



DOI: 10.18721/JEST.230216

УДК 678.073

И.А. Кобычно, О.В. Толочко, О.Г. Климова-Корсмик

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, БАЗАЛЬТОВОЙ ТКАНИ И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Разработаны слоистые металлополимерные композиционные материалы на основе базальтовой ткани и термопластичных полимерных связующих с использованием различных сплавов алюминия. Изучены механические свойства полученных образцов. Выявлено влияние различных компонентов системы на модуль упругости композиционного материала на различных участках диаграммы растяжения. Показано, что предел прочности и модуль упругости на начальном участке подчиняется правилу аддитивности. Изучены различные методы обработки поверхности алюминия для улучшения адгезионной прочности на границе алюминий-полимер.

ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ; БАЗАЛЬТОВЫЕ ВОЛОКНА; ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ; АЛЮМИНИЙ; АДГЕЗИЯ; СЛОИСТЫЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

Ссылка при цитировании:

И.А. Кобычно, О.В. Толочко, О.Г. Климова-Корсмик. Разработка металлополимерных композиционных материалов на основе алюминия, базальтовой ткани и термопластичных полимерных матриц // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 2. С. 175–183. DOI: 10.18721/JEST.230216

I.A. Kobychno, O.V. Tolochko, O.G. Klimova-Korsmik

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, Saint-Peterburg, Russian Federation

DEVELOPMENT OF POLYMER METAL COMPOSITES BASED ON ALUMINUM, BASALT FABRIC AND THERMOPLASTIC POLYMER MATRICES

In present study, we developed laminate polymer metal composite materials based on basalt fabric and on thermoplastic polymer matrices using different aluminum alloys. The mechanical properties of the obtained samples were studied. The influence of different components on the elastic modulus of composite materials in various segments of the tension diagram has been established. Tensile strength and elastic modulus in the initial segment obey the additivity rule. Aluminum surface treatment methods were studied for improving the adhesion strength at the aluminum-polymer interface.

FIBRE REINFORCED COMPOSITES; BASALT FIBER; THERMOPLASTIC POLYMER; ALUMINUM; ADHESION; FIBER-METAL LAMINATE.

Citation:

I.A. Kobychno, O.V. Tolochko, O.G. Klimova-Korsmik, Development of polymer metal composites based on aluminum, basalt fabric and thermoplastic polymer matrices, cSt. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology, 23 (02) (2017) 175–183, DOI: 10.18721/JEST.230216

Введение

В течение последних десятилетий композиционные материалы являются предметом постоянного интереса исследователей во всем мире. Разработки в этой области позволили добиться значительного снижения веса конструкций при сохранении их высоких механических характеристик, а также обеспечить высокие усталостные свойства и коррозионную стойкость. Все эти преимущества способствовали расширению применения композиционных материалов в авиакосмической отрасли [1–3].

В конце 1970-х в Техническом университете Дельфта (Нидерланды) было показано, что при использовании вместо объемных монолитных материалов ламинатов, состоящих из тонких слоев разнородных материалов (Fiber Metal Laminate — FML), удается добиться существенного снижения скорости роста трещины. При зарождении трещины в одном из слоев на границе раздела фаз происходит замедление ее роста и этот эффект продолжается до возникновения трещины в соседнем слое [4]. На основании этих исследований в 1978 году был разработан первый слоистый металлополимерный композиционный материал системы под названием ARALL (арамидно-армированный алюминиевый ламинат) — на основе арамидных волокон, пропитанных эпоксидной смолой, и алюминиевого сплава 2024-T3 толщиной 0,3 мм [3].

В последующие годы были разработаны три основных типа FML композиционных материалов: ARALL поколения 1–4 (на основе арамидных волокон), CARAL (на основе углеродных волокон) и GLARE поколения 1–6 (на основе стеклянных волокон), которые изготавливались на базе различных алюминиевых сплавов. Одной из особенностей этих материалов является то, что все они изготавливаются с применением эпоксидных связующих, которые обладают низкой вязкостью разрушения, что особенно критично для композиционных материалов системы FML [5].

