

УДК 678.8

А.А. Евдокимов¹, И.Н. Гуляев¹, И.В. Зеленина¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ ОБЪЕМНО-АРМИРОВАННОГО УГЛЕПЛАСТИКА

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-38-47

Исследованы зависимости физико-механических свойств углепластика, изготовленного с применением объемно-армированной преформы, от вида плетения волокон в преформе. Показано, что углепластик, полученный на основе преформ ортогональной структуры, обладает лучшими характеристиками, чем углепластик, полученный на основе преформ сатиновой структуры армирования. Приведены микрофотографии полученных углепластиков и микрофотографии отдельных филаментов используемого углеродного волокна. Даны рекомендации по улучшению значений физико-механических характеристик исследуемых материалов.

Ключевые слова: углепластик, объемно-армированная преформа, физико-механические характеристики, филамент.

A.A. Evdokimov¹, I.N. Gulyaev¹, I.V. Zelenina¹

INVESTIGATION OF THE PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF VOLUME-REINFORCED CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC

Devoted to the study of the dependence of the physicomechanical properties of carbon-fiber reinforced plastic made using volume-reinforced preform on the type of weaving of fibers in the preform. It is shown that carbon fiber reinforced plastic obtained on the basis of the preforms of the orthogonal structure has better characteristics than carbon fiber reinforced plastic obtained on the basis of the preforms of the satin reinforcement structure. Micrographs of the obtained carbon fiber reinforced plastic and micrographs of individual filaments of carbon fiber used are shown. Recommendations are given to improve the values of the physicomechanical characteristics of the materials under study.

Keywords: carbon-fiber reinforced plastic, volume-reinforced preform, physicomechanical characteristics, filament.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время в иностранных компаниях наметился тренд на изготовление ответственных деталей авиационного назначения из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с применением объемно-армированных цельнотканых преформ – углеродных и стеклянных [1–3]. В первую очередь речь идет об использовании цельнотканых объемных преформ для изготовления лопаток вентилятора авиационного газотурбинного двигателя (ГТД), что вполне успешно решено консорциумом General Electric и Snecma для двигателя LEAP-X [4, 5]. В отличие от лопатки, изготовленной для двигателя GE90 методом ручной выкладки препрега и автоклавным формованием, которая подвержена расслоению и имеет низкую стойкость к ударным нагрузкам и усталостному разрушению, лопатка, выполненная на основе объемной тканой преформы, обладает более высокими механическими свойствами по толщине (в гораздо

меньшей степени подвержена расслоению) и лучшими прочностными свойствами при попадании в нее посторонних предметов [6, 7].

Отечественная промышленность также осваивает технологию изготовления изделий авиационного назначения из ПКМ с применением цельнотканых преформ [8–11]. Так, во ФГУП «ВИАМ» в настоящее время проводится работа по изготовлению рабочего колеса центробежного компрессора (РКЦК) из ПКМ с температурой эксплуатации до 300°C, с лопаточными элементами на основе объемно-армированной тканой преформы для применения в конструкции перспективного вертолетного двигателя. Для обеспечения необходимого КПД вертолетного двигателя, РКЦК, согласно проведенным газодинамическим расчетам, должно выдерживать >40000 об/мин, что налагает особые требования к прочностным характеристикам материала и конструкции лопаточного элемента в целом. Прежде всего, материал должен обладать сравнительно высокими характеристиками при 20°C при растяжении ($\sigma_b \geq 400$ МПа, $E_b \geq 50$ ГПа) и сдвиге в плоскости листа ($\tau_{12} \geq 45$ МПа, $G_{12} \geq 4$ ГПа). При этом изготовление лопаточных элементов должно производиться из углеродных волокон подходящей прочности и жесткости.

Подобную работу по изготовлению РКЦК из углепластика проводили во ФГУП «ВИАМ» в 2013–2014 годах [12]. Разработанная технология изготовления лопаточного элемента предусматривала ручную выкладку тканого наполнителя в пресс-форму с образованием заготовки, на которую помещают расчетное количество связующего, после чего пресс-форму герметично закрывают, производят нагрев и пропитку углеродного наполнителя связующим. После проведения пропитки и формования полученный лопаточный элемент извлекают из пресс-формы. Сложность изготовления лопаточного элемента заключается в том, что сборку заготовки лопаточного элемента производят из выкроек углеродной ткани, сделанных в соответствии с картой раскроя габаритом от 2 до 15 см² и скрепленных между собой аэрозольным клеящим составом. С учетом малых размеров выкроек, сборка заготовки представляет собой довольно кропотливый и трудоемкий процесс ручной выкладки, что ведет к увеличению себестоимости изготовления лопаточного элемента и РКЦК в целом. Еще одним негативным аспектом этой технологии является необходимость применения аэрозольного клея, имеющего достаточно низкую температуру деструкции, что приводит к повышенной пористости при формовании лопаточного элемента.

