае ПКМ.

На рисунке 8 приведена зависимость потери массы от времени пребывания полимерного композиционного материала в муфельной печи при 900 °С.

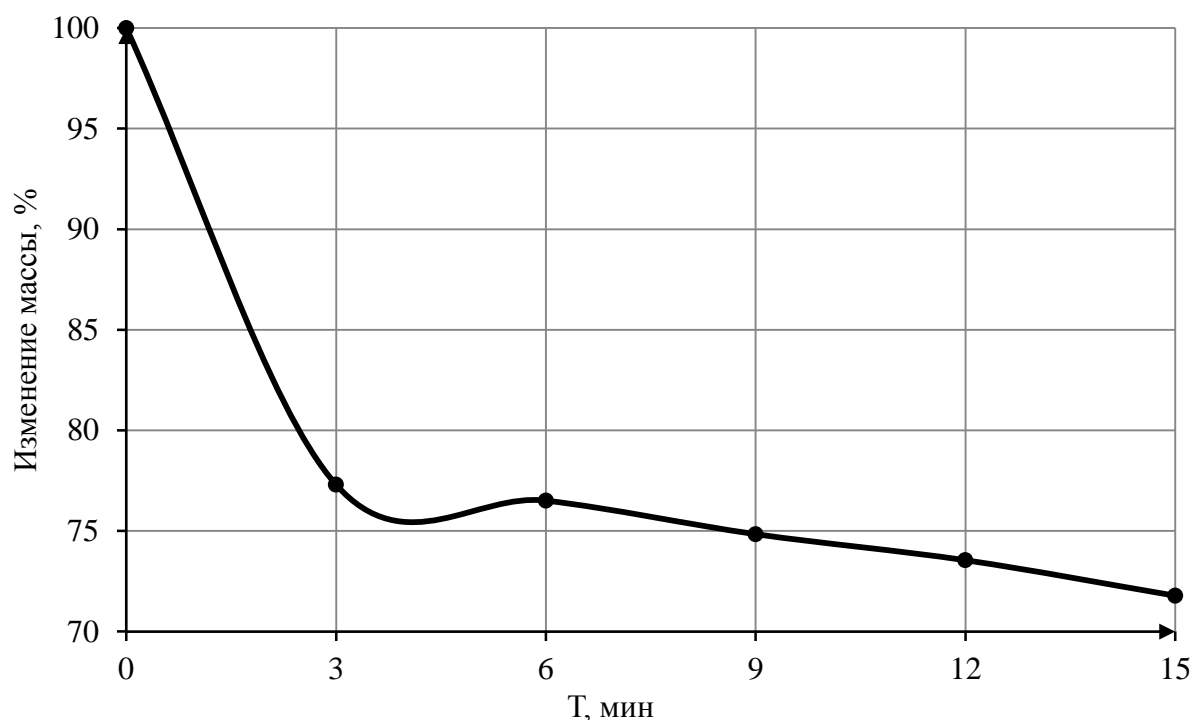


Рис. 8 – Зависимость изменения массы образца ПКМ от времени выдержки на воздухе при 900 °С

Следует отметить что после выдержки на воздухе при 900 °С и потери более 30 % массы, разрушения образца не происходило.

В таблице 1 и 2 приведены данные о свойствах, полученных пресс-волокнита и образцов из данного материала.

Таблица 1

Физико-механические характеристики полученного пресс-волокнита

Наименование показателя	Показатель
Текучность по Рашигу, мм	110
Длина волокна, мкм	150-250
Содержание летучих веществ, %	3,5-7

Таблица 2

Физико-механические характеристики полученного ПКМ

Наименование показателя	Показатель
Цвет	Черный неоднотонный
Плотность, г/см ³ , не менее	1,39
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа, не менее	85,0
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа, не менее	156,9
Теплостойкость по Мартенсу, °С,	230
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,86 1,46
Параллельно оси прессования	
Перпендикулярно оси прессования	

Из данных таблиц 1 и 2 можно сделать вывод, что материал достаточно технологичен, по значению текучности материал можно использовать как для литьевого прессования, так и для компрессионного [7], имеет плотность близкую к теоретической, т.е. рассчитанной по аддитивному закону из плотности компонентов. Физико-механические свойства имеют достаточно высокий уровень, теплостойкость превышает 200 °С. В целом, по уровню свойств, полученный пресс-волокнит может использоваться для производства изделий из ПКМ, предназначенных для выполнения функций абляционной теплозащиты.

Список литературы

1. Экспериментальное исследование высокотемпературного пиролиза полимерных композиционных материалов на основе фенолформальдегидного и эпоксидного связующих / В.Л. Страхов, В.О. Каледин, Ю.М. Атаманов, О.С. Водолазский, Г.Г. Конкина, // Вопросы

оборонной техники. Сер.15. Материалы. Технология. Экспериментальные исследования. 2020. Вып. 2(193). С. 47–53.

2. Экспериментальное исследование процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров / В.Л. Страхов, Ю.М. Атаманов, О.С. Водолазский, Г.Г. Конкина, И.А. Кузьмин, Г.В. Малков // Вопросы оборонной техники. Сер.15. Композицион. Неметалл. Материалы в машиностроение. 2019. Вып. 2(193). С. 63–70.

3. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Науч. Основы и технологии, 2008.

4. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В.И. Костиков – М.: Интермет инжиниринг, 2003. – С. 19.

5. Шульга А.В. Композиты. Ч.1. Основы материаловедения композитных материалов. - М.: НИЯУ МИФИ, 2013. 96с.

6. Фенолформальдегидные смолы / А. Воробьев // Компоненты и технологии. Технологии. 2003. Вып. 7. С. 176–179.

7. Бортников В.Т. Основы технологии переработки пластических масс / В.Г. Бортников . Л.: Химия, 1983. 303 с.

УДК 668.395

Исследование свойств клея ВК-25, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками

Богачев А.А.; Авцынова И.В.; Шогенов В.А.; Ворвуль С.В.

chebogachev@yandex.ru;
avcynov1@rambler.ru;
ShogenovVA@technologiya.ru;
Svetlana.vorvul@yandex.ru

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» ГНЦ РФ, г. Обнинск

Аннотация:

В работе представлено исследование возможности увеличения физико-механических и технологических характеристик фенольно-каучукового клея ВК-25 путем его модифицирования углеродными нанотрубками.

Ключевые слова:

сотовые заполнители, клеевые композиции, фенольно-каучуковый клей, полимерные композиционные материалы, углеродные нанотрубки, модификация

Введение

Применение трехслойных конструкций, элементы которых состоят из двух несущих композитных обшивок и сотового заполнителя между ними, во многом определило успешное развитие авиационной и ракетно-космической техники, а вместе с тем дало толчок развитию технологии клееных тонкостенных конструкций с использованием в качестве материала сотовых заполнителей алюминиевой фольги и полимерной бумаги. Сотовый заполнитель, связывающий оболочки, работает на сдвиг и повышает изгибную жёсткость интегральной конструкции, её эффективность по массе и несущую способность [1].

При создании отечественных силовых клееных конструкций, в том числе сотовых, с высоким ресурсом и надежностью, широко применяются фенолокаучуковые клеи ФГУП «ВИАМ», сочетающие высокие прочность и теплостойкость фенолоформальдегидного олигомера с эластичностью каучука [2, 3]. Примером такого клея является ВК-25, предназначенный для склеивания пакетов сотового заполнителя из фольги АМг2-Н, полимерной бумаги и других материалов в конструкциях, испытывающих высокие акустические нагрузки, и обеспечивающий прочность при сдвиге до 23 МПа и эластичность отвержденной пленки клеевого слоя 140–200 % [4]. Клей ВК-25 используется на АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» при производстве сотовых заполнителей ПСП-1 (полимеросотопласт) и АСП (алюминиевый сотовый заполнитель).

Предметом исследования в данной работе была возможность улучшения физико-механических и технологических характеристик фенольно-каучукового клея ВК-25 путем его модифицирования углеродными нанотрубками.

Основная часть

В работе проводилось изучение влияния многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на прочностные характеристики клея ВК-25 (ОСТ 1 90281-86). Клей ВК-25 сочетает положительные свойства как фенолоформальдегидного олигомера (высокие прочность и теплостойкость), так и каучука (высокая эластичность). Клеи фенольно-каучуковые жидкие предназначены для склеивания металлов и неметаллических материалов, в том числе сотовых конструкций. Образцы исходного клея ВК-25 модифицировались путем введения в композицию различного количества МУНТ.

В многочисленных опубликованных работах по наномодификации угле- и стеклопластиков, и клеевых композиций [5–7] показано увеличение упруго-прочностных показателей композиционных материалов. По данным литературных источников, оптимальная концентрации углеродных наномодификаторов связующих и клеев для изготовления полимерных композиционных материалов должна быть в диапазоне от 0,5 % до 6 %. В нашей работе наномодификаторы вводились в клеевую композицию в количестве 0,5, 1, 3 и 5 %.

В качестве модификатора были использованы многослойные (10 слоев) нанотрубки, полученные высокотемпературным каталитическим разложением из углеводородных газов в присутствии катализатора – переходных металлов (Ni-Fe), с расстоянием между слоями 3,34088 Å, диаметром 8,5 нм.

Такие нанотрубки обладают целым рядом преимуществ:

- они легко диспергируют в ацетоне, что является очень важным, поскольку в производстве используются спирто-ацетоновые растворы смол;
- отличаются повышенной жесткостью.

Для равномерного распределения МУНТ в клеевой композиции ВК-25 были выбраны два метода перемешивания:

- механический (механическая мешалка);
- ультразвуковой (ультразвуковая мешалка).

Было выявлено, что при механическом перемешивании оставались крупные конгломераты частиц, в отличие от образцов, прошедших ультразвуковую обработку. В связи с этим, основным методом введения МУНТ в фенольно-каучукового клея ВК-25 было выбрано перемешивание в ультразвуковой мешалке.

В соответствии с техническими требованиями ОСТ 1 90281-86 оценивались жизнеспособность клея и предел прочности при сдвиге клеевого соединения (табл. 1). Испытания на определение предела прочности клеевых композиций ВК-25 (исходной и модифицированных) проводились на испытательной машине И1147М-50-300 при двух температурных режимах $t=20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t=80,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в соответствии с требованиями ГОСТ 14759-69. Результаты испытаний представлены на рисунке 1.

Таблица 1

Результаты испытаний клея ВК-25 с различными концентрациями УНТ

Наименование показателя		Требования ОСТ 190281-86	Исходный клей ВК-25	ВК-25+1%УНТ	ВК-25+3%УНТ	ВК-25+5%УНТ
Внешний вид		Вязкая однородная жидкость от зеленовато-коричневого до синего цвета	Вязкая однородная жидкость от зеленовато-коричневого до синего цвета	Вязкая однородная жидкость черно-серого цвета	Вязкая однородная жидкость черного цвета	Вязкая однородная жидкость черного цвета
Жизнеспособность, ч		6-24	24	36	48	48
Предел прочности при сдвиге клеевых соединений, не менее, МПа, при температуре:	20 °C	22,5	26,9*/25,4**	31,8*/31,3**	36,6*/35,9**	31,3*/27,9**
	80 °C	11,7	17,4*/14,3**	21,9*/17,9**	22,1*/21,7**	17,9*/16,1**
* свежий клей; ** клей после выдержки 24 часа.						

В результате исследования было выявлено, что введение углеродных наномодификаторов повышает жизнестойкость клеевой композиции в 1,5-2

раза, с 24 до 48 часов. При этом «свежая» клеевая композиция ВК-25, модифицированная 3 % УНТ, характеризуется увеличением предела прочности при сдвиге клеевого соединения на 26 %, с 26,9 до 36,6 МПа при 20 °С по сравнению с исходной, а при температуре испытания 80 °С этот показатель возрастает на 21 %, с 17,4 до 22,1 МПа. Для клея, выдержанного в течение 24 часов, предел прочности при сдвиге, определяемый при 20 и 80 °С, увеличивается еще больше: на 29 % и 34 %, соответственно.

Следует отметить, что наномодифицированный клей характеризуется высокой стабильностью результатов, полученных при определении предела прочности при сдвиге: «разброс» между минимальными и максимальными значениями в два раза меньше по сравнению с немодифицированным ВК-25.

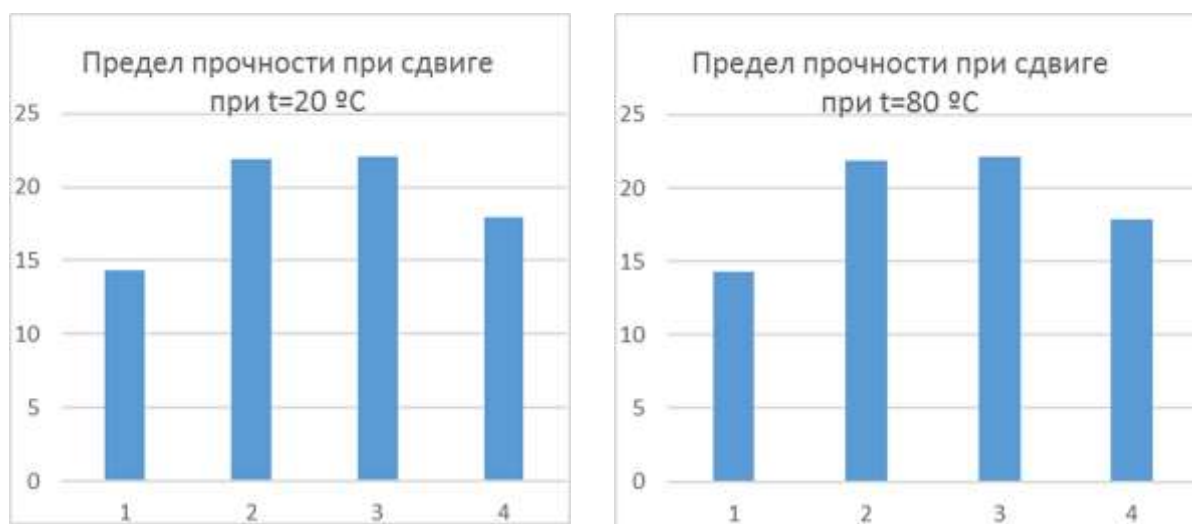


Рис. 1 – Предел прочности при сдвиге исходной и модифицированной клеевой композиции при различных температурах испытания:
1 – исходный клей ВК-25; 2 – ВК-25 + 1 % УНТ; 3 – ВК-25 + 3 % УНТ;
4 – ВК-25 + 5 % УНТ

На основании полученных данных был сделан вывод, что оптимальная концентрация наномодификатора, при которой образцы клея ВК-25 характеризуются наибольшим увеличением технических характеристик, таких как жизнестойкость и прочность при сдвиге клеевого соединения, составляет 3 %, и принято решение отказаться от дальнейших испытаний

образцов клея ВК-25+5 % МУНТ в связи с ухудшениями показателя предела прочности при сдвиге для данной композиции.

Температурные зависимости динамической вязкости и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ исходной клеевой композиции, и композиции ВК-25+УНТ (рис. 2) были исследованы методом динамического-механического анализа.

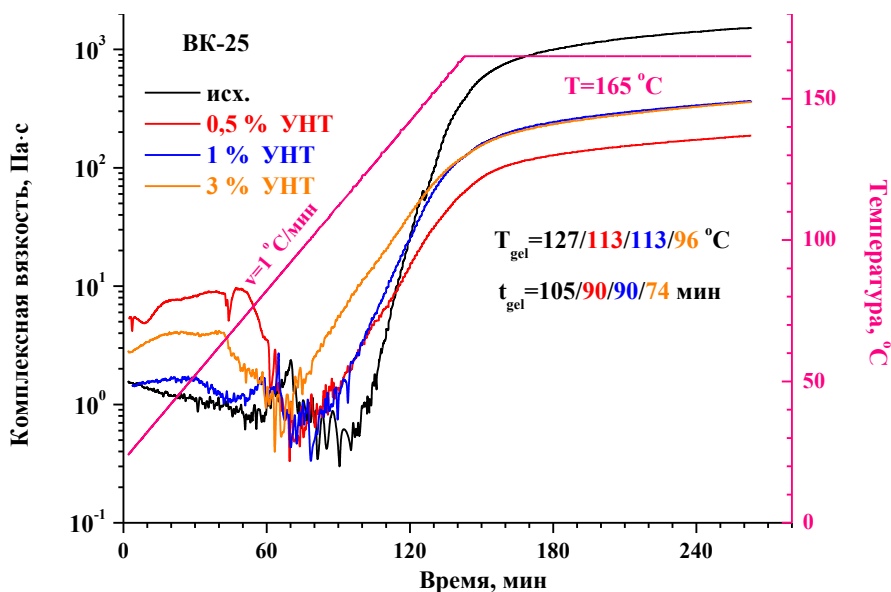


Рис. 2 – Зависимость комплексной вязкости клея ВК-25

Как видно из графиков зависимости комплексной вязкости от времени, у всех модифицированных образцов температура гелеобразования смещается в область более низких температур, при этом показатели вязкости возрастают с увеличением содержания наномодификатора, а время достижения точки гелеобразования сокращается со 105 до 74 минут. Также значительно сокращается и продолжительность нахождения исследуемой системы в области минимальных значений вязкости, что является положительным фактором на стадии склейки при изготовлении сотовых заполнителей. Полученные результаты позволяют предположить возможность сокращения продолжительности режима автоклавного формования почти на 25 %, и снижения максимальной температуры процесса отверждения со 165 до 150 °С.

Определение термостойкости образцов отверждённого фенольно-каучукового клея ВК-25 (исходного и модифицированного) проводилось методом термогравиметрического анализа. В ходе исследования установлено, что композиция клей ВК-25+3 % УНТ имеет увеличенную термостойкость по сравнению с исходным клеем: температура, соответствующая потере 5 % массы, повысилась с 331 до 385 °С, а 10 % потери массы – с 385 до 400 °С.

Выводы

На основании проведенных исследований показана возможность улучшения физико-механических и технологических характеристик фенольно-каучукового клея ВК-25 путем его модифицирования углеродными нанотрубками.

Определено оптимальное количество наномодификатора (3%), при котором достигаются наилучшие технические показатели.

Установлено, что предел прочности при сдвиге клеевого соединения при 20 °С, повышается с 25,4 МПа для исходного клея до 35,9 МПа для модифицированной 3 % МУНТ клеевой композиции, а показатель жизнеспособности для наномодифицированного клея ВК-25, определяемый в соответствии с требованиями ОСТ 1 90281-86, возрастает с 24 до 48 часов.

Для всех наномодифицированных образцов температура гелеобразования смещается в область более низких температур, при этом показатели вязкости возрастают с увеличением содержания углеродных нанотрубок в клеевой композиции, а время достижения точки гелеобразования сокращается со 105 до 74 минут.

Результаты исследования позволяют сделать вывод о положительном влиянии наномодифицирования на физико-механические и эксплуатационные свойства клея ВК-25.

Список литературы

1. Campbell F.C. Manufacturing Processes For Advanced Composites, Elsevier Inc. - New York, USA, 2004. 517 p.
2. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкции и термостойкие клеи. Авиационные материалы и технологии. 2012 № 5. С. 328–335.
3. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Авдоница И.А., Тюменева Т.Ю., Жданова Н.С. Клеи для авиационной техники. РЖХ. 2010. Т. LIV. № 1. С. 46–52.
4. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы.-СПб.:НОТ, 2014.644 с.
5. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Ильченко С.И. и др. Структурная модификация полимерных и композиционных материалов углеродных наночастицами. Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТМ1ММ): Труды Международной конференции, Москва, 27-30 авг., 2003. М.: Знание. 2004. С. 82–89.
6. Хвостов С.А. Принципы модификации углеродными наночастицами эпоксидных связующих и технология получения композитов на их основе: дисс. канд. техн. наук : 05.17.06 / Хвостов Станислав Александрович – Барнаул, 2007. – 119 с.
7. Викулин В.В., Шкарупа И.Л. Применение нанотехнологий в авиационно-космической отрасли. – Наноиндустрия, декабрь 2009.

УДК 685.34.036

Повышение ударной стойкости углепластиков на основе эпоксидной матрицы ВСЭ-1212

Имаметдинов Э.Ш.; Гуляев И.Н., к.т.н.;

Кондрашов С.В., д.т.н.; Терехов И.В., к.х.н.

elnar94@mail.ru; ivan_viam@mail.ru; stasru_59@mail.ru; ivan.vl.terekhov@gmail.com

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

В работе проведены экспериментальные исследования влияния дисперсного наполнителя на свойства углепластика марки ВКУ-25 на основе эпоксидного высокодеформативного связующего ВСЭ-1212 и высокопрочного углеродного армирующего наполнителя SYT-49S. Приведены сравнительные физико-механические свойства исходного углепластика и композита с промежуточными слоями дисперсного наполнителя различной природы. Также представлены микроструктурные исследования порошков, вводимых в межслоевое пространство.

Ключевые слова:

полимерный композиционный материал, углепластик, низкоскоростное ударное воздействие, сжатие после удара, сканирующая электронная микроскопия, неразрушающий метод контроля

Использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) позволяет обеспечить высокую весовую эффективность конструкции и достигнуть её высоких значений прочности и жесткости при минимальной массе. Благодаря этому армированные ПКМ нашли широкое применение в авиационной, автомобильной, нефтегазовой отраслях промышленности, а также в ветроэнергетике и строительстве [1–4].

Наивысшими показателями прочности и жесткости материала среди композитов обладают углепластики. В настоящее время препреги классифицируют на следующие поколения: первое – представляют из себя систему из армирующего наполнителя, смол и отвердителя; второе – представляют из себя систему из армирующего наполнителя, отвердителя, смол с добавлением растворенного в системе смол модификатора, увеличивающего ударную вязкость системы; третье (препреги с промежуточной прослойкой (interleaf preregs)) – представляет из себя систему из армирующего наполнителя, смол, отвердителя, растворенного в системе смол модификатора, увеличивающего ударную вязкость системы, а также дисперсных наполнителей в виде нерастворимых термопластичных частиц на поверхности препрега; четвертое - препреги с промежуточной прослойкой с улучшенной электропроводностью, например для повышения молниезащиты [5]. Стоит отметить, что за рубежом новейшие поколения препрегов марок HexPly M21E и Toray 3911, используются для изготовления высоконагруженных частей конструкций таких современных лайнеров, как Airbus A350XWB, Boeing B787 и др.

Существенными недостатками ПКМ, которые ограничивают область их применения, являются: низкая трещиностойкость, малая прочность в направлении, перпендикулярном плоскости армирования (особенно при воздействии низкоскоростных ударных нагрузок). Воздействие низкоскоростного удара может снизить прочность армированного ПКМ более чем на 50 %, что в ряде случаев может привести к катастрофическим

последствиям [6].

Анализ повреждений фюзеляжа Boeing 747 в процессе эксплуатации, проведенный Делфтским технологическим университетом (Нидерланды), показал, что большая часть ремонтов в течение срока его службы была вызвана тремя основными причинами: усталостные трещины (57,6 %), коррозия (29,4 %) и ударные повреждения (13,0 %) [7]. Это делает решение задачи увеличения стойкости ПКМ к воздействию низкоскоростного удара крайне актуальной.

Для оценки устойчивости композита к ударному воздействию используют параметр CAI (compression after impact) – определение остаточной прочности материала на сжатие после удара с определенной энергией. Во время проведения такого испытания почти одновременно протекают ряд различных и сложных процессов, приводящих к разрушению материала (разрушение армирующих волокон, межслоевое расслоение ПКМ, распространение трещины при действии различных видов нагружения) [8–10].

Наиболее простой способ увеличения стойкости ПКМ к удару заключается в соединении слоев препрега в направлении перпендикулярном плоскости армирования (сшивание) или применения объемных текстильных преформ [11–13]. Армируя ПКМ в поперечном направлении данные способы позволяют эффективно противостоять процессам расслоения ламината. Большие успехи в моделировании разрушения ПКМ при ударном нагружении [14–16] позволили использовать для увеличения остаточной прочности такие не столь очевидные приемы как: комбинация в составе композита наборов слоев с одинаковой ориентацией [17, 18], использование ПКМ с различной поверхностной плотностью наполнителя в пакете заготовки препрега [17], несимметричная укладка слоев [19].

Другое направление для увеличения остаточной прочности ПКМ после удара связано с разработкой высокодеформативных связующих. Для

реализации этого направления авторы ряда работ использовали термопластичные связующие [19–21], а также эпоксидные связующие, модифицированные различного рода частицами [22, 23].

Однако большинство работ, выполненных в данном направлении, посвящено модификации термореактивных связующих. В ряде работ было показано, что остаточная прочность пластика после удара коррелирует с величиной скорости высвобождения упругой энергии по моде II (G_{II}) [24–26]. Пути увеличения данного параметра для ПКМ на основе термореактивных связующих достаточно хорошо изучены: введение в полимерную матрицу наночастиц различной природы [27], использование термопластичных нановолокон (вуалей) [28], модификация связующих путем введения в них порошков термопластов [29]. При этом вопрос о сравнительной эффективности различных модификаторов для увеличения остаточной прочности ПКМ является актуальным и по сей день.

Целью настоящей работы является сравнительная оценка влияния модификации эпоксидного связующего термопластичными порошками различного типа на величину остаточной прочности при сжатии после удара с удельной энергией 6,67 Дж/мм.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений: 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» и 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 2].

В качестве объектов исследования был выбран углепластик ВКУ-25 (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) на основе высокопрочного углеродного волокна SYT-49S фирмы ZhongFu Shen Ying Carbon Fiber Co, Ltd (КНР) и расплавной эпоксидной матрицы марки ВСЭ-1212 производства ФГУП «ВИАМ». Препрег углепластика ВКУ-25/SYT-49S с поверхностной

плотностью 305–315 г/м² был изготовлен на установке Coatema BL-2800.

В качестве дисперсного наполнителя использовали порошки полимеров: полисульфон, полиарилсульфон, полиэфирсульфон, полиамид и полиимидов двух типов, а также микрокапсулы (частицы Core Shell с ядром на основе эластомера).

Дисперсный наполнитель в виде порошка равномерно наносили на поверхность препрега. Величина наноса дисперсного наполнителя составляла 1,5 масс. %. Препрег с нанесенным дисперсным наполнителем укладывался послойно, и полученная заготовка формовалась в автоклаве по ступенчатому режиму с конечной температурой отверждения 180 °С.

Исследования по остаточной прочности при сжатии после удара углепластика проводили в 4 этапа.

1. Качество изготовления образцов проверяли с помощью неразрушающего иммерсионного ультразвукового контроля на установке LS-500 ScanMaster Systems Ltd. (Израиль).

2. Удар падающим грузом проводили с помощью вертикального копра Ceast 9350 фирмы Instron (Великобритания) по ASTM D 7136 с удельной энергией 6,67 Дж/мм. Диаграммы «сила-перемещение» обрабатывали с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект поставки. На установке был активирован пневматический отскок для предотвращения повторного удара бойка.

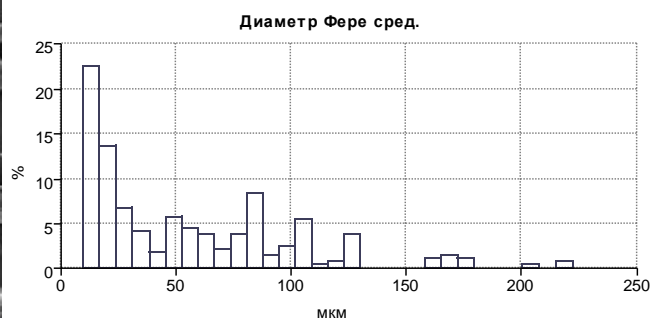
3. Проводился повторный неразрушающий контроль для определения площади расслоения в образцах углепластика. С помощью программного обеспечения установки ScanMaster LS 500-LP на полученных изображениях (С-сканах) были измерены условные размеры (площадь) выявленных ударных повреждений.

4. Испытывались образцы на сжатие после удара на установке LFM-250 фирмы Walter+Bai (Швейцария) по стандарту ASTM D 7137 со скоростью 1–1,3 мм/мин.

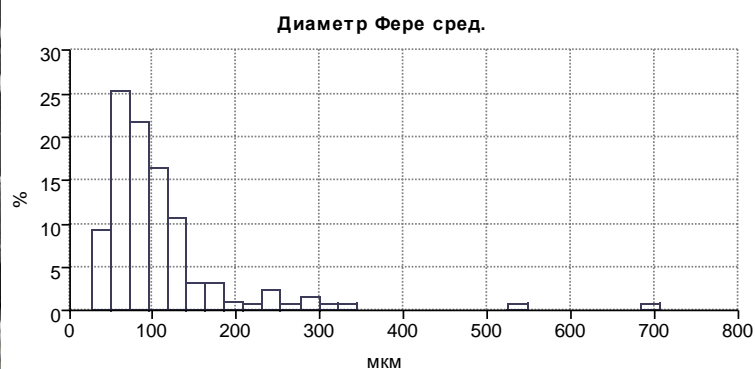
Исследования морфологических характеристик частиц порошков и поверхности расслоения углепластиков после испытания на сжатие после удара (в области разрушения) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов. Для проведения микроскопических исследований на исследуемые поверхности пластиков с использованием вакуумной установки Q150R ES (QuorumTechnologies) наносили слой золота толщиной 10 нм. В ряде случаев для выявления тонкой структуры поверхность расслоения углепластика подвергали ионно-плазменному травлению.

Микрофотографии порошков в масштабе 50 мкм ($\times 1\,000$), а также гистограмма распределения частиц по размерам (диаметрам) даны на рис. 1. В табл. 1 представлена основная информация о дисперсных наполнителях, вводимых в систему ПКМ.

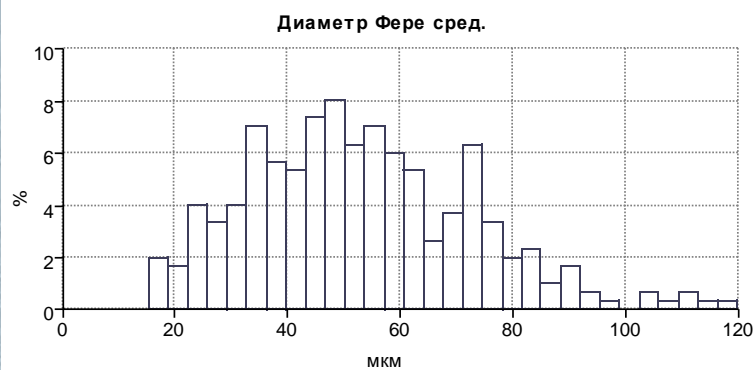
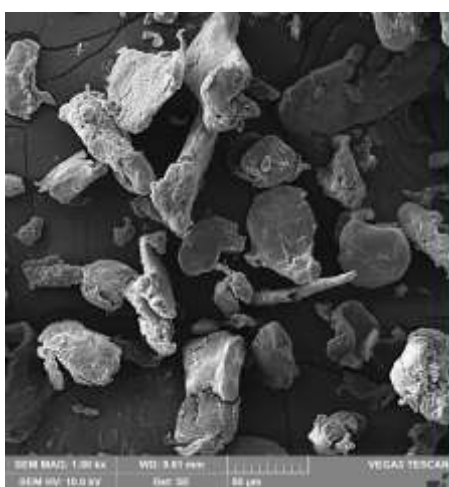
а)



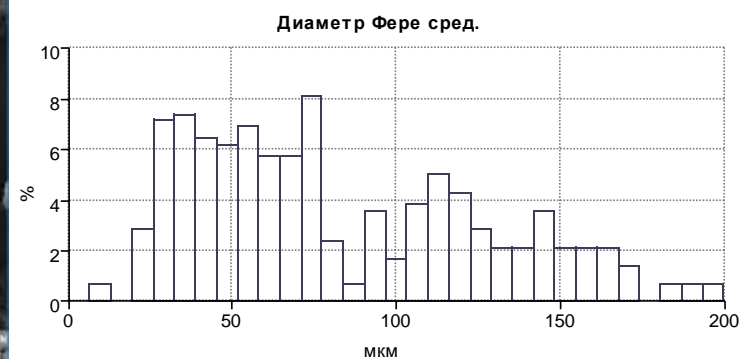
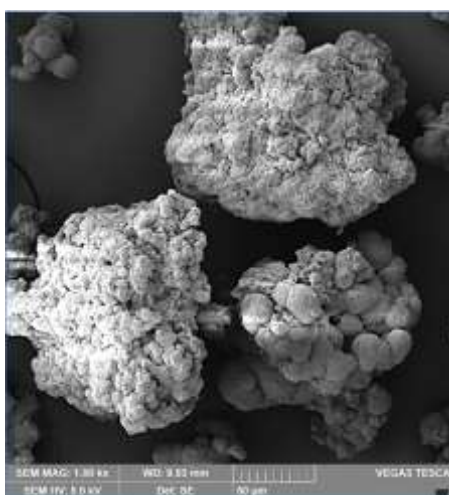
б)



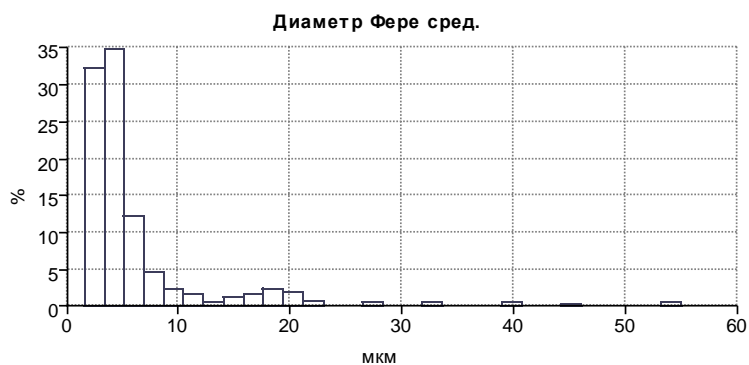
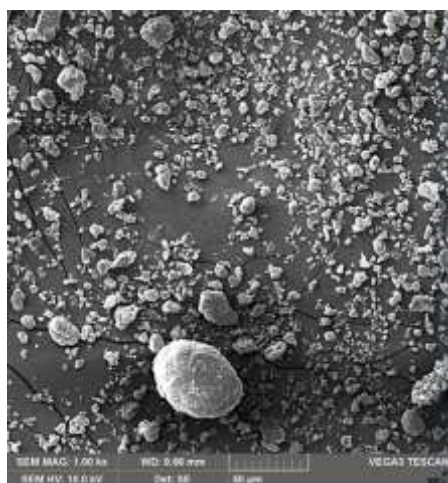
В)



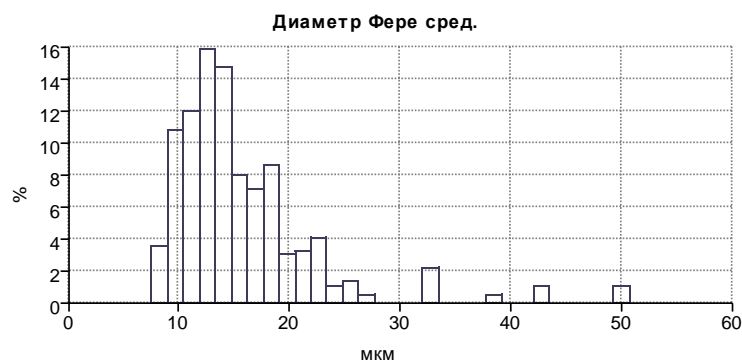
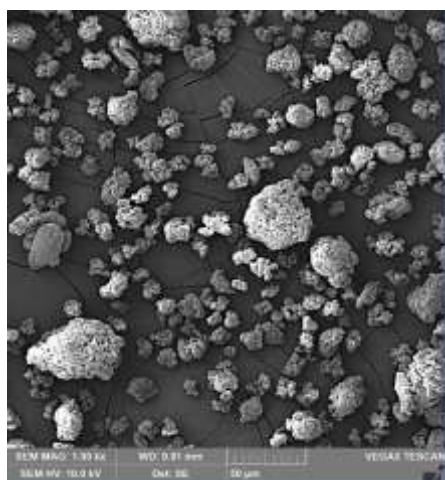
Г)



Д)



е)



ж)

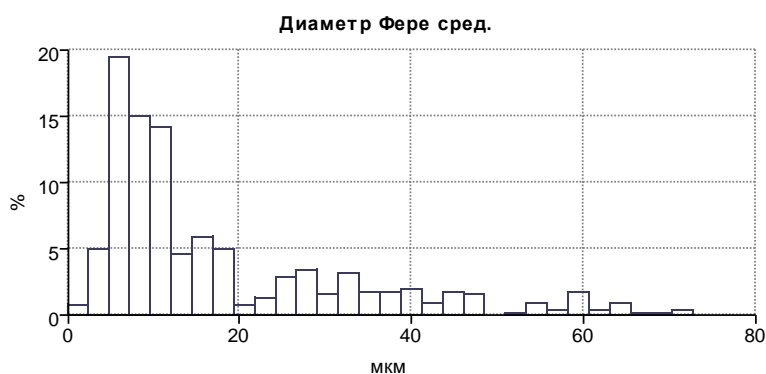
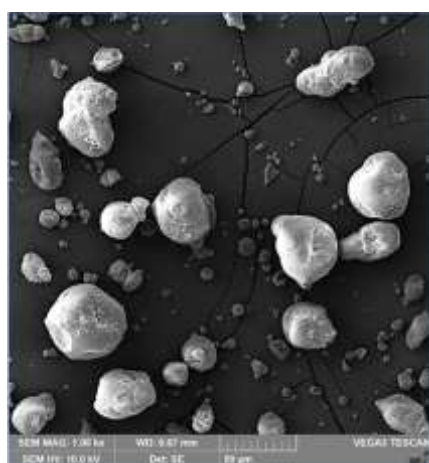


Рис. 1 – Микрофотографии частиц порошков и гистограммы их распределения по размерам, вводимых в ПКМ: а – полисульфон; б – полиарилсульфон; в – полиэфирсульфон; г – полиамид; д – полиимид первого типа; е – полиимид второго типа; ж – микрокапсулы

Таблица 1

Минимальные, максимальные и средние размеры частиц,
а также преимущественный размер частиц

Тип дисперсного наполнителя	Диаметр частиц, мкм	Преимущественный размер частиц, мкм
Полисульфон	$\frac{57,3}{10,1-222}$	17
Полиарилсульфон	$\frac{110}{27-707}$	60
Полиэфирсульфон	$\frac{53}{15,3 - 120}$	50
Полиамид	$\frac{82,7}{6,6 - 200}$	80
Полиимид первого типа	$\frac{6,5}{1,6-55}$	5
Полиимид второго типа	$\frac{16}{7,5-50,7}$	12
Микрокапсулы типа Core Shell	$\frac{18,5}{2,1-72,8}$	8
Примечание: в числителе приведено среднее арифметическое значение, в знаменателе – минимальное и максимальное значения		

Микроструктурные исследования порошков различной природы показали, что использованные частицы имели неправильную форму, а размеры частиц варьируются от 1,6 до 707 мкм. Максимум распределения по диаметру Фере у всех частиц (за исключением полиарилсульфона) оказался меньше размера ячейки сита (20 мкм). Выявлено, что преимущественный диаметр дисперсных частиц лежал в интервале от 5 до 80 мкм. Минимальный разброс частиц по размерам был у порошка полиимида первого типа и составлял от 1,6 до 55 мкм. При этом максимальный разброс наблюдался у частиц полиарилсульфона – 27–707 мкм. Выявлено также, что распределение частиц порошка полиэфирсульфона оказывается близко к Гауссову. Частицы полиамида агрегированы в образования размерами преимущественно 80 мкм.