Суперконструкционные термопластичные полимерные материалы (полисульфон, полифениленсульфид и полиэфирэфиркетон) представляют большой интерес для применения в авиакосмической промышленности из-за сочетания таких свойств, как высокая вязкость разруше-

ния, высокая механическая прочность, устойчивость к воздействию влаги и способность повторно перерабатываться. Все эти преимущества позволяют им постепенно вытеснять с рынка термореактивные связующие (в том числе эпоксидные смолы), которые используются в качестве матрицы для волокнистых композиционных материалов [6].

В последние годы показана возможность использования базальтовых волокон в качестве наполнителя при изготовлении полимерных волокнистых композиционных материалов. Базальтовые волокна обладают механическими характеристиками, которые сопоставимы с характеристиками стеклянных волокон (E-Glass). При этом базальтовые волокна более термостойки, что позволяет использовать их в качестве замены для стеклянных волокон при разработке композиционных материалов на основе суперконструкционных термопластичных полимеров (температура переработки которых выше 300 °С) [7, 8]. Но, несмотря на растущий интерес к базальтовым волокнам, объем работ, связанных с созданием FML композитов на их основе, остается очень ограниченным [9, 10].

Целями представляемой работы были разработка и изучение механических свойств новых композиционных материалов системы Fiber Metal Laminate на основе базальтовых волокон и полисульфона.

Материалы и методики

Для изготовления композиционных материалов (КМ) использовались препреги на основе базальтовой ткани марки ТБК-100 и полисульфона марки ПСФ-150, полисульфоновая пленка толщиной 200 мкм и листы алюминия сплавов АД0 (толщиной 0,1; 0,2 и 0,5 мм) и АМг6 (толщиной 0,5 мм). В табл. 1 приведены составы используемых сплавов алюминия.

Образцы композиционных материалов были изготовлены методом горячего прессования при температуре 325 °С и давлении 30 МПа. Принципиальная схема укладки КМ приведена на рис. 1. Для изготовления образцов с различным объемным содержанием алюминия при использовании сплава АД0 применялись листы различной толщины, а при использовании сплава АМг6 между листами алюминия укладывалось различное количество листов препрега.

Таблица 1

Химический состав используемых сплавов алюминия

Table 1

Chemical composition of used aluminum alloys

Сплав	Содержание, масс. %, элементов в сплаве								
	Al	Mg	Fe	Si	Mn	Ti	Cu	Be	Zn
АД0	99,5	до 0,03	до 0,3	до 0,3	до 0,025	до 0,1	до 0,02	—	до 0,07
АМг6	91,1–93,68	5,8–6,8	до 0,4	до 0,4	0,5–0,8	0,02–0,1	до 0,1	0,0002–0,005	До 0,2

Для изучения влияния обработки поверхности алюминия на адгезионную прочность с полисульфоном листы алюминия марки АМг6 обрабатывались по различным режимам (табл. 2). Перед каждой обработкой образцы подвергались травлению в растворе NaOH с концентрацией 100 г/л [11–12].

Исследование адгезионной прочности проводилось по стандарту ASTM D 1002 [5].

Полученные образцы исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Phenome ProX, а их механические свойства — на универсальной машине Zwick Roell Z050 методом испытания на растяжение при скорости деформации 10 мм/мин. Модуль упругости определялся по тангенсу угла наклона кривой «напряжение — деформация» на начальном и среднем участках кривой.

Результаты и обсуждение

Композиционные материалы на основе алюминиевого сплава АД0. За счет использования алюминия различной толщины были получены образцы с различным объемным содержанием алюминия в КМ. В табл. 3 приведены значения плотностей КМ и объемного содержания всех компонентов в зависимости от толщины алюминия.

На рис. 2 представлена структура композиционного материала ПСФ-Базальт-Ал 0,2 при разном увеличении. На границе «алюминий — полимер» не наблюдается видимых дефектов, которые могут быть связаны с адгезионным разрушением (см. рис. 2, б).