В данной работе предложено избежать сложностей изготовления, выявленных в работе [12], путем применения тканой углеродной преформы. Технологический процесс изготовления лопаточного элемента существенно упрощается за счет исключения трудоемких операций его предварительного раскроя и сборки и заключается: в укладке углеродной преформы в пресс-форму, добавлении связующего, пропитке и формовании с последующей термообработкой извлеченного из пресс-формы лопаточного элемента.

Материалы и методы

Для решения задачи обеспечения рабочей температуры эксплуатации конструкции до 300°C, при разработке материала использовано порошковое фталонитрильное связующее марки ВСН-31, способное обеспечить температуру эксплуатации углепластика не ниже 320–350°C и хорошо зарекомендовавшее себя ранее [13–16].

Для обеспечения предъявляемых к материалу физико-механических характеристик должны использоваться углеродные волокна с прочностью при растяжении не менее 4500 МПа и модулем упругости при растяжении не менее 200 ГПа. Таким требованиям отвечают, прежде всего, среднемодульные углеродные жгуты ($\sigma_b \geq 5200$ МПа, $E_b \geq 250$ ГПа, $\varepsilon \approx 1,9\%$) фирмы Toray марки T800HB и фирмы Zhangfu марки SYT-55S. Жесткость конструкции РКЦК во многом зависит от модуля упругости при растяжении углеродного жгута, из которого изготовлена преформа [17, 18]. Поэтому важной задачей являлся выбор оптимальной структуры преформы, которая позволит без нарушения

целостности используемых углеродных волокон и с максимальной реализацией их упруго-прочностных свойств изготавливать материал с заданными характеристиками. Для разработки углепластика выбрали углеродный жгут марки Т800НВ номиналом 12К.

При разработке углепластика исследованы две основные технологии:

- изготовление объемно-армированных тканых преформ для формования углепластика на их основе;
- изготовление углепластика на основе объемно-армированных преформ и связующего ВСН-31 – пропитка и формование.

Разработку технологии изготовления преформ производили на челночном ткацком станке в АО «ТРИ-Д». Процесс изготовления был затруднен в связи с обрывностью основных нитей на катушках и расщеплением углеродных нитей (жгутов) на уточных шпулях в челноке. Для уменьшения расщепления и повышения технологичности переработки углеродных жгутов на текстильном оборудовании, на них наносили аппрет на основе водной эмульсии с добавлением поверхностно-активных веществ и кислот. В результате линейная плотность жгутов увеличилась с 453 (массовая доля аппрета 1,13%) до 466 текс при содержании аппрета 3,4%. Жгуты с нанесенным аппретом более технологичны и лучше перерабатываются, так как отсутствовало расслоение на элементарные волокна и в процессе ткачества разрушения основных и уточных нитей практически не наблюдалось.

Для изготовления преформ выбраны два вида переплетения – ортогональное и сатиновое. Ортогональное переплетение характеризуется прямолинейным расположением основной каркасной и уточных нитей, что позволяет увеличить степень реализации прочности углеродных жгутов в ПКМ. Соединение всех слоев осуществляется основной перевязочной нитью через все слои (рис. 1, а).

При изготовлении объемно-армированных тканых полотен сатинового переплетения в соединении слоев участвуют все нити основы и отсутствует вертикальная система армирования, но при этом вся продольная система находится в изогнутом состоянии (рис. 1, б) – такой вид переплетения обладает максимальной подвижностью.