Результаты испытаний образцов углепластиков с дисперсными наполнителями различной природы на сжатия после ударного воздействия с энергией удара 6,67 Дж/мм даны в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов углепластика на сжатия после удара

Образец углепластика	Толщина, мм	Максимальная нагрузка при низкоскоростном ударе, кН	Поглощенная энергия, отн. ед.	Площадь разрушения, мм ²	Прочность при сжатии после удара, МПа
ВКУ-25/SYT-49S исх.	5,14-5,20	13,50±0,34	16,94±0,80	2751±257,1	170±3,16
С частицами полисульфона	5,09-5,18	13,90±0,23	18,07±0,33	1937±358,2	222±4,0
С частицами полиамида	5,18-5,35	13,21±0,43	20,08±0,51	3080±418,4	176 ±3,7
С частицами полиарилсульфона	5,12-5,22	13,94±0,45	18,40±1,55	1760 ±251,9	245 ±12,2
С частицами полиэфирсульфона	5,26-5,36	13,84±0,16	20,85±0,60	1826 ±234,13	217 ±5,1
С частицами полиимида первого типа	5,09-5,22	12,19±0,21	20,91±0,55	3766±391,83	185±8,94
С частицами полиимида второго типа	5,22-5,28	12,72±0,21	19,20±0,69	3658 ±551,12	183 ±3,16
С микрокапсулами	5,10-5,24	12,32±0,18	19,02±0,25	4085±216,5	148 ±10,8

Представленные в табл. 2 данные позволяют сделать вывод о том, что для повышения остаточной прочности наибольшей эффективностью обладают порошки полисульфонов, которые увеличивают величину остаточной прочности при сжатии после удара по сравнению с исходным углепластиком ВКУ-25/SYT-49S на 44, 30 и 27 %, соответственно. Существенно хуже увеличивают остаточную прочность порошки полиимида и полиамида – на 8 и 3,5 %, соответственно. Порошок из микрокапсул снижает величину остаточной прочности на 13 %.

На рис. 2 приведены характерные кривые гистерезиса (зависимости усилия от перемещения), полученные в процессе удара образцов на вертикальном копре, показывающие, как образцы с различными дисперсными наполнителями воспринимают низкоскоростной удар бойка.

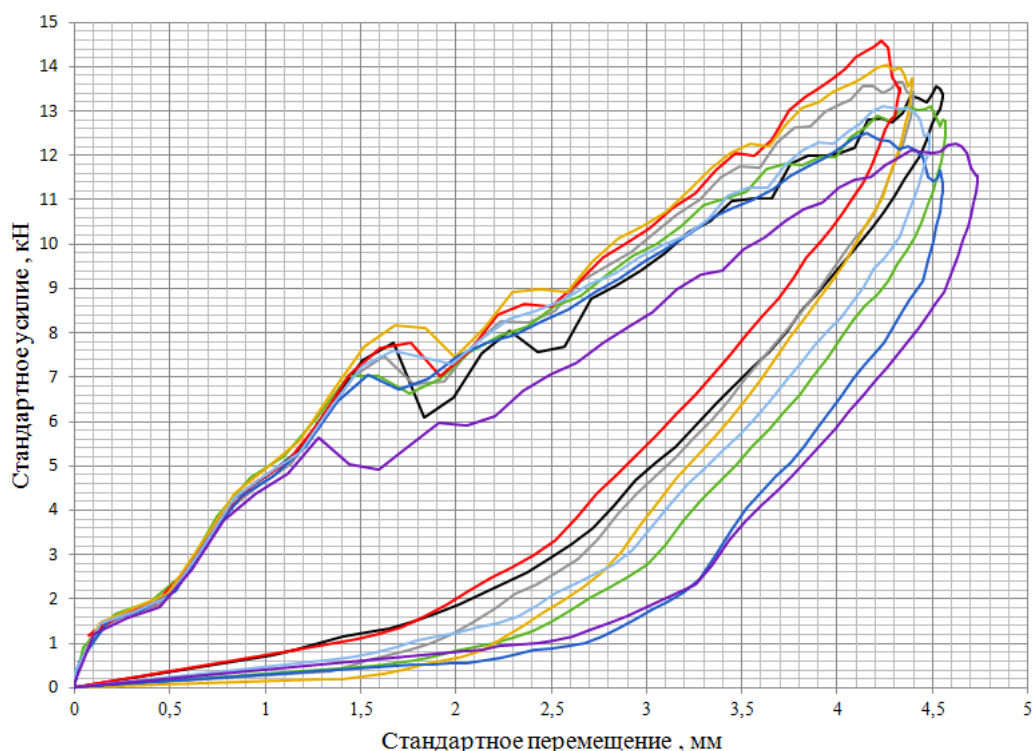


Рис. 2 – Зависимость стандартного усилия от перемещения в процессе удара бойком с удельной энергией 6,67 Дж/мм образцов углепластика: ВКУ-25/SYT-49S (—), а также ВКУ-25/SYT-49S с частицами полисульфона (—), полиамида (—), полиарилсульфона (—), полиэфирсульфона (—), полиимида первого типа (—), полиимида второго типа (—) и микрокапсулами типа Core Shell (—)

Как видно из представленных результатов зависимости имеют типичный характер. После этапа роста нагрузки с увеличением перемещения, сила, действующая на боёк, резко уменьшается, что естественно связать с началом процесса расслоения углепластика. В дальнейшем усилие растет почти линейно до следующего «скачка», что свидетельствует об увеличении длины трещин. После достижения максимума действующая сила уменьшается, что соответствует отскоку бойка.

Также по площади петли гистерезиса была оценена величина поглощенной энергии для исходного ПКМ и углепластика с частицами порошков различной природы. Полученные значения максимальной силы и диссипируемой энергии приведены в табл. 2. Из представленных данных видно, что величина максимальной силы, действующей на боёк в момент начала отскока, больше для образцов с большей остаточной прочностью.

На рис. 3 приведены наиболее характерные результаты неразрушающего контроля образцов углепластика после воздействия удара с удельной энергией 6,67 Дж/мм: исходного пластика ВКУ-25/SYT-49S и образцов с частицами порошков различной природы.

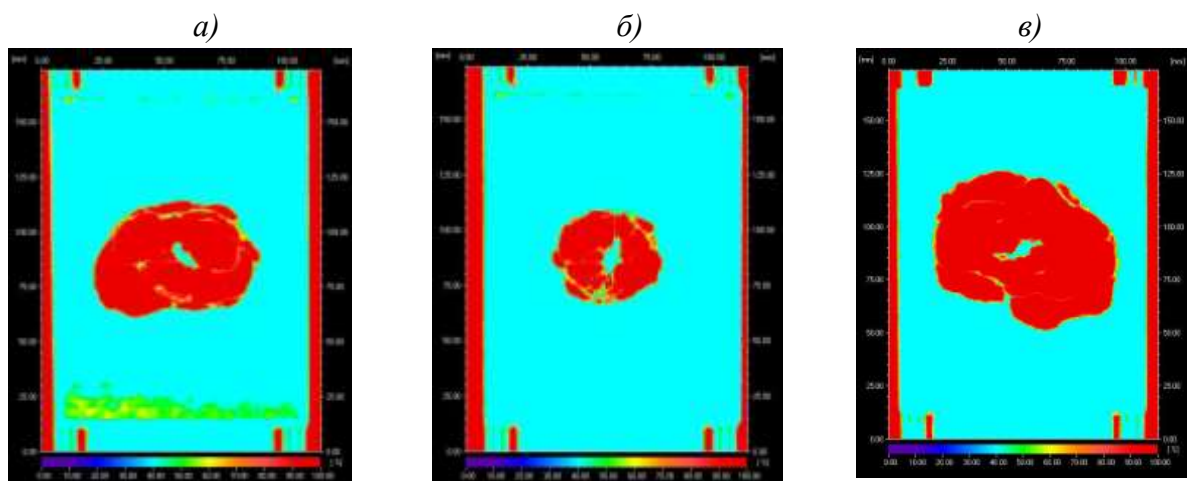


Рис. 3 – Типичные изображения С-сканов для исследованных образцов углепластика:

- а) ВКУ-25/SYT-49S, б) ВКУ-25/SYT-49S с частицами полиарилсульфона,
в) ВКУ-25/SYT-49S с частицами полиимида первого типа

Сравнение изображений полученных при неразрушающем контроле (см. рис. 3) с результатами испытаний на сжатие после удара углепластиков (см. табл. 2) показывает, что у образцов ПКМ с более высокой остаточной прочностью форма зоны разрушений наиболее близка к окружности (см. рис. 3, б). Для материалов с меньшей стойкостью к воздействию низкоскоростного удара, зона разрушений приобретает выраженную анизотропию в направлении $\pm 45^\circ$ (см. рис.3, а, в).

По полученным изображениям была определена площадь разрушения и построена зависимость (рис. 4). Как видно из приведенных данных тенденция к увеличению площади разрушения образцов с малой остаточной прочностью существует, однако установить точную корреляцию между этими величинами не представляется возможным. Полученный результат совпадает с выводами авторов работы [30]. Вероятно, отсутствие такой корреляции можно связать с множеством очагов, возникающих после ударного воздействия, и их сложной формой зоны разрушения.

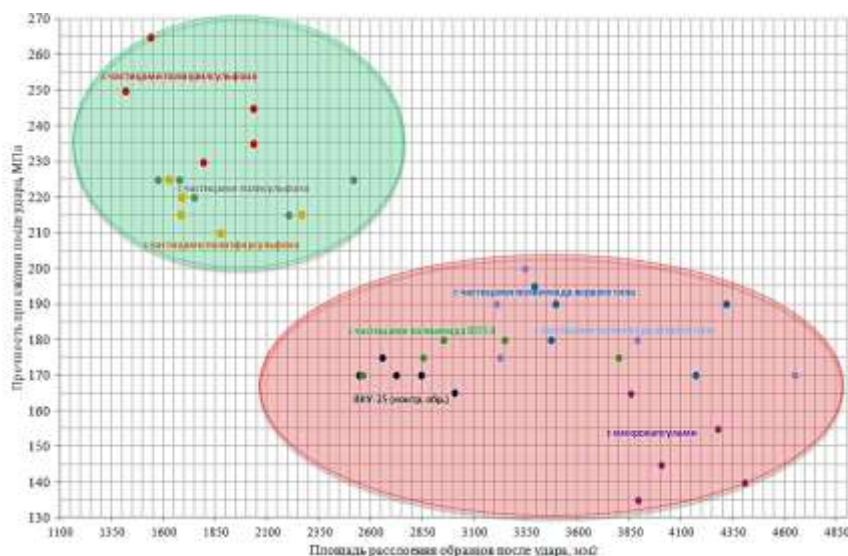


Рис. 4 – Зависимость прочности при сжатии после удара с удельной энергией 6,67 Дж/мм от площади разрушения образцов углепластика ВКУ-25/SYT-49S и ВКУ-25/SYT-49S с частицами дисперсных наполнителей различной природы

Выводы

В ходе работы было установлено, что использование термопластов в межслоевом пространстве повышает ударную прочность композиционных материалов. Наибольшей эффективностью обладают порошки полисульфонов (полисульфона, полиарилсульфона, полиэфирсульфона), которые увеличивают величину остаточной прочности по сравнению с исходным (немодифицированным) углепластиком на 44, 30 и 27 %, соответственно. Порошки полиамида и полиимида так же увеличивают остаточную прочность после удара, однако в значительно меньшей степени, а именно на 8 и 3,5% соответственно. Порошок из микрокапсул снижает величину остаточной прочности на 13%, что, скорее всего, связано с частичным разрушением капсул при повышенных температурах и давлении при отверждении в автоклаве.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ – Ткачуку А.И., Куршеву Е.В., Лонскому С.Л., Лашову О.А., Никитину А.Н., Бойчуку А.С., Файзрахманову Н.Г. за вклад при проведении испытаний, результаты которых приведены в статье.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. № 5–6. С. 40–44.
2. Каблов Е.Н., Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон РУСАР-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
5. Lengsfeld H., Wolff-Fabris F., Krämer J., Lacalle J., Altstädt V. Composite Technology. Prepregs and Monolithic Part Fabrication Technologies // Carl Hanser Verlag. 2015. P. 20.
6. Richardson M. O., Wisheart M. J. Review of low-velocity impact properties of composite materials // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 1996. Vol. 27. No. 12. P. 1123–1131.
7. Vogelesang L., Vlot A. Development of fiber metal laminates for advanced aerospace structures // Journal of Materials Processing Technology. 2000. Vol. 103. №. 1. P. 1–5.
8. Sun X. C., Hallett S. R. Failure mechanisms and damage evolution of laminated composites under compression after impact (CAI): Experimental and numerical study // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. Vol. 104. P. 41–59.

9. Tuo H., Lu Z., Ma X. Damage and failure mechanism of thin composite laminates under low-velocity impact and compression-after-impact loading conditions //Composites Part B: Engineering. 2019. Vol. 163. P. 642–650.
10. Giannopoulos I. K., Theotokoglou E. E., Zhang X. Impact damage and CAI strength of a woven CFRP material with fire retardant properties. Composites Part B: Engineering/ Elsevier. Vol. 91. 2016. P. 8–17.
11. Деев И.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Особенности формирования микроструктуры полимерной матрицы в органопластике на основе многокомпонентного эпоксидного связующего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. № 5 (77). С. 22–31. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-22-31.
12. Aymerich F., Priolo P. Characterization of fracture modes in stitched and unstitched cross-ply laminates subjected to low-velocity impact and compression after impact loading //International Journal of Impact Engineering. 2008. Vol. 35. No. 7. P. 591–608.
13. Hart K. R., Chia P. X., Sheridan L. E. Mechanisms and characterization of impact damage in 2D and 3D-woven fiber-reinforced composites //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2017. Vol. 101. P. 432–443.
14. Tan W., Falzon B., Chiu L. Predicting low velocity impact damage and Compression-After-Impact (CAI) behavior of composite laminates //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2015. Vol. 71. P. 212–226.
15. Rozylo P., Debski H., Kubiak T. A model of low-velocity impact damage of composite plates subjected to Compression-After-Impact (CAI) testing //Composite Structures. 2017. Vol. 181. P. 158–170.
16. Liu H., Falzon B. G., Tan W. Predicting the Compression-After-Impact (CAI) strength of damage-tolerant hybrid unidirectional/woven carbon-fibre reinforced composite laminates //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. Vol. 105. P. 189–202.
17. Sebaey T. A., González E. V., Lopes C. S. Damage resistance and damage

tolerance of dispersed CFRP laminates: Effect of ply clustering // Composite Structures. 2013. Vol. 106. P. 96–103.

18. Leopold Ch., Schütt M., Liebig W.V., Philipkowski T., Kürten J. Compression Fracture of CFRP Laminates Containing Stress Intensifications // Materials. 2017. Vol. 10. No. 9. P. 1039.

19. Sasikumar A., Trias D., Costa J. Effect of ply thickness and ply level hybridization on the compression after impact strength of thin laminates //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 121. P. 232–243.

20. Sasikumar A., Trias D., Costa J. Mitigating the weak impact response of thin-ply based thin laminates through an unsymmetrical laminate design incorporating intermediate grade plies // Composite Structures. 2019. Vol. 220. P. 93–104.

21. Ullah H., Silberschmidt V. V. Numerical analysis of the interactive damage mechanisms in two-dimensional carbon fabric-reinforced thermoplastic composites under low velocity impacts// Journal of Composite Materials. 2015. Vol. 49. Iss. 25, P. 3127–3143.

22. Vieille B., Casado V. M., Bouvet C. Influence of matrix toughness and ductility on the compression-after-impact behavior of woven-ply thermoplastic-and thermosetting-composites: a comparative study // Composite structures. 2014. Vol. 110. P. 207–218.

23. Кудрявцева А.Н., Терехов И.В., Гуревич Я.М., Григорьева К.Н. Модификация эпоксидных связующих для ПКМ резорцином //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 2 (74). С. 35–42. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-35-42

24. Xu X., Zhou Z., Hei Y. Improving compression-after-impact performance of carbon–fiber composites by CNTs/thermoplastic hybrid film interlayer //Composites science and technology. 2014. Vol. 95. P. 75–81.

25. Masters J. E. Improved impact and delamination resistance through

interleafing //Key engineering materials. Trans Tech Publications Ltd, 1989. Vol. 37. P. 317.

26. Recker H. G., Altstadt V., Eberle W. Toughened thermosets for damage tolerant carbon fiber reinforced composites //SAMPE J. 1990. Vol. 26. No. 2. P. 73–78.

27. Kuwata M. Mechanisms of interlaminar fracture toughness using non-woven veils as interleaf materials// School of Engineering and Materials Science. Queen Mary, University of London, 2010.

28. Tang Y., Ye L., Zhang Z., Friedrich K. Interlaminar fracture toughness and CAI strength of fiber-reinforced composites with nanoparticles. A review // Composites Science and Technology. 2013. Vol. 86. P. 26–37.

29. Колобков А.С. Влияние нетканых термопластичных материалов на прочность слоистых полимерных композиционных материалов (обзор)// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 9(91). С. 44–51. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-44-51.

30. Gao F., Jiao G., Lu Z. Mode II delamination and damage resistance of carbon/epoxy composite laminates interleaved with thermoplastic particles //Journal of composite materials. 2007. Vol. 41. №. 1. P. 111–123.

УДК 678.747.2

Определение и прогнозирование изменения свойств полимерных композиционных материалов при высокотемпературном старении

Сарваева Г.А.; Павлов М.Р., к.х.н.; Лаптев А.Б., д.т.н.

sarvaeva_ga@viamnet.local;

pavlovmr@viam.ru;

laptev_ab@viamnet.local

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИИ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

Аннотация:

Проводились исследования изменений физических и химических свойств ПКМ под воздействием климатических факторов в натурных условиях и лабораторных условиях при переменном и совместном воздействии факторов (влияние температуры, влажности и совместное влияние температуры и влажности). Проведен анализ и выявлены значения и виды действующих климатических факторов, оказывающих влияние на химические и физические характеристики ПКМ. Методом факторного эксперимента построена регрессионная модель изменения твердости полиимидного связующего при воздействии температуры и влажности.

Ключевые слова:

ПКМ, прогнозирование свойств

Экономические расчеты показывают, что предупреждение разрушений, аварий и катастроф обходится значительно дешевле, чем их ликвидация. Во всем мире уделяется особое внимание процессам квалификации материалов и мониторингу состояния конструкций и оборудования технологических процессов [1,2].

Одним из важных этапов разработки авиационной техники военного назначения является оценка её климатической стойкости [3,4]. Длительное хранения в полевых условиях, постоянные передислокации и отсутствие возможности регулярного обслуживания требуют, так называемого, всеклиматического исполнения данного типа техники. Территория РФ по ГОСТ 16350 делится на 14 климатических зон, по ГОСТ 9.039 количество представительных пунктов коррозионной агрессивности атмосферы – более 60. Предварительное, на стадии паспортизации, определение климатического исполнения материала и систем его защиты, прогнозная оценка сохраняемости свойств при действии различных климатических факторов позволяет разработчику воздушного судна обеспечить работоспособность воздушного судна в течение заданного ресурса [5-7].

Для полноценного тестирования материалов авиационной техники и удовлетворения растущих потребностей производителей в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ ведется плановая работа по созданию базовых принципов разработки, квалификации и методов тестирования материалов будущего. Данный план реализован в Стратегическом направлении № 18 и в соответствии с данным направлением к 2030 году в институте будет создано:

– теория предельного состояния материалов и конструкций в атмосфере, гидросфере, литосфере, космическом пространстве при объединении концепций микро- и макроразрушения.

– комплексные методики оценки рисков природно-техногенных аварий и катастроф, учитывающих взаимодействие климатических, природных и техногенных механизмов инициирования и развития катастроф.

– рекомендации по снижению уязвимости и повышению защищенности объектов двойного назначения природно-техногенной сферы от катастроф различных типов, вызванных климатическими факторами и техногенными причинами.

Эти планы базируются на скрупулезной работе сотрудников института по оценке уже разработанных материалов. В настоящее время все материалы авиационного назначения, разработанные в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, проходят испытания на определение эксплуатационной стойкости в рамках паспортизации или сертификации. При этом определяются не только свойства «нового» материала, но и определяются свойства после климатического воздействия в специальных камерах при воздействии всего спектра климатических факторов. Предварительные заключения о работоспособности материалов составляются по итогам лабораторных испытаний на:

- термостарение (в вакууме, в воздухе, в инертных газах),
- воздействие термоциклов, имитирующих полетные режимы,
- термовлажностное воздействие,
- имитационные испытания сезонных и суточных термоциклов,
- воздействие топлив, масел и агрессивных жидкостей,
- горючесть и пожаростойкость;
- микробиологическое воздействие,
- микологическое воздействие [8].

Наряду с проведением лабораторных испытаний материалов в климатических камерах, обязательным требованием является определение свойств материалов после длительной экспозиции в натурных климатических

условиях. Для таких испытаний институтом создано два ведущих материаловедческих центра в различных климатических зонах [9].

В докладе приведены основные задачи по изменению методологии оценки термического старения и термоокислительного старения на полимерные композиционные материалы. Определены основные изменения, которые необходимо внести в ГОСТ 9.707 в связи с появлением новых климатических камер с поддержанием параметров при любом сочетании факторов температуры, влажности и ультрафиолетового излучения, наличию у исследователей мощного вычислительного оборудования и разработке основных механизмов воздействия влаги на полимерные материалы [10]. Предложены основные методические изменения способов оценки термического старения, основанных на использовании более узких пределов термовлажностного цикла старения, применение при расчетах прогнозных моделей изменения свойств полимерных композиционных материалов компьютерной вычислительной техники [11].

Вопросы к методике проведения испытаний по ГОСТ 9.707:

1) Термическое старение (термоокислительное старение) разрушение материала под воздействием агрессивной среды. Испытания проводятся в герметичных емкостях. По методу 1.1 материал хранится в обычных атмосферных условиях для проведения испытаний прогнозирования свойств, поэтому проведение испытаний в герметичных емкостях не совсем правильно. Для резин и резиновых изделий действует ГОСТ 9.024, согласно которому испытания проводятся при свободном обдуве образцов воздухом или кислородом, что более правильно при получении результатов [12].

2) По ГОСТ 9.707 температуру начала деструкции предполагается определять методом ТГА (фиксируется начало потери массы), при имитации реальных условий хранения/эксплуатации необходимо рассматривать температуру стеклования (потерю механической прочности), определяемую

методами ДМА и ТМА и после этого проводить расчет температур испытаний.

3) Жестко привязываться к режиму 23 °С 96% нет необходимости. Мы основываясь на многолетнем опыте не только нашем но и зарубежном знаем, что рекомендованная максимальная относительная влажность для проведения термовлажностного старения полимерных материалов это 85%, что всегда используется при паспортизации. А так как в 1981 году не умели солевыми растворами создавать влажность 85% то такого испытательного режима в госте нет. Зато мы можем ее поддерживать с помощью климатической термовлажностной камеры о чем нам говорит АСТМ Д 5229, и его адаптированные переводы.

4) При термовлажностном старении (Метод 1.2.) используются коэффициенты которые зависят от большого количества факторов. Эти коэффициенты очень сложны для расчетов и использование данного метода приводит к неоднозначным выводам и неопределенностям при оценке адекватности построенных прогнозных моделей.

Целью работы является разработка метода оценки термического старения полимерных материалов на основе энергетической модели старения полимерного композиционного материала на эпоксидном связующем.

Для достижения цели необходимо:

1. Разработка энергетической модели старения полимерного материала на основании обзора литературы и стандартизованных методов исследований.

2. Разработка методики определения энергии активации процесса старения полимерного материала в зависимости от его теплопроводности, склонности к влагонасыщению и молекулярного строения.

3. Разработка методики расчета величины энергии активации, степени деструкции и времени ее достижения полимерным материалами при нормированном воздействии повышенной температуры и влажности.

4. Разработка метода оценки скорости термического старения полимерных материалов на основе энергетической модели старения полимерного композиционного материала на эпоксидном связующем.

Проводились исследования изменений физических и химических свойств ПКМ под воздействием климатических факторов в натурных условиях и лабораторных условиях при переменном и совместном воздействии факторов (влияние температуры, влажности и совместное влияние температуры и влажности).

Так же проведен анализ и выявлены значения и виды действующих климатических факторов, оказывающих влияние на химические и физические характеристики ПКМ.

На детали мотогондолы двигателя действие климатических факторов ограничено влиянием температуры и влажности, так как панели газогенератора, изготавливаемые из полиимида не имеют непосредственного выхода на наружный контур и не подвержены воздействию осадков, солнечного излучения, ветра и других климатических факторов.

На образцах (Рис. 3) были проведены исследования.



Рис. 3 – Внешний вид связующего
а) до отверждения, б) после отверждения (образец для исследований)

Для определения степени деструкции ПКМ действием тепла и влаги проведены следующие исследования:

Методы испытаний и исследований:

- термическое старение выполнялось по ГОСТ 9.707-81 при температурах 280 °С, 295 °С, 310 °С, 325 °С;
- термовлажностное старение проводилось при условиях:
 - при температуре 23 °С, 96 % влажности, 100 часов;
 - при температуре 90 °С, 96 % влажности, 100 часов.
- натурные климатические испытания под навесом, в течение 1 года в условиях умеренного (МЦКИ) и умеренно теплого (ГЦКИ) климата;
 - метод ИК Фурье применялся для исследования химических изменений в полимерной матрице;
 - определение твердости проводилось по ГОСТ 4670;
 - термомеханический анализ (ТМА);
 - динамический механический анализ (ДМА);
 - термогравиметрический анализ (ТГА) совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

Методы исследования свойств ПКМ в процессе старения

Определение температуры начала термодеструкции:

Физико-химический метод – термогравиметрический анализ (ТГА метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры);

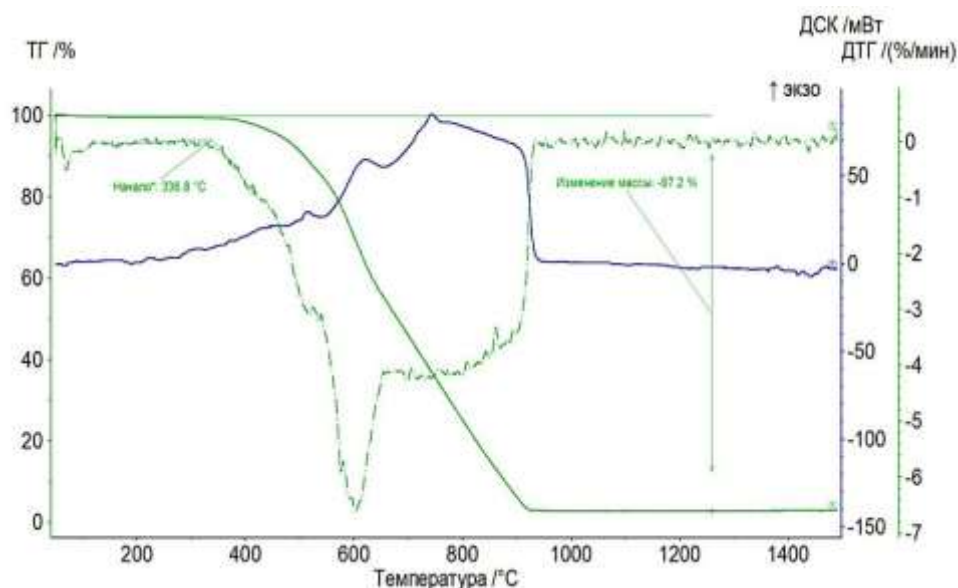


Рис. 4 – Определение стабильности связующего, определённое методом ТГА и ДСК

Из рисунка видно, что образец является термически стабильным до температуры 337 °C, после чего начинает активно разрушаться вплоть до полного выгорания (унос массы составил 97 %).

Динамический механический анализ (ДМА) – позволяет определить температуру фазовых превращений и механических характеристик при осциллирующей нагрузке. Образец определенной геометрической формы подвергается механическому воздействию при непрерывном нагреве с заданной скоростью. Температуру стеклования – условная температура при которой происходит переход из высокоэластичного в твердое стеклообразное состояние, определяют как температуру при которой наблюдается значительное падение динамического модуля упругости.

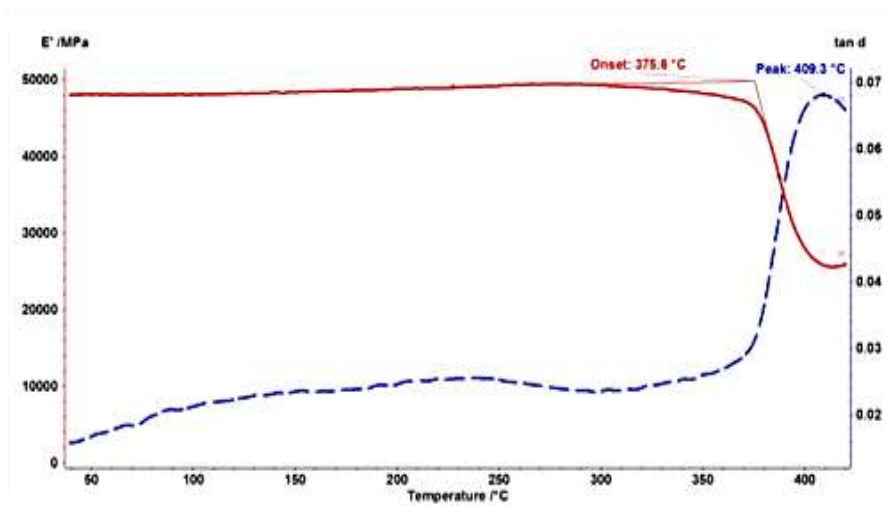


Рис. 5 – Температура стеклования углепластика на основе связующего, определенная методом ДМА

Из рис. 5 видно, что температура стеклования углепластика на основе связующего ниже, чем температура стеклования самого связующего 376 °С.

На рисунке 6 и таблице № 1 приведены результаты определения температуры стеклования связующего методом ДМА.

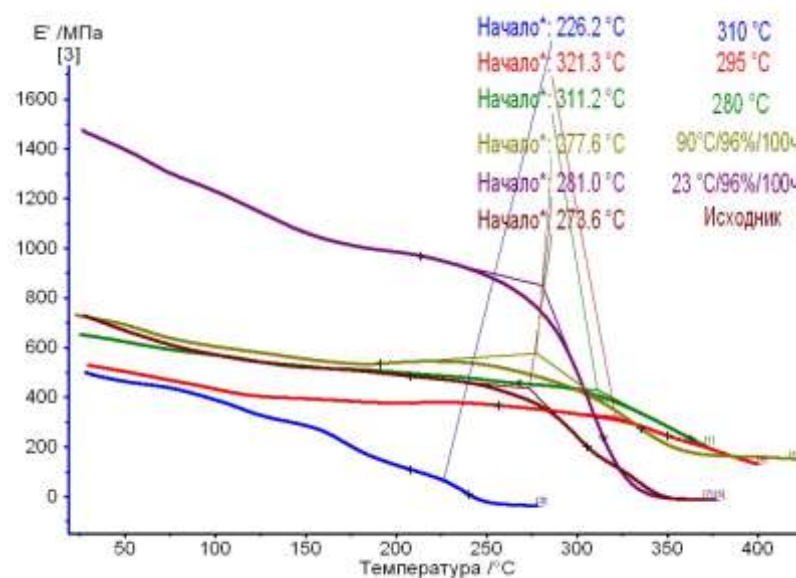


Рис. 6 – Определение температуры стеклования связующего методом ДМА

Таблица 1

Результаты определения температуры стеклования:

Образцы после испытаний	Температура стеклования, °C
ТС 310 °C/600 ч	226,2
ТС 295 °C/600 ч	321,3
ТС 280 °C/600 ч	311,2
TBC 23 °C/96 %/100	281
ТС 90 °C/96%/100 ч	277,6
Исходное отвержденное	273,6

Термомеханический анализ (ТМА) – метод термического анализа, используется для регистрации изменений размеров материала в зависимости от температуры. Метод ТМА позволяет измерить коэффициент линейного теплового расширения и определить температуру стеклования рисунок 7, таблица № 2.

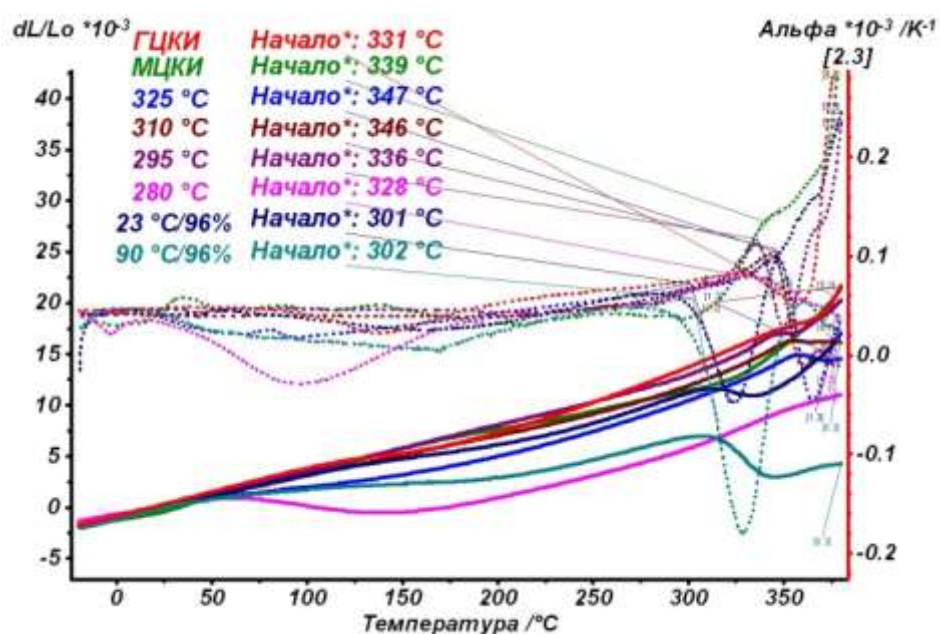


Рис. 7 – Определение температуры стеклования методом ТМА

Таблица 2

Результаты определения температуры стеклования

Образцы после испытаний	Температура стеклования, °С
Исходное отвержденное	277
Тепловое старение 280 °С/600 ч	328
Тепловое старение 295 °С/600 ч	336
Тепловое старение 310 °С/600 ч	346
Тепловое старение 325 °С/600 ч	347
Тепловлажностное старение 23 °С/96 %/100	301
Тепловлажностное старение 90 °С/96 %/100 ч	302
ГЦКИ	331
МЦКИ	339

Методом Термомеханического анализа (ТМА) получены температуры стеклования связующего в исходном состоянии и после воздействия температуры и влажности. Показано что при тепловом старении и натурной экспозиции по мере увеличения температуры эксперимента значение температуры стеклования растет от 277 °С до 347 °С, а при теплововлажностном старении по мере увеличения температуры экспозиции температура стеклования связующего растет незначительно до 302 °С, Что свидетельствует о влиянии влажности на сохраняемость исходных характеристик данного связующего.

Химическая стабильность (изменение состава химических веществ в материале) определялась химическим методом – ИК-Фурье спектроскопия (регистрация спектров поглощения ИК-излучения различными химическими связями – для каждой функциональной группы существует свой максимум поглощения излучения, что даёт возможность качественно идентифицировать функциональные группы и, в некоторых случаях, провести количественный или полуколичественный анализ). На рис. 8 приведены результаты исследований методом ИК-Фурье спектроскопии.