Кривые «напряжение — деформация» для образцов с различным содержанием алюминия

представлены на рис. 3, а. Общий вид полученных зависимостей близок для всех образцов композиционных материалов. Это позволяет сделать вывод о том, что основной вклад в прочность материала вносит препрег на основе базальтовой ткани. На начальном участке кривой растяжения образца базальтопластика (по Al, рис. 3, а, б) виден участок выработки ткани, а на образцах с алюминием этот участок отсутствует и в целом наклон кривой резко возрастает при увеличении содержания алюминия в образце.

Модуль упругости на начальном участке резко возрастает при концентрации алюминия 21,5 % (рис. 3, в) и при дальнейшем увеличении объемной доли алюминия продолжает расти. При этом значение модуля упругости на начальном участке выше значения, рассчитанного по правилу аддитивности, что свидетельствует о большом влиянии алюминия на модуль упругости. На среднем участке кривой модуль упругости при объемном содержании алюминия меньше 50 % равен модулю упругости базальтопластика.

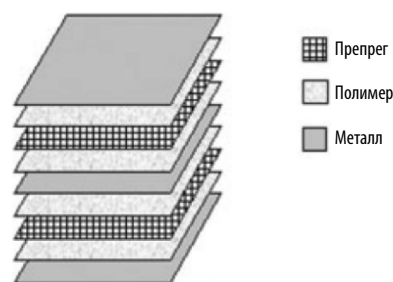


Рис. 1. Принципиальная схема укладки КМ

Fig. 1. Schematic draw of the stacking material layers

Таблица 2

Режимы обработки поверхности алюминия [11–12]

Table 2

Modes of surface treatment of aluminium

Режим обработки	Вид раствора. Концентрация, г/л	Параметры	Время, мин.	Температура
SAA-20	H ₂ SO ₄ 60	Анодирование I = 1,5 А/дм ²	20	25 °С
SAA-40	Al ₂ (SO ₄) ₃ 200		40	
FPL	H ₂ SO ₄ 330 K ₂ Cr ₂ O ₇ 50	Обработка в растворе	15	60 °С
P2	H ₂ SO ₄ 185 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 127	Обработка в растворе	8	65 °С

Таблица 3

Плотности и объемное содержание компонентов в КМ с алюминием АД0

Table 3

The density and volumetric content of components of CM with AD0

Композиционный материал	Плотность, г/см ³	Al, об. %	Базальт, об. %	Полисульфон, об. %
ПСФ-Базальт-Al 0,1 мм	1,78	21,50	21,77	56,73
ПСФ-Базальт-Al 0,2 мм	1,92	35,39	17,92	46,69
ПСФ-Базальт-Al 0,5 мм	2,16	57,80	11,70	30,50

