



Кобыхно Илья Александрович

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ
МНОГОУРОВНЕВЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ**

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

доктор технических наук **Толочко Олег Викторович**,
профессор Высшей школы физики и технологии материалов ФГАОУ ВО «СПбПУ»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, **Анисимов Андрей Валентинович**,
заместитель генерального директора по научной работе, Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра центра «Курчатовский институт» (г. Санкт-Петербург)

кандидат технических наук, **Мусов Исмел Вячеславович**,
старший научный сотрудник Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик)

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта» (г. Калининград)

Защита состоится « 28 » декабря 2022 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета У.2.6.1.21 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан « __ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета У.2.6.1.21
кандидат технических наук



Разумов Н.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе углеродных волокон, обладая уникальным сочетанием высокой прочности, упругости и низкой плотностью, находят все большее применение во многих критических отраслях промышленности, в особенности, в авиастроении и ракетно-космической промышленности. Однако развитие этих отраслей промышленности требует разработки новых ПКМ, которые, помимо статической прочности, должны обладать комплексом свойств, включая: остаточную прочность после ударных и циклических (в том числе знакопеременных) нагрузок, устойчивость к различным видам излучения (гамма-радиация, ультрафиолет и т.п.), коррозионную стойкость, широкий интервал эксплуатационных температур (включая криогенные), низкий коэффициент трения и высокую износостойкость. Помимо эксплуатационных характеристик материала, показателем эффективности его применения является себестоимость и стоимость полного производственного цикла изготовления изделий.

Наиболее перспективными материалами, которые могут удовлетворять всем предъявляемым требованиям, являются термопластичные полимерные композиционные материалы (ТПКМ) на основе углеродных волокон. Принципиальным отличием ТПКМ от традиционно применяемых ПКМ является использование в качестве материалов матрицы, конструкционных и суперконструкционных термопластичных полимеров, таких как: полиамид, полиэфиримид, полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон и т.д. В отличие от традиционно применяемых терморезистивных полимеров (эпоксидная, полиэфирная смола), термопластичные полимеры значительно повышают устойчивость ПКМ к ударным нагрузкам и расширяют диапазон эксплуатационных температур, в особенности в области отрицательных и криогенных. Также широкая номенклатура термопластичных полимеров позволяет подбирать материал с лучшим соотношением стоимость-свойства под конкретные условия эксплуатации. Помимо уникальных эксплуатационных свойств, ТПКМ позволяют перейти к принципиально новым производственным процессам на основе аддитивных безавтоклавных технологий, включая роботизированную выкладку ленты с нагревом лазерным излучением, 3D печать сетчатых конструкций и горячую штамповку. Использование таких технологий приводит к снижению продолжительности производственного цикла изготовления изделия за счет значительного сокращения времени производства и снижения трудоемкости.

В последние годы появились работы, посвященные разработке многоуровневых полимерных композиционных материалов, в которых, помимо микронаполнителя (резанных или непрерывных волокон), дополнительно вводятся различные наночастицы. Наибольшее распространение получили углеродные наночастицы: углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графена и восстановленный оксид графена (ВОГ), наночастицы оксида кремния (аэросил). Показано, что такие добавки существенно увеличивают прочность, жесткость, вязкость разрушения, в основном за счет улучшения адгезии между волокном и полимерной матрицей. Таким образом, многоуровневые композиционные материалы, полученные путем введения углеродных наноструктур в полимерную матрицу, фактически являются новым классом ПКМ, обладающим повышенными механическими и упругими свойствами. Однако, механизмы влияния наночастиц на адгезионное взаимодействие все еще остаются мало изученными, а также они склонны к агломерации, что делает их равномерное распределение в полимерной матрице сложной технологической операцией от которой значительно зависят свойства конечного материала

В связи с этим, актуальным является разработка технологии получения многоуровневых термопластичных композиционных материалов с добавками наночастиц, исследование влияния технологических параметров получения и введения наночастиц на его прочностные и трибологические свойства, а также оценка эффективности применения разработанных материалов для различных применений.

Цель работы: Теоретический и экспериментальный анализ влияния технологических параметров получения многоуровневых термопластичных композиционных материалов с углеродными наночастицами на их эксплуатационные свойства и оценка эффективности их применения в различных отраслях техники.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи:**

1. Разработать технологию получения препрега и провести анализ влияния основных технологических параметров процесса на свойства двух- и многоуровневых термопластичных композиционных материалов.

2. Изучить влияние γ - радиации и криогенных температур на механические свойства и газопроницаемость ТПКМ.

3. Изучить механизмы влияния углеродных наночастиц на механические свойства термопластичных композиционных материалов.

4. Изучить влияние углеродных наночастиц на трибологические свойства ТПКМ в условиях различных типов фрикционных контактов.

5. Разработать конечно-элементную модель материала, учитывающую его дефекты и механизм разрушения.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлено, что фуллереновая сажа, не образуя химической связи с полимером, приводит к резкому снижению его предела вынужденной эластичности и удлинения до разрушения. При этом введение наночастиц в состав ТПКМ приводит к увеличению предела прочности и модуля упругости композита за счет повышения адгезионного взаимодействия между углеродным волокном и полимером.

2. Установлена зависимость трибологических свойств полиэфирэфиркетона от его молекулярной массы. Разработана феноменологическая модель, основанная на двухчленном законе трения, учитывающем истинный коэффициент трения и межмолекулярную (адгезионную) составляющую силы трения, описывающая зависимость силы трения от скорости скольжения и молекулярной массы полимера.

3. Установлено, что введение наночастиц в ТПКМ приводит к увеличению силы трения за счет повышения коэффициента трения и адгезионной составляющей силы трения. Показано, что адгезионная составляющая силы трения линейно возрастает от концентрации наночастиц и не зависит от направления трения относительно ориентации волокон.

4. На основе теоретического и экспериментального исследования процесса спекания полимерных порошков на поверхности углеродных волокон определены кинетические параметры процесса спекания, в зависимости от размера частиц и молекулярной массы полимера при формировании структуры однонаправленных препрегов, получаемых пропиткой из суспензии.

Практическая значимость работы:

1. Разработана технология получения многоуровневых термопластичных композиционных материалов на основе углеродных волокон, обладающих повышенными физико-механическими характеристиками. Получен патент на метод распределения наночастиц в полимерном композиционном материале. Разработаны и утверждены технические условия ТУ 23.99.14-001-02068574-2021 на однонаправленные ленточные препреги.

2. Предложены математические модели ключевых стадий технологического процесса получения однонаправленных термопластичных лент, применение которых позволят значительно ускорить выбор технологических режимов для получения композитов с любым типом полимерной термопластичной матрицы.

3. Разработана математическая модель, описывающая зависимость коэффициента трения полиэфирэфиркетона от молекулярной массы, позволяющая проводить выбор конкретной марки полимера для заданных условий трибологического контакта.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технология получения многоуровневых термопластичных композиционных материалов на основе углеродных волокон.

2. Закономерности влияния углеродных наночастиц на прочностные свойства полимера и многоуровневых термопластичных композиционных материалов.

3. Математическая модель зависимости силы трения в паре полиэфирэфиркетон-сталь от молекулярной массы полимера и условий фрикционного контакта.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: Baltmattrib 2016, 25th International Baltic Conference of Engineering Materials&Tribology (Рига, Латвия, 2016 г.), Десятый Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (Санкт-Петербург, 2016 г.), Научная конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2018 г.), Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019)» (Санкт-Петербург, 2019 г.), Научная конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2020 г.), XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2021 г.).

Публикации. Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 5 работ в журналах, входящих международную базу цитирования «Scopus».

Личный вклад автора состоит в составлении плана экспериментов по разработке технологии получения термопластичных композиционных материалов и его практическом выполнении, исследовании влияния технологических параметров процесса и внешних воздействующих факторов на свойства материала, изучении прочностных и трибологических свойств композита, анализе и изложении полученных результатов исследования.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы, содержит 169 машинописных листов, включая 100 рисунков, 10 таблиц, 135 наименований библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

В первой главе на основе литературных данных проведён анализ современного состояния вопроса получения термопластичных полимерных композиционных материалов. Проанализированы основные технологические особенности существующих методов с учётом возможности их развития для получения многоуровневых ТПКМ.