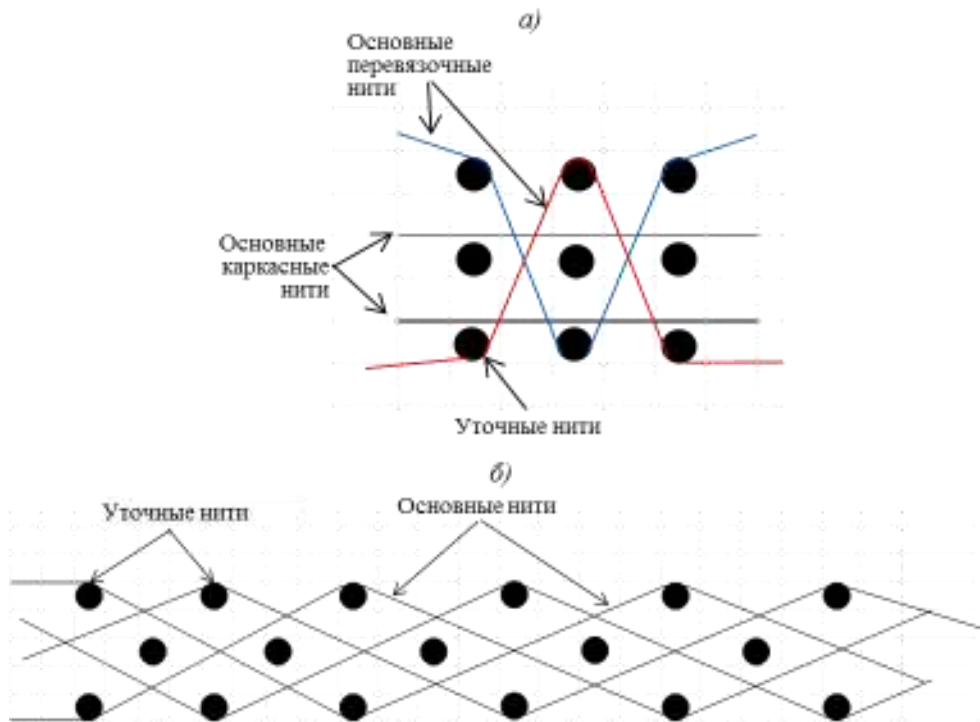


Рис. 1. Схема переплетения преформы – ортогональное (а) и сатиновое (б)

Основные характеристики преформ ортогонального и сатинового плетения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики преформ ортогонального и сатинового плетения

Показатели	Значения показателей для типа плетения	
	ортогонального	сатинового
Толщина преформы при удельной нагрузке 1 кН/м ² , мм	3,31	3,32
Количество каркасных слоев основы	6	8
Количество нитей каркасной основы в слое, нитей/100 мм	30	30
Общее количество нитей каркасной основы, нитей/100 мм	180	240
Общее количество нитей перевязочной основы, нитей/100 мм	30	–
Количество слоев по утку	7	4
Количество уточных нитей в слое, нитей/100 мм	44	51
Общее количество уточных нитей, нитей/100 мм	308	204

Технология изготовления углепластика методом вакуумной пропитки подразумевает формирование пакета-заготовки, состоящего из углеродной преформы и порошкового связующего (в количестве 0,9:1 по массе преформы), размещенного под преформой при повышенной температуре под вакуумом. Пакет-заготовка помещается в термошкаф и нагревается до температуры перехода связующего в расплавное состояние в соответствии с кривой, представленной на рис. 2. При переходе связующего в вязкотекучее состояние изменяются реологические свойства, благодаря чему под действием вакуума в пакете-заготовке происходит пропитка углеродной преформы связующим. Далее процесс изготовления углепластика производится с повышением температуры и давления по ступенчатому режиму.

При разработке технологии пропитки и формования углепластика на основе объемно-армированных преформ и связующего ВСН-31 за основу взята кривая изотермической вязкости связующего ВСН-31 при температуре плавления 200°C (рис. 2). Установлено, что вязкость связующего не меняется (до 2,5 Па·с) в течение 45–50 мин, включая пропитку, однако после 50 мин вязкость начинает активно расти. Таким образом, имеется технологическое окно в 45 мин, в течение которых должны быть проведены стадии пропитки и формообразования.