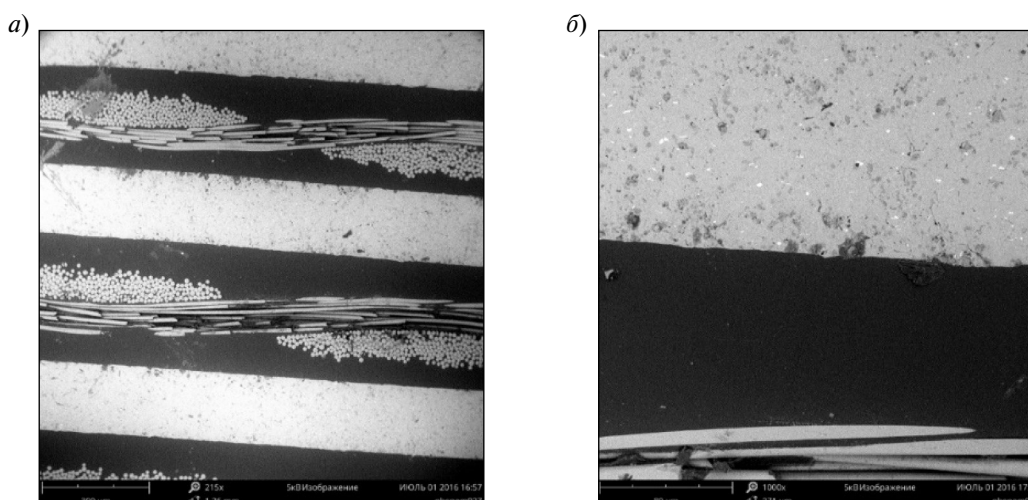


Рис. 2. СЭМ микрофотографии структуры полученных КМ ПСФ-Базальт-Al 0,2

Fig. 2. SEM image of the structure CM PSF-Basalt-Al 0.2

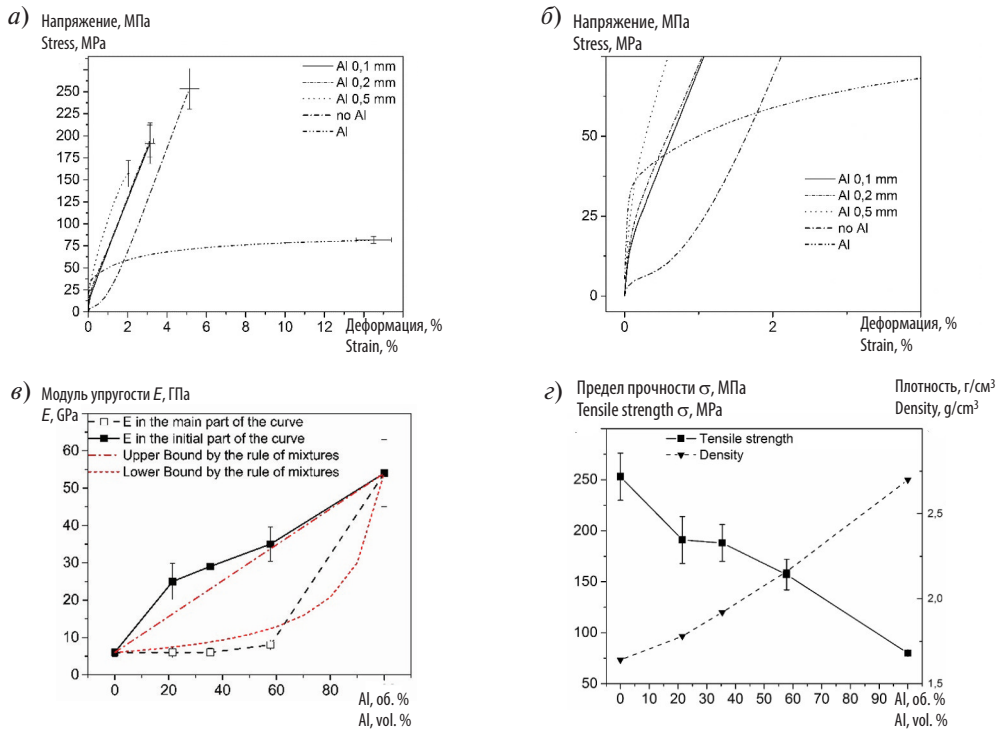


Рис. 3. Кривые «напряжение — деформация» для образцов КМ, полученных с алюминием АД0 различной толщины, алюминия АД0 и композиционного материала без алюминия (а, б); зависимости модуля упругости (в), а также предела прочности и плотности (з) от объемного содержания алюминия

Fig. 3. Strain-stress curves for CM samples obtained with the use of AD0 aluminium of different thickness, pure aluminium AD0 and composite material without aluminium (a, б); dependence of modulus of elasticity (в); tensile strength and density (з) the volumetric content of aluminium