Проанализированы результаты исследований влияния введения наночастиц в состав полимерных композиционных материалов на их прочностные свойства. Рассмотрены основные механизмы повышения физико-механических характеристик многоуровневых ПКМ в зависимости от типа и морфологии наночастиц. В результате обзора сделан вывод, что на сегодняшний день не существует обобщённой теории, описывающей взаимодействие полимерной матрицы, микро- и нанонаполнителя и влияние этого взаимодействия на свойства композита, что свидетельствует об актуальности таких исследований. На основе проведенного анализа сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приводится описание используемых в работе материалов, технологического оборудования и методов исследования.

В работе использовались два типа полимеров, в форме порошков – полиамид (ПА) марки Innova PA 155 (средний размер частиц 45 мкм) и полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) четырёх марок: ПЭЭК10, ПЭЭК25, ПЭЭК45 и ПЭЭК70 с показателем текучести расплава 10, 25, 45 и 70 г/10мин, соответственно (размер частиц <63 мкм). При получении ТПКМ в качестве волокнистого наполнителя использовались три марки углеродных волокон (УВ) SYT49-12K (производство Zhongfu Shenyang Carbon Fiber Co., Ltd., КНР), UMT45-12K-EP (АО «НПК «ХимпромИнжиниринг», Россия) и Tenax®-E HTS45 P12 12K (Teijin Carbon, Япония), свойства волокон приведены в таблице 1. Для получения многоуровневых ТПКМ, в качестве наноразмерного наполнителя, использовалась фуллереновая сажа (производство Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co. КНР).

Таблица 1 – Характеристики используемых УВ

Наименование	Плотность, г/см ³	Удлинение при разрыве, %	Линейная плотность, Текс	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа
SYT49	1,79	2,1	800	230	4900
UMT45	1,79	1,7	780	260	4500
HTS45	1,77	1,9	800	240	4500

Изготовление двух- многоуровневых термопластичных композиционных материалов в форме однонаправленных лент проводилось на специально разработанной лабораторной установке, методом пропитки из суспензии полимерного порошка. Образцы материала изготавливались при постоянной скорости протяжки от 0,4 до 1,5 м/мин. Контроль натяжения осуществлялся с использованием тормозной муфты и тензодатчика. Нагрев ленты проводился с использованием инфракрасных излучателей в 4-х зонной печи, температура нагрева выбиралась в зависимости от типа полимера. Для получения стабильной водной суспензии полимерного порошка его поверхность предварительно обрабатывалась амфотерным поверхностно активным веществом (ПАВ) – лаурилсульфатом натрия. Обратка проводилась в смесителе типа пьяная бочка, концентрация ПАВа составляла 1,5 масс.%. Для получения многоуровневых композиционных материалов при подготовке полимерного порошка в него вводилось до 4 масс.% углеродных наночастиц, при этом концентрацию лаурилсульфата натрия увеличивали до 2 масс.%.

Образцы полимеров и полимерных нанокомпозитов изготавливались методом литья под давлением. Образцы двух- и многоуровневых ТПКМ, для проведения испытаний, изготавливались методом горячего прессования однонаправленной термопластичной ленты.

Давление прессования составляло $3 \pm 0,2$ МПа, температура варьировалась в зависимости от полимера, так для ПА температура составляла 200 ± 5 °С, а для ПЭЭК 380 ± 10 °С.

Исследование динамической вязкости расплава ПЭЭК проводили на установке TA Instruments DHR2, с использованием геометрии плоскость-плоскость, диаметром 25 мм, расстояние между пластинами 1,5 мм, деформация 5%, угловая частота 4 рад/с. Испытания проводили при постоянной температуре, в диапазоне от 340 до 380 °С. Инфракрасные спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201.

Исследования микроструктуры образцов проводилось с использованием оптического микроскопа Leica DMI 5000и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Mira 3. Испытания образцов на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Zwick Roell Z100, деформация определялась с использованием контактных экстензометров. Испытания ТПКМ на 3-х точечный изгиб проводили на универсальной испытательной машине Instron 5965, деформацию определяли по перемещению траверсы. Исследования трибологических свойств проводили на установке TA Instruments DHR2, в условиях трения скольжения, в паре трения плоскость – кольцо и плоскость – 3 полусферы.

В третьей главе изложены результаты разработки метода и исследования влияния технологических параметров процесса получения однонаправленных термопластичных лент на их структуру и свойства.

Для подбора технологических параметров и математических моделей, описывающих отдельные стадии процесса, были выделены основные стадии формирования однонаправленной термопластичной ленты при пропитке из суспензии.

Процесс получения однонаправленной ленты состоит из следующих основных стадий: пропитка в ванне, сушка, плавление и консолидация. Принципиальная схема процесса приведена на рис. 2.

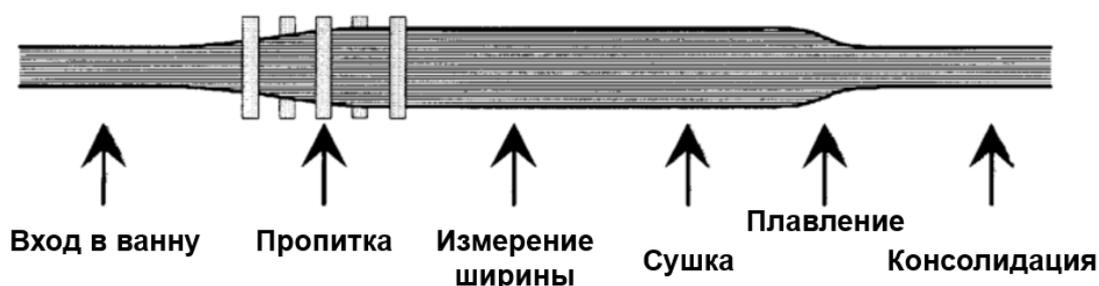


Рис. 2. Принципиальная схема процесса получения однонаправленной термопластичной ленты

На стадии пропитки происходит непосредственное распределение порошка полимера в объеме углеродного ровинга. Основной движущей силой процесса пропитки является разница давлений между пространством внутри ровинга и окружающей средой (суспензией), возникающая из-за вытеснения воздуха из ровинга. Однако, этой силы недостаточно для равномерного распределения полимера. Для улучшения однородности пропитки в ровинге необходимо создать дополнительные сдвиговые усилия, которые уменьшат его толщину и позволят частицам полимера лучше распределиться в волокне. Для этого непосредственно в ванне устанавливается пропиточный узел, состоящий из 5 штифтов, установленных на разной высоте. Изменение толщины (t) и ширины (w) ровинга, происходящее в процессе прохождения через пропиточный узел описывается следующими уравнениями:

$$t = \left(\frac{9A^2}{32L \cos \alpha} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

$$w = (12AL \cos \alpha)^{1/3}, \quad (2)$$

где A – площадь сечения волокон, L – расстояние между осями, α – угол.

Анализ уравнений (1) и (2) показывает, что изменение толщины волокна определяется только геометрическими параметрами пропиточного узла и не связано со скоростью протяжки или натяжением ровинга. Увеличение ширины ленты происходит за счет перемещения филаментов, находящихся на внешнем радиусе перегиба (при огибании металлического штифта). При этом перемещение происходит не только за счет их перемещения перпендикулярно оси протяжки, но также и за счет вертикального смещения. Процесс перемещения волокон вносит дополнительный вклад в равномерное распределение полимерного порошка, так как его большая часть осаждается в первый момент контакта волокна с суспензией именно на поверхности наружных филаментов, а затем эти филаменты перемещаются в глубину ровинга.

Для подбора геометрии пропиточного узла было исследовано несколько вариантов конфигурации положения штифтов с целью варьирования уровня сдвиговых напряжений при пропитке. Для каждой конфигурации были получены образцы ТПКМ с использованием трех типов углеродного волокна: УТ49-12К и УМТ45-12К-ЕР – аппретированные стандартными аппретами для совместимости с эпоксидными смолами, а также НТС45 Р12 12К – аппретированное с использованием высокотемпературного аппрета, совместимого с полиэфирэфиркетонном. На рис.3 приведены репрезентативные кривые испытаний на растяжение образцов однонаправленных ТПКМ, полученных с различной конфигурацией пропиточного узла, а также результаты теоретического расчета (закрашенная область) кривой напряжение-деформация с учетом отклонения по объемной доле волокна ± 5 об.% (граничное условие по максимальной деформации УВ в соответствии с паспортом).