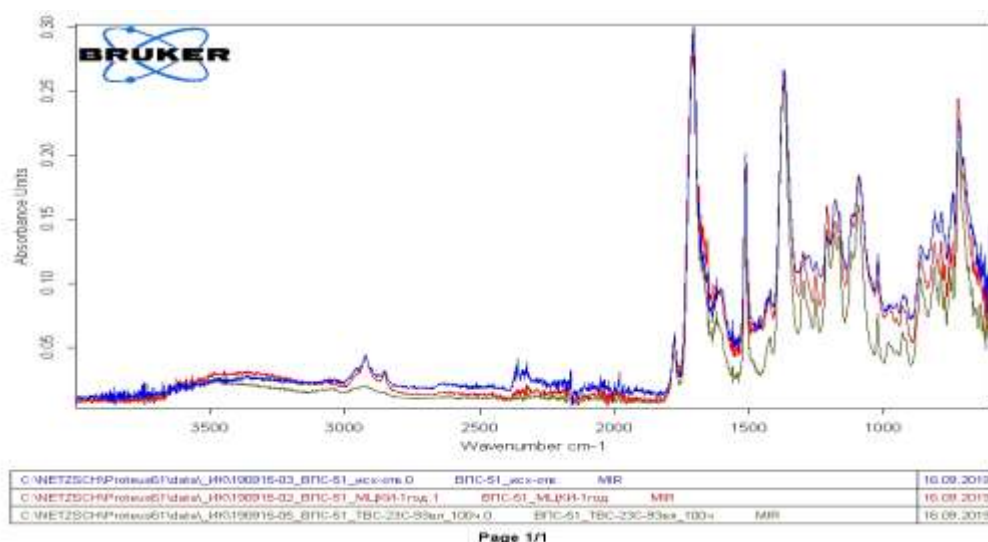


Рис. 8 – ИК-спектр исходного неотвержденного (—), после годового цикла в МЦКИ (—) и после тепловлажностного воздействия (—) связующего

Из рис. 8 видно, что после воздействия климатических факторов различного уровня на ИК-Фурье спектрах связующего не появляется новых полос поглощения, так же не наблюдается исчезновения уже имеющих, что указывает о несущественном изменении химического состава поверхности.

С увеличением уровня действующих факторов изменяется угол наклона базовой линии Ик-Фурье спектров. Наблюдаемое явление может быть обусловлено изменениями оптических свойств поверхности (увеличением шероховатости), что приводит к уменьшению твердости образца, что согласуется с данными из таблицы №3.

Таблица 3

Результаты испытаний по определению твердости по ГОСТ 4670
полиимидного связующего в исходном состоянии

№ п/п	Значение нагрузки F_r , Н	Глубина вдавливания h_r , мкм	Твердость H , Н/мм ²
1	726	256	188
2	720	273	180
3	700	246	182
4	720	246	181
5	720	246	187

На основании анализа напряженного состояния деталей мотогондолы была выбрана наиболее чувствительная механическая характеристика для панелей газогенератора – твердость материала.

Испытания на определения твердости проводились на твердомере ZHU 2,5, № DO721878/2014, сертификат о калибровке № СК С 0370 до 18.08.2020 г. по ГОСТ 4670. На первом образце было сделано 6 измерений твердости (МЦКИ по 3 с каждой стороны). На втором 5 измерений твердости (на ГЦКИ одной стороне).

Согласно ГОСТ 4670-2015 допускается применять плоскопараллельные образцы диаметром 10 мм. Образец для испытаний размещают таким образом, чтобы он находился на рабочем столе, а его поверхности были перпендикулярны к направлению приложенной силы.

Предварительную нагрузку F_0 , равную 9,8 Н, прикладывают в течение 5 с в точке, отстоящей от края образца не менее чем на 5 мм. Устанавливают устройство для определения глубины вдавливания на нулевую отметку.

Затем постепенно и плавно прикладывают испытательную нагрузку F_m в течение времени от 2 до 3 с.

Выбирают значение испытательной нагрузки F_m из следующих значений: 49,0; 132; 358, 961 Н так, чтобы с учетом поправки на деформацию корпуса глубина вдавливания h находилась в диапазоне от 0,15 до 0,35 мм. В нашем случае, нагрузка была подобрана так, что бы глубина вдавливания была 0,25 мм. Для продавливания использовался шарик диаметром 5 мм. Через 30 с после приложения испытательной нагрузки F_m измеряют глубину вдавливания под нагрузкой h_1 , после чего проводят обработку результатов.

Обработка результатов

$$F_r = F_m * \frac{0.21}{h - 0.25 + 0.21}$$

где F_m – испытательная нагрузка, Н; $h = h_1 - h_2$ – глубина вдавливания после внесения поправки на деформацию корпуса прибора, мм; h_1 – глубина

вдавливания под испытательной нагрузкой, мм; h_2 – деформация корпуса прибора под испытательной нагрузкой, мм

$$H = \frac{F_r}{\pi d h_r} \text{ где,}$$

F_r – уменьшенная испытательная нагрузка, Н

d – диаметр шарика (в нашем случае 5 мм), мм

h_r – уменьшенная глубина вдавливания, мм

В таблице 4 приведены результаты эксперимента, в таблице 5 – приведенные значения факторов. Расчет выполнен методом факторного эксперимента в соответствии с [13,14].

Таблица 4

Среднегодовые значения воздействующих факторов

	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Твердость, НВ
МЦКИ	10,69	71,14	232
ГЦКИ	17,8	76,83	179
Термостат	280	0	12
Климатическая камера	23	96	155

Таблица 5

Приведенные значения воздействующих факторов

Условия испытаний	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Твердость
	X	Y	Z
МЦКИ	-1	0,67	232
ГЦКИ	-0,96	0,75	179
Термостат	1	-1	12
Климатическая камера	-0,86	1	155

На рис. 9 приведены аналитическая и графическая зависимости изменения твердости от уровня действующих климатических факторов.

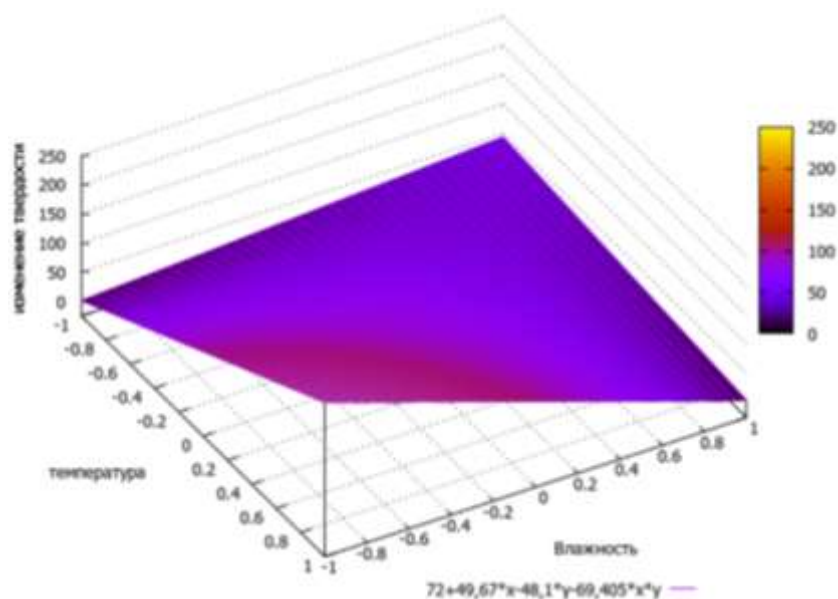


Рис. 9 – Изменение твердости полиимидного связующего в зависимости от уровня температуры и влажности в течение 3 месяцев экспозиции

Методом факторного эксперимента построена регрессионная модель изменения твердости полиимидного связующего при воздействии температуры и влажности. Коэффициент аргумента температуры имеет отрицательное значение, а коэффициент аргумента – влажности – положительное, следовательно, варьируя значения температуры и влажности и их переменного воздействия можно обеспечивать сохраняемость свойств материала на требуемом уровне.

Заключение

В настоящее время учет уровня внешних воздействующих факторов при построении моделей термостарения производится на основании заданных средних значениях параметров за период эксплуатации, без учета воздействия климатических факторов в период хранения и транспортировки материала и изделия. В то же время мгновенные сочетания таких параметров, как температура, влажность, солнечное излучение и атмосферное давление могут приводить к серьезным изменениям структуры материала.

Разрабатываемая энергетическая модель старения полимера, на основании данных о значениях климатических факторов за каждые 10-20 минут, с наложением циклов термической эксплуатационной нагрузки, позволит получать реальные и более точные значения изменений свойств материала.

Использование данного метода оценки и прогнозирования свойств позволит с большей точностью определять и назначать сроки безопасной эксплуатации технических изделий, выполненных из полимерных композиционных материалов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список литературы

1. Валевин Е.О., Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Павлов М.Р. Влияние метеопараметров на эксплуатацию полимерных композиционных материалов в изделиях авиационной и ракетно-космической техники // В сборнике: Моделирование параметров атмосферы в ракетно-космической технике. Труды по материалам научно-технической конференции. 2017. С. 91–94.

2. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (Обзор) Часть 2. Основные тенденции // Труды ВИАМ. 2021. № 2 (96). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-109-118.

3. Христофоров Д.А., Ключниченко А.Б., Старцев В.О., Суранов А.Я., Физулов Б.Г., Старцев О.В. Линейная дилатометрия полимеров и полимерных композиционных материалов // В сборнике: Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред ЭФМ 2001. Труды Второй Международной научно-технической конференции.

Алтайский государственный университет. 2001. С. 186–194.

4. Startsev V.O., Nizina T.A., Startsev O.V. A colour criterion of the climatic ageing of an epoxy polymer // International Polymer Science and Technology. 2016. Т. 43. № 8. Р. 45–49.

5. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Скирта А.А., Лаптев Д.А. Метод оценки состояния материалов в процессе климатического старения. Авиакосмическое приборостроение. 2016. № 11. С. 20–29.

6. Гриневич А.В., Ерасов В.С., Луценко А.Н., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Скрипачёв С.Ю. Проблемные задачи определения расчётных прочностных характеристик авиационных конструкционных материалов // В сборнике: IX Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов "ТестМат". посвящается 110-летию со дня рождения профессора, д.т.н. Николая Митрофановича Склярова: материалы конференции. ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ. 2017. С. 16.

7. Arici A.A. Effect of Hygrothermal Ageing on Polyetherimide Composites // J. of Reinf. Plast.and Compos., 2007, v. 26, №18, p. 1937–1942.

8. Перов Н.С., Старцев В.О., Чуцкова Е.Ю., Гуляев А.И., Абрамов Д.В. Свойства углепластика на основе полициануратного связующего после экспозиции в различных естественных и искусственных средах // Материаловедение. 2017. № 2. С. 3–9.

9. Нестеров А.С., Велевин Е.О., Сарваева Г.А., Лаптев А.Б. Исследование процессов старения полиэтилентерефталата. В сборнике: Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции. 2020. С. 53–60.

10. Сарваева Г.А., Лаптев А.Б., Воробьев Н.Н., Хасков М.А., Исследование изменения физико-химических свойств отвержденного

полиимидного связующего при воздействии климатических факторов. В сборнике: Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения. Материалы IV Всероссийской научно-технической конференции, 2019. С. 118–135.

11. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // Авиационные материалы и технологии, 2018. № 3. С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.

12. Аверина А.Е., Лаптев А.Б. Нестеров А.С., Сарваева Г.А., Николаев Е.В., Применение квантово-химических расчетов для оценки процессов старения полиэтилентерефталата при воздействии климата, Авиационные материалы и технологии, 2020. № 3(60). С. 47–56.

13. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука. 1976. 279 с.

14. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах. Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 7. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.

УДК 678

Разработка и изготовление изделий из УУКМ в ООО «ГМК»

Кривошеев А.Ю.

ООО «ГазМеталлоКомплект»

Аннотация:

Представлена продукция ООО «ГМК», включая изделия из углерод-углеродных композитных материалов. Представлены физико-механические свойства и область применения некоторых материалов.

Ключевые слова:

углерод-углеродные композитные материалы, хардкарб, лайткарб

Предприятие ООО «ГМК», основанное в 1998 году, разрабатывает и производит изделия из (УУКМ) Углерод Углеродных Композитных Материалов.

На предприятии разработана технология полного цикла изготовления, которая включает:

1. Изготовление препрегов на основе вязкозных тканей и тканей из ПАН волокна.
2. Вакуумное формование изделий, включая инфузию.
3. Предварительную стабилизацию формы изделия.
4. Пиролитическое насыщение изделий атомарным углеродом.
5. Графитацию изделий при температуре 2200 °С, в последующем до 2600 °С.

Мы производим 2 типа материалов:

Хардкарб – углерод-углеродный композитный материал, обладающий высокими физико-механическими свойствами, которые сохраняются при температурах до 3000 °С в инертной среде, или в вакууме. Из материала Хардкарб ООО «ГМК» изготавливает конструкционные материалы, включая резистивные нагреватели для высокотемпературного оборудования [табл. 1].

Таблица 1

Физико-механические свойства материала Хардкарб

Плотность	г/см ³	1,25-1,42
Предел прочности на сжатие	МПа	94-123
Модуль упругости при сжатии E	ГПа	12,5-26,3
Предел прочности на растяжение	МПа	61-71
Удельное электрическое сопротивление	Ом.мм ² /м	Из вискозы 88-101 при t 23 °С Из ПАН волокна 18-27 при t 23 °С
Коэффициент теплопроводности При t 293-303K	Вт/мК	1.58-1.64
Модуль упругости при растяжении E1	ГПа	10,7-16,6
Теплосъём (Джоулевой теплоты) с площади поверхности, равной 1см ² .	Вт	5-8
Предел прочности при сдвиге	МПа	8,2
Коэффициент линейного температурного расширения	10 ⁻⁶ /°С	3,0 +/- 0,3 при t 1000°С 2,6 +/- 0,3 при t 2000°С

Лайткарб – жесткий углеродный войлок из УУКМ, обладает низкой теплопроводностью. Температура эксплуатации до 3000 °С в инертной среде, или в вакууме. Из материала Лайткарб ООО «ГМК» изготавливает защитные тепловые экраны для высокотемпературного оборудования [табл. 2].

Таблица 2

Физико-механические свойства материала Лайткарб.

Плотность	г/см ³	0,12-0,16
Предел прочности на сжатие	МПа	1,5-1,7
Предел прочности на растяжение	МПа	0,5-0,9
Удельное электрическое сопротивление	Ом. мм ² /м	1900-2600
Коэффициент теплопроводности, в среде аргона	Вт/м*град	0,94 при t 1200°C 1,63 при t 1800°C 2,43 при t 2500°C
Открытая пористость	%	91
Содержание углерода, не менее	%	99
Коэффициент линейного температурного расширения	10 ⁻⁶ /°C	3,0 +/- 0,3 при t 1000°C 2,6 +/- 0,3 при t 2000°C

Наши изделия из УУКМ нашли широкое применение в технологиях:

1. Изготовления резистивных нагревателей [фото 1];
2. Изготовления подшипников скольжения и сальников [фото 2];
3. Роста монокристаллов кремния, карбида кремния и сапфира [фото 3];
4. Деталей хлоратора-электролизёра [фото 4];
5. Изготовления крепежа и высокотемпературной оснастки [фото 5];
6. Изготовления фильтрующих элементов [фото 6].



Фото 1 – Резистивные нагреватели



Фото 2 – Сальники карбонатного насоса G902



Фото 3 – Конусные колодцы и обечайки под кварцевый тигель для роста монокристаллов кремния по методу Чохральского



Боковая теплоизоляция и крышка из жёсткого войлока для установки роста монокристалла сапфира по методу Степанова

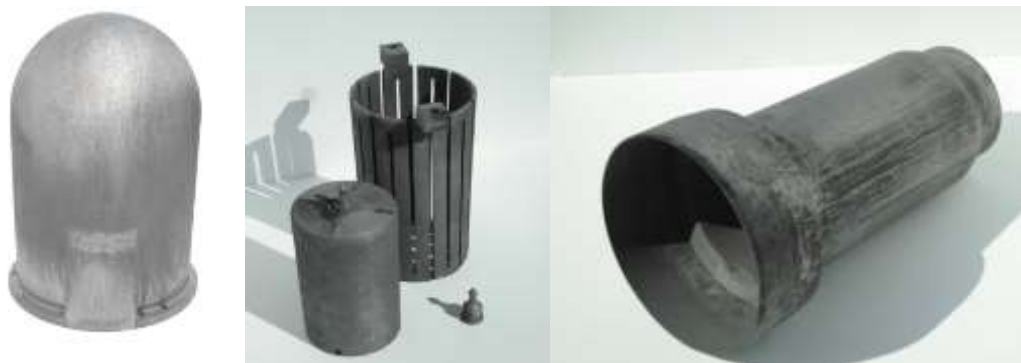


Фото 4 – Детали хлоратора-электролизёра



Фото 5 – Метизы и изделие кассета



Фото 6 – Фильтрующий элемент

Все технологические процессы реализованы с применением материалов отечественного происхождения.

ООО «ГМК» развивает производство без привлечения дополнительного финансирования, за счет собственных средств.

Потребители проводят тестовые испытания изделий из УУКМ от 1 года до 5 лет. При успешном прохождении испытаний начинается серийный выпуск.

ООО «ГМК» заинтересовано в расширении продаж своей продукции. Наше предприятие – надёжный партнёр, обеспечивающий высокое качество изделий из УУКМ и своевременные поставки.

УДК 678.027.7

Разработка силовых сотовых заполнителей из алюминиевой фольги и технология их производства

Шогенов В.А.; Свиридов А.Г.; Богачев А.А.

ShogenovVA@technologiya.ru;
agsviridov@technologiya.ru;
chebogachev@yandex.ru

*АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина», г. Обнинск
Государственный научный центр РФ*

Аннотация:

В работе представлена разработка отечественных сотовых заполнителей из алюминиевой фольги плотностью от 129 до 192 кг/м³. Рассмотрены варианты нанесения клеевых полос на фольгу в процессе изготовления заполнителя, показаны особенности сборки сотозаполнителя и его растяжки в сотовую структуру.

Ключевые слова:

алюминиевая фольга, клей, антикоррозионное покрытие, механическая обработка, растяжка, клеевые полосы

Введение

Повышение эффективности авиационной техники неразрывно связано с поиском и реализацией новых конструктивно-технологических решений (КТР). Применение трёхслойных конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ), состоящих из двух несущих обшивок и сотового заполнителя между ними, в сочетании с монолитной подкрепленной конструкцией является перспективным направлением с точки зрения повышения массовой эффективности. Помимо этого, дальнейшее повышение тактико-технических характеристик самолета связано, в том числе, и с совершенствованием используемых КТР в части применения высокопрочных и высокомодульных заполнителей, с градацией по уровню свойств в зонах с различным уровнем нагрузок в процессе эксплуатации.

Использование отечественных алюминиевых сотовых заполнителей тяжелых (плотность выше 100 кг/м^3) и легких (плотность ниже 70 кг/м^3) номиналов в агрегатах авиационной техники до настоящего времени не имеет больших объемов из-за недостаточного развития технологий и оборудования для их производства.

Сотовые заполнители широко используются для создания надежных конструкций, сочетающих высокие прочностные и жесткостные показатели с массовой эффективностью, характеристиками по теплопроводности, а также повышенной устойчивостью к знакопеременным нагрузкам. Сотовые заполнители широко используются как в продукции оборонного назначения, так и гражданских отраслях промышленности.

Основная часть

Объектом исследования в рамках данной работы являются алюминиевые сотовые заполнители с плотностью от 129 до 192 кг/м^3 .

Целью работы являлась разработка отечественной технологии и создание производства силовых алюминиевых сотовых заполнителей с

применением отечественных материалов. Для достижения цели решались следующие принципиальные задачи:

- разработка требований к материалам;
- оценка существующих методов определения прочностных свойств клеевых соединений [1, 2] и выбор клея [3, 4, 5];
- экспериментально-теоретические исследования по выбору принципиальной технологии изготовления сотовых заполнителей [6];
- экспериментально-теоретические исследования антикоррозионных покрытий, состава алюминиевой фольги [7, 8, 9];
- разработка предварительной номенклатуры оснастки и оборудования с последующей реализацией (изготовлением или закупкой).

Используемые при изготовлении силовых алюминиевых сотовых заполнителей материалы должны обеспечить требуемые физико-механические характеристики.

Качественные показатели исходной алюминиевой фольги являются решающим фактором, обеспечивающим стабильный процесс изготовления силовых сотовых заполнителей и, в конечном итоге, высокое качество получаемого изделия.

Под качеством алюминиевой фольги следует иметь ввиду следующее:

- состав алюминиевого сплава должен соответствовать ГОСТ 4784-97;
- алюминиевая фольга должна изготавливаться из сплавов АМг;
- толщина фольги и предельное отклонение по ней должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1;
- поверхность фольги должна быть чистой, гладкой, без складок, надрывов, забоин и следов коррозии.

Таблица 1

Требования к толщине фольги

Толщина	
Номинал, мм	Предельные отклонения, мм
0,06	+0,006
	-0,005
0,08	±0,008

Разрабатываемое покрытие алюминиевой фольги должно обеспечить антикоррозионную защиту фольги и способность к повышению адгезии клеевого состава. Эксплуатационные требования к покрытию:

- покрытие должно обеспечить коррозионную стойкость не ниже импортных аналогов в соответствии с ГОСТ Р 9.318-2013;

- покрытие должно обеспечить возможность изготовления изделий с использованием сотовых заполнителей из алюминиевой фольги при температуре $(185 \pm 15)^\circ\text{C}$ и давления до 6 кг/см^2 ;

- покрытие должно обеспечить возможность эксплуатации при температурах от минус 60 до плюс 175°C ;

- покрытие должно быть устойчивым к воздействию ацетона, бензина, этилового спирта, солевого тумана, топлив и масел;

- покрытие должно быть двусторонним, обеспечивающих технологические требования к изготовлению сотовых заполнителей.

Разрабатываемый клей предназначен для изготовления сотовых заполнителей из алюминиевой фольги. Основные эксплуатационные требования к клею:

- температура эксплуатации – от минус 60 до плюс 175°C ;

- клей должен сочетаться с разработанным покрытием алюминиевой фольги и должен обеспечить прочность сотового пакета при расслаивании (испытания в соответствии с ОСТ 1 90153-74):

- 1) при комнатной температуре – не менее $1,8 \text{ кгс/см}^2$;

- 2) при 175 °С – не менее 1,0 кгс/ см²;
- 3) характер разрушения клеевых соединений – когезионный;
- 4) отвержденный клей должен быть устойчив к воздействию кетонов, бензина, спиртов, топлив и масел.

Учитывая вышеприведенные требования к разрабатываемому клею и область применения алюминиевых сотовых заполнителей, химическая природа основного компонента разрабатываемого клея должна быть термореактивной. Клеевые соединения должны обладать высокой прочностью, быть устойчивыми к воздействию высоких температур и различных климатических факторов, быть технологичными в изготовлении и применении, экологически безопасными. В качестве термореактивной основы высокопрочных клеев для металлических конструкций, работающих при температурах до 250 °С, наиболее целесообразно использовать эпоксидные и фенолоальдегидные (фенолоформаль-дегидные) олигомеры.

В процессе исследований выбран феноло-каучуковый клей ВК-25, полностью подходящий по прочностным и технологическим характеристикам для обеспечения изготовления сотового заполнителя из алюминиевой фольги АМг. Исследована прочность при расслаивании клеевых соединений алюминиевой фольги АМг на основе выбранного клея ВК-25 после экспозиции в камере влажности и камере солевого тумана. Установлено, что прочность составляет не менее 70 % от исходной, что подтверждает стойкость клеевых соединений на основе клея ВК-25 к повышенной влажности.

Анализ составов импортных клеев проводили методом инфракрасной Фурье-спектроскопии.

Анализ ИК-спектров позволяет сделать вывод о составе (рисунок 1). Так, полоса при 2238 см⁻¹ с очень высокой степенью вероятности относится к поглощению нитридной группы. Данная полоса, а также поглощение при 970 см⁻¹ характерны для бутадиен-акрилонитрильного, либо бутадиен-стирол-

акрилонитрильного каучука, который может являться эластомерной составляющей клея. В качестве терморективного компонента клея, по данным ИК спектроскопии, может быть как фенольная, так и эпоксидная смола.

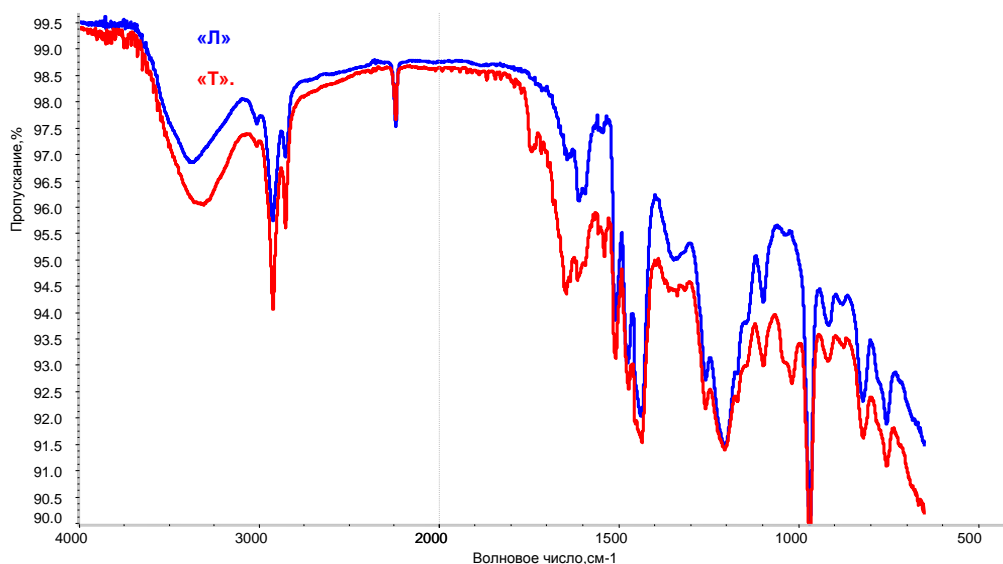


Рис. 1 – ИК-спектр клеевого состава: «Л» – легкие сотовые заполнители до 90 кг/м³; «Т» – тяжелые сотовые заполнители от 100 до 192 кг/м³

В ходе проведения экспериментально-теоретических исследований параметров и способов нанесения антикоррозионных покрытий на алюминиевую фольгу были выбраны два способа:

- ионно-плазменное напыления;
- электрохимическое оксидирование.

Проведены лабораторные эксперименты для оценки возможности и целесообразности нанесения антикоррозионного покрытия Al_2O_3 и TiO_2 . Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Показатели расслаивания клеевой полосы в зависимости
от способа нанесения антикоррозионного покрытия

Марка фольги	Толщина мкм	Покрытие	Прочность при отслаивании						
			1	2	3	4	5	6	7
Амг	60	без покрытия	0,37	0,53	0,47	0,45	0,51	-	-
Ионно-плазменное напыление									
Амг	60	Al ₂ O ₃	1,63	1,94	1,71	2,01	1,82	2,10	2,08
Амг	60	TiO ₂	0,84	1,06	1,21	1,36	1,88	1,26	1,6
Электрохимическое оксидирование									
Амг	60	Al ₂ O ₃	1,96	2,11	2,03	2,15	1,92	1,99	2,09

Окончательный выбор способа нанесения антикоррозионного покрытия был сделан после серии проведенных испытаний коррозионных и адгезионных свойств каждого покрытия. В итоге оптимальным оказался способ электрохимического оксидирования.

В рамках экспериментально-теоретических исследований по выбору принципиальной технологии изготовления сотового заполнителя рассматривались два основных подхода:

- метод склейки и растяжки;
- метод гофрирования и склейки.

Метод склейки и растяжки относится к области изготовления сотового заполнителя с шестигранной формой ячейки из рулонных материалов (алюминиевая фольга, бумага или стеклоткань). Материал разматывается из рулона и подготавливается под нанесение клеевых полос. Клеевые полосы могут наноситься как вдоль проката, так и поперек проката алюминиевой фольги. Затем клеевые полосы подсушиваются, полотно материала разрезается на листы необходимой длины и складываются в стопу в определенном порядке. После этого клеевые полосы подсушиваются под действием давления и температуры в сотовый пакет.

Способ изготовления сотового заполнителя методом склейки и растяжки включает следующие технологические операции:

- нанесение клеевых полос;
- резка рулона с клеевыми на заготовки;
- сборка сотопакета;
- склейка сотопакетов;
- механическая обработка (порезка сотопакета на сотодольки);
- растяжка сотодолек в сотопанели.

Способ изготовления алюминиевого сотового заполнителя методом сварки-склейки состоит из следующих технологических операций:

- гофрирование алюминиевой фольги;
- нанесение клеевых полос на вершины гофр;
- сборка сотового заполнителя из гофрированных заготовок с нанесенными клеевыми полосами, с последующей обработкой склеенных поверхностей ультразвуковыми колебаниями.

Было выявлено, что метод глубокой печати является наиболее производительным и технологичным, а также позволяет увеличить физико-механические показатели изготовленных данным методом алюминиевых сотовых заполнителей.

Выводы

В ходе работ выявлено, что наиболее перспективными композициями для склеивания листов фольги являются системы на основе реактопластичных полимеров, модифицированные эластомерами.

При экспериментально-теоретических исследованиях технологии нанесения клеевых соединений в качестве основного метода нанесения клеевых полос с точки зрения производительности и технологичности более предпочтительным является метод глубокой печати; он также позволяет

достичь более высоких физико-механических характеристикам алюминиевых сотовых заполнителей.

После серии проведенных испытаний коррозионных и адгезионных свойств покрытий выбран способ электрохимического оксидирования как наиболее удовлетворяющий по показаниям прочности клеевого соединения и стойкости к коррозии.

Проведен анализ методов определения прочностных свойств клеевых соединений, который показал, что при разработке клеевого состава для оценки его свойств предпочтительным является определение прочности клеевого соединения при Т-образном расслаивании.

Разработана технология резки и механической обработки сотовых заполнителей на основе алюминиевой фольги, которая включает разрезку сотопакета на части, растяжку сотодольки, раскрой растянутой сотодольки на заготовки заданного размера, и обрезку или фрезеровку заготовки в размер, включая порезку сотопакета на сотодольки заданной высоты, размерную обработку сотодолек и обработку сотоблока по теоретическому контуру с применением современного автоматизированного и механизированного оборудования.

Список литературы

1. ГОСТ 28966.1-91 Клеи полимерные. Метод определения прочности при расслаивании.
2. ASTM D 1876-08. Standard test method for peel resistance of adhesives (T-peel Test).
3. Кардошов Д.А. Конструкционные клеи. – М.: Химия, 1980. 288 с.
4. А.П. Петрова. Клящие материалы. Справочник. Под ред. Е.Н.Каблова, С.В.Резниченко. – М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. 196 с.

5. Клеи и герметики. Под редакцией Д.А. Кардошова. – М.: Химия, 1978. 44 с.
6. Tom Bitzer. Honeycomb Technology: Materials, Design, Manufacturing, Applications and Testing. Springer Science and Business Media, 1997. – 233p.
7. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
8. Попов В.Ф., Горин Ю.Н. Процессы и установки электронно-ионной технологии. – М.: Высшая школа, 1988. 255 с.
9. Diesselberg M., Stock H-R., Mayr P. Corrosion protection of magnetron sputtered TiN coatings deposited on high strength aluminium alloys, Surface and Coatings Technology, 2003. 155 p.

УДК 678.067 629.7

Особенности проектирования и изготовления высокоточной крупногабаритной формообразующей композиционной оснастки

Ирошников А.И.; Степанов Н.В., к.т.н.; Безруков Г.Т.; Сёмкин В.Н.

airoshnikov@gmail.com

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Российская Федерация

Аннотация:

Формование прецизионной крупногабаритной детали из ПКМ возможно только на высокоточной оснастке, способной выдержать множественные режимы автоклавного формования без потери характеристик. Особый интерес представляет соединение каркаса и формообразующей оболочки. Предложен способ повышения точности и долговечности оснастки.

Ключевые слова:

формообразующая оснастка, ПКМ, каркас, соединение

Введение

В связи с ужесточением требований к современным летательным аппаратам по аэродинамике, массе и прочностным свойствам, возрастают требования к материалам и технологиям производства изделий авиакосмической отрасли. Высокая надежность, весовая эффективность и эксплуатационные свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1] позволили им завоевать лидирующие позиции в применении на агрегатах авиационной и космической техники. В связи с этим технологические решения, направленные на снижение стоимости, повышение точности и увеличения прочностных и жесткостных показателей деталей из ПКМ являются весьма актуальными.

Технология изготовления большинства высокоточных и наиболее нагруженных деталей авиакосмической техники – автоклавное формование, сочетающее в себе давление (вакууметрическое и избыточное), а также повышенные температуры, требует сложной подготовки производства, включающей в себя проектирование и изготовление формообразующей оснастки. Учитывая, что наиболее распространенными материалами в авиакосмической отрасли являются углепластики, изготовление из них крупногабаритных деталей практически невозможно на металлической оснастке из-за больших различий в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) изделия и оснастки, приводящих к изменению формы деталей из ПКМ, что приводит к снижению точности изготовления. Для примера, ТКЛР углепластиков $1\text{--}4\cdot 10^{-6}$, стали $10\text{--}12\cdot 10^{-6}$, алюминиевых сплавов – $20\text{--}24\cdot 10^{-6}$.

Применение ПКМ для изготовления формообразующей оснастки, в особенности для изготовления крупногабаритных деталей сложной формы, зачастую является единственным вариантом, чтобы получить изделия с заданной точностью и качеством проформовки. При этом, по предварительным оценкам использование оснастки из ПКМ позволяет на 25–

30 % снизить цикл изготовления оснастки, обеспечить равномерность прогрева формообразующей оболочки, сократить цикл формования изделия не менее чем на 30 % за счет более быстрого прогрева оснастки [2].

Постановка задачи

Основным элементом высокоточной оснастки для формования является формообразующая оболочка. Функциональное назначение формообразующей оболочки заключается в обеспечении заданной геометрии изделия в соответствии с его электронной моделью в процессе формования. При этом формообразующая оболочка должна сохранять форму, обеспечивающую точность изделий, как во время выкладки, так и в процессе формования, то есть обладать высокой жесткостью. В особенности это важно для крупногабаритной оснастки, способной деформироваться под воздействием собственного веса. В данной работе рассматриваются вопросы проектирования и изготовления высокоточной оснастки для формования крупногабаритных деталей с применением препрегов на основе связующего ЭНФБ (основного связующего космической отрасли), режимы формования которого подразумевают температуру до 180 °С и давление до 6 бар.

Выделим основные требования к оснастке для формования:

- герметичность;
- точность и размеростабильность;
- равномерная прогреваемость, короткий цикл формования;
- жесткость;
- долговечность.

Основной задачей при разработке оснастки является проектирование такой конструкции и технологии изготовления, которая удовлетворяет вышеназванным требованиям.

Основная часть

Многолетний опыт работы и анализ конструктивно-технологических решений показывает, что чаще всего оснастка для формования состоит из двух основных элементов: формообразующей оболочки и каркаса (опорная структура). Каждый из этих элементов в определенной мере служит для выполнения поставленных требований, как индивидуально, так и в составе конструкции оснастки.

Формообразующая оболочка

Элемент оснастки, задающий геометрию изделия - формообразующая оболочка. В последнее время при производстве формообразующих оболочек используются безавтоклавные технологии, не требующие высокоэнергетического оборудования, отличающиеся более низкими трудозатратами при выкладке и обеспечивающими приемлемые свойства. Одной из таких технологий является вакуумная инфузия связующего. Ее применение позволяет решить проблему герметичности оснастки, поскольку пластики, полученные этим методом, обладают пористостью менее 2 % [3].

Использование ПКМ для изготовления формообразующих оболочек позволяет получить этот элемент практически одинаковой толщины по всей поверхности рабочей зоны оснастки, что обеспечивает равномерный прогрев и укороченный цикл формования, поскольку при проектировании оснасток стараются минимизировать толщину формообразующей оболочки, которая определяет теплопроводность.

Немаловажным параметром при изготовлении оснасток является точность рабочей поверхности формообразующей оболочки и стабильность размеров при высоких температурах, определяющая точность формуемого изделия. Это требование выполняется за счет качества мастер-модели, свойств материалов и способа формования формообразующей оболочки.

Технологические режимы формования деталей определяют требования к теплостойкости материалов формообразующих оболочек— температура

стеклования не менее 200°C, что в свою очередь приводит к использованию связующих с многоэтапным циклом отверждения, таких как Araldite/Aradur 8615 (Huntsman, США), Toolfusion 3 (Airtech, Люксембург) или ТО-29-2 (ООО «Интекма» Россия). Их особенностью является пропитка и первичное отверждение (набор 60% прочности) армированной преформы, выложенной на мастер-модели при температурах близких к комнатным, установка на опорную структуру и дальнейшее постотверждение, обеспечивающее завершение полимеризации связующего и достижение необходимых температур стеклования.

Жесткость оснастки в малой мере также зависит от формообразующей оболочки, но определяющее значение имеет каркас, серьезное влияние на конструкцию и систему крепления которого оказывает описанный цикл полимеризации формообразующей оболочки.