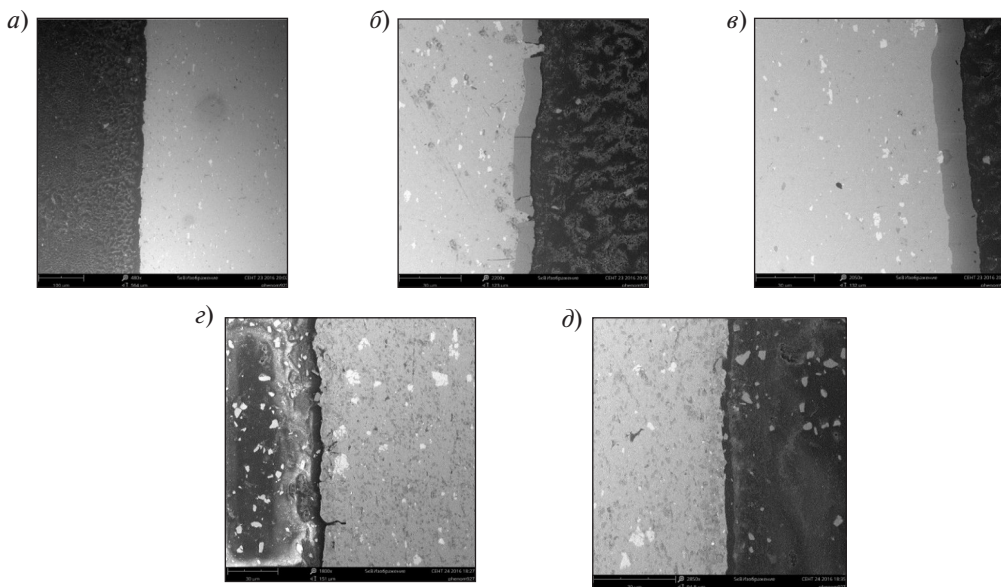


Рис. 4. Микрофотографии поперечного сечения поверхности образцов: а — без обработки; б — SAA-20; в — SAA-40; з — FPL; д — P2

Fig. 4 — SEM images of the cross section of the sample surface: а — not treatment; б — SAA-20; в — SAA-40; з — FPL; д — P2

При увеличении объемного содержания алюминия выше 50 % наблюдается незначительный рост модуля упругости; это свидетельствует о том, что на высоких нагрузках основной вклад в модуль упругости вносит базальтовая ткань.

Зависимости плотности и предела прочности от объемной доли алюминия в КМ близки к линейным (рис. 3, *з*).

Изучение влияние обработки поверхности алюминия на адгезионную прочность контакта алюминия с полисульфоном. На рис. 4 приведены СЭМ снимки микрошлифов образцов после различных режимов обработки. Видно, что при серно-кислом анодировании на поверхности алюминия растет оксидная пленка, причем размер оксидной пленки увеличивается с увеличением времени анодирования.

Результаты испытания по методу ASTM D 1002 на адгезионную прочность алюминия к полисульфону при различных режимах обработки поверхности алюминия следующие:

Режим	Прочность, МПа
Без обработки	4,7±0,8
SAA-20	12,1±2
SAA-40	10,9±0,5
FPL	8±0,5
P2	11,5±2

Наибольшее значение адгезионной прочности наблюдается при серно-кислом анодировании алюминия в течение 20 минут (SAA-20) и обработке в горячем водном растворе серно-кислого железа и серной кислоты (P2). Режим обработки P2 с точки зрения экономичности более предпочтителен для промышленного применения.

На рис. 5 приведены СЭМ снимки поверхности образцов после их испытания на адгезионную прочность. Видно, что на образцах алюминия, подвергшихся обработке серно-кислым анодированием, происходит разрушение оксидной пленки с образованием большого количества продольных и поперечных трещин.

Композиционные материалы на основе алюминиевого сплава АМг6. При изготовлении композиционных материалов с использованием алюминия марки АМг6 его поверхность обрабатывалась по режиму P2 для достижения высокого значения адгезии на границе «алюминий — полисульфон».

В табл. 4 приведены значения плотностей и объемное содержание компонентов в КМ в зависимости от количества слоев препрега между слоями алюминия.

При анализе кривых «напряжение — деформация», полученных для композиционных материалов на основе сплава алюминия АМг6 (рис. 6, *а*, *б*), как и на образцах с алюминием АД0, модуль упругости резко возрастает по сравнению с образцом базальтопластика; при этом на средней части кривой ее наклон такой же, как и на кривых для базальтопластика. Это подтверждает, что на малых нагрузках алюминий вносит большой вклад в модуль упругости, а на высоких нагрузках основной вклад вносит базальтовая ткань. При этом значение модуля упругости на начальном участке не превышает значение, рассчитанное по правилу аддитивности (рис. 6, *в*).