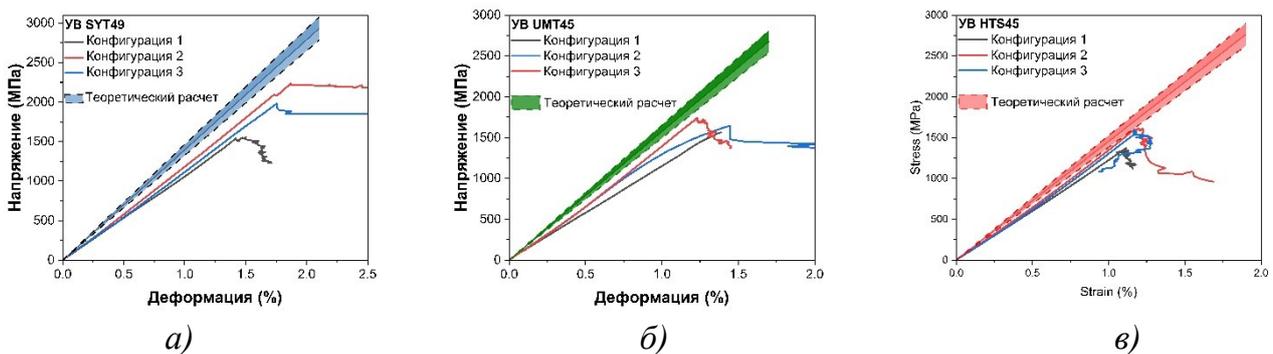


Рис. 3. Результаты испытания на растяжение образцов ТПКМ на основе УВ SYT49 (а), УМТ45 (б) и НТС45 (в)

Анализ полученных результатов показал, что если создаваемые сдвиговые напряжения минимальны и перемещение филаментов недостаточно для создания бездефектной структуры (конфигурация 1), то это приводит к снижению как предела прочности, так и модуля упругости. Высокий уровень напряжений (конфигурация 3) приводит к повреждению филаментов в ровинге, что снижает прочностные характеристики композита в целом.

На выходе из пропиточного узла полимерный порошок равномерно распределяется по всему объёму ленты и поступает в зону сушки. Кинетика данной стадии процесса зависит от количества воды, которая попадает на ленту вместе с полимерным порошком. Данный параметр напрямую зависит от дисперсности порошка, исходя из чего, применение мелкодисперсных порошков замедляет технологический процесс.

После полного испарения воды лента нагревается до температуры, выше температуры плавления полимера, и частицы порошка начинают спекаться. Данная стадия является одной из важнейших во всем технологическом процессе, так как при слишком длительном нагреве полимера могут начаться процессы химической деструкции, а при слишком короткой выдержке частицы полностью не спекутся, вследствие чего лента будет иметь высокую пористость. Так как процесс получения ленты является непрерывным, время нахождения полимера при температуре выше его плавления определяется скоростью протяжки. Для описания кинетики процесса спекания были проведены исследования структуры ленты в процессе спекания. На рис. 4 приведены СЭМ изображения ленты в начальный момент спекания порошка.

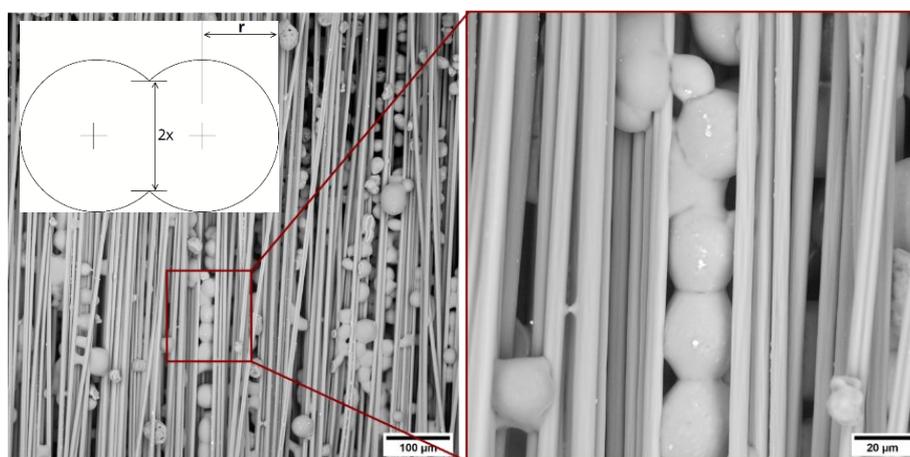


Рис. 4. СЭМ изображения ленты в начальный момент спекания полимера и схема процесса коалесценции двух изолированных частиц

Анализ СЭМ изображения показал, что спекание частиц происходит по механизму коалесценции, на основе чего были выбраны математические модели описания кинетики процесса:

$$\frac{x^2}{r} = \frac{3\gamma}{2\eta}t, \quad (3)$$

где γ – поверхностное натяжение ПЭЭК, η – вязкость расплава ПЭЭК, t – время спекания, r – радиус частицы, x – размер шейки (вставка на рис. 4).

При решении уравнения (3) было установлено, что расчетное время спекания не соответствует экспериментальным данным, полученным при непосредственном измерении температуры и наблюдением за спеканием ленты. С учетом того, что значения вязкости расплава полимера экспоненциально зависят от температуры, был дополнительно введен тепловой расчет нагрева ленты:

$$\Delta T(t) = \frac{Q_{12}(t)}{mC_p(T)}, \quad (4)$$

где Q_{12} – тепловой поток m – масса композиционного материала (участка), C_p – удельная теплоемкость. Передача тепла рассчитывалась по уравнению теплопередачи излучением:

$$Q_{12} = \frac{\sigma(T_1^4 - T_2^4(t))}{\frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1 A_1} + \frac{1}{A_1 F_{12}} + \frac{1-\varepsilon_2}{\varepsilon_2 A_2}} \quad (5)$$

где T_1 – температура излучателя, T_2 – температура композиционного материала, ε – коэффициент излучения, F_{12} – коэффициент видимости.

Расчет кинетики спекания частиц полимера проводился совместным численным решением уравнений (3)-(5), с учетом температурных зависимостей $\gamma(T)$ и $C_p(T)$, а также $\eta(T)$ для полимера различным показателем текучести расплава. На рис. 5 представлены результаты расчета для полимера ПЭЭК70. Анализ полученных данных показывает, что дисперсность порошка должна выбираться в зависимости от реологических свойств полимера, так для полимера ПЭЭК70 при спекании порошка диаметром до 500 мкм не происходит критического перегрева полимера, способного привести к его термической деструкции, а для полимера ПЭЭК25 допустима работа только с порошком диаметром до 250 мкм. При применении порошков с узким распределением по размеру возможен подбор параметров процесса спекания, при которых перегрев полимера будет минимальным, а скорость технологического процесса максимальной.

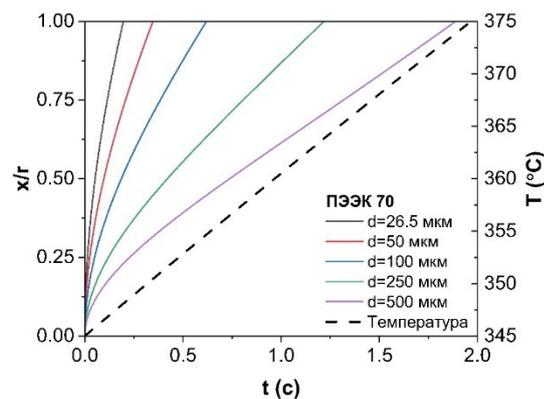


Рис. 5. Результаты расчета кинетики спекания частиц полимера и его нагрева

После завершения спекания частиц полимера на углеродном волокне под действием сил поверхностного натяжения происходит формирование равномерно распределенной полимерной пленки (рис. 6). На данной стадии происходит окончательная консолидация ленты, с образованием бездефектной структуры с низкой остаточной пористостью.