Каркас (опорная структура)

Основное предназначение каркаса — сохранять геометрию формообразующей оболочки в процессе эксплуатации: транспортировки, выкладки, формования. Поэтому основная роль опорной структуры сводится к обеспечению жесткости оснастки. Однако конструкция этого элемента, способы соединения с формообразующей оболочкой оказывают влияние на выполнение остальных требований. Например, сквозной крепеж будет влиять на герметичность, большая разница в ТКЛР между элементами каркаса и формообразующей оболочки при жесткой фиксации опорной структуры с формообразующей оболочкой, приведет к её недопустимым деформациям и следовательно - критическому снижению точности и т.п.

Виды опорных каркасов и их влияние на качество оснастки

Классический сварной металлокаркас находит применение в любых отраслях промышленности и его использование в качестве опорного каркаса оснастки исторически было очевидным решением. Данный каркас обеспечивает необходимую жесткость при использовании соответствующих

сечений металлического профиля, а долговечность каркаса при соответствующем хранении и эксплуатации практически не ограничена. Однако ввиду постоянного роста требований к геометрической точности композитных деталей ярко проявился основной недостаток металлических каркасов при их использовании в конструкциях высокоточной крупногабаритной формообразующей оснастки. ТКЛР стали в разы превосходят ТКЛР углепластиков, что приводит к деформации податливой формообразующей оболочки в процессе её термостатирования и эксплуатации.

Таким образом, можно сказать, что применение металлокаркаса возможно только для оснасток допускающих расположение узлов соединения формообразующей оболочки с опорной структурой в одной плоскости, чтобы термическая деформация могла быть нивелирована за счет организации соединений с развязкой.

Каркас из ПКМ может быть реализован в различных исполнениях, таких как каркас из монолитных ребер, каркас из трехслойных панелей (сотовых или иных), ферменный каркас из ПКМ профилей. Все эти каркасы способны обеспечить необходимую жесткость оснастки, при этом материал для их изготовления может быть выбран исходя из ТКЛР материала формообразующей оболочки. Выбор же конкретного исполнения зависит в основном от технологических возможностей и специфики предприятия изготовителя. Основным недостатком данного типа каркасов является стоимость материалов и трудоёмкость изготовления, кроме того, для него требуется разработка особых способов заделки такелажных узлов.

Методы соединения формообразующей оболочки с каркасом и их влияние на качество оснастки

Присоединение опорной структуры к формообразующей оболочке оснастки может быть организовано через клеевое или механическое соединение. При этом выбор типа соединения напрямую связан с

конструктивными особенностями каркасов и степенью кривизны формообразующей оболочки.

Механический крепеж при изготовлении высокоточной крупногабаритной оснастки производится путём организации привалочных поверхностей на опорном каркасе и формообразующей оболочке, дальнейшем снятии формообразующей оболочки с мастер-модели, установке на каркас и юстировке для соответствия электронной модели оснастки. Преимуществом механического крепежа является возможность использования с металлокаркасами (с учетом необходимости разработки узлов развязки для компенсации разницы ТКЛР металла и углепластика), а также регулировки оснастки в процессе эксплуатации, а недостатками – необходимость юстировки и технического обслуживания ввиду наличия термоциклических нагрузок.

Альтернативой механическому крепежу является непосредственная приклейка каркаса к формообразующей оболочке. По очевидным причинам использование клеевого соединения для металлокаркаса зачастую не приемлемо, в особенности при изготовлении высокоточных крупногабаритных оснасток. В свою очередь при использовании с каркасом из ПКМ, клеевое соединение значительно упрощает технологический цикл изготовления высокоточной оснастки и снижает расходы на обслуживание при эксплуатации. Тем не менее, клеевое соединение каркаса с формообразующей оболочкой исключает возможность юстировки геометрии рабочей поверхности оснастки.

Комбинированный каркас с комбинированным соединением

При изготовлении высокоточной формообразующей оснастки для деталей авиакосмической техники с одной стороны требуется максимальная жесткость, которая легко обеспечивается металлокаркасом, однако при допуске отклонения от формы 0,5 мм – даже правильно реализованные узлы развязки не обеспечивают данный параметр. С другой стороны, изготовление

каркасов из ПКМ с учётом обеспечения жесткости близкой металлокаркасам – дорогостоящий и трудоёмкий процесс.

В качестве альтернативы предлагается совмещение данных каркасов – изготовление переходного каркаса из ПКМ (Рис. 1), геометрия которого повторяет внутреннюю поверхность формообразующей оболочки и при этом опирается на основной несущий металлокаркас (Рис. 2). Особенностью данной схемы является клеевое соединение переходного каркаса с формообразующей оболочкой и механическое соединение с развязкой между несущим металлокаркасом и переходным каркасом.



Рис. 1 – Переходной каркас



Рис. 2 – Металлокаркас

За счёт использования переходного каркаса из ПКМ, опорные поверхности которого располагаются в одной плоскости, возможна организация узлов соединения между конструкциями с разным ТКЛР (формообразующая оболочка с переходным каркасом из ПКМ и металлокаркас) в одной плоскости, что обеспечивает возможность

реализации развязки. Таким образом обеспечивается высокая жесткость оснастки за счёт металлокаркаса, снижается стоимость каркаса из ПКМ и повышается точность формообразующей поверхности оснастки за счет приклейки оболочки к основе, которой является переходный каркас. Оснастка (см. Рис. 3), предназначенная для изготовления аэродинамического экрана была изготовлена с отклонением формы от электронной модели – не более 0,5 мм при площади более 12 кв. м. На рисунке 4 представлена диаграмма отклонений поверхности формообразующей оболочки оснастки от электронной модели, полученная с помощью измерительной системы ATOS. Для наглядности показано расположение ребер каркаса из ПКМ.



Рис. 3 – Оснастка для аэродинамического экрана

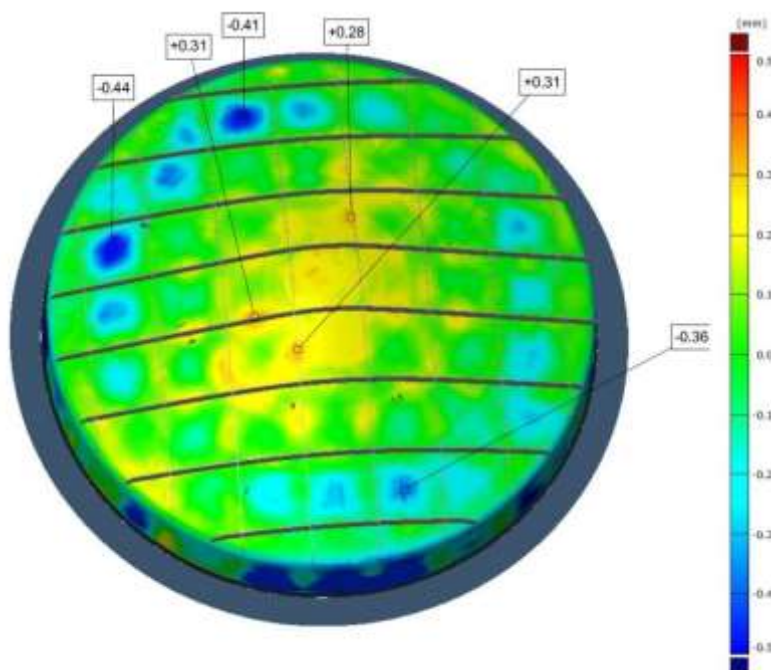


Рис. 4 – Диаграмма отклонений

Выводы

Проведен анализ существующих решений по оснасткам для формования изделий из ПКМ, выявлены конструктивные особенности в зависимости от геометрии и габаритов формуемого изделия. Предложена конструкция и технология изготовления крупногабаритной формообразующей оснастки из углепластика, обеспечивающие минимальные отклонения от теоретического контура, как оснастки, так и изготавливаемого на ней изделия. Конструктивно-технологические решения были реализованы на практике и представлены в данной работе.

Список литературы

1. Нелюб В.А., Гращенков Д.В., Коган Д.И. и др. Применение прямых методов при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков // Химическая технология. Том 13 № 12. 2012. С. 735–739.
2. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О. и др. Исследование и разработка автоклавных и безавтоклавных методов формования ПКМ. // Авиационные материалы и технологии. Юбилейный научно-технический сборник. 2012. 80 лет ВИАМ. С. 293–301.
3. Benjamin A. Dietsch, Thomas J. Barnell, Michael D. Rauscher, James K. Sutter, Larry I. Pelham. NO-OVEN, NO-AUTOCLAVE COMPOSITE TOOL FABRICATION. NONA Composites, LLC., Dayton.

УДК 678.062.7

Анализ структуры стеклопластиковой обшивки панели ЗПК с учетом технологии ее изготовления

Синицын А.Ю.; Половый А.О.; Мазур В.В.;

Авцынова И.В.; Горлов А.В.; Свиридов А.Г.

artarea-web@yandex.ru

Государственный научный центр РФ «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Калужская область, г. Обнинск,

Аннотация:

Современными программными средствами проведено моделирование операций выкладки препрега при изготовлении нижней обшивки панели ЗПК с усиленной торцевой частью. На основании проведенного анализа, предложена специальная развертка слоя, компенсирующая возникновение дефектов при выкладке, и проведена оценка влияния смещения волокна уложенного на криволинейную оснастку препрега на деформационно-прочностные свойства композиционного материала обшивки.

Ключевые слова:

моделирование ПКМ, выкладка препрега, специализированное ПО «FiberSim», физико-механические характеристики ПКМ

Введение

Современной тенденцией в области наукоёмкого производства во всём мире является автоматизация процессов производства. Увеличение доли автоматизации в производственных процессах способствует приобретению новых конкурентных преимуществ в технологических и экономических аспектах. Автоматизация производства позволяет сократить влияние человеческого фактора и длительность производственного цикла. При этом повышается качество продукции, улучшается воспроизводимость процессов, экологичность производства и снижаются риски появления брака [1–3].

Важную роль в автоматизации производства играет внедрение современного комплекса программных средств. Моделирование производственных и технологических процессов позволяет оптимизировать эти процессы, повысив производительность, продуктивность деталей и снизить стоимость на отработку технологии и производство [4–6].

В настоящей работе проводится моделирование технологических операций выкладки обшивки нижней звукопоглощающей панели (панели ЗПК) авиационного двигателя из композиционного материала (КМ). Одной из особенностей конструкции современных панелей ЗПК является усиленное исполнение ее торца. Такая конструкция с одной стороны позволяет повысить несущую способность панели при воздействии воздушного потока и улучшает стойкость к повреждениям, с другой приводит к усложнению технологии изготовления, в том числе технологии выкладки нижней обшивки.

Моделирование

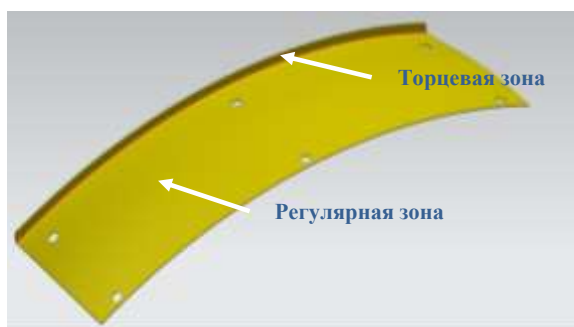
Технология изготовления обшивок состоит из операций раскроя и выкладки пакета слоев препрега, его упаковки и последующего формования в автоклаве. Одной из наиболее ответственных и трудоемких операций производственного цикла является операция по выкладке препрега. В настоящее время с помощью современных программных средств отработку

технологических процессов выкладки можно проводить на рабочей станции, а не в цеху, осуществив, таким образом, оптимизацию этих процессов при значительном снижении материальных и энергетических затрат [7–10]. Моделирование выкладки нижней обшивки панели ЗПК с усиленной торцевой зоной проводили в специализированном для работы с КМ ПО «FiberSim».

Построение модели при моделировании технологических операций начинается с создания в CAD-системе поверхности, точно повторяющей геометрию изделия, и указания основной системы координат для определения ориентации слоев КМ.

Модель нижней обшивки панели была построена в ПО «NX» конвертацией твердотельной модели обшивки в поверхность типа «В», имеющей наиболее простое описание в CAD-системе. На следующем шаге в ПО «NX» была построена геометрия системы координат, и указаны на поверхности инженерные и производственные границы обшивки. Для определения направления волокон основы материала использовалась «трансляционная розетка» с нулевым направлением слоев параллельно оси обшивки (рис.1 б).

а)



б)

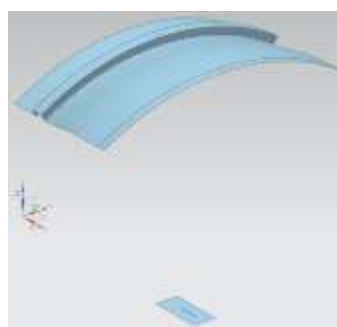


Рис. 1 – Твердотельная (а) и технологическая (б) модель нижней обшивки панели с системой координат «Rosette»

Структура КМ с описанием материала, указанием границ и направления слоев задавалась в ПО «FiberSim». Обшивки панели ЗПК состоят из слоистого стеклопластика на основе равнопрочной ткани с

направлением укладки слоев 90° и 45° и имеют толщину до 1,5 мм. В связи с этим проводили моделирование выкладки тканого препрега на основе стеклянного наполнителя с ориентаций слоев согласно стандартной схеме армирования $90^\circ/45^\circ/90^\circ/90^\circ/45^\circ/90^\circ$. Основным параметром материала, задаваемым в ПО «FiberSim», является предельный угол деформации. Для используемого в работе препрега он был определен экспериментально.

Результаты моделирования

Выкладка

На рисунке 2 представлены результаты моделирования выкладки слоев препрега из равнопрочной стеклоткани в направлении 90° и 45° . Как видно из представленных снимков, в торцевой части обшивки при выкладке слоя 90° возникают области с нехваткой материала. Эти области выделены красным цветом на сгенерированной в ПО сетке распределения волокон по поверхности обшивки. Средствами ПО была сгенерирована специальная развертка слоя 90° (рис. 2), компенсирующая возникновение дефектов в торцевой части обшивки. Такое решение позволит уложить материал без образования дефектов, но имеет некоторые недостатки: сложный раскрой и увеличенный расход материала. В связи с тем, что надрезы и вырезы недопустимы при работе с препрегами на основе тканых наполнителей, специальная развертка является единственным технологическим решением возникающих проблем при выкладке слоев 90° .

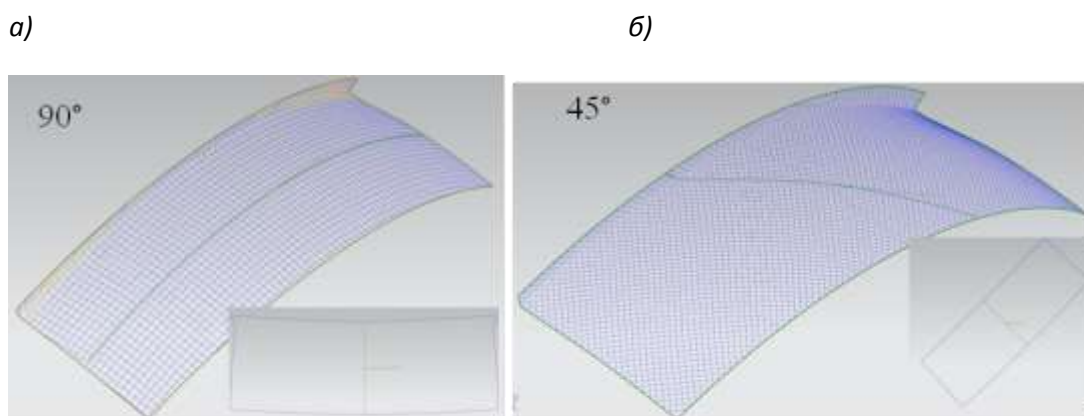


Рис. 2 – Результаты моделирования выкладки и развертки слоев 45° и 90°

Смещение волокон

Известно, что после выкладки препрега на криволинейную оснастку происходит смещение армирующих волокон относительно номинальных значений углов заданных схемой армирования. В ПО «FiberSim» было проведено моделирование уложенных слоев препрега на выявление областей с такими смещениями при выкладке нижней обшивки панели в регулярной и торцевой зоне. На представленных на рисунке 3 результатах моделирования области со смещением на сгенерированной в ПО сетке распределения волокон по поверхности обшивки выделены красным цветом.

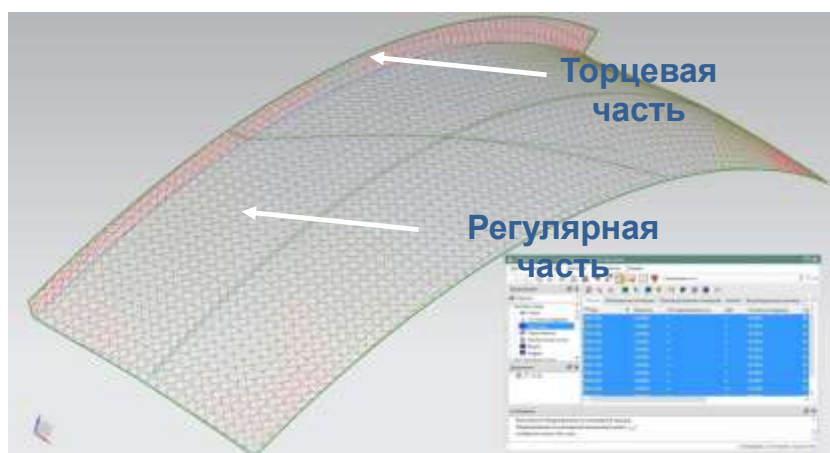


Рис. 3 – Результаты моделирования смещения волокон при выкладке нижней обшивки с усиленной торцевой зоной

Было установлено, что максимальное смещение волокон обшивки в регулярной части изделия при выкладке слоя 45° составляет не более 3° , а слоя 90° – не более 4° . При этом для обоих слоев общая площадь областей со смещением составляет 4 % относительно площади обшивки в регулярной части. В торцевой части изделия смещения волокон значительно больше (превышают 30° от заданной схемы) и наблюдается почти по всей ее поверхности (таблица 1).

Таблица 1

Параметры смещения волокон

Угол армирования	$S_{\text{осн}}$, %	$S_{\text{торц}}$, %	$S_{\text{общ}}$, %	Макс. угол смещения	
				Основная поверхность	Торец
45°	4	96	8	3°	-32°
90°	4	92	8	4°	35°

$S_{\text{осн}}$ – площадь основной поверхности;

$S_{\text{торц}}$ – площадь торца;

$S_{\text{общ}}$ – общая площадь поверхности.

Анализ в контрольных точках

Для оценки влияния смещения волокон на свойства материала обшивки панели был проведен анализ по определению фактических схем армирования в контрольных точках. Точки были выбраны в областях с наибольшим смещением волокон в соответствии с результатами моделирования проведенного на предыдущем шаге.

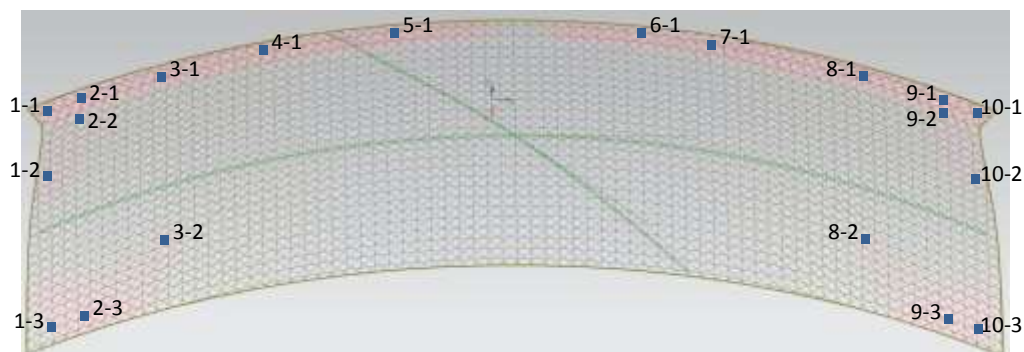


Рис. 4 – Контрольные точки при анализе фактических схем армирования

На основании полученных результатов были подготовлены данные, представленные в таблице 2 для проведения расчета на определение деформационно-прочностных свойств полученных структур КМ.

Таблица 2

Схемы армирования в контрольных точках

Угол	Контрольные точки									
	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	4-1	5-1
90°	99°	91°	94°	125°	93°	93°	114°	92°	108°	105°
45°	76°	42°	46°	74°	44°	48°	68°	48°	60°	57°
Угол	6-1	7-1	8-1	8-2	9-1	9-2	9-3	10-1	10-2	10-3
90°	75°	73°	66°	88°	55°	87°	87°	84°	89°	86°
45°	34°	29°	21°	44°	15°	43°	42°	13°	46°	42°

Расчет

Расчет физико-механических характеристик (ФМХ) обшивки панели ЗПК проводился по модели, основанной на алгоритме последовательных нагружений многослойного ПКМ, представленном в работе [11].

К ПКМ прикладывались изменяющиеся с заданным шагом растягивающие, сжимающие или сдвиговые напряжения. На каждом шаге нагружения через упругие характеристики ПКМ определялись текущие деформации ПКМ в целом и его отдельных слоев. По упругим характеристикам каждого слоя рассчитывались действующие в нем напряжения. ПКМ считался разрушенным в случае разрушения в одном из слоев волокон основы или утка стеклоткани по критерию максимальных напряжений. Также расчетная модель учитывала нелинейность деформирования слоев обшивки при сдвиге в плоскости листа. В случае разрушения связующего от сдвиговых напряжений принималось, что ПКМ терял монолитность (в связующем возникали трещины), но был способен продолжать воспринимать нагрузку.

Для расчета ФМХ обшивки были использованы базовые экспериментальные характеристики, полученные при испытании образцов однонаправленного материала обшивок. Сравнение расчетных и экспериментальных ФМХ обшивки представлено в таблице 3. Согласно полученным результатам погрешность расчета упругих характеристик обшивки составила не более 5 %, прочностных – не более 7 %.

Таблица 3

Сравнение расчетных и экспериментальных ФМХ обшивки панели ЗПК

№	Характеристика	Значения		
		Эксперимент	Расчет	Отклонение
1	Модуль упругости при растяжении вдоль оси X E_x^+ , ГПа	25,7	25,3	-2%
2	Модуль упругости при сжатии вдоль оси X E_x^- , ГПа	29,3	30,8	+5%
3	Модуль упругости при растяжении вдоль оси Y E_y^+ , ГПа	25,1	25,2	0%
4	Модуль упругости при сжатии вдоль оси Y E_y^- , ГПа	30,1	31,0	+3%
5	Модуль сдвига в плоскости XY G_{xy} , ГПа	8,79	8,5	-3%
6	Предел прочности при растяжении вдоль оси X σ_{xb}^+ , МПа	425	402	-5%
7	Предел прочности при сжатии вдоль оси X σ_{xb}^- , МПа	437	429	-2%
8	Предел прочности при растяжении вдоль оси Y σ_{yb}^+ , МПа	394	401	+2%
9	Предел прочности при сжатии вдоль оси Y σ_{yb}^- , МПа	460	431	-7%
10	Предел прочности при сдвиге в плоскости XY $\tau_{хув}$, МПа	202	217	+7%

Результаты расчета отклонений ФМХ обшивки в выбранных контрольных точках с учетом смещения направления волокон наполнителя от номинальных расчетных значений представлены в таблице 4.

Таблица 4

Отклонения ФМХ обшивки в контрольных точках от номинальных расчетных значений

№	Характеристика	Номинальное значение	Отклонение	
			Регулярная часть	Торцевая часть
1	Модуль упругости при растяжении вдоль оси X E_x^+ , ГПа	25,3	-1% ... 0%	-15% ... +7%
2	Модуль упругости при сжатии вдоль оси X E_x^- , ГПа	30,8	-1% ... 0%	-19% ... +10%
3	Модуль упругости при растяжении вдоль оси Y E_y^+ , ГПа	25,2	-1% ... 0%	-15% ... +8%
4	Модуль упругости при сжатии вдоль оси Y E_y^- , ГПа	31,0	-1% ... 0%	-19% ... +10%
5	Модуль сдвига в плоскости XY G_{xy} , ГПа	8,5	-1% ... 0%	-20% ... +33%
6	Предел прочности при растяжении вдоль оси X σ_{xb}^+ , МПа	402	0%	-16% ... +13%
7	Предел прочности при сжатии вдоль оси X σ_{xb}^- , МПа	429	0%	-20% ... +16%
8	Предел прочности при растяжении вдоль оси Y σ_{yb}^+ , МПа	401	0%	-16% ... +14%
9	Предел прочности при сжатии вдоль оси Y σ_{yb}^- , МПа	431	0%	-21% ... +16%
10	Предел прочности при сдвиге в плоскости XY $\tau_{хув}$, МПа	217	0% ... +1%	-3% ... +76%

Анализ отклонений показал, что обшивка панели ЗПК имеет однородные свойства по всей регулярной части. В торцевой части значительные смещения направлений волокон привели к высокой неоднородности ФМХ обшивки с уменьшением свойств в некоторых областях до 21 %.

Выводы

1. Проведен анализ операции выкладки нижней обшивки панели ЗПК в усиленном исполнении и ее влияния на ФМХ.
2. Установлено, что при выкладке слоев 90° образуются области с нехваткой материала в торцевой зоне обшивки. Программными средствами была сгенерирована развертка слоя, компенсирующая возникновение дефектов за счет усложнения операций по раскрою материала.
3. Проведенный анализ на смещение волокон показал высокую однородность КМ в регулярной части обшивки.
4. Выявлено, что в торцевой части обшивки замечаются значительные смещения волокон наполнителя, которые в свою очередь приводят к большой неоднородности и снижению ФМХ КМ в этой части.
5. Результаты проведенных экспериментальных испытаний показали высокое соответствие с расчетными значениями в отношении упругих (расхождение до 5 %) и прочностных (до 7 %) свойств.

Список литературы

1. Партас В.К., Удовицкий Д.В. Некоторые проблемы автоматизации производства. Статья канд.техн.наук/ООО «Технос» М, 2005.
2. Космачев Юрий. FIBERSIM: курс на автоматизацию проектирования и подготовки производства из композитов.// Журнал «Умное производство – журнал для руководителей промышленных предприятий», выпуск 20 от 12.12.

3. Хомченко В.Г., Федотов А.В. Автоматизация технологических процессов и производств. Омск: «Омский государственный технический университет», 2005. С. 6–9.
4. Суханова А.Ю. Siemens PLM Software: от технологического проектирования к производству.// Журнал «CAD/CAM/CAE OBSERVER», № 6, 2012, С. 82–87.
5. Евгенийев Г., Кузьмин Б., Лебедев С., Тагиев Д. САПР XXI века: интеллектуальная автоматизация проектирования технологических процессов. // САПР и Графика, № 4, 2000.
6. Крылович А.В. Информационные технологии в управлении предприятием. URL: <http://cfin.ru/itm/kis/tops2.shtml>.
7. FiberSim: Engineering innovative, durable and lightweight composite structures. URL: siemens.com/plm/fibersim.
8. FiberSim Инструкция пользователя.// Siemens Product Lifecycle Management Software Inc., 2012.
9. Olivier Guillermin. Advanced Composite Engineering using MSC.Patran and FiberSIM: [Электронный ресурс]. URL: <http://web.mscsoftware.com/support/library/conf/auto00/p02500.pdf>
10. Olivier Guillermin. FiberSIM: Advanced CAD software for composite engineering, from racing to production: [Электронный ресурс]. URL: http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2002/pdf/b05.pdf
11. Алфуттов Н.А., Зиновьев П.А., Попов Б.Г. Расчет многослойных пластин и оболочек из композиционных материалов. – М: Машиностроение, 1984. – 264 с.

УДК 678.027.72

Выбор температурного режима термопрессования композиционного материала на основе полифениленсульфида

Смирнов Г.К.^{1,2}; Лапин Р.В.¹; Фатеева М.А.²; Ходнев А.Д.²;
Гареев А.Р.^{1,2}, к.т.н.; Резник С.В.¹, д.т.н.

GKSmirnov@rosatom.ru

¹ *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»*

² *Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» (АО «НИИГрафит»)»*

Аннотация:

Термопластичные композиционные материалы перспективны для применения в различных видах конструкций благодаря ценному сочетанию высоких физико-механических характеристик и достоинств экономичной технологии производства. Вместе с тем, вопросы выбора рациональных режимов производства деталей из таких материалов по-прежнему актуальны. Настоящая работа посвящена экспериментальным исследованиям образцов композиционного материала, в состав которого входила углеродная лента и полифениленсульфид в качестве связующего. Рассмотрено влияние температурного режима прессования препрегов на основе полифениленсульфида на структуру полимера с целью выявления рационального температурного режима переработки.

Ключевые слова:

термопластичный композиционный материал, углеродная лента, полифениленсульфид, режим прессования, эксперимент, тепловые режимы

Введение

Полимерные композиционные материалы широко применяются при создании несущих и корпусных конструкций в аэрокосмической технике, автомобилях, морских и речных судах, трубопроводах [1–5]. Ответственные изделия из армированных на протяжении многих лет преимущественно изготавливаются с применением термореактивных связующих, требующих нагрева и выдержки заготовок изделий до завершения процесса полимеризации, поликонденсации и не имеющих возможности последующего возврата в исходное состояние.

В настоящее время активно развиваются технологии производства композитных конструкций на основе термопластичных связующих, имеющих ряд преимуществ: возможность многолетнего длительного хранения термопластичных препрегов без специальных условий, повышенные физико-механические характеристики (высокая демпфирующая способность, износостойкость и ударная вязкость), сокращение цикла формования изделий вследствие отсутствия процесса отверждения связующего компонента [6–9].

Одним из конструкционных термопластичных связующих является полифениленсульфид (ПФС). При термообработке ПФС формируется сшитая структура полимера, что в свою очередь, оказывает влияние на физико-механические и теплофизические характеристики [10]. Сшивка ПФС затрудняет процессы кристаллизации, что можно обнаружить по снижению показателя текучести расплава и температуры плавления [11]. В свою очередь, степень сшивания зависит от таких технологических параметров как время прессования, максимальная температура переработки, скорость нагрева и скорость охлаждения.

Указанная особенность связующего требует детального анализа технологических режимов изготовления как самого изделия из термопластичного композиционного материала (ТПКМ), так и препрегов на

его основе, чтобы обеспечить прогнозируемые характеристики деталей. В работе исследовалась степень сшивки ПФС при изготовлении композиционного материала с углеродным наполнителем методом термопрессования с различными температурными режимами.

Изготовление образца композиционного материала

В работе в качестве наполнителя композиционного материала была взята углеродная ткань с характеристиками, приведенными в таблице 1. Выбор обусловлен высокой удельной прочностью и жесткостью композиционного материала с армирующим компонентом в виде непрерывного углеродного волокна, что обеспечивает снижение массы изделий с сохранением их функционала, а в некоторых случаях увеличение срока эксплуатации и повышение общей работоспособности конструкции.

Таблица 1

Характеристики углеродной ткани

Плотность	Тип плетения	Материал основы
200 г/м ²	Саржа 2/2; полотно	ЗК

Для изготовления образца использовался порошок ПФС с фракцией 40-100 мкм, которым покрывали углеродную ткань с двух сторон методом электростатического нанесения. Технологический процесс обеспечивал изготовление одного слоя термопластичного композита толщиной $0,21 \pm 0,2$ мм.

Прессование осуществлялось на электрогидравлическом термопрессе с контролем усилия прижима плит по цифровому гидравлическому манометру. Переработка термопластичного препрега проводилась при различных температурных режимах, представленных на рисунке 1.

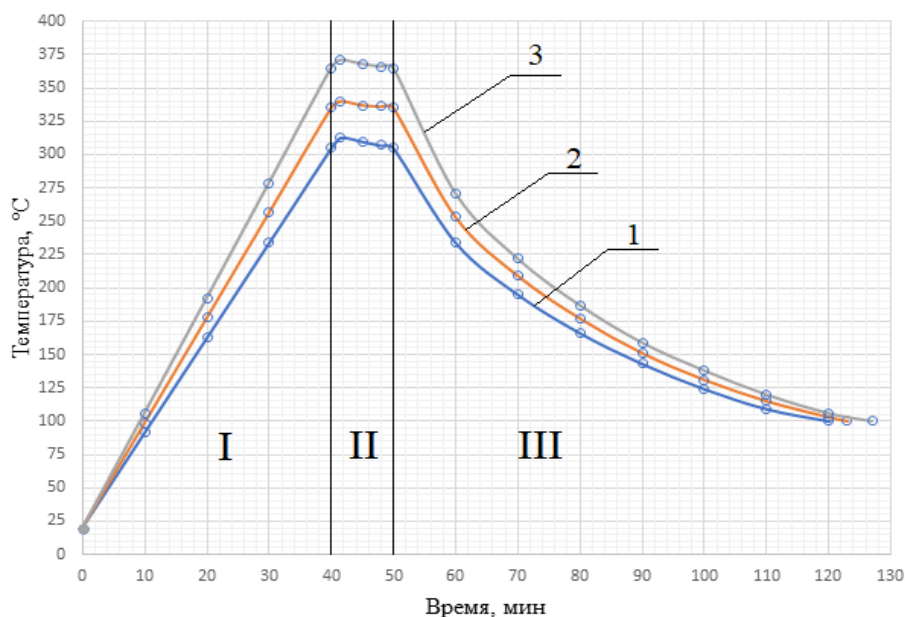


Рис. 1 – Температурные режимы прессования композиционного материала на основе ПФС: 1 – $T_{max} = 305\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 – $T_{max} = 335\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 – $T_{max} = 365\text{ }^{\circ}\text{C}$

Режимы разделяются на три части: нагрев (I), выдержка (II), охлаждение (III). Нагревание пресс-формы для различных вариантов температурного режима происходило в течение 40 минут до температур $305\text{ }^{\circ}\text{C}$, $335\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Затем образец выдерживался при давлении $0,9\text{ МПа}$ и заданной температуре в течение 5 минут. Далее нагревательные элементы термопресса выключались, обеспечивая естественное охлаждение матрицы при конвективном теплообмене с окружающей средой и с потерей тепла за счет излучения. Указанное постепенное снижение температуры системы «пресс-форма – изделие» без использования дополнительного охлаждения обосновано лучшим протеканием релаксационных процессов в образце композиционного материала, что обеспечивает меньшие остаточные напряжения [12].

Выбранные температуры выдержки основаны на результатах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) образцов ненаполненного ПФС [13].

Исследование теплофизических характеристик композиционного материала после переработки

Характеристики композиционного материала на основе полифениленсульфида зависят от температуры выдержки и продолжительности термообработки [14]. Для определения степени сшивки ТПКМ после переработки был проведен анализ ДСК кривых для определения изменения температуры плавления и выраженности пика фазового перехода. Указанные изменения принимались за критерии оценки степени сшивки, опираясь на работы [10, 11, 15, 16].

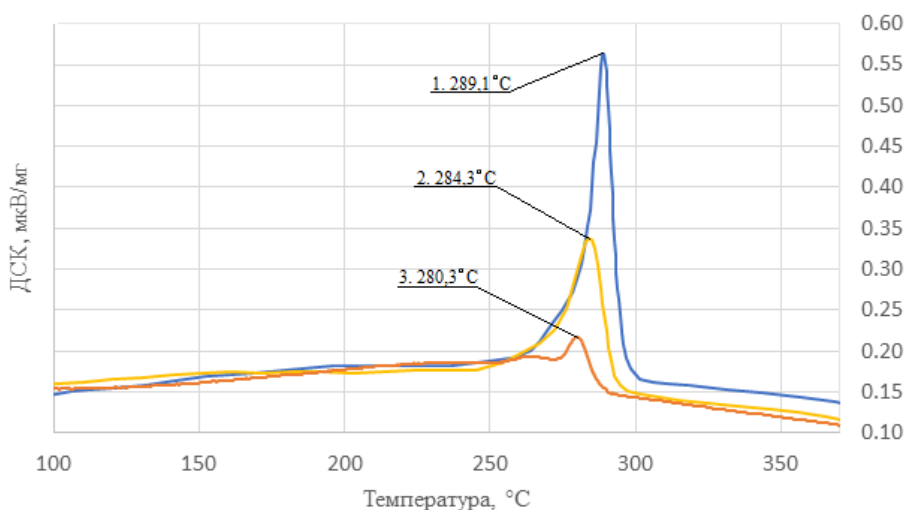


Рис. 2 – Кривые ДСК для образцов после прессования с различными температурами выдержки: 1 – $T_{\max} = 305$ °C, 2 – $T_{\max} = 335$ °C, 3 – $T_{\max} = 365$ °C

Как видно из полученных кривых ДСК при увеличении температуры выдержки при термопрессовании температура плавления полимера снижается. Вместе со снижением температуры плавления также пик фазового перехода становится менее выраженным, уменьшается площадь под кривой ДСК, что может говорить об уменьшении теплоты плавления. Обе указанные зависимости свидетельствуют о прохождении процессов окислительной сшивки полимера при прессовании образцов [11]. Причем для образца с максимальной температурой выдержки при термопрессовании степень сшивки полимера является наивысшей. Прохождение процессов структурирования в ПФС повышает термостойкость, теплостойкость и

модуль упругости первого рода материала, однако снижает прочностные характеристики композита [17]. Сделан вывод о целесообразности выбора температурного режима при термопрессовании ТПКМ с температурами выдержки в диапазоне от 360 °С до 380 °С для формования изделий с более высокой температурой работоспособности и также для обеспечения более жесткого материала. Однако для формования изделий с максимальной прочностью конструкции из указанного материала для рассмотренных случаев температурных режимов следует выбрать вариант с наиболее низкой температурой выдержки.