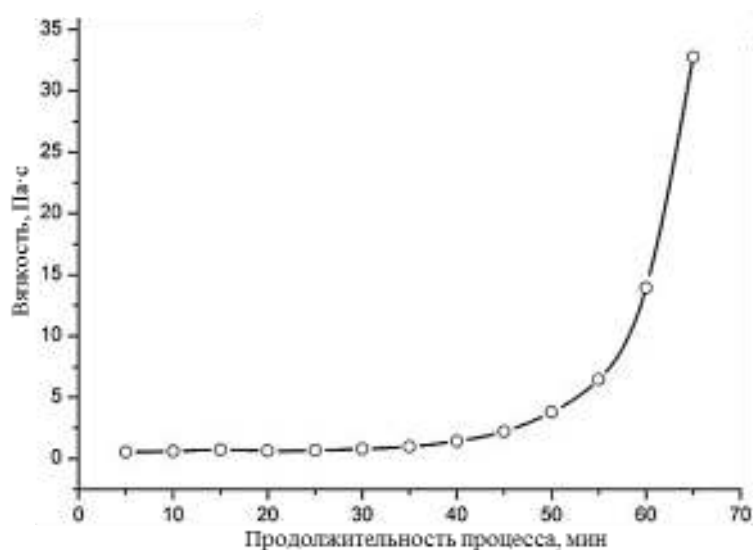


Рис. 2. Изотермическая вязкость связующего ВСН-31 при температуре 200°C

Для уточнения времени подачи давления на термоаналитическом модуле установки МТ методом термомеханического анализа определено время гелеобразования связующего ВСН-31 в присутствии аппретированного волокна из преформы.

Физико-механические характеристики углепластиков исследовали по следующим стандартам: ГОСТ 25.601–80, ГОСТ 25.604–82, ASTM D5379, ASTM D6641-14, ГОСТ 15139–80.

Микрофотографии образцов сделаны с помощью оптического электронного микроскопа Olympus BX51 с увеличением до 100 раз.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены сравнительные термомеханические кривые времени гелеобразования связующего ВСН-31 в присутствии углеродного жгута марки Т800НВ номиналом 12К из углеродной ткани УТ-900И со стандартным эпоксидным замасливателем (0,8–1,15%) и из преформы с аппретом, нанесенным для обеспечения ткачества, в количестве 3–3,5%.

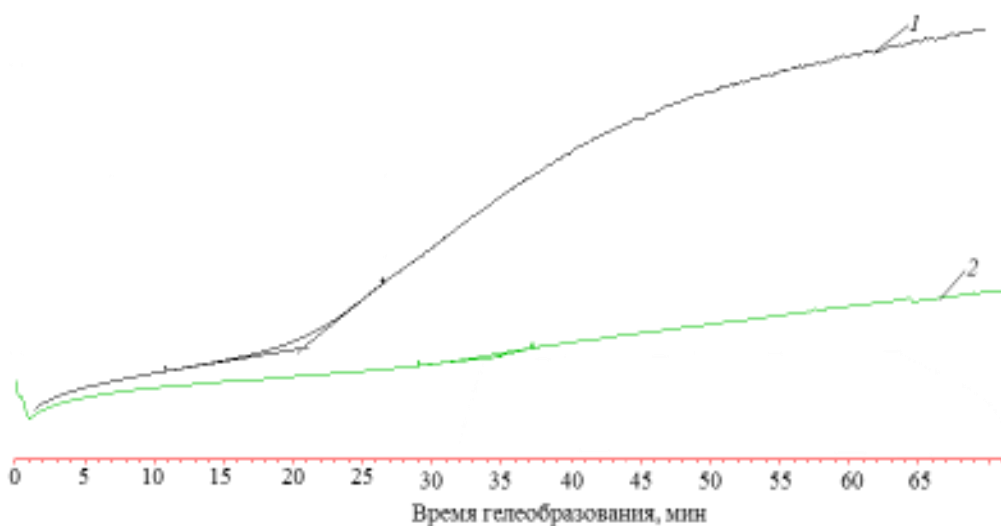


Рис. 3 Время гелеобразования связующего ВСН-31 на жгутах Т800НВ номиналом 12К из ткани УТ-900И (1) и из преформы (2)

Из приведенных данных видно, что время гелеобразования при температуре 200°C в присутствии углеродного жгута Т800НВ номиналом 12К из преформы с аппретом (кривая 2) сокращается с 35 мин (жгут из ткани УТ-900И – кривая 1) до 20 мин, что сокращает время подачи давления, при этом вязкость связующего возрастает достаточно резко, тогда как при использовании жгута Т800НВ из ткани УТ-900И увеличение вязкости происходит плавно. Все это сужает технологическое окно при подаче давления и негативно сказывается на процессе формования материала, а в дальнейшем и на свойствах углепластика.