Прочность и плотность полученных композиционных материалов возрастает вместе с объемным содержанием алюминия (рис. 6, *з*).

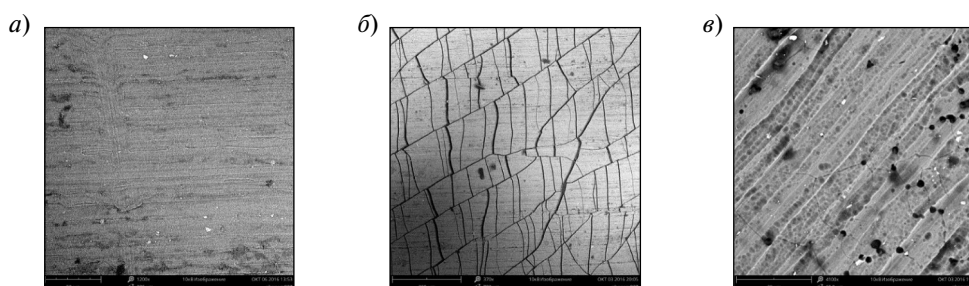


Рис. 5. Микрофотографии поверхности разрушения образцов после испытания на адгезионную прочность для различных режимов предварительной обработки поверхности: *а* — без обработки; *б* — SAA20; *в* — P2

Fig. 5. SEM images of fractured surfaces of samples after the test on the adhesion strength for various modes of surface treatment: *a* — not treatment; *b* — SAA20; *v* — P2

Таблица 4

Плотности и объемное содержание компонентов в КМ с алюминием АД0

Table 4

Density and volumetric content of components in CM with aluminum AD0

Композиционный материал	Плотность, г/см ³	Al, об. %	Базальт, об. %	Полисульфон, об. %
АМг6–5 БП-4	2,28	67,26	9,08	23,66
АМг6–5 БП-8	2,14	55,53	14,99	28,48