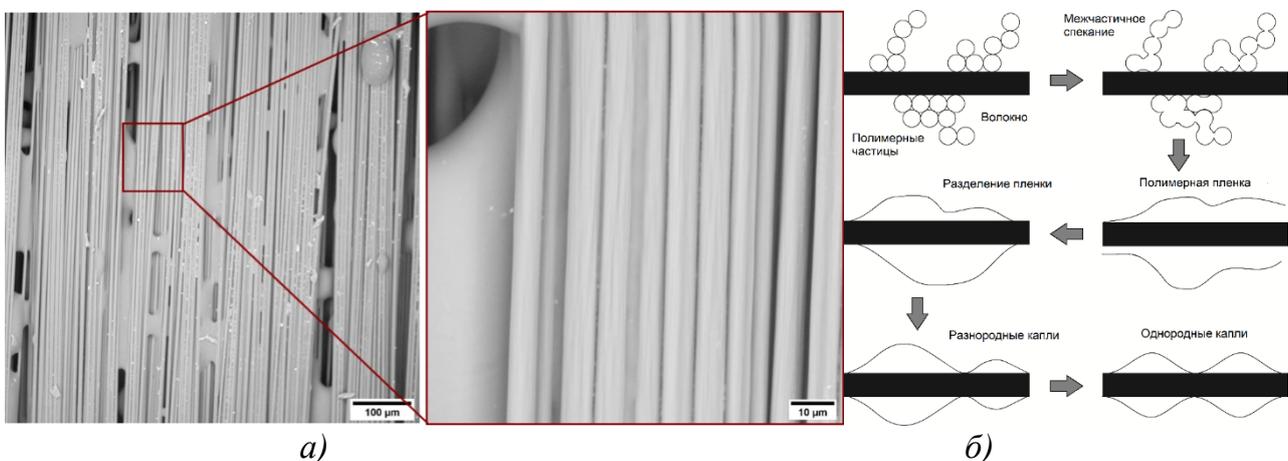


Рис. 6. СЭМ снимки ленты при формировании пленки (а) и схема процесса образования равномерной полимерной пленки на волокне (б)

В результате исследования технологического процесса получения однонаправленной термопластичной ленты выделены и подробно описаны все стадии технологического процесса. На основе математических моделей были определены кинетические параметры процесса спекания полимерного порошка на поверхности углеродного волокна, установлены зависимости скорости спекания от реологических свойств полимера и гранулометрического состава порошка.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния внешних воздействующих факторов на физико-механические свойства полученных ТПКМ. Поскольку одной из наиболее важных областей применения полимерных композитов является изготовление силовых конструкций космических спутников, к материалам предъявляются строгие требования по устойчивости к гамма-излучению и криогенным температурам.

Для исследования устойчивости разработанных материалов к γ -радиации была проведена серия экспериментов по их облучению с максимальной накопленной дозой до 10^6 Гр. Выбор максимальной дозы излучения был связан с условиями эксплуатации космических спутников на геосинхронных и высокоэллиптических орбитах.

На рис. 7 представлены результаты испытания на растяжения и 3-х точечный изгиб образцов ТПКМ с укладкой (0°), а также растяжение чистого полиэфирэфиркетона после воздействия радиацией.

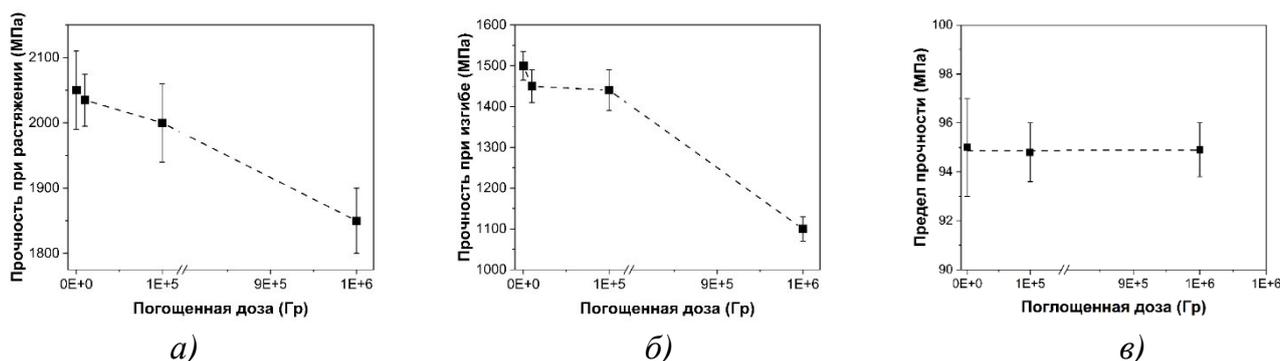


Рис. 7. Результаты испытания на ТПКМ на растяжение (а) и 3-х точечный изгиб (б) и растяжение ПЭЭК (в) после воздействия γ -радиации

Анализ полученных результатов показывает, что при накоплении дозы радиации до 10^6 Гр снижение предел прочности составляет около 9%, что незначительно превышает статистическую погрешность. Однако, результаты испытания на изгиб демонстрируют значительное снижение как прочности, так и модуля упругости материала. При этом снижение прочности составляет 26% при дозе излучения 10^6 Гр, по сравнению с исходным материалом. В целом, механические свойства однонаправленных композиционных материалов подчиняются правилу смесей, а наблюдаемое снижение свойств может быть вызвано только снижением прочности компонентов. Из литературы известно, что углеродные волокна не подвержены воздействию радиации в диапазоне исследуемых доз излучения. Для получения достоверных результатов по прочности полиэфирэфиркетона после воздействия радиации была изготовлена серия образцов с дозой облучения 10^5 и 10^6 Гр, результаты их испытания на растяжение представлены на рис. 7в. В результате было установлено, что при облучении гамма-радиацией (в исследуемом диапазоне доз облучения) у образцов ПЭЭК не наблюдается снижения предела прочности, а также модуля упругости и удлинения до разрушения. С учетом всех полученных результатов установлено, что

основной механизм снижения прочностных свойств композитов – это разрушение аппрета под действием γ -радиации. В качестве аппретирующих веществ для УВ традиционно используются низкомолекулярные соединения или олигомеры, содержащие в своем составе эпоксидные группы (так как большинство аппретов разработано для получения ПКМ с эпоксидной смолой). Данные соединения наименее устойчивы к воздействию γ -радиации и под действием излучения деструктурируют, в том числе с образованием летучих компонентов. В результате разрушения аппрета на поверхности УВ происходит частичное повреждение адгезии на границе раздела полимер-волокно. Данный механизм разрушения хорошо согласуется с результатами прочностных испытаний, так как при растяжении, качество адгезии вносит заметно меньший вклад в получаемые значения прочности, а испытание на 3-х точечный изгиб, в свою очередь, является крайне чувствительным к адгезии между полимерной матрицей и углеродным волокном.

Для исследования влияния воздействия криогенных температур на свойства ТПКМ образцы подвергались термоциклическому воздействию от -196 до 200 °С, до 5 циклов. После воздействия были проведены испытания образцов на растяжение и 3-х точечный изгиб (рис. 8).

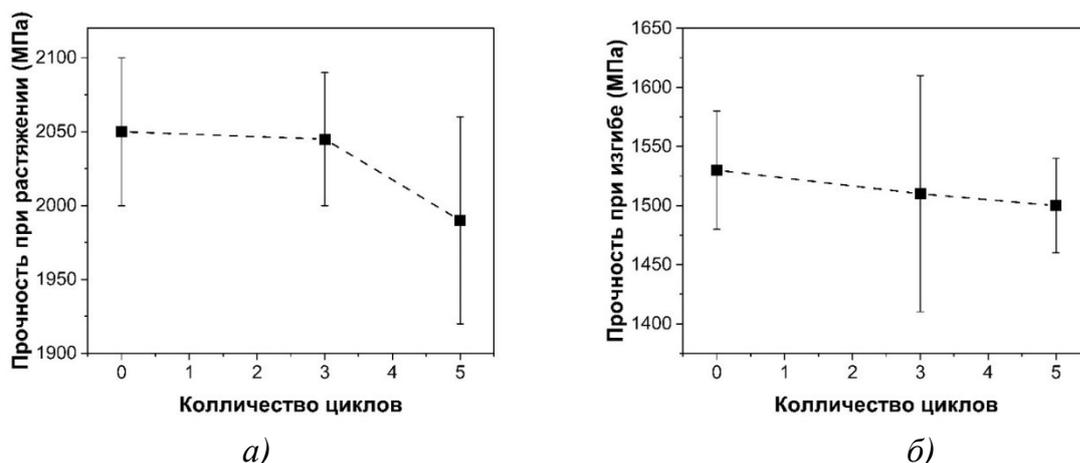


Рис.8. Зависимости предела прочности ТПКМ при растяжении (а) и при 3-х точечном изгибе (б) от количества циклов термического воздействия

Анализ полученных результатов показал, что снижение прочностных свойств материала не наблюдается ни при одном из видов испытаний, что подтверждает отсутствие образования новых дефектов в материале при таком воздействии.