Выводы

В результате были изготовлены образцы композиционного материала на основе полифениленсульфида термопрессованием с различными температурами выдержки, выбор которых основывался на ДСК ненаполненного полимера. Проведен анализ ДСК кривых полученных образцов, на основе которого сделан вывод об изменении структуры ПФС различной степени, а именно произошла окислительная сшивка ПФС, что влияет на физико-механические и теплофизические характеристики композита.

Выбор температурного режима основывается на требованиях, которые предъявляются к материалу при проектировании различного рода конструкций. А именно для достижения высоких показателей жесткости, термостойкости и теплостойкости при использовании полифениленсульфида в качестве связующего в композите необходимо выбирать преимущественно более высокие температуры термопрессования. Среди рассмотренных в качестве рационального режима прессования для указанных требований был выбран вариант с температурой выдержки от 360 °С до 370 °С. В свою очередь, для обеспечения высокого уровня прочности композита рациональна температура выдержки на диапазоне от 300 °С до 310 °С.

Список литературы

1. Термопластичные композиционные материалы для авиации / А.Е. Сорокин, Г.Н. Петрова, В.А. Самогонова [и др.] // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: Материалы II Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 30 ноября 2017 года / Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2017. – С. 196–217.
2. Taheri F. Advanced fiber-reinforced polymer (FRP) composites for the manufacture and rehabilitation of pipes and tanks in the oil and gas industry // Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications. Canada: Woodhead Publishing. 2013. P. 662–704.
3. Review of advanced composite structures for naval ships and submarines / Mouritz A.P. [et al.] // Composite structures. 2001. Vol. 53. No 1. P. 21–42.
4. Reznik S.V. Thermal regimes of space composite structures. Part I. MATEC Web of Conferences 194, 01048 (2018), DOI: 10.1051/mateconf/201819401048
5. Reznik S.V. Thermal regimes of space composite structures. Part II. MATEC Web of Conferences 194, 01049 (2018), DOI: 10.1051/mateconf/201819401049
6. Comparison of low velocity impact modelling techniques for thermoplastic and thermoset polymer composites / Sun X. C. [et al.] // Composite Structures. 2018. Vol. 203. P. 659–671.
7. Vodicka R. Thermoplastics for airframe applications a review of the properties and repair methods for thermoplastic composites // Aeronautical and Maritime Research Laboratory. 1996. 22 p.
8. Fernández I., Blas F., Frövel M. Autoclave forming of thermoplastic composite parts // Journal of Materials Processing Technology. 2003. Vol. 143. P. 266–269.

9. Перспективные термопластичные композиционные материалы / Б. С. Кирин, Г. Н. Петрова, А. Е. Сорокин [и др.] // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: Материалы III Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 29 ноября 2018 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2018. – С. 396–405.

10. Влияние термического воздействия на некоторые физико-механические свойства полифениленсульфида / В.А. Сергеев, В.К. Шитиков, В.И. Неделькин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1997. – Т. 19. – №6. – С. 1298–1301.

11. Мамхегов, Р.М. Совершенствование технологии получения полифениленсульфида с использованием каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита: специальность 02.00.06 “Высокомолекулярные соединения”: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Мамхегов Рустам Мухамедович. – Нальчик, 2019. – 166 с.

12. Михайлин, Ю.А. термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин; Ю.А. Михайлин. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 623 с. – ISBN 5939131042.

13. Обоснование технологических параметров при производстве композитной ленты на основе полифениленсульфида / Г.К. Смирнов, С.В. Резник, А.Р. Гареев, А.Д. Ходнев // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2021. – №7(115). – DOI 10.18698/2308-6033-2021-7-2098.

14. Dai, K.H., & Scobbo J.J. The effect of curing on the crystallization of poly (phenylene sulfide) / Polymer Bulletin 36 (1996): 489-493. <https://doi.org/10.1007/BF00315068>.

15. S. Lee, Effect of Curing Poly(p-Phenylene Sulfide) on Thermal Properties and Crystalline Morphologies / S. Lee, D. Kim, J. Park, M. Park, H. Joh and B. Ku // *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol. 3 No. 2, 2013, pp. 145-149. doi: 10.4236/aces.2013.32017.

16. L.B. Nohara, E.L. Nohara, A. Moura, J.M.R.P. Gonçalves, M.L. Costa, and M.C. Rezende, Study of crystallization behavior of poly (phenylene sulfide), *Polimeros: Ciencia e Tecnologia* 16 (2006), pp. 104–110.

17. Дмитренко, В.П. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов / В.П. Дмитренко, Г.С. Головкин. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-издательский центр ИНФА-М», 2016. – 471 с. – (Научная мысль). – ISBN 9785160107578.

УДК 678

Применение плазмы атмосферного давления как способ подготовки поверхности полимерных композиционных материалов под склеивание

Баранников А.А., Постнов В.И., д.т.н.;

Вешкин Е.А., к.т.н.; Сатдинов Р.А.

untcviam@viaml.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ) (УНТЦ ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт»), г. Ульяновск

Аннотация:

В статье отмечены результаты анализа и выбора способа подготовки поверхности для ПКМ на основе клеевых препрегов. Исследовано влияния ПАД на свойства поверхности стеклопластика марки ВПС-53К и углепластика марки ВКУ-30К. УМТ49 и прочность клеевого соединения на их основе. Определен допустимый интервал времени хранения между обработкой поверхности ПКМ ПАД и процессом склеивания. Отработан режим обработки ПАД. Разработана технология подготовки поверхности ПКМ под склеивание и выпущена НД. Проведено опробование ПКМ обработанного ПАД в производственных условиях изготовителя лопастей несущего винта вертолета семейства «Ми».

Ключевые слова:

стеклопластик, углепластик, сопротивление отслаиванию, лопасть несущего винта вертолета, клеевое соединение, плазма атмосферного давления, клеевой сдвиг, краевой угол смачивания, свободная энергия поверхности

Введение

Материалы нового поколения, разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, составляют основу создания современной отечественной гражданской и специальной авиационной техники (АТ), конкурентоспособной на мировом рынке [1–3]. При этом доля полимерных композиционных материалов в них с каждым годом неуклонно растет.

Прогнозы развития мирового рынка гражданской и военной авиации говорят об увеличении спроса на АТ, что требует от производителей увеличения объемов производства существующей и разрабатываемой перспективной техники [4–6]. В этих условиях выводится на первый план вопрос обеспечения надежности АТ, которая определяет в конечном итоге, безопасность и экономическую эффективность АТ.

Многолетние исследования, проводимые в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, при разработке клеев и способов подготовки поверхности ПКМ к ним показали, что важнейшую роль в обеспечении надежности клееных конструкций из ПКМ играет подготовка поверхности склеиваемых их элементов. Было установлено, что:

- прочность клеевого соединения, выполненного с применением одного и того же клея, зависят от способа подготовки поверхности;
- морфология поверхности специфична для каждого вида обработки и является одним из основных факторов, определяющих адгезионную прочность клеевого соединения;
- оптимальные варианты подготовки поверхности для одного клея не являются оптимальными для другого.

Однако, на практике встречаются случаи, когда оптимальные варианты подготовки поверхности для одного клея не являются оптимальными для склеиваемых им материалов.

Одним из таких примеров является клеевое соединение «лонжерон–обшивка», применяемое в изготовлении лопасти несущего винта (ЛНВ)

вертолета семейства «Ми» выполненной при помощи клея ВК-27А рисунок 1, где в качестве обшивки применяется тонколистовой стеклопластик марки ВПС-53К, а лонжерон выполнен из стеклопластика марки ВПС-18 [7-12].

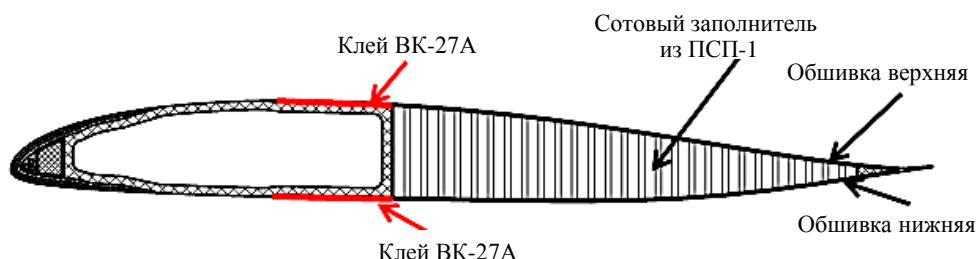


Рис. 1 – Зона клеевого соединения «лонжерон–обшивка» ЛНВ вертолета семейства «Ми»

Было установлено, что применяемый в технологическом процессе формирования данного клеевого соединения способ подготовки поверхности (зашкуривание) не обеспечивает требуемое значение прочности клеевого соединения установленного нормативной документацией (НД) на изготовление ЛНВ.

В этой связи, специалисты НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ поставили перед собой задачу разработать технологию подготовки поверхности тонколистового стеклопластика марки ВПС-53К и материалов схожих с ним по своей химической природе.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной проблемы 13.2 «Конструкционные ПКМ» [13].

Материалы и методы

Разработка технологии проводилась в несколько этапов.

На первом этапе был проведен анализ способов подготовки поверхности ПКМ под склеивание, применяющихся в отечественном и зарубежном авиастроении.

На втором этапе проведена работа по оценки возможности применения ПАД в качестве способа подготовки поверхности тонколистового стеклопластика марки ВПС-53К (далее стеклопластик).

На третьем этапе были проведены исследования влияния ПАД на свойства поверхности стеклопластика и изменение прочности клеевого соединения, на его основе.

На четвертом этапе были проведены исследования влияния ПАД на свойства поверхности углепластика марки ВКУ-30К.UMT49 (далее углепластик) и изменение прочности клеевого соединения, на его основе.

На пятом этапе была разработана технология подготовки поверхности ПКМ под склеивание.

На шестом этапе проведено опробование стеклопластика, обработанного ПАД по разработанной технологии, на предприятии по выпуску ЛНВ вертолетов семейства «Ми» в ходе изготовления и испытания хвостовых отсеков ЛНВ.

В работе использовались следующие виды материалов: стеклопластик ТУ 1-595-25-1496-2015; углепластик ТУ 1-595-14-1304-2012, клей марки ВК-27 (ВК-27А) ТУ 1-595-14-692-2008, стеклопластик марки СТ-69Н ТУ 1-595-10-631-2001 (жесткая подложка).

Использовались следующие основные методы исследований: прочность при сдвиге клеевых соединений по ГОСТ 14759-69; сопротивления отслаиванию клеевого соединения, ГОСТ Р 57832-2017; определение краевого угла смачивания поверхности, СТО 1-595-7-593-2019; определение характера разрушения клеевых соединений ГОСТ Р 56977-2016.

Обработка проводилась при помощи генератора плазмы атмосферного давления. Измерение краевого угла смачивания проводилось при помощи прибора автоматизированного оптического анализатора для измерения краевого угла смачивания ОСА-15ЕС, определение свободной энергии

поверхности и работы адгезии производилось при помощи программного обеспечения OCA-15EC SCA 20, 21, 22. Измерение шероховатости проводилось при помощи профилометра Mitutoyo Surftest SJ-210. Механические испытания проводились на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z050. Снимки микроструктуры поверхности ПКМ выполнены при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 XMU.

Результаты

В ходе проведения анализа способов подготовки поверхности ПКМ под склеивание, применяющихся в отечественном и зарубежном авиастроении, было установлено, что на предприятиях авиационной отрасли нашей страны основными способами подготовки поверхности ПКМ под склеивание остаются механическая обработка – зашкуривание и пескоструйная обработка, с разными вариациями механизации и автоматизации. При этом, несмотря на известные недостатки данных способов, внедрение современных перспективных способов подготовки поверхности под склеивание в технологические цепочки изготовления клееных конструкций АТ из ПКМ, как правило, упираются в стандартный набор проблем: не желание менять уже существующие технологические цепочки, скептицизм, ограниченность финансирования и многие другие. При этом общеизвестные мировые лидеры по выпуску АТ активно применяют их в своих технологических цепочках. Анализ зарубежной литературы показал, что одним из перспективных методов подготовки поверхности ПКМ под склеивание, на сегодняшний день, является плазма атмосферного давления (ПАД) [14-33]. Одним из примеров применения ПАД в изготовлении конструкций из ПКМ, за рубежом, это обработка полок лонжерона (заранее изготовленных) воздушного тормоза самолета Eurofighter Typhoon, перед процессом формования его обшивки и одновременным их склеивании рисунок 2 [30].



Рис. 2 – Применение ПАД при изготовлении воздушного тормоза самолета Eurofighter Typhoon

Другим примером, являющимся более прогрессивным это встраивание ПАД в систему автоматизированной сборки вертикального оперения самолета A320 (проект FLEXMONT) производства Airbus (обработка полук силового набора) рисунок 3 [31].



Рис. 3 – Применение ПАД в системе автоматизированной сборки вертикального оперения самолета A320

Еще одним примером применения ПАД является подготовка поверхности ПКМ перед проведением ремонта конструкций из ПКМ рисунок 4 [32].



Рис. 4 – Применение ПАД при проведении ремонта конструкций из ПКМ

В ходе проведения второго этапа работ была проведена работа по оценке возможности применения ПАД в качестве способа подготовки стеклопластика. Суть работы заключалась в сравнительных испытаниях образцов клеевого соединения на основе стеклопластика, обработанного различными способами подготовки поверхности, в том числе и ПАД, клея ВК-27 и стеклопластик марки СТ-69Н методом определения сопротивления отслаиванию клеевого соединения по ГОСТ Р 57832-2017. Было установлено, что максимальное значение прочности клеевого соединения было достигнуто при использовании в качестве способа подготовки поверхности ПАД рисунок 5.

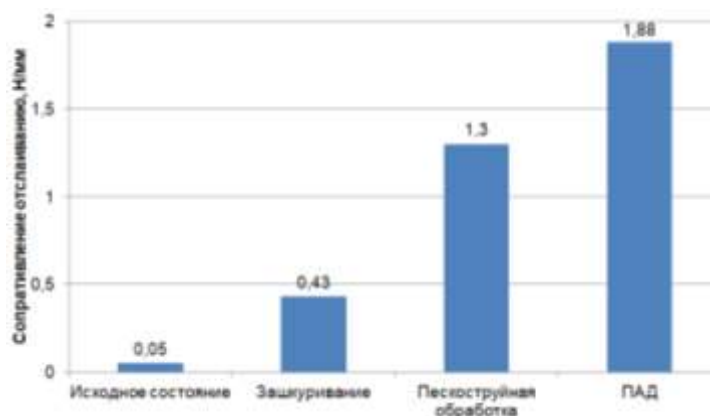


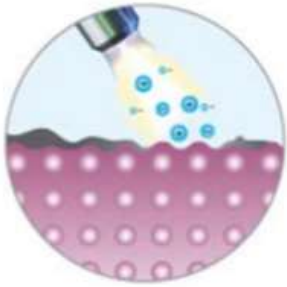
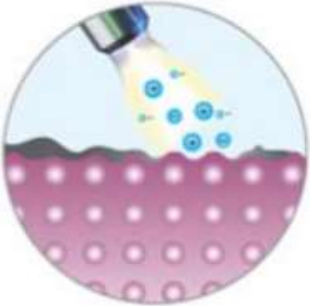
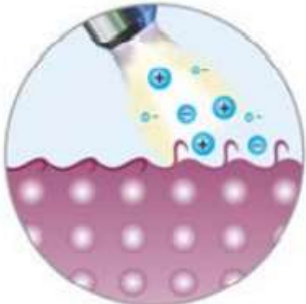
Рис. 5 – Результаты исследования влияния способов подготовки поверхности стеклопластика на изменение прочности клеевого соединения

Так же было отмечено, что после обработки ПАД, увеличивается шероховатость поверхности и уменьшается краевой угол смачивания (КУС) (измерения проводились в соответствии с СТО 1-595-7-593-2019), говорящий об улучшении смачиваемости поверхности. Полученные результаты стали отправной точкой для последующих исследований и разработки технологии подготовки поверхности ПКМ под склеивание. Более подробно, с результатами, полученными на втором этапе, можно ознакомиться в работе [34].

Исследования, проводимые на третьем этапе показали, что в процессе обработки поверхности стеклопластика ПАД протекают одновременно три процесса (очистка, абляция (травление) и функционализация (активация) таблица 1). Которые в совокупности приводят к: увеличению шероховатости поверхности стеклопластика, уменьшению КУС, что в свою очередь говорит нам об улучшении смачиваемости его поверхности, увеличению свободной энергии его поверхности (СЭП) и ее работы адгезии (W_a) и в целом к повышению адгезионной прочности клеевого соединения.

Таблица 1

Описание процесса обработки ПАД

Наименование процесса	Описание процесса
Очистка 	Ионы и свободные электроны, в плазменном пучке, бомбардируя поверхность ПКМ разрушают загрязняющие вещества, присутствующие на ней. Одновременно с этим, присутствующие на поверхности ПКМ органические соединения окисляются и, превращаясь в основном газовую фазу, удаляются из зоны обработки.
Абляция (травление) 	Абляция или плазменное травление – это физическая обработка, отличающаяся от очистки только количеством удаляемого материала. Абляция важна для очистки сильно загрязненных поверхностей ПКМ, удаления слабых пограничных слоев, образующихся во время изготовления деталей, а также для обработки наполненных или полукристаллических материалов. Это приводит к изменению морфологии поверхности на микроуровне, улучшая смачиваемость поверхности.
Функционализация (активация) 	Функционализация или активация – это процесс создания ковалентно связанных функциональных групп (кислородные, гидроксильные, карбоксильные и водородные) на пограничном слое раздела фаз, поверхности ПКМ, достигающееся за счет ее бомбардировки ионами и свободными электронами, в плазменном пучке. Одновременно с этим происходит увеличение поверхностной энергии, способствующее улучшению смачиваемости поверхности ПКМ.

Так же необходимо отметить изменение характера разрушения (в соответствии с ГОСТ Р 56977-2016) образцов клеевого соединения с АДН (в исходном состоянии, без обработки ПАД) на преимущественно LFT при 20 °С и СОН при 80 °С после обработки стеклопластика ПАД.

Параллельно с проводимыми исследованиями на данном этапе была проведена работа по определению допустимого интервала времени хранения между обработкой поверхности стеклопластика ПАД и процессом склеивания и отработан режим обработки. Установлено, что со временем КУС увеличивается, при этом СЭП и W_a остаются на достаточно высоком

уровне. Прочность клеевого соединения уменьшается, но незначительно. Характер разрушения образцов клеевых соединений на основе стеклопластика с обработанной поверхностью ПАД и после хранения 1, 3 и 6 месяцев в основном сохраняет смешанный характер LFT при испытаниях при 20 °С и изменяется с СОН на TLC при 80 °С. Основные результаты, полученные в ходе выполнения третьего этапа представлены на рисунке 6.

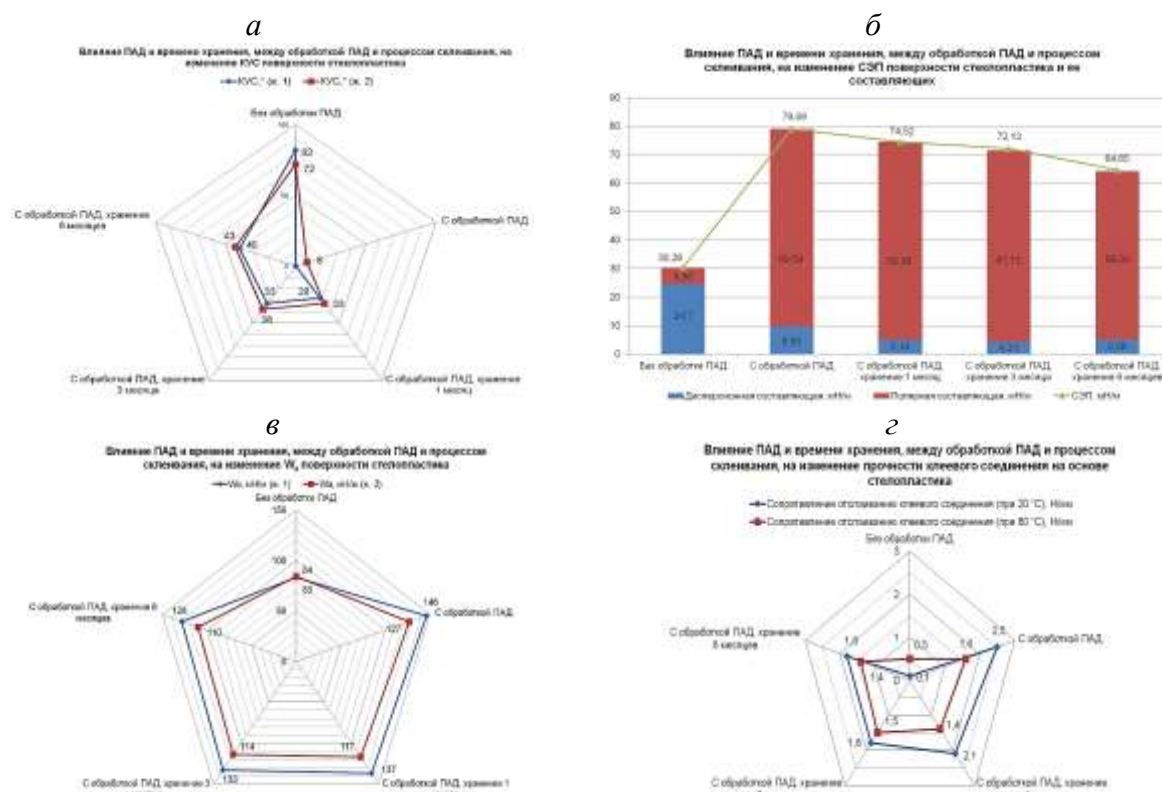


Рис. 6 – Основные результаты исследования влияния ПАД на адгезионные свойства поверхности стеклопластика и прочность клеевого соединения на его основе: *а* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение КУС; *б* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение СЭП; *в* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение W_a ; *г* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение прочности клеевого соединения

Более подробно с исследованиями, можно ознакомиться в работах [34, 35] и в последующих публикациях по данному циклу работ.

На четвертом этапе были получены результаты схожие с результатами, полученными на третьем этапе, которые представлены на рисунке 7. Однако стоит отметить следующие: испытания образцов клеевого соединения на

основе углепластика и клея ВК-27 проводились в соответствии с ГОСТ 14759-69. Характер разрушения образцов клеевого соединения на основе углепластика обработанного ПАД меняется с АДН (в исходном состоянии, без обработки ПАД) на преимущественно смешанный характер FT-СОН при 20 °С с различным процентным соотношением FT и на СОН при 80 °С после обработки углепластика ПАД. Характер разрушения образцов клеевых соединений на основе углепластика с обработанной поверхностью ПАД и после хранения 1, 3 и 6 месяцев в основном сохраняет смешанный характер FT- СОН, с различным процентным соотношением FT, при испытаниях при 20 °С, и СОН при испытаниях при 80 °С.

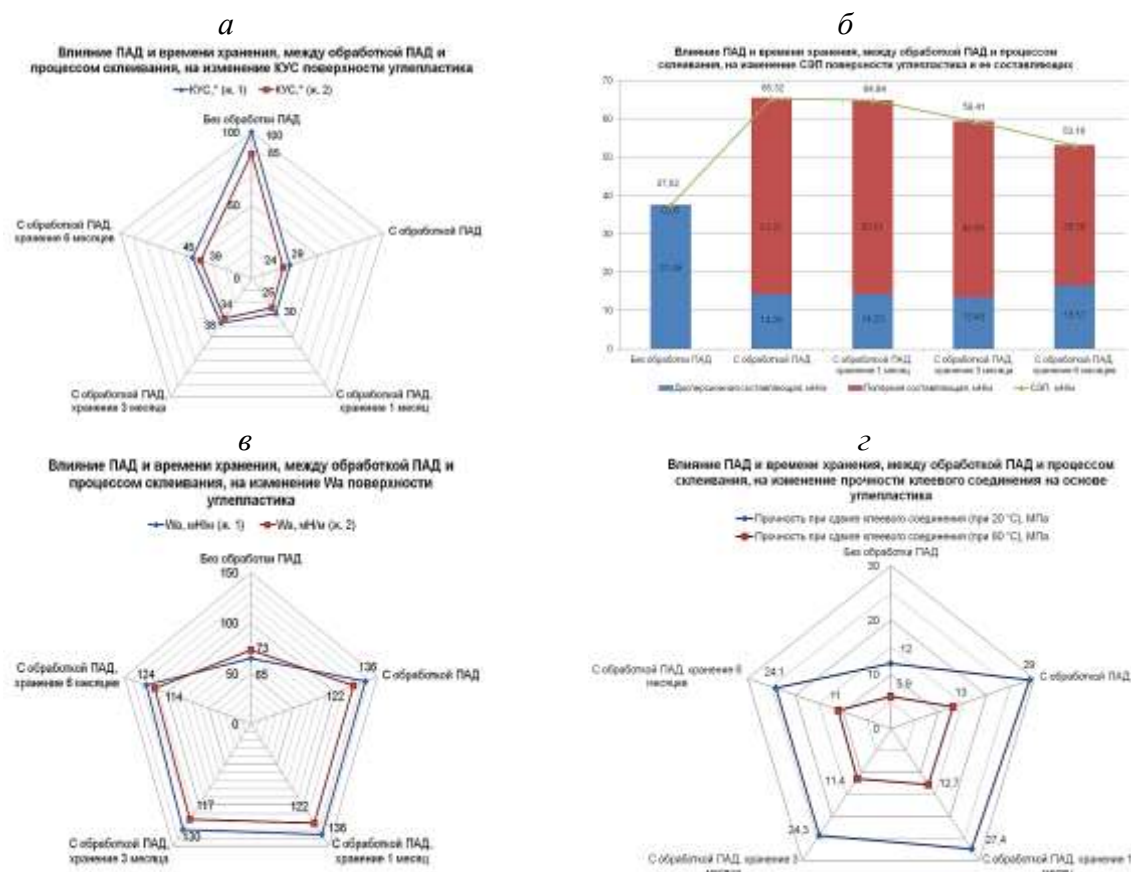


Рис. 7 – Основные результаты исследования влияния ПАД на адгезионные свойства поверхности углепластика и прочность клеевого соединения на его основе: *а* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение КУС; *б* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение СЭП; *в* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение W_a ; *г* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение прочности клеевого соединения

Более подробно с исследованиями, можно ознакомиться в работе [36] и в последующих публикациях по данному циклу работ.

На пятом этапе работ была разработана технология подготовки поверхности ПКМ ПАД под склеивание и выпущена соответствующая НД.

В ходе выполнения шестого этапа работы было проведено опробование стеклопластика, обработанного ПАД по разработанной технологии, на предприятии по выпуску ЛНВ вертолетов семейства «Ми» в ходе изготовления и испытания хвостовых отсеков ЛНВ. На рисунке 8 представлены основные результаты испытаний обработанного стеклопластика в составе конструкции ХО ЛНВ вертолета.

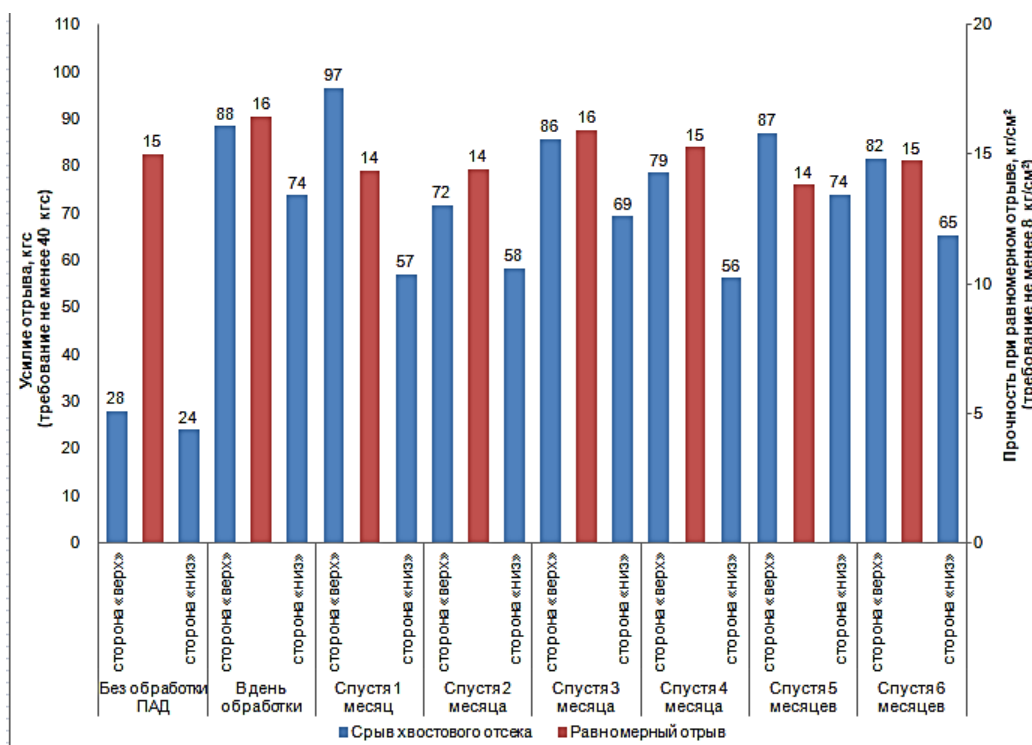


Рис. 8 – Основные результаты испытаний

Было установлено, что значения усилия отрыва ХО и прочности при равномерном отрыве соответствуют требованиям НД на ЛНВ вертолета семейства «Ми». При этом, они соответствуют требованиям НД и спустя 6 месяцев после обработки стеклопластика. Стоит отметить, что характер

разрушения клеевого соединения при испытаниях по определению усилия отрыва ХО носит преимущественно FT(5-98%)-СОН при 20 °С.

Исследования, проводимые на контрольных образцах в условиях НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ показали, что прочность клеевого соединения (по ГОСТ Р 57832-2017), СЭП и как следствие W_a , находится на высоком уровне, даже спустя 6 месяцев рисунок 9. Отмечается увеличение КУС. Характер разрушения клеевого соединения при испытаниях носит преимущественно LFT при 20 °С.

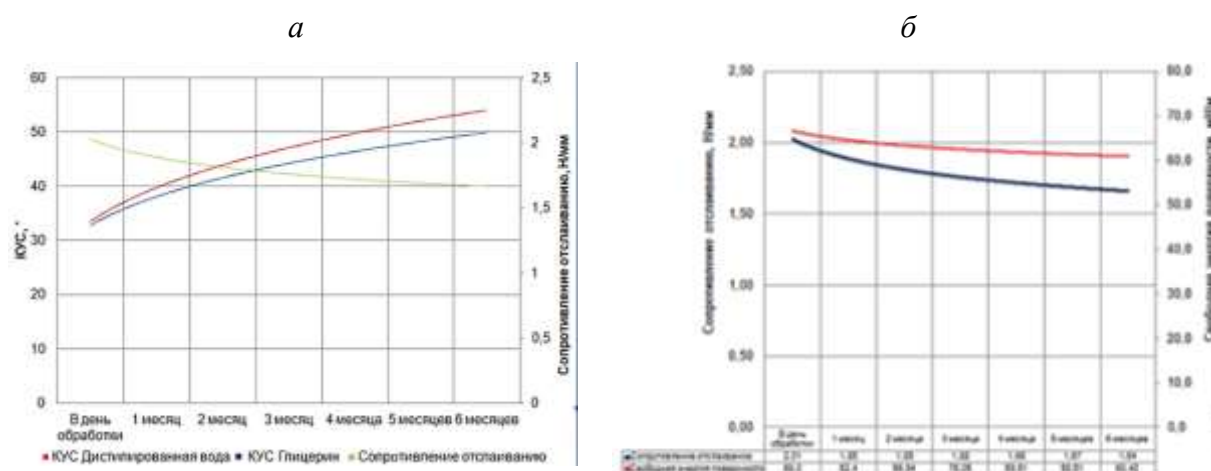


Рис. 9 – Результаты испытаний и исследования контрольных образцов стеклопластика: *а* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение прочности клеевого соединения и СЭП; *б* – результаты исследования влияния ПАД и времени хранения, между обработкой ПАД и процессом склеивания, на изменение прочности клеевого соединения и КУС

Более подробно с исследованиями, можно ознакомиться в работе [36] и в последующих публикациях по данному циклу работ.

Обсуждение и заключение

Проведен анализ способов подготовки поверхности ПКМ под склеивание, применяющихся в отечественном и зарубежном авиастроении. Который показал, что одним из перспективных на сегодняшний день способов подготовки поверхности ПКМ под склеивание является ПАД.

Проведена оценки возможности применения ПАД в качестве способа подготовки поверхности стеклопластика путем сравнительных испытаний

образцов клеевого соединения на основе стеклопластика, обработанного различными способами подготовки поверхности, в том числе и ПАД, клея ВК-27 и стеклопластик марки СТ-69Н методом определения сопротивления отслаиванию клеевого соединения по ГОСТ Р 57832-2017.

Проведены исследования влияния ПАД на свойства поверхности стеклопластика и углепластика и изменение прочности клеевого соединения, на их основе. Которые показали, что после обработки ПАД происходит увеличение шероховатости поверхности, уменьшение КУС, что в свою очередь говорит нам об улучшении смачиваемости поверхности, увеличение СЭП и работы адгезии (W_a) и в целом повышение адгезионной прочности клеевого соединения. При этом по истечению времени КУС увеличивается, СЭП и W_a остаются на достаточно высоком уровне, а прочность клеевого соединения уменьшается, но незначительно. Определен допустимый интервал времени хранения между обработкой поверхности ПКМ ПАД и процессом склеивания – не менее 6 месяцев.

Разработана технология подготовки поверхности ПКМ под склеивание и выпущена необходимая НД.

Проведено опробование стеклопластика, обработанного ПАД по разработанной технологии, на предприятии по выпуску ЛНВ вертолетов семейства «Ми» в ходе изготовления и испытания хвостовых отсеков ЛНВ, которое показало, что значения усилия отрыва ХО и прочности при равномерном отрыве соответствуют требованиям НД на ЛНВ вертолета семейства «Ми». При этом, они соответствуют требованиям НД и спустя 6 месяцев после обработки стеклопластика.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. №4. С. 331–334.

2. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. №3. С. 97–105.
3. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
4. Основные программы разработки гражданской авиационной техники, «ТИ», ЦАГИ. 2003. Выпуск 3-4. С. 23.
5. Прогнозы развития мирового рынка гражданской авиации, «ТИ», ЦАГИ. – 2003. – выпуск 3-4. – С. 6.
6. Global Market Forecast [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.Airbus.com (11.11.2021)
7. Гребеников А.Г., Дьяченко Ю.В., Коллеров В.В. и др. Конструктивно-технологические особенности несущих поверхностей вертолета из полимерных композиционных материалов // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии. 2019. № 84. С. 4–49.
8. Завалов О.А., Башаров Е.А. Методические указания к лабораторной работе «Конструкция лопастей несущих и рулевых винтов». URL: <http://elibrary.mai.ru/MegaPro/Download/ToView/15843?idb=NewMAI2014> (дата обращения: 11.11.2021).
9. Слюсарь Б.Н., Флек М.Б., Гольдберг Е.С. и др. Технология вертолетостроения. Технология производства лопастей вертолетов и авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2013. 230 с.
10. Тополев В.В. Конструкция и эксплуатация вертолета Ми-171. URL: http://78.29.20.90/dw/lib/exe/fetch.php/ps:dikihvf:discip:mi-171_bortmexaniki_.pdf (дата обращения: 11.11.2021).
11. Дорошенко Н.И. Применение ПКМ в конструкции лопастей винтов вертолетов. URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1234.pdf> (дата обращения: 11.11.2021).

12. Завалов О.А. Конструкция несущих и рулевых винтов вертолетов. URL: http://www.kaf102.mai.ru/bibl_files/L_20.pdf (дата обращения: 11.11.2021).

13. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

14. Tracey A.C. Effect of Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Surface Characteristics and Adhesive Bond Quality of Peel Ply Prepared Composites. URL: <https://digital.lib.washington.edu/researchworks/handle/1773/27522> (дата обращения: 11.11.2021).

15. Takeda T., Yasuoka T., Hoshi H. et al. Effectiveness of flame-based surface treatment for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 119. P. 30–37.

16. Zaldivar R.J., Nokes J., Steckel G.L. et al. The Effect of Atmospheric Plasma Treatment on the Chemistry, Morphology and Resultant Bonding Behavior of a Pan-Based Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composite // Journal of Composite Materials. 2009. Vol. 44. Is. 2. P. 137–156. DOI: 10.1177/0021998309345343.

17. Dighton C., Rezai A., Ogin S.L., Watts J.F. Atmospheric plasma treatment of CFRP composites to enhance structural bonding investigated using surface analytical techniques // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2019. Vol. 91. P. 142–149. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.03.010.

18. Zaldivar R.J., Steckel G.L., Morgan B.A. et al. Bonding Optimization on Composite Surfaces using Atmospheric Plasma Treatment // Journal of Adhesion Science and Technology. 2012. Vol. 26. Is. 1–3. P. 381–401.

19. Hansen W. Plasma for Aviation and Aerospace Industries. URL: https://www.plasmatreat.com/downloads/english/15-04_IST_aerospace.pdf (дата обращения: 11.11.2021).