На основе объемно-армированных преформ сатинового и ортогонального типа переплетения изготовлены плиты углепластиков. Из полученных плит вырезаны образцы и исследованы их физические и упруго-прочностные свойства. В табл. 2 приведены физические свойства углепластиков.

Таблица 2

Физические свойства образцов из углепластика на основе преформ различной структуры из углеродного жгута Т800НВ номиналом 12К и связующего марки ВСН-31

Свойства	Значения свойств для углепластика из преформы с переплетением	
	ортогональным	сатиновым
Плотность, г/см ³	1,563–1,584	1,571–1,593
Пористость, %	2,0–2,15	1,35–1,40
Содержание связующего, %	33–35	32,5–36,0
Толщина преформы при удельной нагрузке 1 кН/м ² , мм	3,31	3,32
Толщина углепластика, мм	2,38–2,45	2,0–2,15
Степень упрессовки, %	25,9–29	32–36

У углепластиков из преформ приблизительно равной толщины различного плетения, изготовленных при одинаковом удельном давлении формования, наблюдается разная степень упрессовки, приводящая к различной толщине получаемого углепластика. Толщина образцов из углепластика, полученного из преформы сатинового плетения, составляет 2,0–2,15 мм при степени упрессовки 32–36%, а толщина образцов из углепластика, полученного из преформы ортогонального плетения, составляет 2,38–2,45 мм при степени упрессовки 26–29%.

Такая разница в степени упрессовки объясняется большей подвижностью сатиновой структуры армирования за счет отсутствия армирующих перевязочных нитей в структуре, что видно и на микрофотографиях образцов из углепластиков с увеличением в 20 раз (рис. 4 и 5).

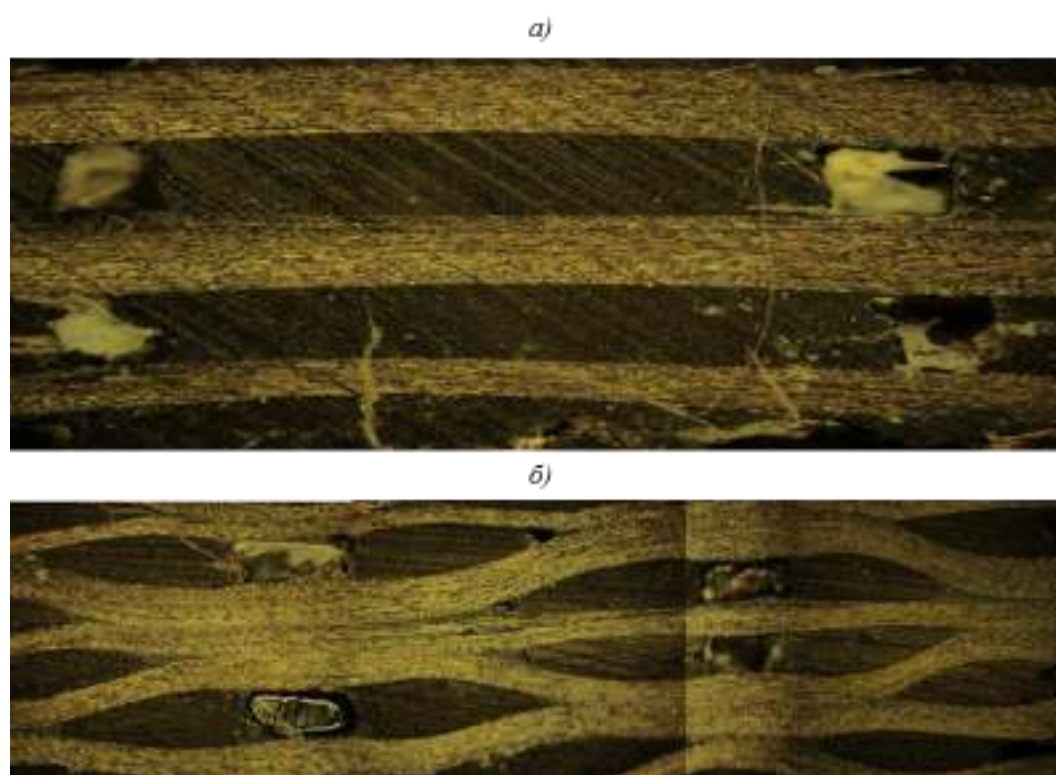


Рис. 4. Микрофотографии образцов из углепластика с ортогональной структурой армирования: а – фрагмент расположения уточных нитей; б – фрагмент расположения основных нитей