В результате исследования устойчивости ТПКМ к внешним воздействиям, характерным для условий космического пространства, установлено, что материал сохраняет более 70% прочностных свойств при накоплении дозы γ -радиации до 10^6 Гр и не подвержен влиянию термоциклических воздействий в диапазоне температур от -196 до 200 °С.

Таким образом, был выявлен механизм снижения прочностных свойств материала при воздействии ионизирующего излучения, заключающегося в деструкции аппретирующих веществ на границе раздела углеродное волокно – полимерная матрица, приводящая к образованию дефектов адгезии.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния углеродных наночастиц (фуллереновой сажи) на свойства чистого полимера и многоуровневых термопластичных полимерных композиционных материалов. На рис. 9 представлены

результаты исследования полимерных нанокompозитов, полученных методом экструзии и литья под давлением.

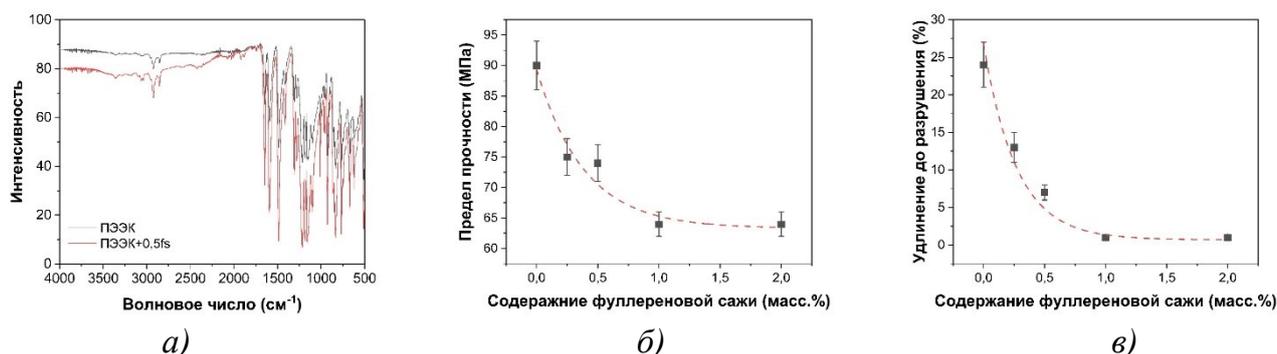


Рис. 9. ИК-Фурье спектры образцов чистого полимера и полимера с углеродными наночастицами (а); зависимости предела прочности (б) и удлинения до разрушения (в) от концентрации наночастиц в полимере

Результаты ИК-Фурье спектроскопии (рис. 9 а) показывают, что при введении фуллереновой сажи в полимерную матрицу между ними не происходит химических реакций, на спектрах не наблюдается возникновения новых линий поглощения. Однако, испытания на растяжение показывают значительное изменение свойств полимера. С увеличением концентрации наночастиц до 1 масс. % происходит снижение как предела прочности, так и удлинения до разрушения. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя до 2 масс. % не приводит к изменению свойств. При этом удлинение образцов с содержанием фуллереновой сажи 1-2 масс. % составляет около 3%, а характер разрушения образцов становится хрупким. На основе полученных результатов испытаний установлено, что введение фуллереновой сажи в значительной степени уменьшает сегментативную подвижность полимерных молекул, что приводит к снижению удлинения до разрушения, а при высоких концентрациях не позволяет достигнуть нагрузок, при которых начинается процесс вынужденной высокоэластической деформации, что и приводит к снижению свойств.

Для исследования влияния углеродных наночастиц на свойства многоуровневых ТПКМ была изготовлена серия однонаправленных термопластичных лент с содержанием фуллереновой сажи от 0 до 4 масс. %. На рис. 10 представлены результаты испытания образцов на 3-х точечный изгиб.

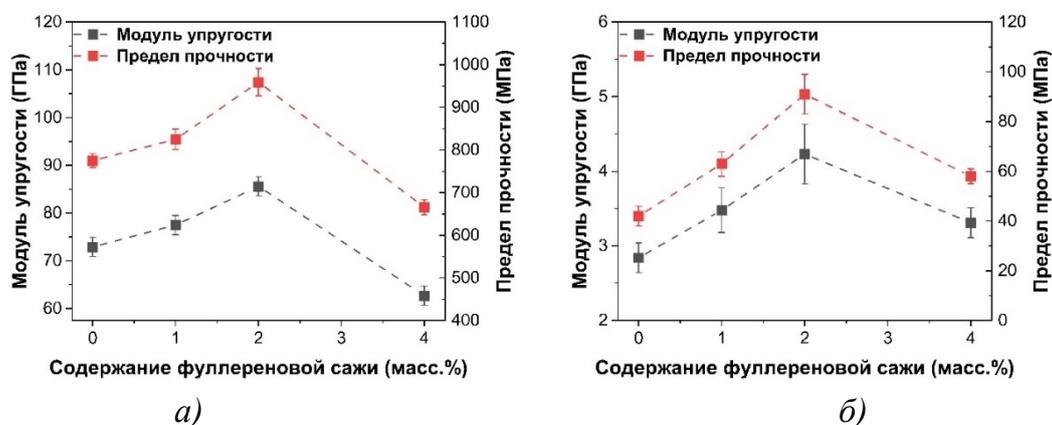


Рис.10. Результаты испытания однонаправленных многоуровневых ТПКМ на 3-х точечный изгиб вдоль оси армирования (а) и поперек оси армирования (б)

Анализ результатов испытаний многоуровневых композитов показал, что предел прочности и модуль упругости, вдоль оси армирования, возрастают при увеличении концентрации наночастиц до 2%, а затем наблюдается резкое снижение. При этом, при содержании наночастиц 2 % предел прочности и модуль упругости возрастают практически на 20 и 15% соответственно. При испытании поперек оси армирования общая тенденция зависимости прочностных свойств от концентрации наночастиц сохраняется. Максимальные значения достигаются при концентрации частиц 2 %, при этом предел прочности возрастает более чем в два раза, с 43 до 92 МПа, а модуль упругости 1,5 раза, с 2,8 ГПа до 4,2 ГПа. С учетом результатов испытания полимерных нанокомпозитов и многоуровневых ТПКМ единственным механизмом влияния наночастиц, объясняющим все наблюдаемые результаты, является увеличение адгезионного взаимодействия между полимером и волокном. Это подтверждается результатами испытания поперек оси армирования. Так как при поперечной деформации однонаправленного композита условие равенства напряжений в материале не выполняется (как в случае продольного нагружения), а равными становятся только деформации в каждом компоненте, разрушение образца происходит при достижении критических напряжений в одной из фаз композита или на границе раздела волокно-полимер. Так как наночастицы не оказывают положительного влияния на прочностные свойства полимера, единственным механизмом увеличения прочности ПКМ является рост адгезионной прочности между волокном и полимером.

В результате исследования влияния наночастиц на свойства полимера и многоуровневых ТПКМ установлено, что введение фуллереновой сажи в полимер приводит к уменьшению сегментативной подвижности макромолекул, вследствие чего наблюдается снижение как предела прочности образцов, так и удлинения до разрушения. При этом между полимером и наполнителем не происходит химических реакций или пластификации полимера. Выявлено, что введение наночастиц в ТПКМ приводит к значительному росту адгезионной прочности на границе раздела волокно-полимер, что приводит к повышению физико-механических свойств композиционного материала.