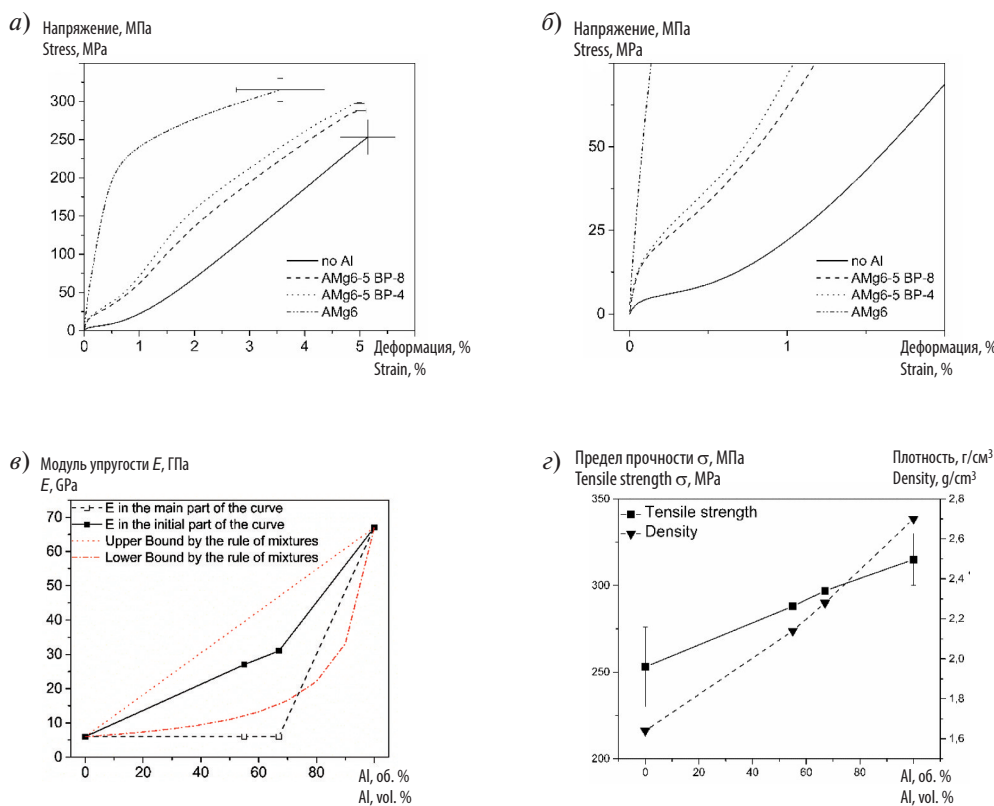


Рис. 6. Кривые «напряжение — деформация» для образцов КМ, полученных с алюминием АМг6 различной толщины, алюминия АМг6 и композиционно-го материала без алюминия (а, б); зависимости модуля упругости (в), а также предела прочности и плотности (г) от объемного содержания алюминия

Fig. 7. Strain-stress curves for CM samples obtained with the use of AMg6 aluminium of different thickness, pure aluminium AMg6 and composite material without aluminium (а, б); dependence of modulus of elasticity (в); tensile strength and density (г) the volumetric content of aluminium

Полученные КМ — высокопрочные и легкие конструкционные материалы, причем за счет регулирования объемного содержания компонентов можно получать у них заданную прочность и плотность.

Выводы

Показана возможность получения новых композиционных материалов на основе базальтовой ткани, полисульфона и двух алюминиевых сплавов (АД0 и АМгб). Исследованы их микроструктура и механические свойства, изучены режимы обработки поверхности алюминия, позволяющие повысить адгезионную прочность между алюминием и полисульфоном.

Показано, что зависимости модуля упругости, предела прочности и плотности композиционных материалов от объемного содержания компонентов в целом подчиняются правилу аддитивности, однако при малых нагрузках (на начальном участке кривой «напряжения — деформация») алюминий вносит больший вклад в прочностные свойства материала, а на высоких нагрузках основной вклад вносит базальтовая ткань.

Выявлены пути регулирования прочности и плотности КМ для получения материалов с заданными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта повышения конкурентоспособности ведущих российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров «5–100–2020».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Botelho E.S., Silva R.A., Pardini L.C., Rezendes M.C. A review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminum hybrid composites for aircraft structures // *Materials Research*. 2006. Vol. 9(3). P. 247–56.
2. Bernhardt S., Ramulu M., Kobayashi A.S. Low-velocity impact response characterization of a hybrid titanium composite laminate // *Journal of Engineering Materials and Technology*. 2007. Vol. 129. P. 220–226.
3. Villanueva G.R., Cantwell W.J. The high velocity impact response of composite and FML-reinforced sandwich structures // *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64. P. 35–54.
4. Asundi A., Choi Alta Y.N. Fiber metal laminates: an advanced material for future aircraft // *Journal of Materials Processing Technology*. 1997. Vol. 63. P. 384–394.
5. Sinmazçelik T., Avcu E., Özgür Bora M., Çoban O. A review: Fibre metal laminates, background, bonding types and applied test methods // *Materials and Design*. 2011. Vol. 32. P. 3671–3685.
6. Qureshi Z., Swait T., Scaife R., El-Dessouky H.M. In-situ consolidation of thermoplastic prepreg tape using automated tape placement technology: potential and possibilities // *Composites: Part B: Engineering*. 2014. Vol. 66. P. 255–267.
7. Fiore V., Scalici T., Di Bella G., Valenza A. A review on basalt fibre and its composites // *Composites: Part B: Engineering*. 2015. Vol. 74. P. 74–94.
8. Dhand V., Mittal G., Rhee K.Y., Hui D. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites // *Composites: Part B: Engineering*. 2014. Vol. 73. P. 166–180.
9. Sarasini F., Tirillò J., Valente M., Valente T., Ciolfi S., Iannace S. Effect of basalt fiber hybridization on the impact behavior under low impact velocity of glass/basalt woven fabric / epoxy resin composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013. Vol. 47. P. 109–123.
10. Ferrante L., Sarasini F., Tirillò J., Lampani L., Valente T., Gaudenzi P. Low velocity impact response of basalt-aluminium fibre metal laminates // *Materials and Design*. 2016. Vol. 98. P. 98–107.
11. Prolongo S.G., Uren A. Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy-aluminium joints // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2009. Vol. 29. P. 23–31.
12. Lefebvre D.R., Ahn B.K., Dillard D.A., Dillard J.G. The effect of surface treatments on interfacial fatigue crack initiation in aluminum/epoxy bonds // *International Journal of Fracture*. 2002. Vol. 114. P. 191–202.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КОБЫХНО Илья Александрович — инженер Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: ilya.kobykhno@gmail.com