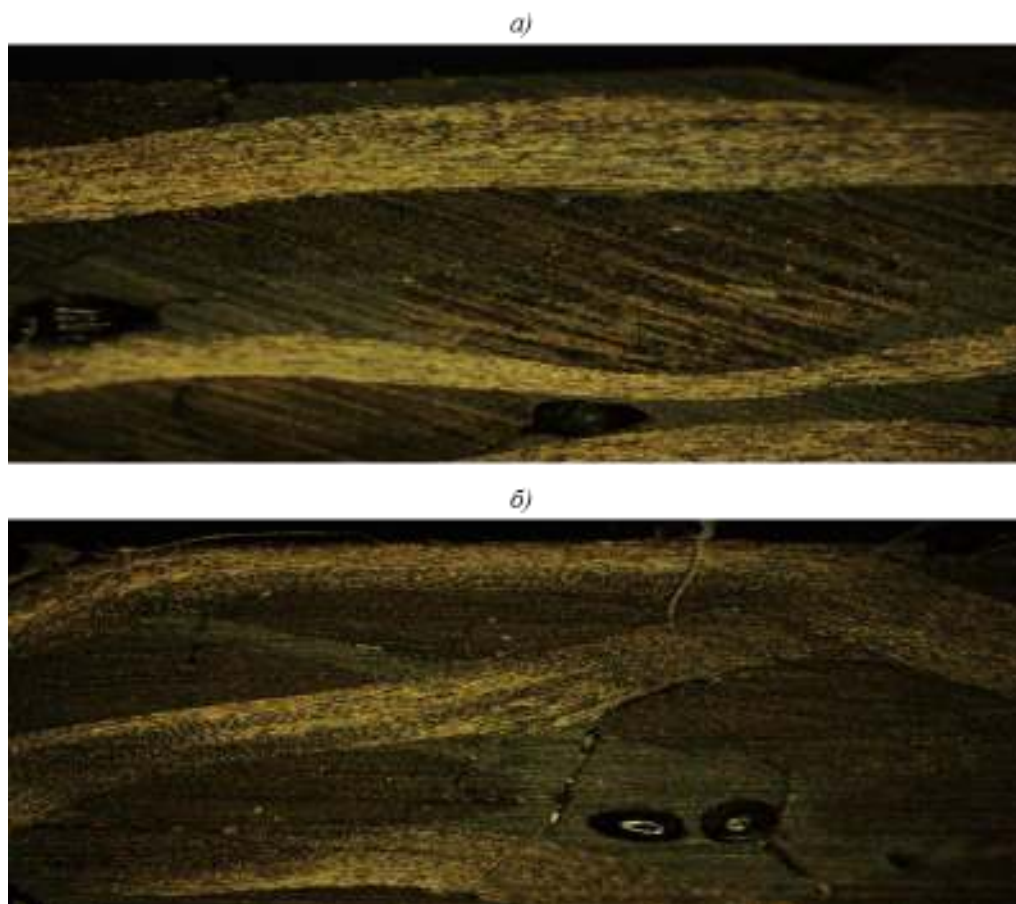


Рис. 5. Микрофотографии образцов из углепластика с сатиновой структурой армирования: *а* – фрагмент расположения уточных нитей; *б* – фрагмент расположения основных нитей

Результаты физико-механических испытаний при температуре 20°C образцов из углепластиков на основе преформ различной структуры из углеродного жгута Т800НВ номиналом 12К и связующего марки ВСН-31 в направлении приложения нагрузки [0°] и [90°] представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты физико-механических испытаний образцов из углепластиков на основе преформ различной структуры из углеродного жгута Т800НВ номиналом 12К и связующего марки ВСН-31 в направлении приложения нагрузки [0°] и [90°]

Свойства	Значения свойств для углепластика из преформы с переплетением			
	ортогональным		сатиновым	
	[0°]	[90°]	[0°]	[90°]
Прочность при растяжении, МПа	450	510	190	415
Модуль упругости при растяжении, ГПа	73	73	23	69
Прочность при сжатии, МПа	340	305	80	220
Прочность при изгибе, МПа	445	450	385	210
Модуль упругости при изгибе, ГПа	54	36	50	83
Прочность при сдвиге в плоскости листа, МПа	70	64	47	49
Модуль упругости при сдвиге в плоскости листа, ГПа	4,2	4,5	4,2	4,7

Полученные результаты физико-механических испытаний показывают на то, что углепластики, полученные на основе преформ ортогональной структуры, обладают лучшими характеристиками, чем углепластики, полученные на основе преформ сатиновой структуры армирования.