В шестой главе изложены результаты экспериментального исследования трибологических свойств полиэфирэфиркетона и многоуровневых термопластичных композиционных материалов, наполненных углеродными наночастицами.

Одним из важнейших свойств полимерного материала, оказывающим влияние на все характеристики, является его молекулярно-массовое распределение. В промышленности молекулярную массу полимера обычно характеризуют по вязкости или показателю текучести расплава (ПТР). Зависимость ключевых характеристик ПЭЭК, таких как предел прочности, удлинение до разрушения и максимальная степень кристалличности в зависимости от ПТР представлена на рис. 11. С увеличением ПТР (снижением молекулярной массы полимера) наблюдается незначительное снижение предела прочности полимера и рост максимальной степени кристалличности. Молекулярная масса оказывает наибольший эффект на удлинение до разрушения, которое уменьшается от 85 до 30 %, при снижении ПТР с 10 до 80 г/10 мин, соответственно.

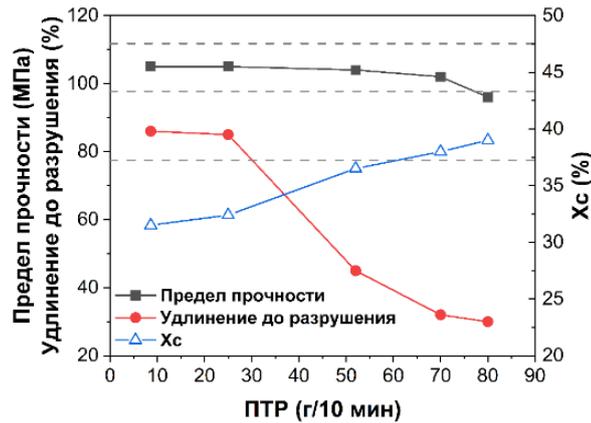


Рис. 11. Зависимость свойств ПЭЭК от показателя текучести расплава

Исследования трибологических свойств ПЭЭК проводилось для образцов с ПТР 10, 25, 45 и 70 г/10 мин (ПЭЭК10, ПЭЭК25, ПЭЭК45 и ПЭЭК70). На рис. 12а-б представлены полученные зависимости силы трения от нормальной нагрузки и скорости скольжения для образцов с ПТР 10 и 70 г/10 мин. Как видно из полученных данных, при различных скоростях скольжения, зависимость силы трения от нормальной нагрузки меняет общий вид, что противоречит классической теории трения в виде одночленного закона - закон Амонтона-Кулона, который выражается как:

$$F_f = \mu N, \quad (6)$$

где F_f – сила трения (Н), μ – коэффициент трения, а N – нормальная нагрузка (Н).

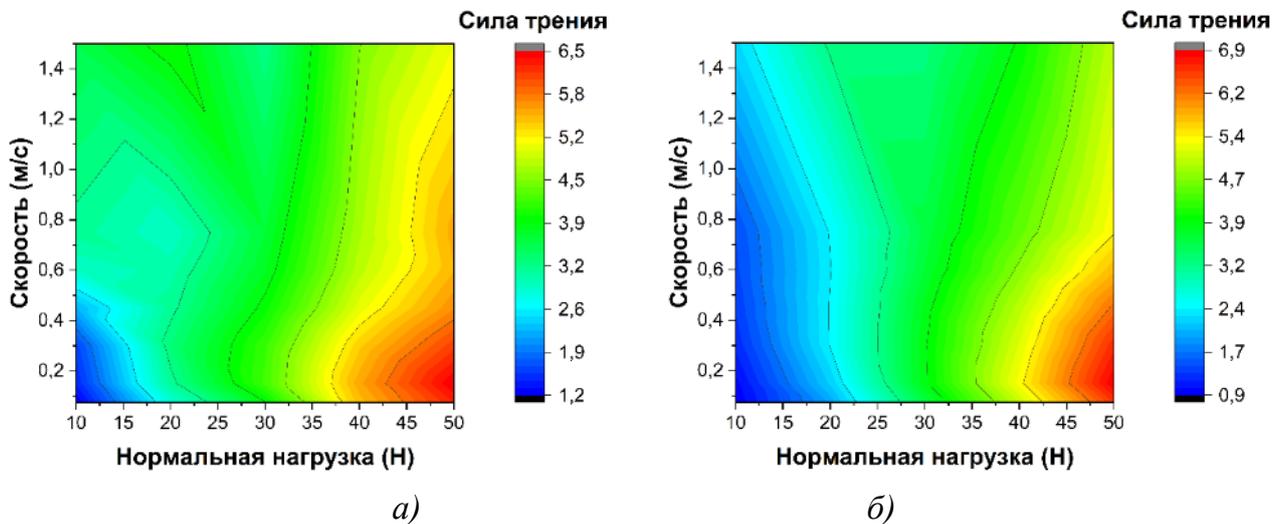


Рис. 12. Зависимость силы трения от скорости скольжения и нормальной нагрузки для образцов ПЭЭК с ПТР 10 (а) и 70 (б) г/10 мин

Для описания наблюдаемых экспериментальных зависимостей был использован двухчленный закон трения, который учитывает адгезионную составляющую силы трения, являющейся мерой межмолекулярного взаимодействия двух материалов в паре трения (исследуемое тело и контртело), в форме:

$$F_f = \mu(N + F_0), \quad (7)$$

где μ – истинный коэффициент трения, а F_0 – удельная адгезионная составляющая силы трения (Н).

На рис. 13а представлены результаты экстраполяции экспериментальных данных для образца ПЭЭК10 при трех скоростях скольжения. В зависимости от скорости скольжения происходит изменение угла наклона кривой, сила трения - нормальная нагрузка и, как следствие, меняется значение силы трения при нулевой нагрузке.(?) В результате обработки полученных данных были установлены зависимости истинного коэффициента трения и адгезионной составляющей силы трения от скорости скольжения образцов с различным показателем текучести расплава (рис. 13б-в). С увеличением скорости скольжения для всех образцов ПЭЭК, наблюдается снижение значения истинного коэффициента трения. При этом наименьшее значение во всем диапазоне исследуемых скоростей наблюдается для образца с ПТР 10 г/10мин. Адгезионная составляющая силы трения возрастает с ростом скорости скольжения, для всех марок ПЭЭК.

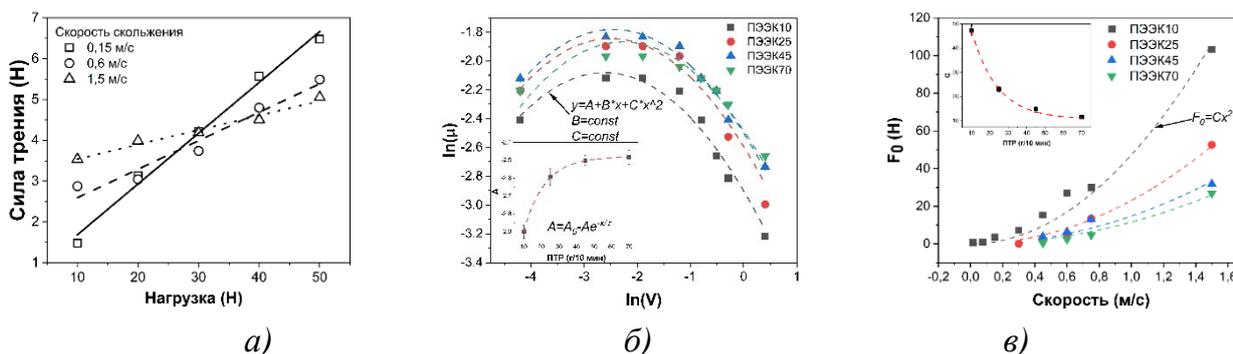


Рис. 13. Результаты экстраполяции экспериментальных данных для материала ПЭЭК10 (а), зависимость истинного коэффициента трения (б) и адгезионной составляющей силы трения (в) от скорости скольжения для образцов ПЭЭК с ПТР 10-70 г/10 мин

На основе анализа полученных результатов была разработана феноменологическая математическая модель на основе двухчленного закона трения, описывающая зависимость силы трения от условия фрикционного контакта и молекулярной массы ПЭЭК. Зависимость для адгезионной составляющей силы трения в уравнении (7) описывается:

$$F_0 = \left[C + A \exp\left(-\frac{\text{ПТР}}{\tau}\right) \right] * V^2, \quad (8)$$

где V – скорость скольжения (м/с), а безразмерные коэффициенты $C=14$, $A=74$, $\tau=14$.