ТОЛОЧКО Олег Викторович — доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: ol_tol@hotmail.com

КЛИМОВА-КОРСМИК Ольга Геннадьевна — кандидат технических наук доцент Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: paniolia@list.ru

REFERENCES

1. Botelho E.S., Silva R.A., Pardini L.C., Rezende M.C. A review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminum hybrid composites for aircraft structures. *Materials Research*. 2006. Vol. 9(3). P. 247–56.
2. Bernhardt S., Ramulu M., Kobayashi A.S. Low-velocity impact response characterization of a hybrid titanium composite laminate. *Journal of Engineering Materials and Technology*. 2007. Vol. 129. P. 220–226.
3. Villanueva G.R., Cantwell W.J. The high velocity impact response of composite and FML-reinforced sandwich structures. *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64. P. 35–54.
4. Asundi A., Choi Alta Y.N. Fiber metal laminates: an advanced material for future aircraft. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997. Vol. 63. P. 384–394.
5. Sinmazçelik T., Avcu E., Özgür Bora M., Çoban O. A review: Fibre metal laminates, background, bonding types and applied test methods. *Materials and Design*. 2011. Vol. 32. P. 3671–3685.
6. Qureshi Z., Swait T., Scaife R., El-Dessouky H.M. In-situ consolidation of thermoplastic prepreg tape using automated tape placement technology: potential and possibilities. *Composites: Part B: Engineering*. 2014. Vol. 66. P. 255–267.
7. Fiore V., Scalici T., Di Bella G., Valenza A. A review on basalt fibre and its composites. *Composites: Part B: Engineering*. 2015. Vol. 74. P. 74–94.
8. Dhand V., Mittal G., Rhee K.Y., Hui D. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites. *Composites: Part B: Engineering*. 2014. Vol. 73. P. 166–180.
9. Sarasini F., Tirillò J., Valente M., Valente T., Cioffi S., Iannace S. Effect of basalt fiber hybridization on the impact behavior under low impact velocity of glass/basalt woven fabric/epoxy resin composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013. Vol. 47. P. 109–123.
10. Ferrante L., Sarasini F., Tirillò J., Lampani L., Valente T., Gaudenzi P. Low velocity impact response of basalt-aluminium fibre metal laminates. *Materials and Design*. 2016. Vol. 98. P. 98–107.
11. Prolongo S.G., Uren A. Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy–aluminium joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2009. Vol. 29. P. 23–31.
12. Lefebvre D.R., Ahn B.K., Dillard D.A., Dillard J.G. The effect of surface treatments on interfacial fatigue crack initiation in aluminum/epoxy bonds. *International Journal of Fracture*. 2002. Vol. 114. P. 191–202.

AUTHORS

КОБЫКНО Iliya A. — Peter the Great St. Petersburg polytechnic university. Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: ilya.kobykhno@gmail.com

ТОЛОЧКО Oleg V. — Peter the Great St. Petersburg polytechnic university. Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: ol_tol@hotmail.com

КЛИМОВА-КОРСМИК Olga G. — Peter the Great St. Petersburg polytechnic university. Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: paniolia@list.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 25.10.2016.