Представляет интерес также оценка влияния количества волокон в слое материала на получаемые физико-механические свойства. Так, можно наблюдать весьма незначительную разницу значений физико-механических свойств у образцов ортогональной структуры при приложении нагрузки в направлениях $[0^\circ]$ и $[90^\circ]$. Это обусловлено практически одинаковым количеством углеродных жгутов каркасных слоев основы (6 шт.) и количеством слоев по утку (7 шт.). Исключением может быть значение модуля упругости при изгибе: 54 ГПа в направлении $[0^\circ]$ и 36 ГПа в направлении $[90^\circ]$. Это можно объяснить тем, что в процессе ткачества уточные нити располагаются по ширине преформы без перегиба, в то время как основная нить имеет изогнутую ориентацию.

Подобная особенность структуры прослеживается и на образцах сатинового типа армирования. Образцы, испытанные в направлении $[90^\circ]$, показали лучшие значения, чем образцы, испытанные в направлении $[0^\circ]$. При данной структуре армирования по основе располагается восемь нитей, а по утку – четыре нити. Однако все нити основы имеют изогнутую ориентацию по направлению приложения нагрузки, в то время как уточные нити расположены без перегибов и полностью включены в работу ПКМ. Исключением является показатель прочности при изгибе: 385 МПа в направлении $[0^\circ]$ и 210 МПа в направлении $[90^\circ]$. Это можно объяснить тем, что структура сатинового плетения обеспечивает максимальную подвижность ПКМ. Более частое расположение уточных нитей по сравнению с ортогональной структурой (51 шт. – в сатиновой и 44 шт. – в ортогональной структуре) объясняет также лучшие показатели модуля упругости при изгибе и сдвиге в плоскости листа в направлении $[90^\circ]$.

На микрофотографиях углепластика с ортогональной структурой видна достаточно четкая периодичность расположения волокон в композиционном материале. Наблюдается большая подвижность у волокон по основе. При этом волокна по утку не склонны к изменению своей пространственной ориентации в углепластике и остаются достаточно жесткими. На микрофотографиях углепластика с сатиновой структурой можно наблюдать большую подвижность волокон утка по сравнению с аналогичными волокнами в ортогональной структуре. В то же время наблюдается периодичность расположения основных волокон в объеме материала и их большая подвижность.

На всех микрофотографиях наблюдаются поры в объеме углепластика в околоволоконном пространстве, которые ухудшают физико-механические характеристики материала. Для исследования причин образования данного рода дефектов сделаны микрофотографии отдельных филаментов углеродного жгута (рис. 6).

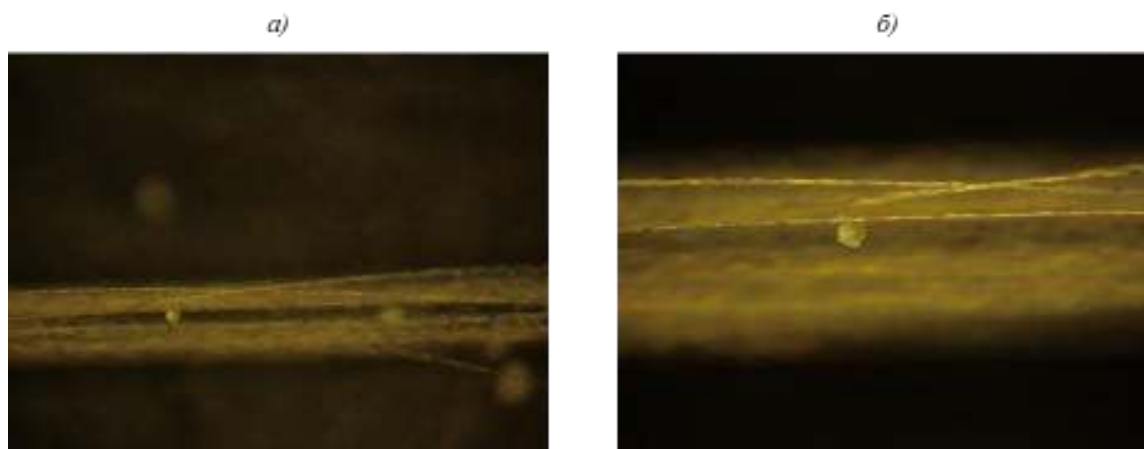


Рис. 6. Микрофотографии (а – $\times 50$; б – $\times 100$) филаментов углеродного жгута