Уравнение для истинного коэффициента трения имеет вид:

$$\mu = \exp[A - 0,57 \ln V - 0,12 (\ln V)^2], \quad (9)$$

где A – это безразмерный коэффициент, зависящий от показателя текучести расплава ПЭЭК:

$$A = A_0 - \exp\left(-\frac{\text{ПТР}}{\tau}\right), \quad (10)$$

где A_0 и τ – безразмерные коэффициенты, равные -2,47 и 11,28 соответственно.

Разработанная феноменологическая модель позволяет, решая уравнения (7)-(10), производить выбор конкретной марки полиэфирэфиркетона для условий эксплуатации в заданных условиях трибологического контакта.

При работе в условиях более высоких контактных давлений, где чистые полимеры не могут применяться, используются непрерывно армированные полимерные композиционные материалы. Для исследования влияния добавления фуллереновой сажи на свойства многоуровневых ТПКМ была проведена серия экспериментов по испытанию на трение (вдоль и поперек оси армирования) и износ образцов с концентрацией наночастиц от 0 до 4 %. Полученные результаты экстраполировались с использованием двухчленного закона

трения. На рис. 14а-б представлены зависимости истинного коэффициента трения и адгезионной составляющей от концентрации наночастиц.

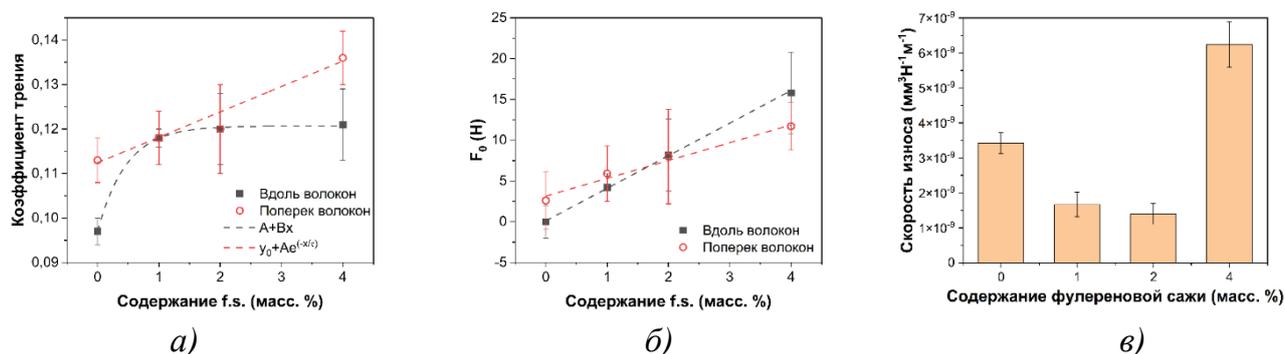


Рис. 14. Зависимость истинного коэффициента трения (а), адгезионной составляющей силы трения (б) и скорости износа (в) от содержания фуллереновой сажи

Установлено, что адгезионная составляющая силы трения монотонно возрастает с увеличением концентрации наночастиц, в независимости от ориентации волокна относительно направления скольжения. Скорость износа образцов (рис. 14б) снижается при повышении концентрации фуллереновой сажи до 2 %, а при ее содержании 4 % резко возрастает до значений, в 2 раза превышающих скорость износа для двухуровневого ТПКМ. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами прочностных испытаний многоуровневых ТПКМ, рост адгезионной составляющей связан с ростом адгезионной способности полимера, которая реализуется как по отношению к углеродному волокну, так и к контртелу в условиях фрикционного взаимодействия. Износостойкость материала возрастает с ростом его прочностных свойств, и резко снижается при концентрации наночастиц 4 %, когда наблюдается резкое снижение прочности композита (рис. 10).

В результате исследования трибологических свойств ПЭЭК были изучены зависимости силы трения в широком диапазоне скоростей скольжения, нагрузок и ПТР полимера. На основе анализа полученных результатов была разработана феноменологическая математическая модель, учитывающая адгезионное взаимодействие, что позволяет проводить выбор марки полиэфирэфиркетона для конкретных условий фрикционного контакта (эксплуатации). Было установлено, что введение фуллереновой сажи в состав ТПКМ приводит к росту как истинного коэффициента трения, так и адгезионной составляющей силы трения, но при этом наблюдается значительное снижение скорости износа материала. Показано, что износостойкость ТПКМ напрямую коррелирует с его физико-механическими характеристиками.

Седьмая глава посвящена разработке высокоадекватной конечно-элементной (КЭ) модели полученного композиционного материала. Разработанная модель учитывает возможные дефекты в материале и механизмы его разрушения для проектирования и оптимизации конечных изделий.

Основная сложность описания механических свойств композиционных материалов заключается в невозможности прямого учета микроструктуры материала. Исходя из этого, важной задачей является выбор условий гомогенизации свойств материала для определения его эффективных характеристик, используемых для описания процессов, наблюдаемых в макромасштабе. Для моделирования случайной укладки волокна в материале была использована гексагональная периодическая структура, с расположением углеродных волокон в центре и вершинах правильного шестиугольника (рис. 15).

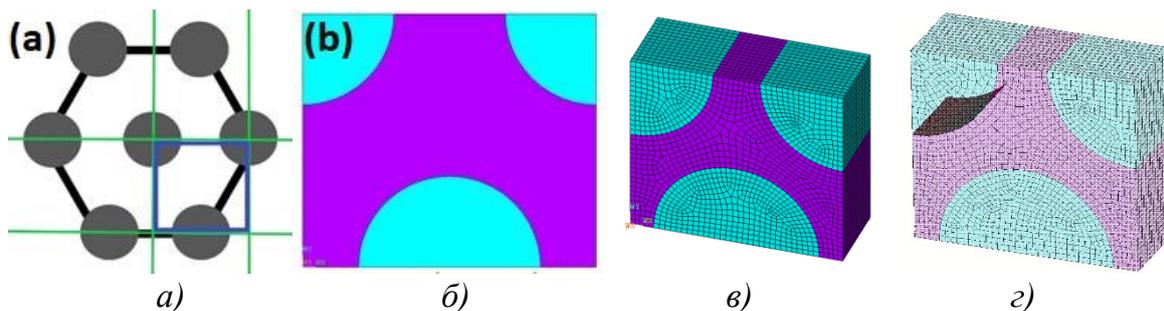


Рис. 15. Элементарная гексагональная ячейка ПКМ (а), четверть ячейки периодичности (б), конечно-элементная модель ТПКМ с содержанием волокна 55 % (в) и КЭ модель с учетом дефектов адгезии (з)

С помощью процедуры гомогенизации на основе решения краевых задач для ячейки периодичности были вычислены упругие характеристики ($E_1, E_2, E_3, \nu_1, \nu_2, \nu_3, G_{12}, G_{23}, G_{13}$) композиционного материала для трёх марок волокна, для вариантов с идеальной адгезией и с частичным отсутствием адгезии на границе полимер-волокно.

Для валидации разработанной модели проведены виртуальные испытания композитов на растяжение и изгиб, при этом выполнялось решение задач механики деформируемого твердого тела на мезомасштабе и макромасштабе (Рис. 16).