20. Лангер М., Отто Д. Методы исследования поверхностных характеристик полимеров после плазменной обработки. Сравнительный анализ // Анализ и контроль: технологии, приборы, решения. 2018. № 2 (39). С. 2–7.

21. Williams T., Yu H., Hicks R. Atmospheric pressure plasma activation of polymers and composites for adhesive bonding: A Critical Review // Reviews of Adhesion and Adhesives. 2013. Vol. 1. No. 1. P. 46–87. DOI: 10.7569/RAA.2013.097302.

22. Serrano J.S. Surface modifications of composite materials by atmospheric pressure plasma treatment: PhD-Thesis. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2011. 302 p. URL: https://ciencia.urjc.es/bitstream/10115/11379/1/Thesis_June%202011%20JSS-SLU-AUF_v5.pdf (дата обращения: 11.11.2021).

23. Gleich H. Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie: dis. Universität Duisburg-Essen, 2004. 103 p. URL: https://duepublico2.unidue.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00005593/gleichdiss.pdf (дата обращения: 11.11.2021).

24. Rodríguez B.N. Pre-Treatment for adhesive bonding of aerospace composite components: PhM-Thesis. London: Brunel University, 2016. 133 p. URL: <https://bura.brunel.ac.uk/bitstream/2438/14669/1/FulltextThesis.pdf> (дата обращения: 11.11.2021).

25. Al-Maliki H.L.R. Adhesive and tribological behaviour of cold atmospheric plasma-treated polymer surfaces: PhD Dissertation. Gödöllő: Szent István University, 2018. 115 p. URL:

https://szie.hu/sites/default/files/hayder_lateef_dissertation.pdf (дата обращения: 11.11.2021).

26. Lisco F., Shaw A., Wright A. et al. Atmospheric-pressure plasma surface activation for solution processed photovoltaic devices // *Solar Energy*. 2017. Vol. 146. P. 287–297.

27. Kostova K.G., Nishimea T.M.C., Castroa A.H.R. et al. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 314. P. 367–375.

28. Akiyama H., Hasegawa K., Sekigawa T., Yamazaki N. Atmospheric pressure plasma treatment for composites bonding // *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*. 2018. Vol. 55. No. 2. P. 1–5.

29. Lucchetta G. Experimental analysis of atmospheric plasma treatment and resin optimization for adhesive bonding of carbon fiber/epoxy composites. URL: http://tesi.cab.unipd.it/48832/1/Tesi_ANTONELLO_Julien.pdf (дата обращения: 11.11.2021).

30. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Стрельников С.В. Роль подготовки поверхности стеклопластика под склеивание. Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 6. С. 19–27. DOI: 10.31044/1813-7008-2019-0-6-19-27.

31. Mircea Calomfirescu, Rainer Neumaier, Anton Maier, Thomas Körwien, Helmut Thanhofer, Thomas Meer, Michael Hanke, Sarah Froese. Certification Concept and Development of a Bonded Eurofighter Airbrake Flight Demonstrator. URL: <https://www.sto.nato.int/publications/STO%20Meeting%20Proceedings/STO-MP-AVT-266/MP-AVT-266-07.pdf> (дата обращения: 11.11.2021).

32. Ginger Gardiner. The future of CFRP aerostructures assembly [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.compositesworld.com/articles/the-future-of-cfrp-aerostructures-assembly> (11.11.2021).

33. Mobile and stationary ULTRASONIC machining of COMPOSITES for MRO and production [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://en.industryarena.com/dmgmori/news/mobile-and-stationary-ultrasonic-machining-of-composites-for-mro-and-production--5251.html> (11.11.2021).

34. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Старостина И.В. Связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. №10. ст.05 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.11.2020 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50.

35. Баранников А.А., Сатдинов Р.А., Е.А. Вешкин, Куршев Е.В. Влияние плазмы атмосферного давления на прочность клеевого соединения на основе углепластика // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. №12. (в печати).

36. Баранников А.А., Постнова М.В., Крашенинникова Е.В., Васюков А.Н. Применение новых технологий в производстве лопастей несущего винта вертолета // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. №11. Ст. 08 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.11.2021 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-91-102.

УДК 621.8

Применение динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при оценке свойств полимерных композиционных материалов с гибридной матрицей

Косенко Е.А., к.т.н.; Баурова Н.И., д.т.н.

KosenkoKate@mail.ru; nbaurova@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Аннотация:

Представлено описание технологии изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) с гибридной матрицей, один из компонентов которой после формования полностью отверждается, а второй сохраняет свое условно жидкое состояние (технический воск, анаэробный и кремнийорганический полимерный материал) и формирует самостоятельную фазу в структуре композита. Наличие границы раздела пониженной прочности, образованной компонентами «жидкой» фазы матрицы позволяет реализовать механизм торможения трещины по Куку-Гордону. На основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии выполнен анализ изменения температуры стеклования и удельной теплоемкости базальтопластиков при добавлении в структуру их матрицы различных компонентов «жидкой» составляющей. Представлены результаты динамического механического анализа базальтопластиков с различными типами гибридных матриц. По результатам проведенных испытаний наилучшими характеристиками обладают образцы с кремнийорганическим полимерным материалом в составе матрицы.

Ключевые слова:

динамический механический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, гибридная матрица, модуль упругости, полимерные композиционные материалы, температура стеклования, удельная теплоемкость

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы находят широкое применение при производстве изделий в различных отраслях промышленности: авиастроение, ракетостроение, производство космической техники, судостроение, автомобилестроение, машиностроение и др. Это обусловлено возможностью получать из композитов изделия с заданным, зачастую противоречивым, комплексом свойств, пониженной массы и обладающих высокой коррозионной стойкостью.

Многообразие областей применения таких изделий требует разработки их новых составов, структур и технологий формования, которые позволят обеспечить высокую долговечность деталей из композитов в различных условиях эксплуатации (воздействие знакопеременных нагрузок, высоких и экстремально низких температур и пр.).

Важнейшей задачей при производстве деталей из ПКМ является выбор или разработка полимерной матрицы, которая обеспечит достижение высоких прочностных характеристик, будет отвечать эксплуатационным и, что немаловажно, технологическим требованиям [1].

Известно, что «живые» природные материалы по многим параметрам существенно превосходят свои искусственные аналоги, при этом большинство из них являются своего рода композитами. Природные конструкционные материалы, такие как живая древесина, компактное вещество кости, некоторые виды минералов (мусковит и асбест), а также многие другие обладают высокими деформационными и механическими свойствами, что связано с наличием в их структуре границ раздела пониженной прочности, которые обеспечивают одновременно различные виды разрушений под действием нагрузок [2, 3].

Поэтому создание ПКМ, обладающих структурой и свойствами «живых» природных материалов является одной из актуальных научно-практических задач.

С этой целью были созданы образцы ПКМ на основе волокнистого наполнителя с добавлением в их матрицу компонентов, сохраняющих свое условно жидкое состояние после формования изделий и, образующих в структуре композита границы раздела пониженной прочности [4]. Эти компоненты формируют самостоятельную фазу и вместе с основным материалом связующего образуют гибридную матрицу.

На основании анализа кинетики отверждения и технологичности использования в качестве компонентов «жидкой» фазы гибридной матрицы ПКМ, были выбраны технический воск, анаэробный и кремнийорганический полимерные материалы.

Проведенные механические испытания показали, что добавление компонентов «жидкой» фазы в состав матрицы ПКМ приводит к изменению комплекса их свойств. Так, анаэробный полимерный материал в составе матрицы базальтопластиков и углепластиков позволяет повысить предел их прочности при растяжении на 2 % и 5 % соответственно по сравнению с контрольными образцами без компонентов «жидкой» фазы в составе матрицы [5, 6]. Также наблюдается увеличение значения относительного удлинения при разрушении: у углепластиков с техническим воском в составе матрицы – на 25 %, а с анаэробным и кремнийорганическим полимерными материалами – на 7 % и 4 % соответственно [5]; у базальтопластиков с техническим воском – на 4 %, а с анаэробным и кремнийорганическим полимерными материалами – на 5 % и 2 % соответственно по сравнению с контрольными образцами.

Важной особенностью ПКМ с кремнийорганическим полимерным материалом является высокая стабильность (наблюдаются минимальные потери) их механических свойств при переходе в область экстремально низких температур (при $t = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) [5].

Для длительного сопротивления разрушению под действием знакопеременных нагрузок помимо прочностных свойств ПКМ должны обладать высокими деформационными свойствами [7–10].

Изучение зависимости механических и вязкоупругих свойств материалов от температуры, времени и частоты под воздействием периодических (циклических) нагрузок осуществляют методом динамического механического анализа (ДМА). Измерения методом ДМА проводятся в соответствии с международными стандартами DIN 53513, DIN 53440, ASTM D 4065, ASTM D 4092.

Методом ДМА определяют зависимость основных характеристик упругости полимерных материалов: динамического модуля упругости E' , динамического модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от частоты воздействия при постоянной температуре или от температуры при постоянной частоте воздействия [11]. Также на сегодняшний день ДМА является самым чувствительным методом для изучения процесса стеклования и других фазовых и физических переходов.

Информацию о связи молекулярного строения и надмолекулярных структур полимеров с их физическими свойствами обычно получают, изучая их физические превращения (или переходы), к которым относится процесс стеклования [12].

Температура стеклования определяет такие важные свойства полимера, как морозостойкость и теплостойкость [13].

Для измерения энергетических характеристик ПКМ применяют один из методов термического анализа – дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) – метод, в котором разность тепловых потоков, подведенных к тиглю с испытуемым образцом и эталонному тиглю, измеряется как функция температуры и/или времени в процессе воздействия на испытуемый и эталонный образцы управляемой температурной программы в установленной атмосфере и при использовании симметричной

измерительной системы. Это достаточно простой и быстрый метод исследования фазовых переходов в материалах.

Скачок теплоемкости ΔC_p при переходе полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое характеризует своего рода потенциальный барьер процесса, описывающий энергетическое отличие двух состояний. Характер изменения теплофизических свойств полимеров как при низких, так и при высоких температурах позволяет получить ценную информацию об их внутреннем строении [12].

ДСК позволяет определять как термодинамические параметры материалов – теплоемкость и ее изменения, энтальпию и энтропию фазовых переходов, энергетические изменения различной природы, так и кинетические характеристики процессов релаксационных переходов в условиях линейно программируемого изменения температуры [14].

Методика ДСК регламентирована целым рядом международных стандартов, таких как ISO 11357 (Plastics-Differential scanning calorimetry), ISO 18373 (Rigid PVC pipes – Differential scanning calorimetry method), ASTM 793 (Standard Test Method for Heats of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry), DIN 51290 (Prüfung von Reaktionsharzbetonim Maschinenbau) и др.

В Российской Федерации определение температуры стеклования ПКМ с использованием метода ДСК проводится в соответствии с ГОСТ Р 55135-2012 (ИСО 11357-2:1999) «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования». Удельная теплоемкость ПКМ определяется в соответствии с положениями ГОСТ Р 56754-2012 (ИСО 11357-4:2005) «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 4. Определение удельной теплоемкости».

Цель данной работы заключается в определении энтальпийных (энергетических) изменений ПКМ с различными типами гибридных матриц в

зависимости от их физических и химических свойств под воздействием температуры и влияния компонентов «жидкой» фазы на основные характеристики упругости ПКМ.

Применяемые материалы. Технология изготовления образцов

Образцы для проведения испытаний методами ДСК и ДМА изготавливались по препреговой технологии вакуумформованием из 4-х слоев биаксиальной базальтовой ткани марки БТ400 (0/90°) пропитанной эпоксидным связующим марки Epolam 2017. Между вторым и третьим слоями в виде валика шириной 3...5 мм на всю длину образца вдоль нитей основы наносились компоненты «жидкой» фазы: технический воск, анаэробный полимерный материал (Loctite 638) и кремнийорганический полимерный материал (Юнисил-9628). Также были изготовлены контрольные образцы без компонентов «жидкой» фазы. Отверждение образцов осуществлялось с применением установки Trommelberg IR3C Standard, которая обеспечивала нагрев до температуры 80 ± 2 °С.

Достижение необходимых форма и размеров образцов для проведения различных видов испытаний осуществлялось механической обработкой полученных листов базальтопластиков.

Для выполнения ДМА в образцах были выделены две области: № 1 – область, которая располагается между двумя соседними валиками компонента «жидкой» фазы (характеризуется низким содержанием компонента «жидкой» фазы) и № 2 – в которой компонент «жидкой» фазы располагается непосредственно в середине образца (характеризуется высоким содержанием компонента «жидкой» фазы)

Исследование характеристик полимерных композиционных материалов с гибридной матрицей методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Исследования методом ДСК проводились на приборе ДСК 204 F1 (Phoenix® NETZSCH-GERAETEBAU GmbH).

В результате проведенных испытаний были получены значения температуры стеклования (T_g) и изменения удельной теплоемкости (ΔC_p) базальтопластиков с различными типами гибридных матриц (табл. 1).

Так как температура стеклования – это температура, соответствующая середине диапазона температур, в котором происходит стеклование, то для исследуемых материалов наибольшее значение температуры стеклования наблюдается у ПКМ с кремнийорганическим полимерным материалом в составе гибридной матрицы ($T_g=72,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), а наименьшее у ПКМ с техническим воском ($T_g=67,2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Однако разница между наибольшим и наименьшим значениями данного показателя незначительна и составляет всего $4,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, что указывает на незначительное влияние вязкоэластичных компонентов на температуру стеклования ПКМ с различными типами гибридных матриц.

Таблица 1

Результаты оценки температуры стеклования, методом ДСК

Материал компонента «жидкой» фазы матрицы	Диапазон значений температуры стеклования, $^{\circ}\text{C}$			ΔT_g , $^{\circ}\text{C}$	ΔC_p , Дж/г·К
	начало	середина	конец		
Без компонентов «жидкой» фазы	69,4	71,4	73,3	3,9	0,094
Технический воск	67,7	67,2	68,4	0,7	0,019
Анаэробный полимерный материал	69,9	70,3	72,1	2,2	0,013
Кремнийорганический полимерный материал	70,5	72,1	73,7	3,2	0,052

В существенно большей степени вязкоэластичные компоненты в составе гибридной матрицы ПКМ оказывают влияние на величину изменения их теплоемкости ΔC_p . Теплоемкость является характеристикой процесса перехода между двумя состояниями термодинамической системы. Внедрение в состав матрицы ПКМ вязкоэластичных компонентов приводит к снижению данного показателя.

При фазовом переходе скачок теплоемкости у базальтопластиков с анаэробным полимерным материалом в 7,2 раза (или на 86,2 %) ниже, чем у ПКМ без вязкоэластичных компонентов в составе гибридной матрицы. В наименьшей степени на величину скачка теплоемкости оказывает влияние кремнийорганический полимерный материал в составе матрицы (в 1,8 раза (или на 44,7 %) ниже, чем у контрольного образца).

Исследование характеристик упругости полимерных композиционных материалов с гибридной матрицей методом динамического механического анализа.

Испытания проводили на динамомеханическом анализаторе DMA 242 EArtemis. Образцы подвергались трехточечному изгибу на следующих режимах: частота колебаний 1 Гц; амплитуда 60 мкм; коэффициент пропорциональности 1,1; скорость увеличения температуры 2 К/мин. В результате ДМА изготовленных образцов были получены значения модулей упругости и потерь для образцов № 1 и № 2 (табл. 2) при различной температуре испытаний [15].

Таблица 2

Значения характеристик упругости образцов базальтопластиков № 1 и № 2

Материал компонента «жидкой» фазы матрицы	Модули при изгибе, МПа при температурах, °С			
	≈28		≈75	
Модуль упругости				
Исследуемая область образца	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
Без компонентов «жидкой» фазы	36512	—	34754	—
Технический воск	33946	30737	32320	28100
Кремнийорганический полимерный материал	36043	33991	34100	32100
Анаэробный полимерный материал	24377	15000	25246	7500
Модуль потерь				
			tg δ ≈ 0,15	
Исследуемая область образца	—		№ 1	№ 2
Без компонентов «жидкой» фазы	—		5050	—
Технический воск	—		4680	4190
Кремнийорганический полимерный материал	—		4850	4580
Анаэробный полимерный материал	—		3950	1180

Для всех типов образцов добавление в состав матрицы ПКМ компонентов «жидкой» фазы матрицы приводит к снижению упругих свойств композита.

При этом кремнийорганический полимерный материал в составе матрицы практически не влияет на изменение модулей упругости и потерь. Так для образца № 1 наблюдается снижение модуля упругости менее чем на 2 %, а для образца № 2 – на 7 % как при умеренной (≈28 °С), так и повышенной температурах (≈75 °С). Модуль потерь для данного типа образца снижается на 4 % и 9 % при умеренной и повышенной температурах соответственно.

В наибольшей степени на потерю упругих свойств ПКМ оказывает влияние добавление в состав матрицы ПКМ анаэробного полимерного материала. Модуль упругости у образцов № 1 и № 2 при умеренной температуре снижается на 33 % и 59 %, а при повышенной – на 27 % и 78 %

соответственно. Модуль потерь для образца № 1 снижается на 21 %, а для образца № 2 на 76 % по сравнению со значением данного показателя у контрольного образца.

Технический воск в составе матрицы ПКМ приводит к снижению модуля упругости при умеренной и повышенной температуре на 7 % у образца № 1, а у образца № 2 – на 16 % и 19 % соответственно. Значение модуля потерь уменьшается на 7 % у образца № 1 и на 17 % у образца № 2 по сравнению с контрольным образцом.

Заключение

Таким образом, внедрение в состав матрицы вязкоэластичных компонентов приводит к снижению величины удельной теплоемкости и кроме образцов с кремнийорганическим полимерным материалом сопровождается снижением температуры стеклования.

Изменение значения температуры стеклования определяют ряд факторов, к которым в первую очередь относятся химическая или молекулярная структура полимера.

Так, к понижению температур стеклования базальтопластиков с техническим воском и анаэробным полимерным материалом по сравнению с контрольным образцом приводит увеличение гибкости их молекул и подвижности надмолекулярных структур.

Неоднозначное влияние кремнийорганических полимерных материалов на изменение температуры стеклования базальтопластиков можно объяснить с позиции их химического строения. У кремнийорганических полимеров основная цепь построена из атомов кремния и кислорода, а боковые группы содержат атомы углерода, водорода или других химических элементов, благодаря чему кремнийорганические соединения обладают повышенной термической и химической стойкостью.

Снижение удельной теплоемкости ПКМ с различными типами гибридных матриц можно объяснить переходом некоторой части макромолекул из объема матрицы в граничные слои вблизи компонентов «жидкой» фазы.

Увеличение количества компонента «жидкой» фазы в матрице приводит к ухудшению упругих характеристик композиционного материала. В наименьшей степени ($\approx 5\%$) снижаются модули упругости и потерь при увеличенном содержании кремнийорганического полимерного материала. Если в качестве компонента «жидкой» фазы матрицы использован технический воск, то его избыточное содержание приводит к большему снижению упругих характеристик. В наибольшей степени на величину упругих свойств оказывает влияние добавление в матрицу ПКМ анаэробного полимерного материала. При увеличенном содержании данного компонента в композите модуль упругости снижается на 59% , а модуль потерь на 76% , что не позволяет рекомендовать данный материал в качестве компонента гибридной матрицы при изготовлении изделий, к которым предъявляются высокие требования деформационных свойств.

Для обеспечения высоких упругих характеристик ПКМ с кремнийорганическим полимерным материалом в составе матрицы необходимо определить оптимальное количество данного компонента и схемы его локации в изделии на основании решения многокритериальной задачи, учитывающей характер и направление действия нагрузок.

«Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту №FSFM-2020-0011 (2019-1342), экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования МАДИ»

Список литературы

1. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов // Высокомолекулярные соединения. 1990. № 7. С. 1347–1382.
2. Полилов А.Н. Этюда по механике композитов. М.: Физматлит, 2015. 308 с.
3. Gordon J.E. The New Science of Strong Materials: Or Why You Don't Fall Through the Floor. Princeton: Princeton University Press, 2006, 287 p.
4. Kosenko E.A., Baurova N.I., Zorin V.A. The development of natural-like polymer composite materials with liquid matrix and their use in mechanical engineering // Polymer Science. Series D. 2020. Vol. 13. No 3. pp. 341–344.
5. Kosenko E.A., Baurova N.I., Zorin V.A. Investigation of the mechanical properties of polymer composite materials with various types of hybrid matrices in the extreme conditions of the Arctic // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2021. 1159 (2021) 012053.
6. Kosenko E.A., Baurova N.I., Zorin V.A. Service properties of composites with various types of hybrid matrices // Russian Metallurgy (Metally). 2020. № 13. Pp. 1526–1530.
7. Берлин А.А. Об усталостной прочности природных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 7. С. 2–3.
8. Marenkov I.G., Baurova N.I. The use of impregnating compositions upon service of the spring elements of road vehicles fabricated from nonmetallic materials // Polymer Science. Series D. 2021. Vol. 14. No. 2. Pp. 253–256.
9. Baurova N.I., Konoplin A.Yu. Visualization of the dynamics of measuring processes of the quality indicators of engineering products during production, repair and operation // Polymer Science. Series D. 2020. Vol. 13. № 2. Pp. 193–196.

10. Rudskoi A.I., Baurova N.I. Technological heredity during the production and operation of structural materials // Russian Metallurgy. 2019. № 13. Pp.1378–1383.
11. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для академического бакалавриата / М. С. Аржаков [и др.]; под ред. А. Б. Зезина. М.: Издательство Юрайт, 2016. 340 с.
12. Бартенев Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленов. – М.: Высш. школа, 1983. – 391 с.
13. Аржаков М. С. Термомеханика полимеров. Montreal: Accent graphics communications, 2019 (электронное издание).
14. Берштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
15. Косенко Е.А. Исследование деформационных свойств композитов с гибридной матрицей методом динамического механического анализа // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 10. С. 81–89.

УДК 544.2

Новые возможности исследования полимерных материалов на основе метода сверхбыстрой калориметрии

Мухаметзянов Т.А., к.х.н.; Андрианов Р.А.; Абдуллин А.Р.;
Седов И.А., д.х.н.; Шик Кристоф д.н.

Timur.Mukhametzyanov@kpfu.ru

Казанский федеральный университет

Аннотация:

Сверхбыстрая калориметрия позволяет исследовать процессы нуклеации и кристаллизации быстrokристаллизующихся полимеров в широком диапазоне температур. В частности, могут быть построены диаграммы температура-время-превращение, в том числе в области глубокого переохлаждения расплава полимера.

Ключевые слова:

сверхбыстрая калориметрия, полимеры, кристаллизация, нуклеация

Введение

Особенностью полимерных материалов является исключительная зависимость морфологии кристаллической фазы полимера от условий кристаллизации [1]. Быстрое охлаждение расплава, наблюдающееся в ряде современных методов обработки полимерных изделий [2–5], приводит к тому, что кристаллизация полимера происходит при глубоком переохлаждении, что будет сказываться на свойствах изделия. Было показано, что в условиях кристаллизации при глубоком переохлаждении в полимерах образуется большое число гомогенных зародышей, что приводит к формированию нанокристаллической структуры [6]. Такая структура приводит к особенностям в оптических и механических свойствах полимеров [1]. При этом использование относительно распространенных лабораторных методов, таких как дифференциальная сканирующая калориметрия, не позволяет воспроизвести условия охлаждения и нагрева, реализующиеся в промышленности. Новые перспективы исследования полимерных материалов появились благодаря развитию метода сверхбыстрой калориметрии [7, 8]. Использование метода сверхбыстрой калориметрии позволяет исследовать кинетику нуклеации и кристаллизации полимеров в широком диапазоне температур [9], в результате чего может быть построена ТВП-диаграмма полимера.

Сверхбыстрая калориметрия

Работу неадиабатического сканирующего калориметра в первом приближении можно описать уравнением теплового баланса

$$C_p \beta = \phi_h - \phi_l, \beta = \frac{dT}{d\tau} \quad (1),$$

где C_p – абсолютная теплоемкость калориметрической ячейки, β – скорость сканирования температуры, T – температура, τ – время, ϕ_h – поток теплоты от нагревательных элементов, ϕ_l – поток теплоты, рассеиваемый в окружающую среду. Таким образом, для повышения скорости сканирования

нужно либо минимизировать C_p , либо повышать ϕ_h . Однако последний вариант ведет к нарастанию градиентов температуры в образце, что недопустимо.

Метод сверхбыстрой калориметрии основывается на использовании калориметрических чип-сенсоров, в которых нагревательные и измерительные элементы сформированы непосредственно на полупроводниковой мембране, за счет чего обеспечивается миниатюризация измерительной ячейки. Высокая скорость сканирования температуры обусловлена очень малой собственной теплоемкостью измерительной ячейки, малыми размерами и массой образца. Теоретическая оценка показала, что предельная скорость охлаждения, которую можно достичь с использованием сверхбыстрой калориметрии, достигает 10^{10} К/с [10]. На практике были достигнуты скорости охлаждения до 10^8 К/с [11].

Исследование полимеров методом сверхбыстрой калориметрии

В качестве иллюстрации возможностей метода сверхбыстрой калориметрии рассмотрим исследование влияние степени сшивки на кинетику нуклеации и кристаллизации поперечносшитого поли(ε-капролактона), выполненное авторами [12, 13]. Поли(ε-капролактон) является быстrokристаллизующимся полимером. Критическая скорость охлаждения (выше которой в процессе охлаждения не формируются зародыши кристаллической фазы) составляет 5000 К/с. На сверхбыстром калориметре FlashDSC1 (Mettler-Toledo, Швейцария) с калориметрическим чип-сенсором UFS1 реализована температурная программа, включающая циклы охлаждения и нагрева, в которых скорость нагрева составляет 5000 К/с, а скорость охлаждения меняется в широких пределах. На стадии нагрева регистрируется эффект плавления, величина которого позволяет оценить степень кристалличности полимера после стадии охлаждения (рис. 1).

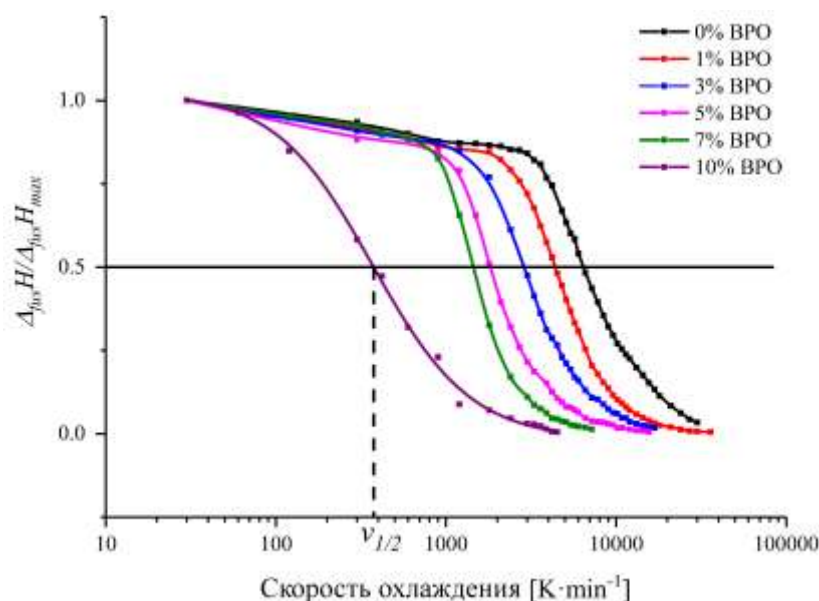


Рис. 1 – Зависимости относительной степени кристалличности (отношение энтальпии плавления к максимальному зарегистрированному значению, вертикальная ось) от скорости охлаждения для образцов поперечносшитого поли(ε-капролактона) с различной степенью сшивки. Цветами показано количество (весовой %) сшивающего агента – бензоилпероксида, добавленного к исходно несшитому полимеру. Степень сшивки пропорциональна количеству бензоилпероксида. Перепечатано из [12] в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY) 4.0.

Было показано, что с ростом степени сшивки происходит снижение критической скорости охлаждения полимера, т.е., скорости охлаждения при которой подавляется кристаллизация в процессе охлаждения. Полученная зависимость критической скорости охлаждения от степени сшивки позволяет оценивать степень сшивки вновь синтезированного полимера.

Для более детального анализа влияния степени сшивки на кинетику процессов нуклеации и кристаллизации используется температурная программа, представленная на рисунке 2.

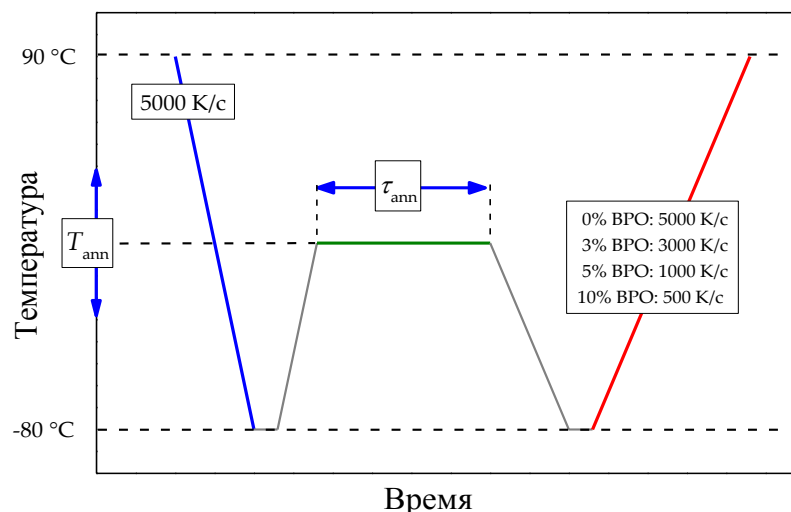


Рис. 2 – Температурная программа для исследования кинетики нуклеации и кристаллизации поперечносшитого поли(ε-капролактона). В ходе эксперимента варьируют время и температуру изотермического отжига образца (τ_{ann} и T_{ann} , соответственно). Скорость нагрева (красный сегмент программы) подбирается в зависимости от степени сшивки полимера. Степень сшивки пропорциональна количеству бензоилпероксида. Перепечатано из [13] в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY) 4.0

Калориметрические кривые, регистрируемые на этапе нагрева температурной программы, позволяют отдельно определить относительное количество кристаллических зародышей, образовавшихся на стадии отжига, а также степень кристалличности образца. Обработка калориметрических кривых, подробно описанная в статье [13], позволяет построить диаграммы температура-время-превращение поликапролактона с различной степенью сшивки (рис. 3).

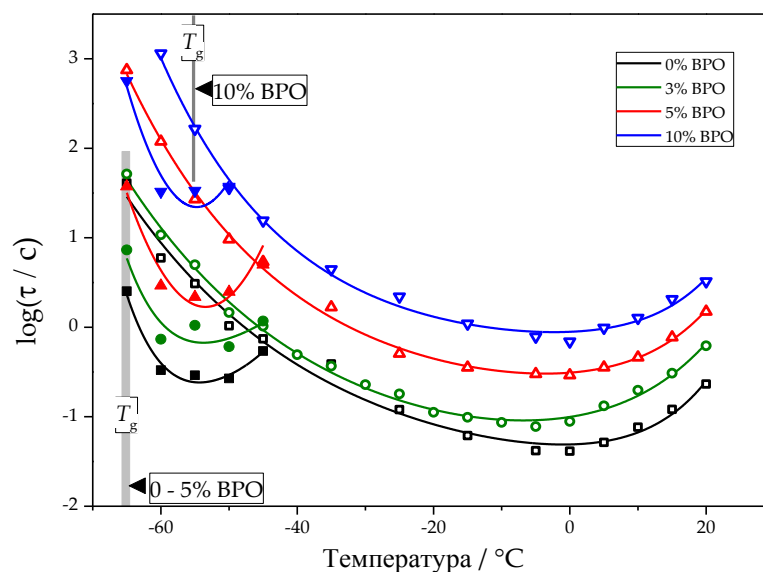


Рис. 3 – Диаграммы температура-время-превращение образцов поперечносшитого поли(ε-капролактона). По вертикали построена ось времени в логарифмических координатах (десятичный логарифм). Закрашенные символы демонстрируют характеристическое время нуклеации, полые символы – характеристическое время кристаллизации. Цветами показано количество (весовой %) сшивающего агента – бензоилпероксида, добавленного к исходно несшитому полимеру. Степень сшивки пропорциональна количеству бензоилпероксида. Перепечатано из [13] в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY) 4.0

Установлено, что с ростом степени сшивки скорость образования зародышей кристаллической фазы и степень кристаллизации падают, но при этом температура максимальной общей скорости кристаллизации остается неизменной. Аналогично, температура, при которой наблюдается наивысшая скорость нуклеации, не зависит от степени сшивки. Обращает на себя внимание тот факт, что в случае поперечносшитого поли(ε-капролактона) с наибольшим содержанием сшивающего агента температура максимума скорости нуклеации ниже температуры стеклования. Сравнение оценок критического радиуса кластеров и толщины ламелей со средним расстоянием между сшивками показывает, что в поперечносшитом поли(ε-капролактоне) сшивки могут включаться в кристаллическую структуру полимера.

Метод сверхбыстрой калориметрии позволяет исследовать свойства зародышей кристаллической фазы на ранних стадиях нуклеации. В работе [14] изучены кинетические и термодинамические характеристики процесса

нуклеации в поли-L-молочной кислоте с помощью двухстадийной методики Таммана. Согласно методике Таммана аморфный образец вначале выдерживается при температуре, где скорость нуклеации велика, а скорость кристаллизации, наоборот, понижена. На этом этапе в образце формируются гомогенные зародыши кристаллической фазы. По окончании выдерживания образец нагревают до следующего изотермического этапа, который проводится при температуре, где скорость кристаллизации велика, а нуклеации - низка. Длительность и температура второго изотермического этапа фиксированы, таким образом, изменения степени кристалличности образца могут быть связаны только с температурой и длительностью первого изотермического участка. В работе [14] впервые экспериментально показано существование критической скорости нагрева, выше которой кристаллические зародыши могут разрушаться на этапе перехода от изотермы нуклеации к изотерме кристаллизации в методе Таммана. Также, на основе результатов измерений с использованием модифицированной схемы Таммана, включающей короткий нагрев образца перед стадией кристаллизации, получена информация о распределении размеров зародышей кристаллической фазы.

Заключение

Расширение арсенала промышленных технологий обработки полимеров приводит к необходимости исследования поведения полимеров в условиях быстрого нагрева и охлаждения. Стандартные лабораторные методики не позволяют воспроизводить условия, реализующиеся при быстром охлаждении. Новые возможности для исследования полимерных материалов появляются при использовании метода сверхбыстрой калориметрии, которая позволяет достигать скоростей охлаждения до 10^8 К/с.

Возможности сверхбыстрой калориметрии показаны на примере исследования кинетики нуклеации и кристаллизации поперечносшитого поли(ε-капролактона) и анализа термической устойчивости зародышей кристаллической фазы поли-L-молочной кислоты. Построены диаграммы температура-время-превращение в широком диапазоне температур для поперечносшитого поли(ε-капролактона) с различной степенью сшивки. Изучено распределение по размерам зародышей кристаллической фазы поли-L-молочной кислоты.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку из средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект 0671-2020-0061.

Список литературы

1. Androsch, R. Density of heterogeneous and homogeneous crystal nuclei in poly (butylene terephthalate) / R. Androsch, A.M. Rhoades, I. Stolte, C. Schick // European Polymer Journal – 2015. – V. 66 – P. 180–189.
2. Zuidema, H. Influence of cooling rate on pVT-data of semicrystalline polymers / H. Zuidema, G.W.M. Peters, H.E.H. Meijer // Journal of Applied Polymer Science – 2001. – V. 82 – № 5 – P. 1170–1186.
3. Hassan, H. Effect of cooling system on the polymer temperature and solidification during injection molding / H. Hassan, N. Regnier, C. Lebot, C. Pujos, G. Defaye // Applied Thermal Engineering – 2009. – V. 29 – № 8–9 – P. 1786–1791.
4. Hassan, H. Modeling the effect of cooling system on the shrinkage and temperature of the polymer by injection molding / H. Hassan, N. Regnier, C. Pujos, E. Arquies, G. Defaye // Applied Thermal Engineering – 2010. – V. 30 – № 13 – P. 1547–1557.

5. Guo, N. Additive manufacturing: technology, applications and research needs / N. Guo, M.C. Leu // *Frontiers of Mechanical Engineering* – 2013. – V. 8 – № 3 – P. 215–243.
6. Zhuravlev, E. Kinetics of nucleation and crystallization of poly(ϵ -caprolactone) – Multiwalled carbon nanotube composites / E. Zhuravlev, A. Wurm, P. Pötschke, R. Androsch, J.W.P. Schmelzer, C. Schick // *European Polymer Journal* – 2014. – V. 52 – P. 1–11.
7. Zhuravlev, E. Non-Adiabatic Scanning Calorimeter for Controlled Fast Cooling and Heating / E. Zhuravlev, C. Schick // Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 81–104.
8. Toda, A. Insights into polymer crystallization and melting from fast scanning chip calorimetry / A. Toda, R. Androsch, C. Schick // *Polymer (United Kingdom)* – 2016. – V. 91. – P. 239-263.
9. Zhuravlev, E. Experimental Test of Tammann's Nuclei Development Approach in Crystallization of Macromolecules / E. Zhuravlev, J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, R. Androsch, C. Schick // *Crystal Growth & Design* – 2015. – V. 15 – № 2 – P. 786–798.
10. Minakov, A.A.. Maximum possible cooling rate in ultrafast chip nanocalorimetry: Fundamental limitations due to thermal resistance at the membrane/gas interface / A.A. Minakov, C. Schick // *Applied Sciences (Switzerland)* – 2021. – V. 11 – № 17 – P. 8224.
11. Minakov, A. High-speed dynamics of temperature distribution in ultrafast (up to 10⁸ K/s) chip-nanocalorimeters, measured by infrared thermography of high resolution / A. Minakov, J. Morikawa, E. Zhuravlev, M. Ryu, A.W. van Herwaarden, C. Schick // *Journal of Applied Physics* – 2019. – V. 125 – № 5.
12. Sedov, I. Influence of the Cross-Link Density on the Rate of Crystallization of Poly(ϵ -Caprolactone) / I. Sedov // *Polym. .* – 2018. – T. 10. – № 8.
13. Mukhametzyanov, T. Crystal nucleation and growth in cross-linked

poly(ϵ -caprolactone) (PCL) / T. Mukhametzhanov, J.W.P. Schmelzer, E. Yarko, A. Abdullin, M. Ziganshin, I. Sedov, C. Schick // *Polymers* – 2021. – V. 13 – № 21.