На микрофотографии филаментов углеродного жгута отчетливо видны капли аппретирующего состава. Очевидно, что аппрет на поверхность волокна нанесен в избыточном количестве. Однако проконтролировать процесс нанесения состава при аппретировании волокон не представляется возможным в связи с тем, что технология подразумевает пропускание углеродного жгута через ванну с аппретирующим составом с последующей просушкой волокна. Определен температурный интервал деструкции аппрета, составляющий 275–350°C, с максимумом при температуре 302,8°C. Поскольку гелеобразование и начало отверждения связующего ВСН-31 происходит при более низких температурах (200–230°C), то к началу деструкции аппрета при температуре 275°C успевает сформироваться отвержденное связующее, что приводит к образованию в околотовоночном пространстве на месте капель пор, образованных продуктами деструкции аппрета. Таким образом, аппрет, наносимый на жгут при изготовлении преформ, негативно влияет на структуру и свойства углепластиков.

Заклучения

При проведении работы разработан углепластик на основе объемно-армированной углеродной преформы и исследованы его свойства. В результате исследования физико-механических характеристик установлено, что углепластик на основе преформы ортогонального типа плетения обладает лучшими свойствами по сравнению с углепластиком на основе преформы сатинового типа плетения, а следовательно, углепластик на основе преформы ортогонального типа плетения будет использован для изготовления лопаточных элементов РКЦК.

Для обеспечения максимальной прочности конструкции из разработанного углепластика следует каким-либо способом удалить излишки аппретирующего состава с поверхности углеродных жгутов – либо путем термической деструкции аппрета, либо вымыванием аппретирующего состава растворителем с последующей сушкой углеродного волокна.

ЛИТЕРАТУРА

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. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
4. Mohamed M.H., Bogdanovich A.E. Comparative analysis of different 3D weaving processes, machines and products // ICCM 17, 3D Textiles & Composites. Edinburgh, 2009.
5. McClain M., Goering J. Overview of Recent Developments in 3D Structures // ICCM 17, 3D Textiles & Composites. Edinburgh, 2009.
6. Lomov S.V., Ivanov D.S., Perie G., Verpoest I. Modelling 3D-fabrics and 3D-reinforced Composites // Challenges and Solutions: World Conference on 3D-fabrics. Manchester, 2008.
7. Донецкий К.И., Раскутин А.Е., Хилов П.А., Лукьяненко Ю.В., Белинис П.Г., Коротыгин А.А. Объемные текстильные преформы, используемые при изготовлении полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №9. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-10-10.
8. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е., Донецкий К.И. Применение плетеных преформ для полимерных композиционных материалов в гражданских отраслях промышленности (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-5-5.

9. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И., Белинис П.Г., Лукьяненко Ю.В. Применение объемно-армирующих преформ при изготовлении изделий из ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 35–39.
10. Композитная лопатка вентилятора с многослойным армирующим материалом: пат. 2384749 Рос. Федерация. №2008144475/06; заявл. 11.11.08; опубл. 20.03.10.
11. Каримбаев Т.Д., Луппов А.А., Афанасьев Д.В. Рабочие лопатки вентиляторов для перспективных двигателей // *Двигатель*. 2011. №6. С. 2–10.
12. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №2 (38). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8.
13. Железняк В.Г., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Исследование возможности создания термореактивного связующего на рабочую температуру до 400°C // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 58–61.
14. Шимкин А.А., Пономаренко С.А., Мухаметов Р.Р. Исследование процесса отверждения дифталонитрильного связующего // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. №2. С. 256–264.
15. Гусева М.А. Циановые эфиры – перспективные термореактивные связующие (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 45–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-45-50.
16. Валедин Е.О., Зеленина И.В., Мараховский П.С., Гуляев А.И., Бухаров С.В. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на фталонитрильную матрицу // *Материаловедение*. 2015. №9. С.15–19.
17. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
18. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.