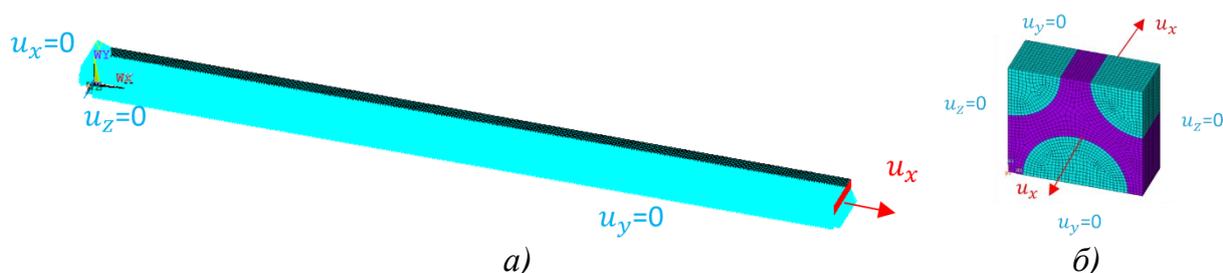


Рис. 16. КЭ модель растяжения образца на макроуровне (а) и постановка задачи восстановления полей на мезоуровне (б)

Восстановление полей на мезоуровне выполнялось для каждого шага решения задачи на макроуровне. В результате для каждого значения перемещений, приложенных к захватам в модели макроуровня, вычисляется распределение напряжений и деформаций в волокне и матрице. При достижении предела прочности волокна или матрицы, соответствующие ему значения напряжения в композите интерпретировались как расчетный предел прочности образца. Полученные расчётные результаты сопоставлялись с результатами прочностных испытаний. В результате было установлено, что расчетные значения предела прочности при изгибе были завышены на 20-40% по сравнению с экспериментальными данными. Для уточнения значений предела прочности была выполнена корректировка модели с учетом прогрессирующего разрушения. При этом подходе в решении задачи на мезоуровне на каждом шаге проводится оценка напряжений в полимерной матрице и при достижении в элементе значений предела прочности полимера производилась его замена на элемент с $E=1000$ Па (рис. 17а, темно-синие элементы – замененные). При использовании такого подхода, учитывающего прогрессирующее разрушение материала, были получены численные значения предела прочности и модуля упругости, отличающиеся не более чем на 10% от экспериментальных данных (рис. 17б).

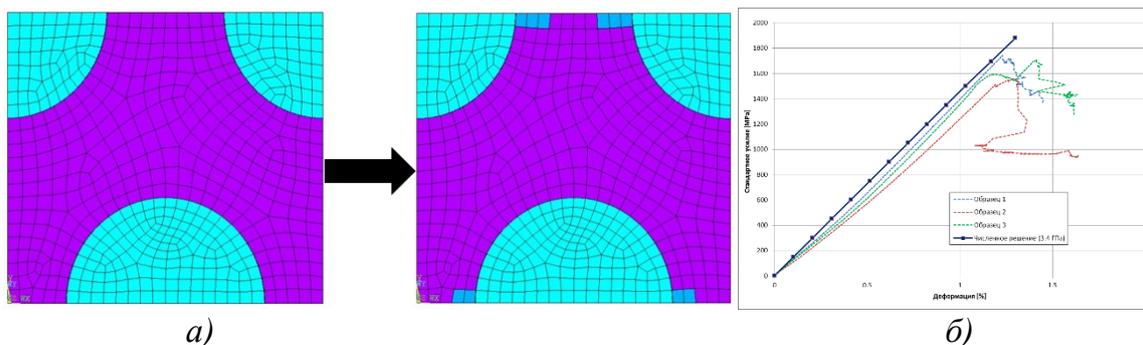


Рис. 17. Замена разрушенных элементов в КЭ модели (а) и сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными (б)

В результате исследования была разработана высокоадекватная КЭ модель, учитывающая: физико-механические характеристики матрицы и углеродного волокна, объемную долю волокна, качество адгезионного контакта между матрицей и наполнителем, а также вероятностные дефекты укладки волокна в материале (отклонения от оси укладки или продольная изогнутость волокна). При валидации модели было показано, что для получения высокой точности расчетов необходимо учитывать прогрессирующее разрушение полимерной матрицы. С использованием полученной модели проведена оптимизация двух изделий – плоской панели и трубы и показана возможность значительного снижения массы конструкции при замене алюминиевого сплава на разработанный ТПКМ.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ:

1. Разработана технология получения многоуровневых термопластичных композиционных материалов в виде лент методом пропитки углеродного волокна из порошковых суспензий. Экспериментально изучены ключевые стадии процесса получения материала и предложены математические модели, позволяющие подбирать технологические режимы для изготовления материала. Показано, что решение задачи спекания частиц порошка без учета кинетики нагрева материала не позволяет получить адекватные результаты. С использованием моделей показано, что при использовании полимеров с высокой вязкостью и крупным размером частиц происходит значительный перегрев расплава, который может приводить к частичной деструкции полимера.

2. Показано, что при воздействии дозы γ -излучения до 10^6 Гр не происходит изменений в структуре полимера и углеродных волокон, а снижение прочностных свойств ТПКМ происходит за счет разрушения аппретирующих веществ на границе раздела углеродное волокно – полимер, которое приводит к снижению предела прочности при изгибе и растяжении на 26 и 9% соответственно.

3. Установлено, что характер натекания гелия через образцы материала описывается законом Фика. В результате исследования показано, что общая характеристика натекания не изменяется после 50 циклов воздействия в диапазоне температур от -196 до 200 °С.

4. Введение углеродных наночастиц в полимер, не приводя к образованию между ними химического взаимодействия значительно замедляет молекулярную подвижность сегментов цепей, в результате чего происходит снижение предела прочности и удлинения до разрушения, в пределе приводя к хрупкому разрушению. Однако добавление наночастиц в ТПКМ приводит к значительному росту его прочностных свойств за счет увеличения адгезионного взаимодействия полимера с углеродными волокнами.

5. На основе экспериментальных исследований разработана математическая модель на основе двухчленного закона трения, описывающая трибологические свойства ПЭЭК в зависимости от его молекулярной массы и условий фрикционного контакта, позволяющая предсказывать значение силы трения в широком интервале скоростей скольжения, нагрузок и показателя текучести расплава полимера.

6. Установлено, что введение углеродных наночастиц в ТПКМ приводит к значительному росту адгезионной составляющей силы трения с увеличением концентрации наполнителя, практически не оказывая влияния на значение истинного коэффициента трения. Результаты экспериментальных исследований показали, что увеличение концентрации наночастиц до 2 масс.% приводят к постепенному снижению скорости износа в 2 раза. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к резкому возрастанию скорости износа и образованию на поверхности дефектов, связанных с вырыванием углеродных волокон из матрицы из-за ее охрупчивания. Полученные результаты хорошо соотносятся с результатами прочностных испытаний полимерных нанокомпозитов.

7. Разработана конечно-элементная модель полученного материала, определены основные упругие константы, необходимые для описания поведения материала при сложном напряженно-деформированном состоянии. Для описания разрушения материала в процессе прочностных испытаний использована модель прогрессирующего разрушения, позволяющая получить сходимость результатов расчётных и экспериментальных данных с точностью более 90%. С использованием конечно-элементной модели проведены прочностные расчеты и топологическая оптимизация двух изделий, для их изготовления из разработанного материала взамен алюминиевого сплава АМг5.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Tolochko O. V., **Kobykhno I. A.**, Khashirova S. I., Zhansitov A. A., Breki A. D., Nosonovsky, M. Friction and Wear of Polyetheretherketone Samples With Different Melt Flow Indices// Journal of Tribology. 2022. Vol.144, Issue 6. №061705.
2. **Kobykhno I.A.**, Yunusov F.A., Breki A.D., Tolochko O.V., Kadomtsev A.G. Regularities of Friction of Multiscale Composite Materials Containing Highly Dispersed Particles of Fullerene Soot// Technical Physics Letters. 2021. Vol.47, Issue 3. P. 243-247.
3. Panina O.A., Nemov A.S., Zobacheva A.Y., **Kobykhno I.A.**, Tolochko, O.V., Yadykin V.K. Numerical analysis of mechanical behavior of unidirectional thermoplastic-based carbon fiber composite for 3D-printing// Materials Today: Proceedings. 2020. Vol.30. P. 559-563.
4. **Kobykhno I.**, Honcharenko D., Hongyu L., Steshenkov A., Xu J., Yadykin V. Friction and wear characteristics of UD thermoplastic tape based nanocomposites with fullerene soot// Key Engineering Materials. 2019. Vol.822. P. 215-223.
5. **Kobykhno I.**, Honcharenko D., Yadykin V., Stolyarov O., Tolochko O. Effect of introduction of fullerene soot on mechanical properties of unidirectional thermoplastic tape// MATEC Web of Conferences. 2018. Vol.245. № 04011.