14. Andrianov, R.A. Growth and dissolution of crystal nuclei in poly (l-lactic acid)(PLLA) in Tammann's development method / R.A. Andrianov, R. Androsch, R. Zhang, T.A. Mukhametzhanov, A.S. Abyzov, J.W.P. Schmelzer, C. Schick // *Polymer* – 2020. – V. 196 – P. 122453.

УДК 389.001

Разработка конструкции малогабаритного катящегося ультразвукового пьезоэлектрического преобразователя для контроля изделий из ПКМ ультразвуковым теневым методом

Филатов А.А.; Терехин А.В., к.т.н.; Минин С.И., д.т.н.;

Чулков Д.И.; Типикин М.Е.; Разкевич В.С.

info@technologiya.ru

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» Государственный научный центр Российской Федерации

Аннотация:

В данной статье представлены результаты разработки малогабаритного катящегося ультразвукового пьезоэлектрического преобразователя, позволяющего проводить неразрушающий контроль элементов конструкции летательных аппаратов из полимерных композиционных материалов в труднодоступных (ограниченных) местах ультразвуковым теневым методом.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, неразрушающий контроль, ультразвуковой контроль, катящийся ультразвуковой пьезоэлектрический преобразователь

Введение

В условиях широкого внедрения в авиационную и ракетно-космическую технику полимерных композиционных материалов (ПКМ), повышающих их массовую и функциональную эффективность [1], актуальной задачей является обеспечение высокой надежности изготавливаемых из них элементов конструкции летательных аппаратов.

При производстве ответственных элементов конструкции летательных аппаратов из ПКМ возможно образование дефектов нарушения сплошности материала, например, расслоений, снижающих прочностные свойства конструкций. Для выявления подобных дефектов широко применяются методы НК [2].

В большинстве случаев для НК изделий из ПКМ используются методы ультразвуковой дефектоскопии [3, 4], в частности ультразвуковой теневой метод при сквозном прозвучивании двумя низкочастотными пьезоэлектрическими преобразователями. Это обусловлено тем, что ПКМ обладают высоким затуханием ультразвуковых колебаний, более 500 дБ/м [5], увеличивающимся с частотой их колебаний. Поэтому для НК данных материалов требуется снижение частот ультразвукового диапазона, приблизительно, до 200...1000 кГц. В качестве основного информативного параметра здесь выступает амплитуда прошедшего сигнала. Типичная схема ультразвукового теневого контроля приведена на рисунке 1.

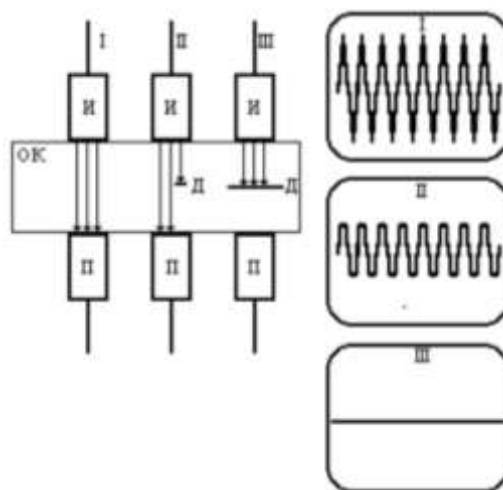


Рис. 1 – Схема ультразвукового теневого контроля

Согласно схеме, представленной на рисунке 1, при теневом методе контроля ультразвуковые волны пропускают сквозь объект контроля от излучателя к приемнику. Если между излучателем и приемником дефекты отсутствуют, то волны проходят беспрепятственно, и на приемнике имеется сигнал большой амплитуды (вариант I). Малый дефект оттеняет часть потока ультразвуковой волны, и амплитуда на приемнике падает (вариант II). Крупный дефект полностью затеняет поток, что приводит к отсутствию сигнала на приёмнике (вариант III).

Методы отражения (эхо-метод, реверберационный), основанные на посылке в объект контроля ультразвуковых волн пьезоэлектрическим преобразователем и приеме тем же или другим преобразователем отраженных сигналов от несплошностей, не получили столь широкого распространения для НК многослойных клееных конструкций из ПКМ. Это обусловлено такими факторами как:

- наличие неконтролируемых приповерхностных зон [6] (в стеклопластике – до 2 мм);
- сложная интерпретация результатов контроля в связи с множеством переотражений эхо-сигналов на границах слоёв;
- неоднородность акустических свойств ПКМ.

Кроме этого, данные способы контроля осложняются тем, что множество изделий из ПКМ имеют сложный криволинейный профиль, требующий использования профилированных преобразователей с возможностью плавного перемещения вдоль контролируемой поверхности. Данная задача частично решается использованием катящихся пьезоэлектрических преобразователей. Для регистрации и установления границ расслоений в труднодоступных участках контролируемой конструкции, где размещение преобразователей с одной стороны контролируемого участка ПКМ ограничено, требуются малогабаритные преобразователи.

Целью данной работы является разработка малогабаритного катящегося пьезоэлектрического преобразователя (ПЭП) для возможности реализации ультразвукового теневого метода НК сложнопрофильных изделий из ПКМ в труднодоступных участках.

Основная часть

На рисунке 2 представлены серийные катящиеся ПЭП разной конструкции, используемые при ультразвуковой дефектоскопии изделий из ПКМ.

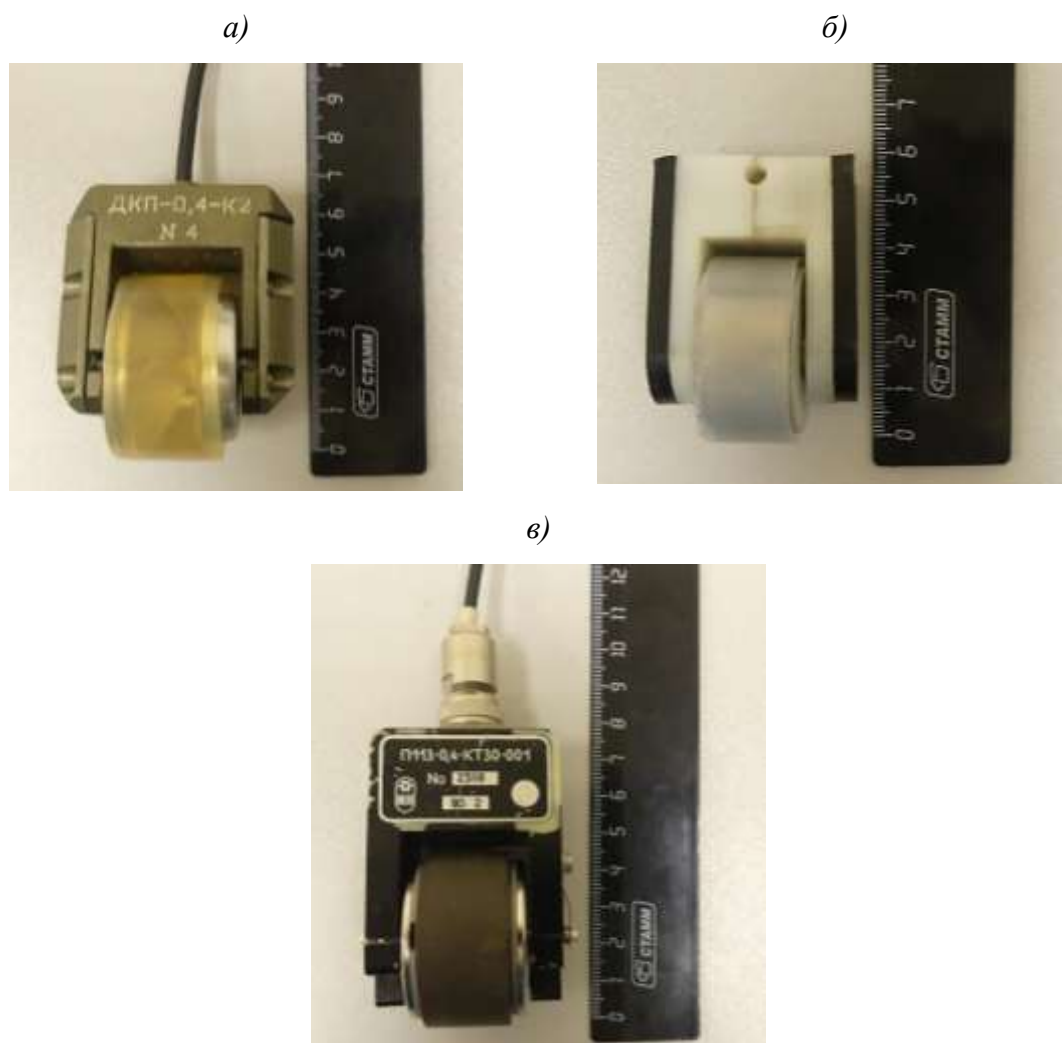


Рис. 2 – Серийные катящиеся ПЭП разной конструкции:
а) ДКП-04-К2; б) П113-1,0-КТ30; в) П113-0,4-КТ30-001

Из рисунка 2 видно, что габариты серийных ПЭП, с учётом подключаемого к разъему акустического кабеля, достигают от 55 до 110 мм. Это ограничивает область применения данных преобразователей, так как они не позволяют проводить ультразвуковой контроль изделий из ПКМ, имеющих полую оживальную форму с диаметральный размером менее 55мм. Кроме этого, минусом представленных преобразователей является их низкая ремонтпригодность. Из-за большего объема контролируемых изделий, эластичный протектор катящегося ПЭП изнашивается (рисунок 3), что снижает достоверность и надежность контроля.

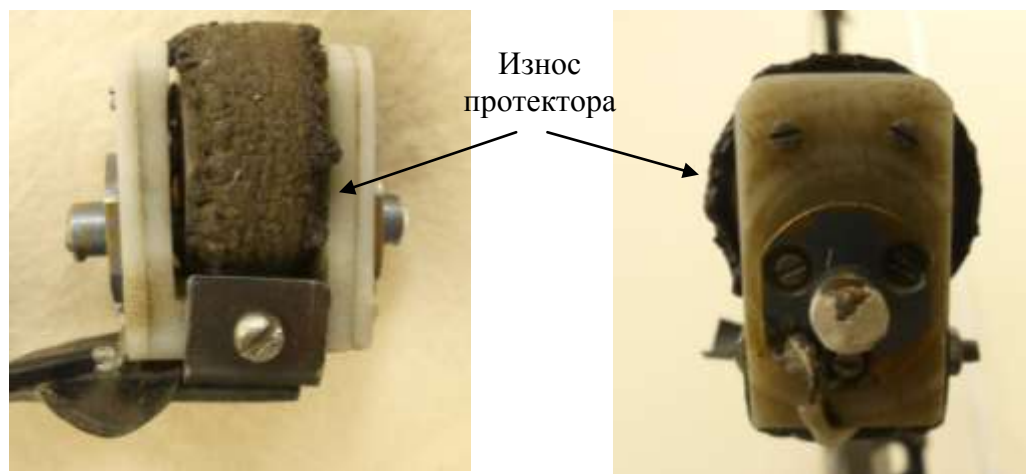


Рис. 3 – Катящийся ПЭП с изношенным протектором

При замене протектора его фрагменты отслаиваются вместе с токопроводящим напылением, выступающим в качестве электродов на пустотелом цилиндрическом пьезоэлементе, что приводит к выходу из строя ПЭП.

Предлагаемый малогабаритный катящийся пьезоэлектрический преобразователь, позволяет учесть недостатки серийно-выпускаемых ПЭП. Его конструкция представлена на рисунке 4.

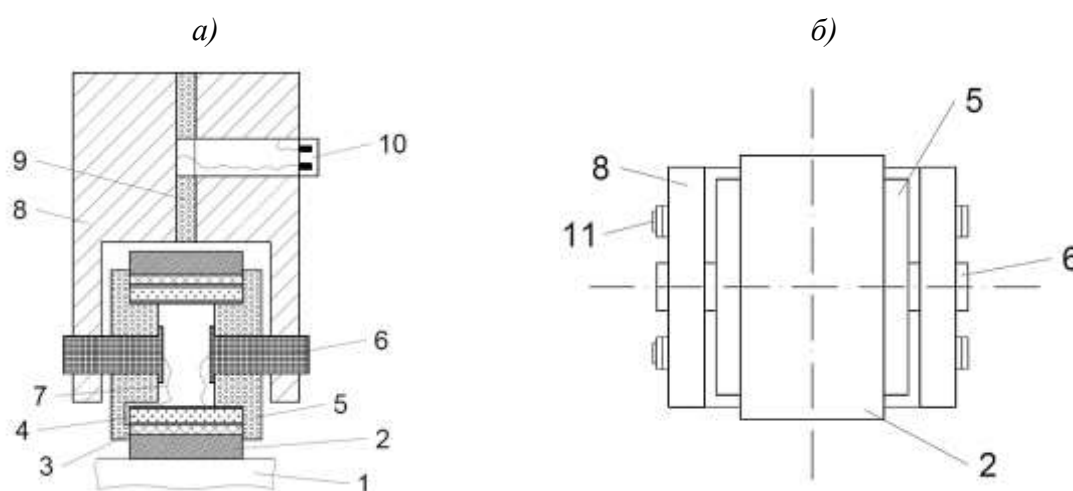


Рис. 4 – Фронтальное сечение (а) и вид снизу (б) малогабаритного катящегося ПЭП:
 1 – контролируемый материал изделия, 2 – протектор, 3 – тонкостенный металлический цилиндр, 4 – цилиндрический пустотелый пьезоэлемент, 5 – фторопластовая заглушка, 6 – скользящие токосъёмники, 7 – провод, 8 – металлическая часть корпуса, 9 – электроизолирующая прокладка, 10 – разъем

Ультразвуковой катящийся преобразователь (рисунок 4) содержит корпус из стали, состоящий из двух частей 8. Части корпуса 8 соединяются между собой электроизолированным болтовым соединением 11. Между частями корпуса также расположена электроизолирующая прокладка 9. В одну из частей корпуса установлен разъем 10, соединенный проводами с каждой из частей отдельно. На цилиндрическом пустотелом пьезоэлементе 4 приклеен металлический тонкостенный цилиндр 3, защищающий пьезоэлемент 4 от механических повреждений и обеспечивающий простую замену протектора 2. С двух сторон цилиндрического пустотелого пьезоэлемента 4 расположены фторопластовые заглушки 5, имеющие соосно скользящие токосъёмники 6, электрически соединенные проводами с наружным и внутренним электродами цилиндрического пустотелого пьезоэлемента 4. Скользящие токосъёмники 6 изготовлены из латуни, обеспечивающей качение внутри соосных отверстий металлических частей 8 корпуса. Части 8 металлического корпуса снаружи покрыты изолирующим составом, обеспечивающим их электроизоляцию.

На рисунке 5 представлен общий вид прототипа малогабаритного катящегося пьезоэлектрического преобразователя.



Рис. 5 – Общий вид прототипа малогабаритного катящегося ПЭП

Как видно из рисунка 5, разработанный ПЭП обладает меньшими габаритами (высота менее 40 мм), что позволяет проводить ультразвуковой

контроль изделий из стеклопластика в труднодоступных участках, чем при контроле серийными ПЭП.

Проверка работы полученного малогабаритного пьезоэлектрического преобразователя проводилась в составе механизированного комплекса. Комплекс обеспечивает соосно-ортогональное расположение двух катящихся преобразователей и их перемещение относительно стенки контролируемого изделия вдоль оси с установленным шагом сканирования. Объектом контроля выступали сложнопрофильные элементы конструкций летательных аппаратов, изготовленные из стеклопластика ФНкв+МФСС-8 (стеклопластик на основе ФН, армированный стеклотканью ТС 8/3-К-ТО).

На рисунке 6 приведена упрощенная схема реализации ультразвукового теневого контроля сложнопрофильных стеклопластиковых изделий, используемая для проверки работоспособности разработанного преобразователя.

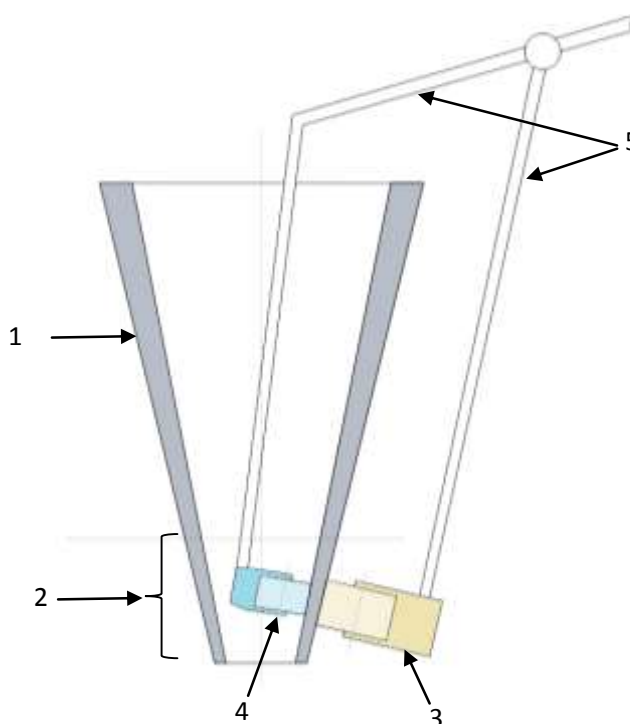


Рис. 6 – Схема проверки работоспособности малогабаритного катящегося ПЭП:
1 – объект контроля, 2 – участок с ограниченным доступом для контроля, 3 – источник (серийный катящийся ПЭП), 4 – приемник (малогабаритный катящийся ПЭП),
5 – устройство позиционирования ПЭП

Согласно приведенной схеме (рисунок 6) малогабаритный катящийся ПЭП располагался на внутренней поверхности контролируемого изделия на участке ограниченного доступа и использовался в качестве приемника ультразвуковых волн. Источником ультразвуковых волн выступал серийный катящийся ПЭП. Оба преобразователя были подключены к низкочастотному дефектоскопу УСД-60Н, предварительно настроенному на контрольном образце с имитатором дефекта типа расслоения. В результате были получены осциллограммы сигналов от бездефектных и дефектных с расслоениями участков, представленные на рисунке 7.



Рис. 7 – Сигнал от бездефектного (а) и дефектного (б) участка изделия

Из анализа осциллограмм (рисунок 7) видно, что сигналы от бездефектных и дефектных участков изделия однозначно различимы. Это позволяет сделать вывод о корректной работе малогабаритного катящегося ПЭП.

Для уточнения границ выявляемых расслоений и оценки погрешности их определения малогабаритным катящимся ПЭП, дополнительно проведены исследования на образце с известными границами искусственных расслоений (рисунок 8).

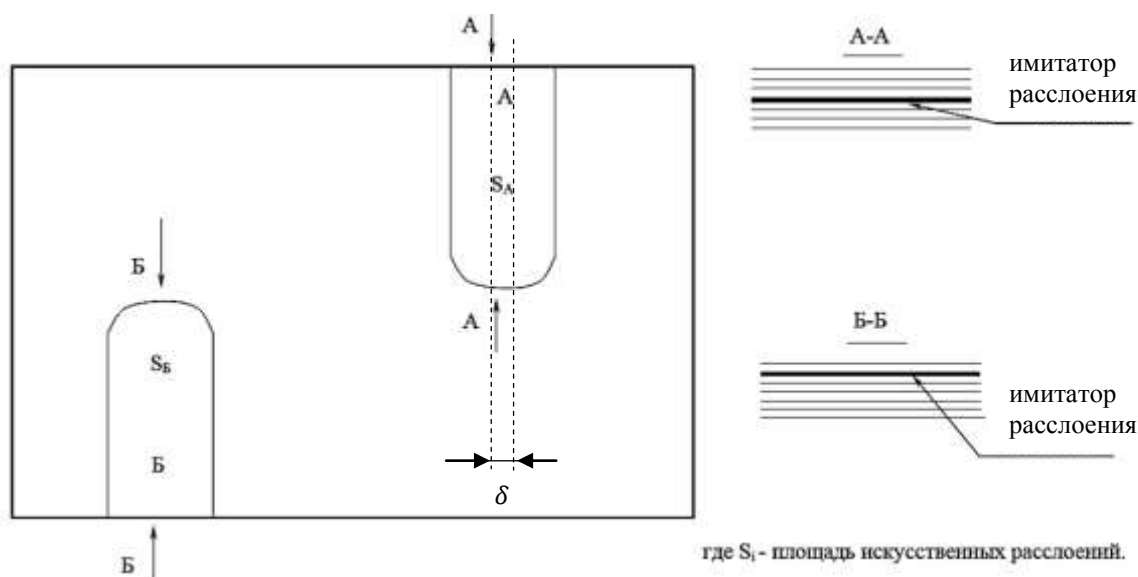


Рис. 8 – Схема образца с искусственными расслоениями

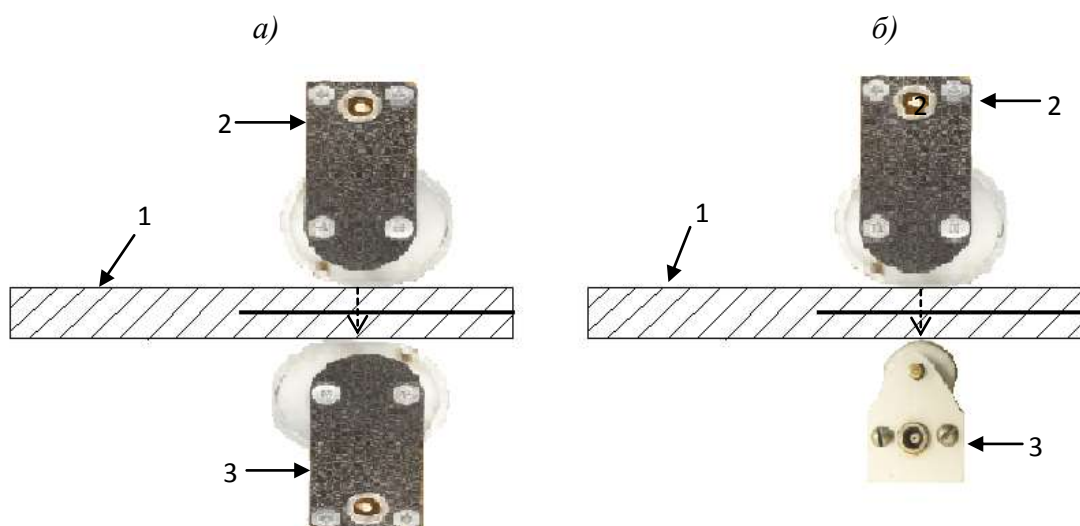


Рис. 9 – Схемы расположения катящихся ПЭП относительно образца с искусственными расслоениями: а) источник и приемник – серийный ПЭП; б) источник – серийный ПЭП, приёмник – малогабаритный ПЭП. 1 – образец с искусственным расслоением, 2 – излучающий ПЭП, 3 – принимающий ПЭП

Шаг сканирования δ образца составлял половину ширины цилиндрического пьезоэлемента (5 мм). Границы расслоений определялись при уменьшении амплитуды сигнала в 2 раза от первоначальной величины. Результаты измерений площадей имитаторов расслоений представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерений площадей имитаторов расслоений

Приемный ПЭП	Тип расслоения	Фактические линейные размеры расслоения, мм	Фактическая площадь расслоения, мм ²	Измеренная площадь расслоения, мм ²	Погрешность определения площади, %
Малогабаритный катящийся ПЭП	А	64×26	1724	1862	8
	Б	59×26	1594	1768	11
Серийный катящийся ПЭП	А	64×26	1724	1936	12
	Б	59×26	1594	1887	18

Сопоставив реальные размеры расслоений со значениями, полученными с применением серийного ПЭП и малогабаритного ПЭП установлено, что точность измерения площади расслоений последним выше. Это объясняется тем, что разработанный преобразователь имеет наименьшую установочную базу [7] по сравнению с представленными серийными ПЭП. Ширина пьезоэлемента разработанного ПЭП составляет 10 мм, у серийных преобразователей эта величина составляет от 15 до 20 мм. Полученные результаты свидетельствуют о том, что малогабаритный катящийся ПЭП имеет перспективы его использования при проведении автоматизированного ультразвукового контроля изделий, где одним из самых актуальных является вопрос точности определения площадей обнаруживаемых дефектов [8].

Заключение

Разработан малогабаритный катящийся пьезоэлектрический преобразователь, обеспечивающий возможность реализации ультразвукового теневого метода НК сложнопрофильных изделий из ПКМ. Габариты (24×22×38 мм) разработанного ПЭП меньше серийно выпускаемых преобразователей, что позволяет проводить НК в участках изделий с ограниченным доступом. Использование в конструкции ПЭП защитного металлического тонкостенного цилиндра, обеспечивает возможность замены эластичного протектора по мере его износа без вывода из строя

пьезоэлемента, что повышает ремонтпригодность преобразователя. За счёт применения в конструкции разработанного ПЭП пьезоэлемента меньшей ширины повышена точность определения границ выявляемых дефектов.

Список литературы

1. Коваленко В.А., Кондратьев А.В. Применение полимерных композиционных материалов в изделиях ракетно-космической техники как резерв повышения ее массовой и функциональной эффективности // Авиационно-космическая техника и технология. 2011. № 5. С. 14–20.
2. ГОСТ Р 56787-2015. Композиты полимерные. Общие требования. 71 с.
3. Неразрушающий контроль: Справочник: В 8 т. / Под общ. ред. В.В. Клюева. Т. 3. И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге. Ультразвуковой контроль. 2-е изд., испр. М.: Машиностроение, 2006. 864 с.
4. Мурашов В.В. Контроль и диагностика многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов акустическими методами: монография / В.В. Мурашов. – М.: ООО Издательский дом «Спектр», 2016. 244 с.
5. Драчёв К.А., Римлянд В.И. Исследование акустических свойств полимерных композиционных материалов // Вестник АмГУ. 2017. С. 169–172.
6. Мурашов В.В., Генералов А.С. Контроль изделий из ПКМ и многослойных клееных конструкций ультразвуковыми методами отражения // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1. С. 69–74;
7. ОСТ 92-1482-79. Материалы неметаллические теплозащитного и конструкционного назначения. Методы неразрушающего контроля толщины, выявление некрепления и расслоений;

8. Рыков А.Н., Юхацкова О.В., Будадин О.Н. Сравнительный анализ результатов автоматизированной дефектоскопии // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 5. С. 49–57.

УДК 544.2;004.942

Программный пакет Multicomp для предсказательного моделирования инженерных свойств полимерных нанокомпозиатов

Скоморохов А.С.^{1,2}; Ахуков М.А.¹, к.ф.-м.н.;
Ширабайкин Д.Б.¹; Книжник А.А.^{1,2}, к.ф.-м.н.;
Рудяк В.Ю.³, к.ф.-м.н.; Трепалин С.В.¹, к.х.н.;
Комаров П.В.⁴, д.ф.-м.н.; Халатур П.Г.⁵, д.ф.-м.н.;
Потапкин Б.В.^{1,2}, к.ф.-м.н.

antonskomorokhov@kintechlab.com, ma.akhukov@kintechlab.com,
wasp@kintechlab.com, knizhnik@kintechlab.com,
vurdizm@gmail.com, trep@kintechlab.com, pvkomarov@gmail.com
khalatur@polly.phys.msu.ru, potapkin@kintechlab.com

¹ООО «Кинтех Лаб»

²НИЦ «Курчатовский институт»

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

⁴Тверской государственный университет

⁵Ulm University

Аннотация:

В настоящей работе представлен программный пакет Multicomp, разработанный для предсказательного моделирования свойств полимерных нанокомпозиционных материалов. Он включает набор методов для многоуровневого моделирования свойств полимерных систем, начиная от фундаментальных методов атомистического моделирования до методов инженерного моделирования на макроуровне. Представлены примеры расчета инженерных свойств современных полимерных нанокомпозиционных материалов.

Ключевые слова:

полимерные нанокомпозиционные материалы, компьютерное моделирование, многоуровневое моделирование, метод конечных элементов

Введение

Введение наночастиц различных типов в полимерные матрицы позволяет получать материалы, обладающие выдающимися инженерными свойствами. Конформация полимерных цепочек и их динамические свойства вблизи поверхности наполнителя значительно изменяются вследствие действия поверхностных сил. Это приводит к формированию переходного слоя, свойства которого значительно отличаются от свойств исходной матрицы. В случае наноразмерных частиц наполнителя объёмная доля переходного слоя велика может значительно превышать объёмную долю наполнителя, благодаря чему для достижения желаемого изменения свойств достаточно малой весовой доли наполнителя, что позволяет сохранить малую плотность полимерных нанокомпозиционных материалов (ПНК) и открывает новые возможности их применения [1]. За счёт выбора типов наночастиц, их формы, а также путём управления физической природой их поверхности, возможно добиваться изменения свойств (механическая жёсткость, гибкость, прочность, огнестойкость, газопроницаемость и т.д.) ПНК в широких пределах. Такая возможность являются значительными преимуществами над традиционными материалами (основанными на металлах, керамиках и стёклах) и открывает возможности применения ПНК в автомобилестроении, аэрокосмической отрасли, кораблестроении и строительной отрасли. Благодаря возможности получения биоразлагаемых материалов, ПНК также находят применение в зелёной энергетике, пищевой промышленности, медицине и фармацевтике [2, 3].

Многоуровневое моделирование полимерных нанокомпозиционных материалов

Поиск новых нанокомпозиционных материалов представляет собой долгий и дорогой процесс, включающий выбор структуры полимерной матрицы, производство наночастиц и их дальнейшую функционализацию, приготовление самого нанокомпозита (где основной сложностью является получение равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной

матрице) и характеризацию его свойств. Следует отметить, что оптимальная стратегия приготовления может быть многостадийной и обладать высокой чувствительностью к параметрам синтеза, поэтому часто оптимальные пути синтеза подбираются эмпирически [4]. В настоящий момент не существует единого теоретического подхода для описания ПНК. Сложности теоретического изучения и моделирования связаны с большим диапазоном пространственных и временных масштабов, которые характеризуют разные структурные особенности полимерных материалов. Типичные амплитуды колебаний ковалентных связей составляют 1-2 Å, а частоты соответствуют субпикосекундным интервалам. Размеры мономеров могут варьироваться от нескольких ангстремов до нанометров с характерными временами, характеризующими локальные динамические процессы, до десятков пикосекунд. Радиус инерции полимерных цепочек, определяемый их молекулярной массой, может варьироваться от 10 до 100 нм, длительность релаксации одиночной полимерной цепочки может достигать более чем 100 нс, и при исследовании ПНК, а не чистых полимерных структур, может увеличиваться на порядок. Для изучения аморфных или кристаллических полимерных структур могут требоваться расчёты, учитывающие миллиметровый пространственный диапазон, а время релаксации достигать нескольких часов или даже лет. Из-за такого разнообразия пространственных и временных масштабов рассмотрение ПНК в рамках одного метода моделирования невозможно, поэтому применяются многоуровневые подходы.

Идеология, лежащая в основе пакета Multicomp — рассмотрение ПНК как иерархической структуры. Моделирование на каждом из уровней используется для рассмотрения системы на определённом масштабе и может быть встроено в общую многоуровневую схему. Данные расчётов при этом могут быть переданы на более высокий уровень. Такой подход позволяет разделить процесс моделирования на несколько независимых стадий, каждая из которых производится в отдельном модуле на одном уровне иерархии

пространства и времени. Переход между уровнями выполняется с использованием процедур огрубления, встроенных в пакет. Структура материала и параметры процессов на каждом уровне определяются результатами расчётов на низших уровнях.

Главным достоинством пакета Multicomp является реализованная концепция Scientific Workflow [5], в рамках которой расчёт определяется набором команд, указывающих, какие модули участвуют в расчёте и каким образом между ними происходит передача данных. Обладая данной информацией, Multicomp может запускать выбранный набор модулей на доступных вычислительных ресурсах. Графический интерфейс программного пакета содержит редактор сценария расчёта для задания набора модулей и связей между ними для осуществления расчётов, на основе которых строится набор команд, определяющих расчёт. Для каждого из расчётных модулей графический интерфейс предоставляет возможность задания параметров расчётов и интересующих характеристик. Графический интерфейс также содержит редактор атомистических и мезоструктур, который может быть использован для просмотра результатов; предоставлена возможность просмотра результатов конечноэлементного моделирования.

Расчётные модули, интегрированные в пакет Multicomp, основаны на верифицированных методах моделирования, таких как молекулярная статика, молекулярная динамика, диссипативная динамика частиц (включая её реакционную версию) и метод конечных элементов, а также наши реализации некоторых методов для перехода между уровнями моделирования. Для выполнения расчётов на атомистическом и мезоуровне в состав пакета Multicomp встроен LAMMPS [6, 7]. Пользователю предоставлена возможность использования различных параметризаций (в т. ч. специализированных параметризаций для описания полимерных структур и определенных наноразмерных наполнителей), включая их совмещение в рамках одного расчёта. На атомистическом уровне предоставлены

возможности расчёта различных физических свойств: коэффициент диффузии, механические свойства, структурные свойства (радиальная функция распределения, картина рентгеновской дифракции, картина дифракции электронов, пористость, а также траектории во время моделирования); теплопроводность, коэффициент вязкости. Отдельно следует отметить, что в пакет Multicomp встроен набор конструкторов атомистических структур, позволяющий быстро производить построение различных ПНК, что во многих исследованиях является значительной трудностью. Мезомоделирование используется для изучения распределения частиц наполнителя в полимерной матрице и является переходным этапом к расчёту эффективных инженерных свойств. На макроскопическом уровне расчёты при помощи метода конечных элементов расчёт проводится с использованием библиотеки libMesh [10]. Поверхностная сетка строится путём прямой конвертации мезоструктуры при помощи собственной реализации метода Marching Cubes [8], после чего достраивается объёмная сетка с использованием tetgen [9]. Предоставлена возможность просмотра результатов расчётов с помощью программы Paraveiw, встроенной в дистрибутив. Следует отметить, что Multicomp является открытой платформой, поэтому возможно расширение его функциональности, в т. ч. самостоятельно пользователем.

Исследование зависимости механических свойств эпоксидной матрицы от степени сшивки

Эпоксидные матрицы с высокой степенью сшивки обладают высоким модулем упругости и прочностью, а также низкой ползучестью, что сочетается с их низкой плотностью, поэтому открывает возможности применения подобных материалов в качестве покрытий и адгезивов, а также в электронике и аэрокосмической отрасли [11]. Дополнительным преимуществом является возможность использования сшитых эпоксидных матриц при создании умных материалов, где превосходство над аналогами на

основе сплавов и керамик достигается благодаря разнообразию механизмов активации, большей величине обратимой деформации (до 1000 %) и возможности управления механическими и другими свойствами. Критически важной для эффективных свойств таких материалов является степень сшивки полимерной матрицы. Однако на данный момент нет единого теоретического подхода, позволяющего однозначно связать степень сшивки и макроскопические свойства, что существенно усложняет получение новых материалов на основе сшитых эпоксидных матриц. В связи с указанными сложностями, в данной области широко используется компьютерное моделирование. Основной проблемой при компьютерном моделировании сшитых систем является получение равновесной атомистической конфигурации сшитой матрицы, для которой будет произведён расчёт свойств. В литературе описаны подходы, производящие процесс сшивки на мезоуровне и конвертацию структуры на атомистический уровень, а также подходы, полностью работающие на атомистическом уровне. В Multicomp встроен мощный многоуровневый конструктор сшитых полимерных матриц, который совмещает преимущества полностью атомистического и многоуровневого методов и позволяет строить разнообразные полимерные матрицы, не требуя длительных времён расчётов.

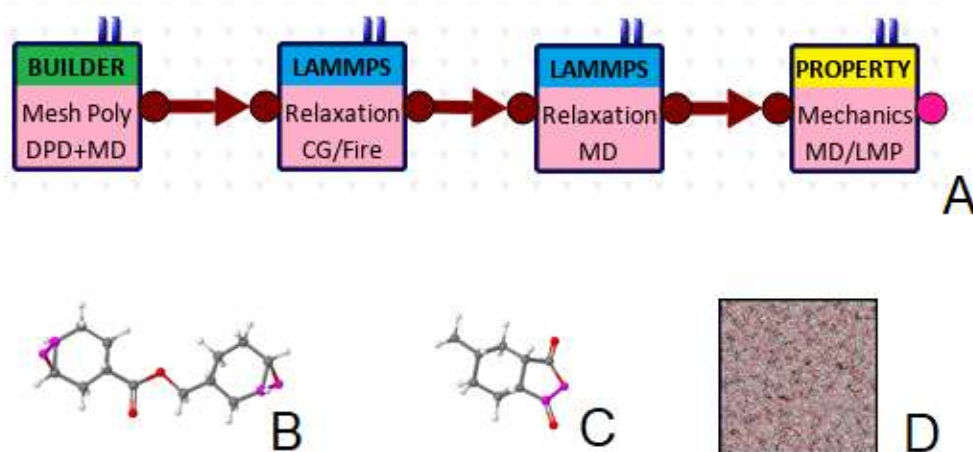


Рис. 1 – Сценарий расчёта механических свойств сшитой эпоксидной матрицы (A) исходные структуры мономера (B) и сшивающего агента (C), а также полученная сшитая матрица (D)

В представленном примере произведён расчёт изменения механических свойств изменения эпоксидной матрицы в зависимости от её степени сшивки. В качестве эпоксидного мономера, аналогично нашим предыдущим работам [12], был выбран 3,4-эпокси-циклогексилметил, а сшивающего агента – гексагидрофталевый ангидрид. На Рис. 1 приведён сценарий расчёта для данной задачи, который состоит из 4 модулей: первый выполняет построение и начальную релаксацию эпоксидной матрицы, второй — статическую релаксацию с использованием методов сопряжённых градиентов, третий — молекулярно-динамическую релаксацию, и четвёртый модуль производит расчёт механических свойств. Полученные значения модуля упругости изменились от 4.41 ГПа для степени конверсии 0.155 до 5.63 ГПа для степени конверсии 0.754, т. е. рост модуля Юнга составил 30 %, что находится в хорошем согласии с представленными в литературе данными [13].

Расчёт эффективных механических свойств ПНК полиамид-6 - монтмориллонит

В начале 1990-х гг. были получены ПНК, представляющие собой матрицу из полиамида-6, наполненную монтмориллонитом, которые обладали выдающимися механическими свойствами, что обусловило продолжительный промышленный и академический интерес к подобным материалам [14]. Введение анизотропных частиц глины помимо значительного увеличения модуля Юнга позволяет регулировать газопроницаемость, температуру стеклования и коэффициент теплового расширения.

При промышленном изготовлении подобных материалов существует сложность, связанная с распределением наночастиц, которые в начальном состоянии представляют собой крупные агрегаты в полимерной матрице, при этом слои глины гидрофильны, а полимерные матрицы гидрофобны. Для улучшения взаимодействия матрицы и наполнителя применяется органоимодификация монтмориллонита, представляющая собой замену

межслоевых катионов металлов на органические молекулы, которые имеют отрицательную энергию взаимодействия с полимерной матрицей, а также увеличивают межслоевое пространство монтмориллонита, облегчая достижение равномерного распределения наночастиц наполнителя в полимерной матрице. Распределение и организация полимера и модификатора в межслоевом пространстве, а также свойства полимера в этой области (значительно отличающиеся от свойств исходной полимерной матрицы) плохо доступны экспериментальному исследованию, поэтому для их рассмотрения часто используются методы компьютерного моделирования.

В различных экспериментальных исследованиях для степени изменения макроскопических свойств полимерных матриц, наполненных слоистыми силикатами, были получены существенно различные значения, что может объясняться различными структурными параметрами частиц наполнителя (аспектное отношение), а также различной степенью их распределения в полимерной матрице или ориентацией. При помощи пакета Multicomp мы провели моделирование эффективных макроскопических свойств полимерной матрицы, наполненной органомодифицированным монтмориллонитом.

Поскольку рассмотрение подобных систем лишь на атомистическом масштабе невозможно в силу высоких требований к длительности расчёта, а мезоуровневое рассмотрение позволяет лишь обнаруживать общие закономерности на качественном уровне, получение эффективных свойств подобных ПНК систем возможно лишь на макроскопическом уровне, в первую очередь, при помощи метода конечных элементов. В таком случае рассчитанные механические свойства являются характеристикой, усреднённой по ориентации и расположению частиц наполнителя, т. е. представляют собой эффективные свойства материала.

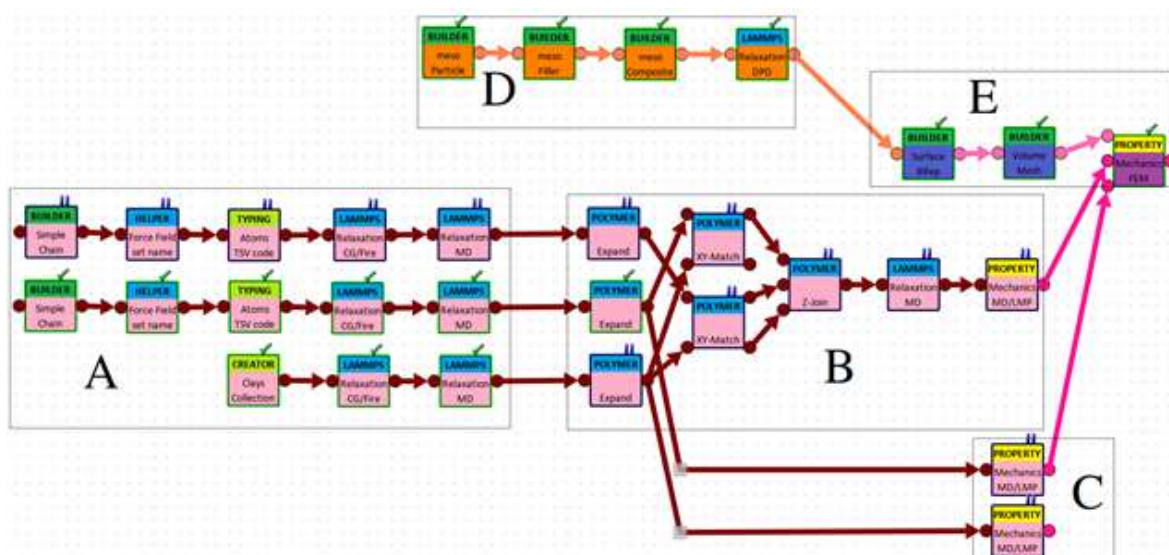


Рис. 2 – Сценарий расчёта, использованный для вычисления эффективных механических свойств ПНК, наполненного органомодифицированным монтмориллонитом

На Рис. 2 показан сценарий расчёта, построенный для данной задачи. В группе модулей А происходит построение атомистических структур всех компонент, составляющих систему: в верхней цепочке модулей строится полимерная цепочка полиамида-6, после чего производится её параметризация и релаксация методом сопряжённых градиентов и молекулярной динамики. В средней цепочке модулей полностью аналогичным образом производится построение сложной органической молекулы модификатора. В нижней цепочке модулей строится структура глины, включающая импорт атомистической структуры из встроенной библиотеки и также её двухстадийную релаксацию. В группе модулей В из полученных структур компонент строится атомистическая структура интеркалированного композита, имеющая периодичность по всем трём координатным осям. В группе модулей С рассчитываются механические свойства чистого матричного полимера и наноразмерной частицы наполнителя (для полимера было рассчитано значение 2.8 ГПа, для частицы наполнителя 232 ГПа). Также проводится расчёт механических свойств полученной структуры нанокompозита (значение составило 41 ГПа). Более подробно этот результат описано в нашей работе [15]. В группе модулей D

производится мезоуровневое моделирование распределения частиц наполнителя в полимерной матрице. В группе модулей E производится конвертация мезоструктуры в макроскопическую структуру (при помощи метода Marching Cubes) с последующим построением сетки, на основе которой при помощи метода конечных элементов рассчитывается эффективный модуль упругости.

В результате расчётов показано, что модуль упругости нанокомпозита, содержащей наполнитель в объёмной доле 6% (что приблизительно соответствует массовой доле наполнителя в 1%) составляет 3.3 ГПа и, таким образом, превышает модуль упругости матрицы на 18%. Если рассматривать увеличение модуля упругости ПНК в зависимости от объёмной доли наполнителя как линейную зависимость, то на каждый 1 вес.% органомодифицированного монтмориллонита рост модуля ПНК составляет 10–20 %, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Такой пример демонстрирует возможность расчёта на макроскопическом уровне эффективных механических свойств ПНК, наполненного наночастицами, чьи свойства были получены на атомистическом уровне. Следует отметить, что сетка для конечноэлементного расчёта была получена путём прямой конвертации системы, для которой было получено распределение наполнителя, с мезоуровня. Такой подход является универсальным и позволяет при помощи одной вычислительной схемы рассчитывать свойства ПНК с различными свойствами составляющих, а также рассматривать наноразмерные наполнители разной формы. В частности, при рассмотрении распределения сферических частиц (с модулем упругости 100 ГПа) в полимерной матрице (с модулем упругости 1 ГПа), для равномерного распределения частиц наполнителя эффективный модуль упругости нанокомпозита составил 4.2 ГПа и был изотропен, а при распределении наночастиц, приводящем к перколяции вдоль одной координатной оси (в нашем расчёте оси x), модуль упругости оказался

анизотропен, и вдоль данной оси составил 11 ГПа. В литературе широко обсуждается влияние неоднородности распределения наполнителя на механические свойства: в частности, для ПНК, наполненных сферическими частицами, показано, что вызванное упорядочением наполнителя изменение модуля упругости может достигать двух порядков [16].

Заключение

В представленной работе описана функциональность пакета Multicomp, разработанного для моделирования инженерных свойств полимерных нанокомпозитов. Данный программный комплекс позволяет проводить многоуровневые процедуры моделирования (атомистический уровень, мезоуровень, макроскопический уровень) с автоматизированной передачей данных между уровнями. Пакет Multicomp реализует концепцию Scientific Workflow, что позволяет гибкие процедуры моделирования удобным для пользователя образом, а также является открытой платформой, что позволяет его расширять нужным для пользователя образом. Функциональность комплекса проиллюстрирована на примерах, включающих расчёт механических свойств сшитой матрицы и расчёт эффективных механических свойств полимерного нанокомпозиционного материала, наполненного органомодифицированным монтмориллонитом. Полученные результаты находятся в согласии с представленными в литературе результатами как теоретических, так и экспериментальных исследований. Пакет Multicomp может быть использован при практической разработке новых материалов, а также в академической деятельности.

Список литературы

1. Wang Y. et al. Identifying interphase properties in polymer nanocomposites using adaptive optimization //Composites Science and Technology. – 2018. – Т. 162. – С. 146–155.

2. Naffakh M. et al. Morphology and thermal properties of novel poly (phenylene sulfide) hybrid nanocomposites based on single-walled carbon nanotubes and inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Т. 22. – №. 4. – С. 1418–1425.
3. Wróblewska-Krepsztul J. et al. Biopolymers for biomedical and pharmaceutical applications: recent advances and overview of alginate electrospinning //Nanomaterials. – 2019. – Т. 9. – №. 3. – С. 404.
4. Zeng Q. H., Yu A. B., Lu G. Q. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites //Progress in polymer science. – 2008. – Т. 33. – №. 2. – С. 191–269.
5. Barker A., Van Hemert J. Scientific workflow: a survey and research directions //International Conference on Parallel Processing and Applied Mathematics. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. – С. 746–753.
6. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. <https://www.lammps.org/>.
7. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics //Journal of computational physics. – 1995. – Т. 117. – №. 1. – С. 1–19.
8. Lorensen W. E., Cline H. E. Marching cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm //ACM siggraph computer graphics. – 1987. – Т. 21. – №. 4. – С. 163–169.
9. Si H. TetGen, a Delaunay-based quality tetrahedral mesh generator //ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS). – 2015. – Т. 41. – №. 2. – С. 1–36.
10. Kirk B. S. et al. libMesh: a C++ library for parallel adaptive mesh refinement/coarsening simulations //Engineering with Computers. – 2006. – Т. 22. – №. 3. – С. 237–254.
11. Wu C., Xu W. Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin //Polymer. – 2006. – Т. 47. – №. 16. – С. 6004–6009.

12. Komarov P. V. et al. Highly cross-linked epoxy resins: an atomistic molecular dynamics simulation combined with a mapping/reverse mapping procedure //Macromolecules. – 2007. – Т. 40. – №. 22. – С. 8104–8113.
13. Li C., Strachan A. Molecular scale simulations on thermoset polymers: A review //Journal of polymer science part B: polymer physics. – 2015. – Т. 53. – №. 2. – С. 103–122.
14. Kojima Y. et al. Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – Т. 31. – №. 4. – С. 983–986.
15. Skomorokhov A. S., Knizhnik A. A., Potapkin B. V. Molecular Dynamics Study of Ternary Montmorillonite–MT2EtOH–Polyamide-6 Nanocomposite: Structural, Dynamical, and Mechanical Properties of the Interfacial Region //The Journal of Physical Chemistry B. – 2019. – Т. 123. – №. 12. – С. 2710–2718.
16. Tsai P. J. et al. Tailoring material stiffness by filler particle organization //ACS applied materials & interfaces. – 2016. – Т. 8. – №. 41. – С. 27449–27453.

УДК 539.3

**Математическое моделирование механики деформирования
тонкостенных оболочек летательных аппаратов мультипликативным
методом**

Бураншина Р.Р.²; Виноградов Ю.И.¹, д.ф.-м.н.;

Жумаев С.А.²; Маслов А.И.², д.т.н.;

Шишурин А.В.², к.т.н.

vpk@vpk.npomash.ru

¹ *Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана, г. Москва*

² *АО «ВПК «НПО машиностроения», г. Реутов*

Аннотация:

Математическая модель механики деформирования замкнутой цилиндрической оболочки решается системой линейных обыкновенных дифференциальных уравнений, на которые накладываются краевые условия. При построении алгоритма переноса краевых условий используется мультипликативное свойство решения в виде матрицы функции Коши-Крылова, которые удовлетворяют произвольным начальным условиям задачи.

Ключевые слова:

математическая модель, тонкостенная оболочка, мультипликативный метод, концентрация напряжений, краевые условия

Введение

Решение проблемы снижения веса конструкций летательных аппаратов (ЛА) связано с их усложнением и использованием тонкостенных элементов. Даже простейший вариантный способ конструктивной оптимизации требует параметрических исследований на электронно-вычислительных машинах (ЭВМ) с использованием численных методов решения краевых задач. Построенные вычислительные средства способны выявить поток сил в конструкции и, следовательно, самые напряженные ее элементы. Тем не менее, они требуют неоправданно высоких затрат усилий программиста и мощнейших вычислительных средств, когда ставится задача определения напряжений в местах их концентрации.

Многие аналитически полученные решения для тонкостенных элементов конструкций и аналитические алгоритмы решения краевых задач, перестали использоваться, так как при вычислениях на ЭВМ эти системы решений оказываются практически линейно зависимыми, и счет становится неустойчивым [8].

Проблема устойчивости счета преодолевается разделением в расчете на отдельные части сложных пространственных конструкций и их отдельных тонкостенных элементов с уточнением напряженно-деформированного состояния в местах его быстрого изменения. Эффективность определяется малыми затратами труда программиста, малыми затратами машинного времени и оперативной памяти ЭВМ [1].

Решением проблемы оценки прочности по напряжениям является построение алгоритма аналитического решения краевых задач для нагруженных оболочек [2]. Подбор метода расчета задач концентрации напряжения и использования их при вычислениях на ЭВМ является необходимой задачей при проектировании.

Для построения эффективной методики исследования концентрации напряжений в элементах тонкостенных конструкций ЛА в данной работе используется мультипликативный метод.

Эффективность метода основана на мультипликативном в матричной форме переносе краевых условий. Решение системы линейных обыкновенных дифференциальных уравнений, записанных относительно искомых величин, на которые накладываются краевые условия (т. е. в канонической матричной форме) определяется по формулам. При построении алгоритма переноса краевых условий используется мультипликативное свойство решения в виде матрицы функции Коши-Крылова, которые удовлетворяют произвольным начальным условиям задачи.

В качестве объекта исследования используем транспортно-пусковой контейнер (ТПК) трубчатой конструкции из слоистого композиционного материала на основе волокнистого армирующего материала и полимерного связующего (СТК-Ф, МТТ-Ф, ППН-100/1), подкрепленный кольцевыми шпангоутами (09Х16Н4Б) для повышения жесткости конструкции. Для исследования механики деформирования корпуса ТПК необходимо принять математическую модель механики деформирования оболочки и значения физических параметров материала шпангоута [9]. Физико-механические характеристики компонентов слоистого композиционного материала приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства компонентов слоистого композиционного материала

Наименование	Значения		
	Стеклопластик ППН-100/1	Стеклопластик ППН-100/1 со стеклотканью	Стеклопластик СТК-Ф
1	2	3	4
Модуль упругости при растяжении в осевом и кольцевом направлении, МПа	не менее $2,84 \cdot 10^4$ $3,4 \cdot 10^4$	-	не менее $1,76 \cdot 10^4$ $2,15 \cdot 10^4$
Прочность при растяжении в осевом и кольцевом направлении, МПа	не менее 700 725	-	не менее 216 490
Изгибающее напряжение при разрушении в осевом и кольцевом направлении, МПа	не менее 700 794	-	не менее 294 490
Разрушающее напряжение при скалывании, сжатии, смятии в осевом направлении, МПа	не менее 22	-	не менее 29 180 220
Модуль упругости при сдвиге, МПа	-	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
Плотность, кг/м ³	не более 2100	не более 2100	не более 2000

Постановка задачи

Математическими моделями механики деформирования оболочек являются дифференциальные уравнения с частными производными от составляющих u , v , w перемещений точек их средних поверхностей, являющиеся разрешающей системой дифференциальных уравнений в перемещениях. Эти уравнения лежат в основе алгоритма метода [3].

Уравнение математической модели механики деформирования замкнутой цилиндрической оболочки, когда внешняя нагрузка симметрична относительно начала окружной координаты, решается разделением переменных частных производных методом Фурье и приведением к обыкновенным [4]. Получаемые таким образом обыкновенные

дифференциальные уравнения приводятся к системе уравнений первого порядка и представляются в матричной форме:

$$y'(x) = A(x) \cdot y(x) + f(x), \quad ()' = \frac{d}{dx} () \quad (1)$$

где $y(x) = \|y_1, y_2, \dots, y_n\|^T$ – транспонированный столбец искомых величин, $A(x) = \|a_{i,j}\|_1^n$ – матрица, элементами которой являются коэффициенты системы дифференциальных уравнений, $f(x)$ – столбец параметров внешней нагрузки неоднородного дифференциального уравнения.

Аналитическое решение однородного дифференциального уравнения имеет вид [10]:

$$y(x) = K_{x_0}^x(A(x))y_0$$

Необходимо определить решение канонического в матричной форме дифференциального уравнения (1) при заданных краевых (левом и правом) условиях:

$$H_1(0) \cdot y(0) = r_1(0), \quad H_k(l) \cdot y(l) = r_k(l) \quad (2)$$

где $H_1(0) = \|h_{ij}\|_{x=0}$ ($i=1, 2, \dots, s; j=1, 2, \dots, n$) и

$$H_k(l) = \|h_{ij}\|_{x=l} \quad (i=1, 2, \dots, s-n; j=1, 2, \dots, n)$$

s – число краевых условий при $x=0$; n – порядок дифференциального уравнения (1). $H_1(0), H_k(l)$ – прямоугольные матрицы, ненулевые элементы которых в виде единиц заносят для выбора величин из столбцов $y|x=0$ и $y|x=l$ искомых величин, на которые накладываются известные краевые условия;

$y(0) = y(x)$ и

$y(l) = y(x)$ – столбцы искомых величин на краях;

$r_l(0) = \|r_1, r_2, \dots, r_s\|_{x=0}^T$ и $r_k(l) = \|r_1, r_2, \dots, r_{n-s}\|_{x=l}^T$ – столбцы, ненулевыми элементами которых являются заданные значения физических величин или их параметров на краях [5].

Решение краевой задачи достигается переносом краевых условий (2) в произвольно выбранную точку краевого интервала с помощью решения для

канонического матричного дифференциального уравнения (1) и решением системы алгебраических уравнений для объединенных в этой точке краевых условий. При этом определяют значения искомых величин, характеризующих, например, прочность и жесткость оболочки.

Алгоритмы переноса краевых условий при вычислениях функции Коши-Крылова

1. В направлениях от произвольно выбранной точки:
определяем общее решение матричного дифференциального уравнения (1)

$$y(x_{i-1}) = K_{x_i}^{x_{i-1}}(A(x))y(x_i) + y_{x_i}^{x_{i-1}} \quad (3)$$

где $()_{x_i}^{x_{i-1}}$ указывает, что вычисление значений функции Коши-Крылова матрицы $K_{x_i}^{x_{i-1}}$ однородного дифференциального уравнения и частного решения $y_{x_i}^{x_{i-1}}$ для правой части $f(x)$ выполняют в направлении от произвольно выбранной точки x_i к левому краю, то есть от точки x_i к точке x_{i-1} (рисунок 1).

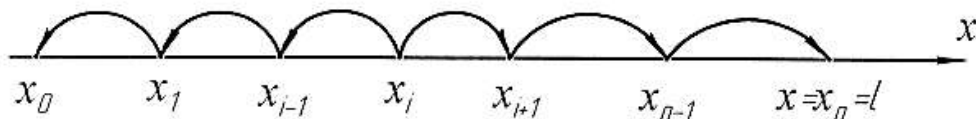


Рис. 1 – Направления вычисления решений для дифференциального уравнения (1) от произвольно выбранной точки

Для переноса левых краевых условий решение (3) принимает вид:

$$y(0) = K_{x_1}^{x_0} \cdot y(x_1) + y_{x_1}^{x_0} \quad (4)$$

Исключая $y(0)$ из условия (2) на левом краю, при $x = 0$, получаем:

$$H_l(x_1)y(x_1) = r_l(x_1)$$

где $H_l(x_1) = H_l(0)K_{x_1}^{x_0}$, $r_l(x_1) = r_l(0) - H_l(0)y_{x_1}^{x_0}$.

Таким образом, левые краевые условия переносим в точку x_1 .

Продолжая итерации, получаем формулу для переноса левых краевых условий в произвольно выбранную точку x_i при вычислении значений функции Коши-Крылова на интервалах в направлении левого края:

$$H_l(x_i)y(x_i) = r_l(x_i) \quad (5)$$

где $H_l(x_i) = H_l(x_{i-1})K_{x_i}^{x_{i-1}}$, $r_l(x_i) = r_l(x_{i-1}) - H_l(x_{i-1})y_{x_i}^{x_{i-1}}$ или

$$H_l(x_i) = H(0)K_{x_1}^{x_0} \cdot K_{x_2}^{x_1} \cdot \dots K_{x_i}^{x_{i-1}}, \quad (6)$$

$$r_l(x_i) = r_l(0) - H_l(0)(y_{x_1}^{x_0} + K_{x_1}^{x_0}y_{x_2}^{x_1} + \dots + K_{x_1}^{x_0}K_{x_2}^{x_1} \dots K_{x_{i-1}}^{x_{i-2}}y_{x_i}^{x_{i-1}}).$$

Для последнего интервала (x_{n-1}, x_n) рисунка 1, прилегающего к правому краю, решение дифференциального уравнения (1) будет иметь вид:

$$y(x_n) = K_{x_{n-1}}^{x_n} \cdot y(x_{n-1}) + y_{x_{n-1}}^{x_n},$$

где $y(x_n) = y(l)$.

Используя это решение, исключается столбец $y(l)$ из условий (2) на правом краю и, таким образом, переносим их в точку x_{n-1} , аналогично далее переносятся в точку x_{n-2} . Продолжая итерации, получаем формулу для переноса правых краевых условий в произвольно выбранную точку x_i при вычислении значений функции Коши-Крылова на интервалах в направлении правого края:

$$H_k(x_i)y(x_i) = r_k(x_i) \quad (7)$$

где $H_k(x_i) = H_k(x_{i+1})K_{x_i}^{x_{i+1}}$,

или $H_k(x_i) = H(l)K_{x_{n-1}}^{x_n} \cdot K_{x_{n-2}}^{x_{n-1}} \dots K_{x_i}^{x_{i+1}}$, (8)

$$r_k(x_i) = r_k(l) - H_k(l)(y_{x_{n-1}}^{x_n} + K_{x_{n-1}}^{x_n}y_{x_{n-2}}^{x_{n-1}} + \dots + K_{x_{n-1}}^{x_n}K_{x_{n-2}}^{x_{n-1}} \dots K_{x_{i+1}}^{x_{i+2}}y_{x_i}^{x_{i+1}}).$$

Краевые условия (5) и (7), перенесенные в произвольно выбранную точку x_i , объединяются в систему алгебраических уравнений:

$$D(x_i)y(x_i) = r(x_i), \quad D(x_i) = \begin{vmatrix} H_l(x_i) \\ H_k(x_i) \end{vmatrix}, \quad r(x_i) = \begin{vmatrix} r_l(x_i) \\ r_k(x_i) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Решение краевой задачи для точек x_i заканчивается определением столбца $y(x_i)$ искоемых величин:

$$y(x_i) = [D(x_i)]^{-1}r(x_i) \quad (10)$$

Устойчивость счета при решении краевых задач обеспечивается построчным ортонормированием краевых условий после переноса их в новую точку [6].

2. В направлениях к произвольно выбранной точке:
общее решение матричного дифференциального уравнения (1) при вычислении значений функции Коши-Крылова в принятом положительном направлении от x_{i-1} к x_i (рисунок 2).

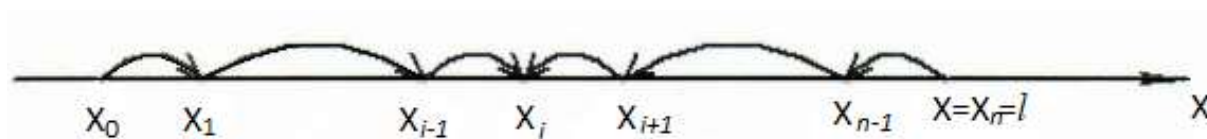


Рис. 2 – Направления вычисления решений для дифференциального уравнения (1) к произвольной точке

$$y(x_i) = K_{x_{i-1}}^{x_i} \cdot y(x_{i-1}) + y_{x_{i-1}}^{x_i} \quad (11)$$

где $()_{x_{i-1}}^{x_i}$ обозначает направление вычисления от x_{i-1} к x_i , $K_{x_{i-1}}^{x_i}(A(x)) = K_{x_{i-1}}^{x_i}$ и $y_{x_{i-1}}^{x_i}$ являются решениями однородного дифференциального уравнения (1) и частного соответственно.

Аналогично вычислениям от произвольной точки, исключая из условий (2) на левом краю $y(0)$ и на правом краю $y(l)$, производя перенос краевых условий на произвольную выбранную точку x_i получаем:

– левые краевые условия

$$H_l(x_i)y(x_i) = r_l(x_i), \quad \text{где} \quad (12)$$

$$H_l(x_i) = H_l(x_{i-1})[K_{x_{i-1}}^{x_i}]^{-1}, \quad r_l(x_i) = r_l(x_{i-1}) + H_l(x_{i-1})[K_{x_{i-1}}^{x_i}]^{-1}y_{x_{i-1}}^{x_i}$$

– итерационный процесс

$$H_l(x_i) = H_l(0)[K_{x_0}^{x_1}]^{-1}[K_{x_1}^{x_2}]^{-1} \dots [K_{x_{i-1}}^{x_i}]^{-1}, \quad (13)$$

$$r_l(x_i) = r_l(0) + H_l(0) \left\{ [K_{x_0}^{x_1}]^{-1}y_{x_0}^{x_1} + [K_{x_0}^{x_1}]^{-1}[K_{x_1}^{x_2}]^{-1}y_{x_1}^{x_2} + \dots \right.$$

$$\left. + [K_{x_0}^{x_1}]^{-1}[K_{x_1}^{x_2}]^{-1} \dots [K_{x_{i-1}}^{x_i}]^{-1}y_{x_{i-1}}^{x_i} \right\}$$

– правые краевые условия

$$H_k(x_i)y(x_i) = r_k(x_i), \text{ где} \quad (14)$$

$$H_k(x_i) = H_k(x_{i+1})[K_{x_{i+1}}^{x_i}]^{-1}, r_k(x_i) = r_k(x_{i+1}) + H_k(x_{i+1})[K_{x_{i+1}}^{x_i}]^{-1}y_{x_{i+1}}^{x_i}$$

– итерационный процесс

$$H_k(x_i) = H_k(l)[K_{x_n}^{x_{n-1}}]^{-1}[K_{x_{n-1}}^{x_{n-2}}]^{-1} \dots [K_{x_{i+1}}^{x_i}]^{-1}, \quad (15)$$

$$r_k(x_i) = r_k(l) + H_k(l) \left\{ [K_{x_n}^{x_{n-1}}]^{-1}y_{x_n}^{x_{n-1}} + [K_{x_n}^{x_{n-1}}]^{-1}[K_{x_{n-1}}^{x_{n-2}}]^{-1}y_{x_{n-1}}^{x_{n-2}} + \dots + \right.$$

$$\left. + [K_{x_n}^{x_{n-1}}]^{-1}[K_{x_{n-1}}^{x_{n-2}}]^{-1} \dots [K_{x_{i+1}}^{x_i}]^{-1}y_{x_{i+1}}^{x_i} \right\}$$

Краевые условия (12) и (14), перенесенные в произвольно выбранную точку x_i , объединяем в систему алгебраических уравнений (9), неизвестными которой являются искомые величины, характеризующие напряженно-деформированное состояние [6].

Ортонормирование краевых условий

Дифференциальные уравнения механики деформирования оболочек относятся к жестким. Решение краевых задач на их основе с помощью ЭВМ требует специальных процедур для обеспечения устойчивости счета. С.К. Годунов, например, в своей работе предложил при численном интегрировании дифференциальных уравнений периодически выполнять процедуры ортонормирования результатов интегрирования.

Метод Годунова давно используется для расчетов на прочность тонкостенных конструкций [7]. На его основе созданы вычислительные комплексы существенные общие признаки методов Годунова и мультипликативного – перенос краевых условий и ортонормирование для обеспечения устойчивости счета.

Алгоритмы мультипликативного метода переноса краевых условий в произвольно выбранную точку краевого интервала также не обеспечивают устойчивость счета на ЭВМ при решении краевых задач. Для устойчивости

счета необходимо использовать процедуры построчного ортонормирования переносимых в точку x_i краевых условий.

Для переноса краевых условий в произвольно выбранную точку краевого интервала в положительном и отрицательном направлениях независимой переменной необходимо произвести вычисления поставленной задачи в следующих порядках:

– в положительном направлении – записать решение дифференциального уравнения (1) в виде уравнения (7); выполнить итерационный процесс переноса левых краевых условий в произвольно выбранную точку x_i по формуле (13), а правых краевых условий – по формуле (8); объединить в систему алгебраических уравнений левые и правые краевые условия, перенесенные в произвольно выбранную точку, относительно неизвестных краевой задачи (9);

– в отрицательном направлении – записать решение дифференциального уравнения (1) в виде уравнения (3); выполнить итерационный процесс переноса левых краевых условий в произвольно выбранную точку x_i по формуле (5), а правых краевых условий – по формуле (15); сформировать систему алгебраических уравнений (9), решением (10) которой заканчивается решение краевой задачи.

Для процедуры ортонормирования, краткости и общности, краевые условия можно записать в виде:

$$H_y = r, H = \begin{Bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ \dots \\ h_m \end{Bmatrix}, r = \begin{Bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \dots \\ r_m \end{Bmatrix} \quad (16)$$

где h_i – строки матрицы H размерности m , r_i – элементы столбца r .

Ортонормирование при счете на ЭВМ выполняется в следующей последовательности:

$\omega_{11} = \sqrt{h_1 h_1}$, где $h_1 h_1$ – скалярное произведение векторов, тогда ортонормирование строки обозначим как \tilde{h} и получим

$$\tilde{h}_1 = \frac{h_1}{\omega_{11}}, \omega_{12} = \sqrt{\tilde{h}_1 h_2}, \omega_{22} = \sqrt{h_2 h_2 - \omega_{12}^2};$$

$$\tilde{h}_2 = \frac{h_2 - \omega_{12} \tilde{h}_1}{\omega_{22}}, \omega_{13} = \sqrt{\tilde{h}_1 h_3}, \omega_{23} = \sqrt{\tilde{h}_2 h_3}, \omega_{33} = \sqrt{h_3 h_3 - \omega_{13}^2 - \omega_{23}^2};$$

$$\tilde{h}_3 = \frac{h_3 - \omega_{13} \tilde{h}_1 - \omega_{23} \tilde{h}_2}{\omega_{33}}.$$

Таким же образом меняются элементы столбца r правых частей краевых условий. В результате ортонормирования краевые условия в матричной форме принимают вид:

$$H_y = \kappa \quad (17)$$

Итерационные формулы для вычисления матриц H краевых условий и столбцов r их правых частей при выполнении процедуры ортонормирования краевых условий имеют вид:

при переносе краевых условий с левого края основного интервала в произвольно выбранную точку x_1

$$H_l(x_i) = H_l(x_{i-1})K_{x_i}^{x_{i-1}}, \kappa_l(x_i) = \kappa_l(x_{i-1}) - H_l(x_{i-1})y_{x_i}^{x_{i-1}} \quad (18)$$

при переносе краевых условий с правого края основного интервала в эту же точку x_1 в формулах (18) индексы меняются по схеме $l \rightarrow k, i - 1 \rightarrow i + 1$. Отметим, что предложенные процедуры ортонормирования при переносе краевых условий не изменяют столбец $y(x_i)$, элементы которого являются искомыми величинами краевой задачи.

Контроль погрешности можно осуществлять после каждого переноса краевых условий в следующую точку x_i . Погрешность вычисления частного решения определяется равенством [6]:

$$y_{x_i}^{x_{i-1}} = -K_{x_i}^{x_{i-1}} y_{x_{i-1}}^{x_i} \quad (19)$$

Вычислительный алгоритм

1. Формулировка краевой задачи: линейные обыкновенные дифференциальные уравнения задачи записывают в виде системы уравнений первого порядка и представляют в матричной форме (1), записывают краевые условия (2) и заносят в память ЭВМ.

2. Вычисление решения матричного дифференциального уравнения (1) по формуле (3).
3. Перенос краевых условий в произвольно выбранную точку краевого интервала решения дифференциального уравнения по итерационным формулам – левые (13) или (5), правые (8) или (15).
4. Объединение краевых условий, перенесенных в произвольно выбранную точку, в систему алгебраических уравнений (9), при решении которых определяются значения искомых величин (10).
5. Обеспечение устойчивости счета, при переносе краевых условий, их построчным ортонормированием (17), (18).
6. Выполнение контроля погрешности по формуле (19).

Вывод

1. Для использования мультипликативного метода математическая модель механики деформирования оболочек может быть представлена не только в канонической матричной форме, возможно представление и в перемещениях.
2. Решение линейных обыкновенных дифференциальных уравнений в виде формул и без учета краевых условий, что позволяет вычислять решения с контролируемой погрешностью. Предложенные формулы для решения системы дифференциальных уравнений позволяют вычислять функции Коши-Крылова, в результате чего краевая задача сводится к решению системы алгебраических уравнений для определения искомых величин.
3. В процедурах ортонормирования, для устойчивости счета, столбец искомых величин сохраняется без изменения вплоть до формирования системы алгебраических уравнений, следовательно, в ЭВМ нет необходимости запоминать матрицы преобразований.

4. Простота вычислительного алгоритма мультипликативного метода в том, что при реализации можно ограничиться умножением и сложением матриц, чтобы построить необходимую систему алгебраических уравнений.

Список литературы

1. Виноградов А.Ю. Численные методы решения жестких и нежестких краевых задач: монография – Москва: National Research, 2017. 112 с.
2. Расчет на прочность ортотропных локально нагруженных оболочек/ Виноградов Ю.И. // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электронный журнал 2015. № 03. С. 68–84.
3. Власов В.З. Избранные труды. Том III-М.: Наука, 1964. С. 482.
4. Биргер И.А. Стержни, пластины, оболочки. М.: Наука, 1992. С. 392.
5. Модификации мультипликативного метода решения класса краевых задач строительной механики аэрокосмических систем ограниченного возмущением метода Фурье разделения переменных/ Виноградов Ю.И., Меньков Г.Б. // Материалы XXI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2019), 24–31 мая 2019 г., Алушта. — М.: Изд-во МАИ, 2019. С. 816.
6. Мультипликативный метод решения краевых задач теории оболочек/ Виноградов Ю.И.// Прикладная математика и механика-2013. Том 77. Выпуск 4. С. 620–628.
7. Метод переноса краевых условий функциями Коши-Крылова для жестких линейных обыкновенных дифференциальных уравнений/ Виноградов А.Ю., Виноградов Ю.И. // Доклады РАН. 2000. Т. 373. № 4. С. 474–476.
8. Построение специальных функций для аналитического решения краевых задач теории конических оболочек/Виноградов Ю.И., Меньков

Г.Б.//Прикладная математика и механика. 1996. Том 60. Выпуск 1. С. 127–131.

9. Теоретические основы аналитического решения прикладных задач механики деформирования тонкостенных элементов летательных аппаратов/ Бураншина Р.Р., Виноградов Ю.И., Маслов А.И., Шишурин А.В.// Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». Москва 2021. С. 243–256.

10. Весовое совершенство летательных аппаратов/ Виноградов Ю.И., Маслов А.И. //Тезисы докладов XLIV Академических чтений по космонавтике. Том I-М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва. 2020. С. 61–63.

Системные требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 4 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru