

Научная статья

УДК 678

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-13-28

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО***И.В. Зеленина¹, М.И. Валуева¹, А.В. Начаркина¹, Е.В. Куршев¹*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлены результаты исследований влияния технологических параметров формообразования на структуру и свойства высокотемпературного углепластика на основе полиимидного связующего. Показано, что формирования монолитной структуры углепластика с низкой пористостью достигаются реализацией условий технологического процесса формообразования полимерного композиционного материала, обеспечивающих полное протекание термохимических превращений и формирование заданной структуры высокотемпературного композита с максимальным сохранением показателей прочности при повышенных температурах.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, высокотемпературные углепластики, полиимидные связующие, технология, структура

Для цитирования: Зеленина И.В., Валуева М.И., Начаркина А.В., Куршев Е.В. Структура и свойства высокотемпературного углепластика на основе полиимидного связующего // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-13-28.

Scientific article

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE
CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC BASED ON POLYIMIDE BINDER***I.V. Zelenina¹, M.I. Valueva¹, A.V. Nacharkina¹, E.V. Kurshev¹*

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Presents the results of studies of the influence of technological parameters of shaping on the structure and properties of high-temperature carbon fiber reinforced plastic based on a polyimide binder. It is shown that the formation of a monolithic structure of carbon fiber reinforced plastic with low porosity is achieved by implementing the conditions of the technological process of shaping polymer composite material, which ensure the complete occurrence of thermochemical transformations and the formation of a given structure of a high-temperature composite with maximum preservation of strength indicators at elevated temperatures.

Keywords: polymer composite materials, high-temperature carbon fiber reinforced plastics, polyimide binders, technology, structure

For citation: Zelenina I.V., Valueva M.I., Nacharkina A.V., Kurshev E.V. Structure and properties of high-temperature carbon fiber reinforced plastic based on polyimide binder. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-13-28.

Введение

Важным направлением работ при решении задач обеспечения весовой эффективности и реализации требуемых технических характеристик конструкций перспективных изделий авиационной техники является разработка конструкционных материалов с качественно новым уровнем свойств [1–4]. В отношении полимерных композиционных материалов (ПКМ), и в частности углепластиков, актуальными являются исследования, направленные на разработку ПКМ с повышенным уровнем рабочих температур для обеспечения возможности их применения в теплонагруженных элементах конструкций [5–7].

Проектирование конструкций из ПКМ с заданным ресурсом является сложным процессом вследствие влияния большого количества факторов на их прочность. Особое место в обеспечении качества изделий из таких материалов отводится технологии их изготовления [8]. В зависимости от назначения, предполагаемых нагрузок и габаритных размеров деталей для их получения могут быть использованы различные технологии переработки ПКМ: автоклавная, прессовая, инфузионная и др. [9–11]. Однако вне зависимости от выбранной технологии, для каждой из них при отработке технологических режимов подбираются такие параметры процесса отверждения, которые будут обеспечивать формирование максимально монолитной, бездефектной и низкопористой структуры ПКМ, что будет, в свою очередь, оказывать непосредственное влияние на полноту реализации прочностных характеристик и их сохранение в условиях эксплуатации [4, 12, 13].

Правильно выбранная технологическая схема и соблюдение режимов получения оказывают существенное влияние на формирование структуры и свойства ПКМ. Особенно важное значение имеют технологические факторы при формировании структуры полимерной матрицы. Так, при формовании ПКМ по режимам, характеризующимся отклонением параметров процесса от оптимальных в сторону снижения температуры и давления, а также сокращения продолжительности выдержки, реализуется лишь начальная стадия физико-химического взаимодействия как компонентов связующего, так и наполнителя со связующим. Полученный при этом материал может характеризоваться высокой ударной вязкостью, сравнительно невысокой прочностью при растяжении, низкими значениями циклической прочности, прочности при сдвиге, сжатии, изгибе и т. д. При режимах, характеризующихся отклонением параметров процесса от оптимальных в сторону увеличения температуры, давления и продолжительности выдержки, реализуется излишняя степень взаимодействия, что может приводить к охрупчиванию матрицы и облегчению условий распространения трещин через границу раздела компонентов. При оптимальных режимах изготовления ПКМ наблюдается, как правило, оптимальная степень физико-химического взаимодействия компонентов; механизм разрушения в этом случае определяется преимущественно прочностью армирующих волокон, причем вследствие возросшей прочности связи матрицы с волокнами разрыв отдельных волокон не сопровождается отслоением их от матрицы, так что разорванные волокна продолжают нести нагрузку [14].

В работе [6] рассмотрены данные научно-технической литературы и проведен сравнительный анализ параметров формования высокотемпературных полиимидных углепластиков на основе терморезистивных связующих, промышленно выпускаемых за рубежом для конструкций серийных изделий авиационно-космической техники.

В данной статье представлены результаты исследований по оценке влияния на структуру и свойства получаемого углепластика технологических параметров формования. Углепластик выполнен на основе терморезистивного полиимидного связующего полимеризационного (PMR) типа.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Объекты исследования – образцы высокотемпературного углепластика из препрега на основе расплавного терморезистивного полиимидного связующего марки ВС-51 и равнопрочной углеродной ткани марки ВТкУ-2.200 с поверхностной плотностью 200 ± 10 г/м² (далее по тексту сокращенное обозначение – ВС-51/ВТкУ-2.200), изготовленные по различным режимам.

Препрег для получения образцов полиимидного углепластика изготовлен по расплавной технологии на автоматизированной пропиточной установке. Формование углепластика осуществляли с применением высокотемпературного оборудования (автоклав с азотной станцией, термошкафы) (рис. 1) и вспомогательных материалов (вакуумная и разделительная пленки, дренажная ткань, герметизирующий жгут, термоскотч) с рабочими температурами до 400 °С. Изготовление образцов проводили на отрезном и фрезерно-гравировальном станках. Изготовление полиимидного связующего марки ВС-51, равнопрочной углеродной ткани, препрега и углепластика произведено на технологической базе НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.



Рис. 1. Высокотемпературное оборудование для формования полиимидного углепластика

Определение температуры гелеобразования связующего в препреге проводили методом термомеханического анализа при воздействии на образец сжимающей нагрузки с переменной частотой 1 Гц в интервале температур от 20 до 280 °С в динамической воздушной среде при скорости продувки 50 мл/мин на приборе TMA/SDTA840.

Микроструктурные исследования [15–17] углепластиков осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 300$ до $\times 40000$. Количественную обработку полученных данных микроструктурных исследований проводили с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScore Color. Выполнен микроструктурный анализ поверхностей шлифов образцов углепластика, полученных с применением различных технологических параметров формования, а также поверхности расслоения образцов после испытаний на прочность. При подготовке к микроструктурным исследованиям из углепластиков после испытания на прочность вырезали образцы, которые затем расслаивали на две части. Расслоение проводилось по трещине между слоями углеродной ткани, образованной в результате испытания на прочность. Подготовку образцов шлифов осуществляли по ГОСТ Р 57800–2017. Далее образцы

приклеивали токопроводящим клеем к держателям образцов сканирующего электронного микроскопа. Для выявления тонкой структуры материала поверхности образцов подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке. С целью увеличения электропроводимости образцов их поверхности металлизировали в вакуумной установке.

Температуру стеклования углепластиков определяли по ГОСТ Р 56753–2015. Измерения проводили на динамическо-механическом термоанализаторе DMA 242С в режиме трехточечного изгиба при скорости нагревания 5 К/мин в динамической атмосфере синтетического воздуха (100 мл/мин) при частоте нагружения 1 Гц.

Для определения плотности углепластиков использовали метод гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–69.

Пористость (объемную долю пор) углепластиков определяли расчетным методом, исходя из плотности углепластика ($\rho_{уп}$, г/см³), содержания и плотности связующего ($C_{св}$, % (масс.); $\rho_{св}$, г/см³) и наполнителя ($C_{н}$, % (масс.); $\rho_{н}$, г/см³) по формуле

$$\Pi = 100 - V_{св} - V_{н}, \quad (1)$$

где $V_{св}$ – объемное содержание связующего (%), $V_{св} = \frac{\rho_{уп}}{\rho_{св}} \cdot C_{св}$; $V_{н}$ – объемное содержание

наполнителя (%), $V_{н} = \frac{\rho_{уп}}{\rho_{н}} \cdot C_{н}$.

Механические испытания образцов углепластиков из препрега на основе полиимидного связующего марки ВС-51 и углеродной ткани марки ВТкУ-2.200 проводили по ГОСТ Р 56805–2015 (при статическом изгибе), ГОСТ 32659–2014 (при межслойном сдвиге) и ГОСТ Р 56785–2015 (при растяжении) на электромеханической машине LFM-100, оснащенной температурной камерой.

Результаты и обсуждение

Из данных научно-технической литературы известно, что полиимидные связующие полимеризационного типа, отверждаемые по реакции полимеризации с образованием полиимида сетчатого строения (к которым относится разработанное в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ связующее марки ВС-51), для переработки и изготовления изделий на их основе требуют специального оборудования с рабочими температурами до 350–400 °С.

Специальные автоклавы, используемые для изготовления полиимидных углепластиков, есть в наличии не у всех потенциальных потребителей данного материала, поэтому изначально сделана попытка провести формование на имеющемся оборудовании (типовом, с рабочими температурами до 200 °С). Для этого формование углепластика из препрега на основе нового полиимидного связующего марки ВС-51 проводили по «упрощенному» режиму формования, аналогичному режиму для ранее разработанного углепластика на основе распространенного растворного полиимидного связующего марки СП-97к [18, 19], до конечной температуры $T_k = 200$ °С с подачей давления при температуре $T = 175$ °С при удельном давлении формования 0,8–1,0 МПа и далее с последующей термообработкой при температуре 320 °С. Проведены сравнительные исследования изготовленных углепластиков. Полученные результаты представлены в табл. 1, а на рис. 2 приведены данные исследования микроструктуры углепластика на основе полиимидного связующего марки ВС-51, отвержденного по «упрощенному» режиму с последующей термообработкой.

Таблица 1

**Свойства полиимидного углепластика из препрега ВС-51/ВТкУ-2.200,
изготовленного по «упрощенному» режиму формования**

Свойства	Значение свойств углепластика	
	без термообработки ($T_k = 200\text{ }^\circ\text{C}$)	с термообработкой при $T = 320\text{ }^\circ\text{C}$
Плотность, г/см ³	1,505	1,396
Содержание связующего, % (по массе)	39,2	32,1
Потеря массы при термообработке, %	–	7,1
Пористость, %	3,9	12,8
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	182	358
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	740	360
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	62	48

Полученные результаты показывают, что только дополнительная термообработка позволяет повысить температуру стеклования полиимидного углепластика, отформованного по «упрощенному» режиму, однако при этом существенно возрастает пористость (до 12,8 %) и в 2 раза снижается значение прочности при статическом изгибе.

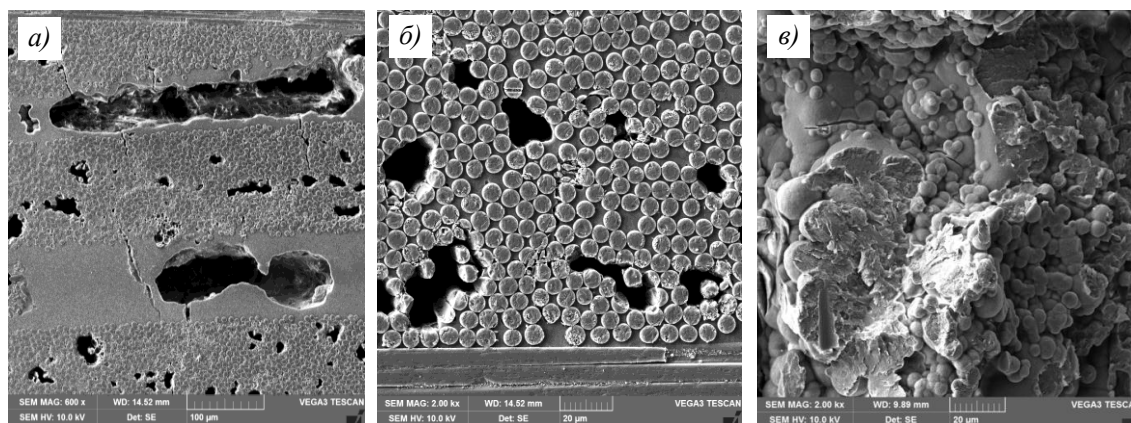


Рис. 2. Микроструктура (*a* – $\times 600$; *b*, *v* – $\times 2000$) поверхности шлифа (*a*, *b*) и поверхности расслоения (*v*) полиимидного углепластика

Микроструктурные исследования шлифа углепластика, полученного по «упрощенному» режиму с последующей термообработкой, показали наличие множественных воздушных пустот, достигающих размеров до 400 мкм (рис. 2, *a*, *b*). Пустоты обнаружены как в слоях матрицы, так и в слоях волокон. Результаты микроструктурных исследований поверхности расслоения «упрощенного» углепластика свидетельствуют о том, что в полимерной матрице присутствуют включения в виде агрегированных частиц сферической формы (рис. 2, *v*). По-видимому, это связано с неполным совмещением компонентов полимерного связующего.

Таким образом, установлено, что формование углепластика на основе полиимидного связующего нового поколения марки ВС-51 на типовом оборудовании не позволяет получить высококачественный материал с максимальной реализацией свойств. В связи с этим проведены дальнейшие исследования формования данного полиимидного материала.

Богатый зарубежный опыт создания углепластиков на основе полиимидных связующих полимеризационного типа (PMR), в частности технологий их переработки [6], а также опыт отработки режимов автоклавного формования [20, 21] позволили с научной

точки зрения подойти к разработке оптимального режима формования нового полиимидного углепластика на основе полиимидного связующего марки ВС-51. На рис. 3 приведен усредненный график формования углепластика на основе стандартного варианта связующего PMR-15 [6, 22–24].

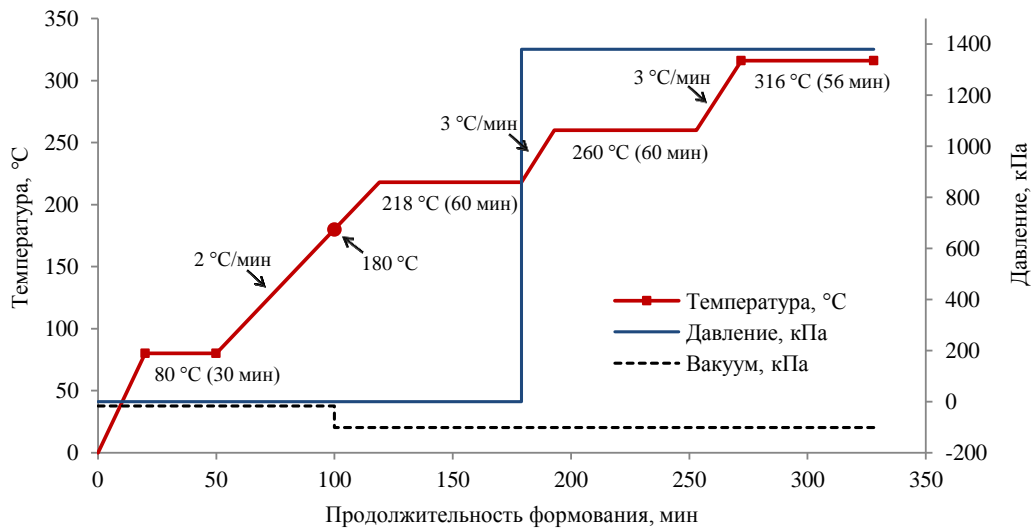


Рис. 3. График формования углепластика на основе связующего PMR-15

Несмотря на то что существуют общие принципы проведения процесса отверждения ПКМ на основе полиимидных связующих типа PMR (использование вакуума на начальной стадии формования, высокое давление формования ($\geq(1,0-1,4)$ МПа), конечная температура отверждения под давлением не менее 300 °C и постотверждение), для каждой полиимидной композиции существуют оптимальные параметры формования.

Структура, взаимодействие компонентов и механические свойства ПКМ в значительной степени зависят от методов и режимов их изготовления. При разработке режима формования углепластиков, как правило, варьируются такие параметры, как температура и время подачи давления, давление формования, длительность отдельных ступеней формования и т. п. Среди перечисленных технологических факторов (температура, время и др.) особое место занимает давление, необходимое для пропитки наполнителя и создания максимального взаимодействия, достаточного как для получения монолитной беспористой матрицы, так и для достижения оптимальной прочности связи волокна с матрицей.

Разработку параметров формования углепластика на основе связующего марки ВС-51 проводили исходя из общих принципов формования полиимидных материалов:

- необходимость использования вакуума двух уровней – минимального на начальной стадии отверждения и максимального до окончания процесса формования;
- высокая конечная температура формования – не менее 300 °C;
- давление, поддерживаемое до окончания процесса формования, – от 1,2 до 1,5 МПа;
- длительность процесса формования с последующим постотверждением.

В работе [13] показано, что стеклопластик на основе полиимидного связующего ВС-51А, изготовленный по режиму с подачей давления при температуре 175 °C, обладает повышенной пористостью и более низкими значениями прочностных характеристик по сравнению с материалом, изготовленным по режиму с подачей давления при более высокой температуре. Это может быть связано с «запиранием» остатков летучих продуктов, образующихся при имидизации на первой стадии отверждения полиимидного связующего.

В данной работе методом термомеханического анализа в условиях динамического нагрева (рис. 4) определен температурный интервал минимальной вязкости расплава связующего марки ВС-51 для определения температуры и продолжительности подачи давления при получении углепластика.

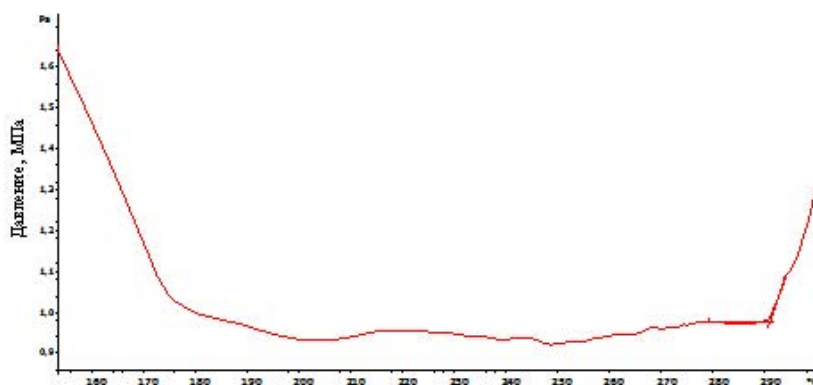


Рис. 4. Кривая термомеханического анализа при динамическом нагреве препрега на основе полиимидного связующего марки ВС-51 и углеродной ткани марки ВТкУ-2.200

Из данных, представленных на рис. 4, видно, что вязкость расплава связующего марки ВС-51 в препреге становится минимальной при температуре 210 °С и остается на этом уровне до температуры 290 °С. В этом интервале варьировали время и температуру подачи давления:

- по режиму 1: давление 1,1–1,2 МПа подавали при температуре 210–220 °С;
- по режиму 2: давление 0,8–0,9 МПа подавали при температуре 250–260 °С;
- по режиму 3: давление 1,3–1,4 МПа подавали при температуре 240–250 °С.

Проведены исследования полиимидных углепластиков из препрега ВС-51/ВТкУ-2.200, изготовленных методом автоклавного формования по различным режимам, изучена структура и оценены физические и прочностные свойства. В табл. 2 представлены физические свойства таких углепластиков, изготовленных по различным режимам.

Таблица 2

**Физические свойства полиимидных углепластиков
из препрега ВС-51/ВТкУ-2.200, изготовленных по различным режимам**

Свойства	Среднее значение свойств по режимам		
	1	2	3
Содержание связующего, % (по массе)	34,6	36,2	35,5
Плотность, г/см ³	1,530	1,543	1,562
Толщина монослоя, мм	0,198–0,206	0,210–0,216	0,192–0,196
Пористость (расчетная), %	3,69	2,39	1,22
Температура стеклования, °С	363	365	365
Водопоглощение, % (в течение 90 сут)	2,4	1,92	1,30

При анализе физических свойств углепластиков, изготовленных по режимам, различающимся температурой и временем подачи давления (табл. 2), видно, что приблизительно при одинаковом содержании связующего такие физические свойства, как плотность, толщина монослоя и пористость, различаются. При этом температура стеклования отвержденных полиимидных углепластиков практически не меняется и остается в интервале 363–365 °С. При подаче давления при температуре 210–220 °С,

по-видимому, процесс имидизации, осуществляемый с выделением летучих продуктов, прошел не полностью и часть летучих после приложения давления остается в полимерной матрице. Это приводит к увеличению пористости и снижению плотности полученного углепластика. У материала, отформованного по режиму 2, наблюдается несколько меньшая пористость, но большая толщина монослоя, что связано с недостаточностью давления для получения монолитной матрицы. Представленные результаты согласуются с данными исследований структуры полиимидных углепластиков.

На рис. 5–7 приведены изображения микроструктуры полиимидных углепластиков из препрега на основе связующего марки ВС-51, изготовленных по различным режимам.

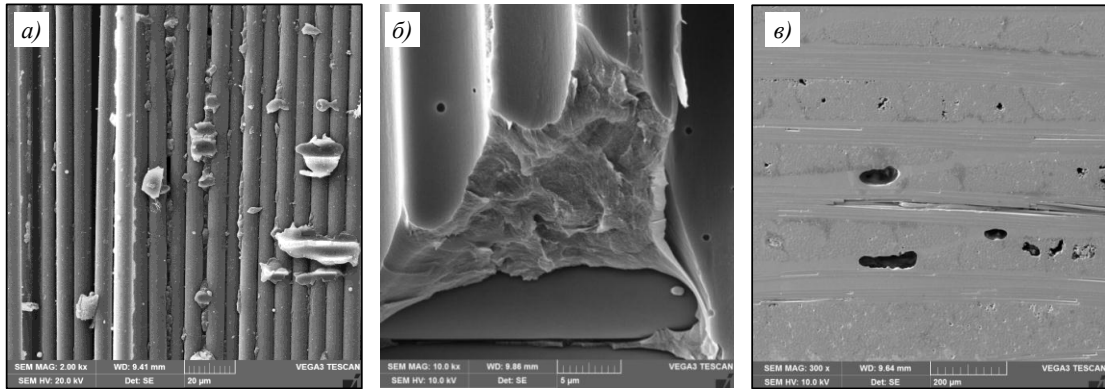


Рис. 5. Микроструктура (*a* – $\times 2000$; *б* – $\times 10000$; *в* – $\times 300$) поверхности расслоения (*a*, *б*) и поверхности шлифа (*в*) полиимидного углепластика (режим 1)

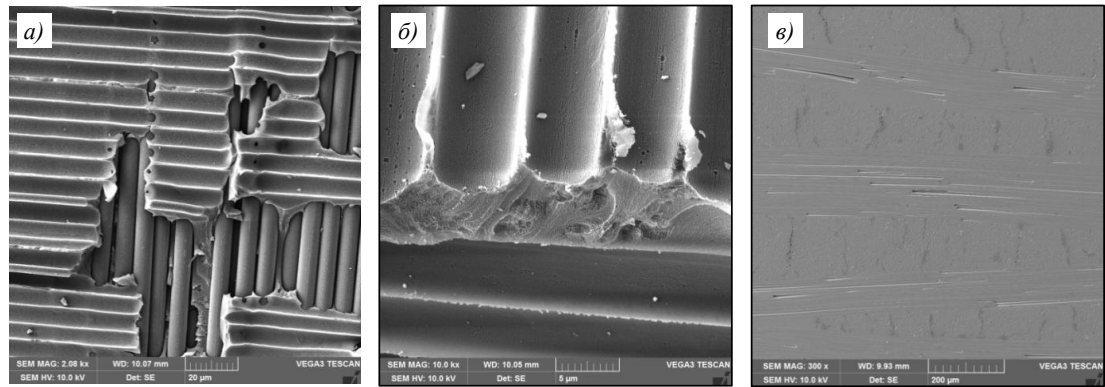


Рис. 6. Микроструктура (*a* – $\times 2000$; *б* – $\times 10000$; *в* – $\times 300$) поверхности расслоения (*a*, *б*) и поверхности шлифа (*в*) полиимидного углепластика (режим 2)

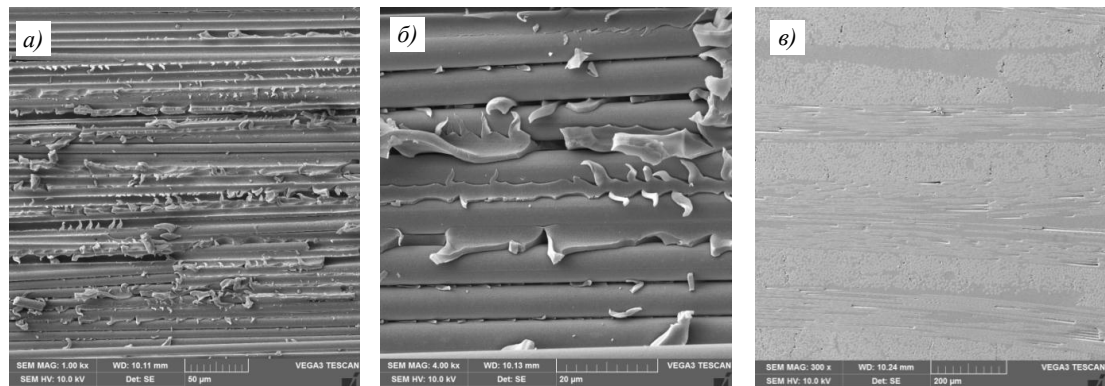


Рис. 7. Микроструктура (*a* – $\times 1000$; *б* – $\times 4000$; *в* – $\times 300$) поверхности расслоения (*a*, *б*) и поверхности шлифа (*в*) полиимидного углепластика (режим 3)

Анализ микроструктуры образцов полиимидного углепластика (рис. 5, *а, б*; рис. 6, *а, б*; рис. 7, *а, б*) позволяет предположить, что задаваемые температурно-временные параметры, а также давление формования различным образом влияют на скорость протекания химических реакций процесса отверждения и формирования структуры полимерной матрицы.

Микроструктурные исследования поверхности расслоения полиимидного углепластика показали наличие выраженной границы раздела «волокно–матрица».

Повышенная пористость образцов углепластика, изготовленного по режиму 1 (3,69 %), связана с образованием непроклеев и пор как в самой матрице, так и в межволоконном пространстве, что обусловлено, по-видимому, недостаточным удалением летучих продуктов и остатков воздуха, сохраняющегося в межволоконном пространстве. Обнаруженные непроклеи в виде пустот имеют размеры от 10 до 150 мкм (рис. 5, *в*). На поверхностях углеродных волокон присутствуют остатки полимерной пленки (рис. 5, *а*), при этом расслоение проходит по границе углеродного волокна и полимерной матрицы с хрупким изломом последней. Матрица углепластика – однородная, сферических включений не обнаружено (рис. 5, *б*).

Микроструктурные исследования углепластика, полученного по режиму 2, показали, что расслоение материала происходит по смешанному характеру с хрупким изломом матрицы (рис. 6, *а, б*). Матрица – однородная, с меньшим количеством дефектов (рис. 6, *б, в*). Однако связующее недостаточно упрессовано, о чем свидетельствует его достаточно толстый слой на поверхности волокон и видимые пустоты в межволоконном пространстве (рис. 6, *а*).

Микроструктурные исследования полиимидного углепластика, изготовленного по режиму 3, показали, что связующее хорошо проникает в межволоконное пространство углеродной ткани, равномерно и полностью его заполняет. Характер расслоения углепластика – смешанный, с образованием пластических деформаций матрицы между волокнами (рис. 7, *а, б*). В углепластике практически отсутствуют дефекты в виде пор и микротрещин. Толщина пленки матрицы между волокнами находится в диапазоне 2–10 мкм. Отсутствие расслоения по границе раздела «волокно–матрица» свидетельствует о хорошем уровне адгезии связующего к поверхности волокна [25, 26].

На рис. 8 приведена микрофазовая структура отвержденной матрицы полиимидных углепластиков, изготовленных по различным режимам.

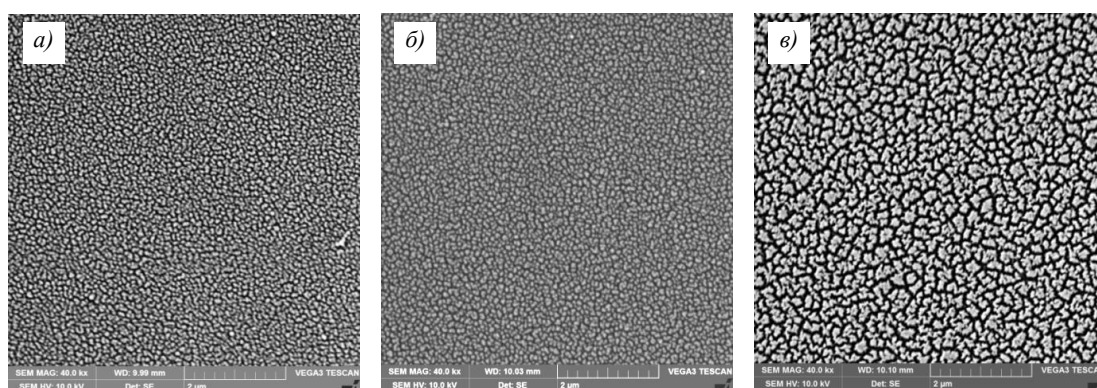


Рис. 8. Микроструктура ($\times 40000$) поверхности шлифов полиимидных углепластиков, изготовленных по режимам 1 (*а*), 2 (*б*) и 3 (*в*)

Видно, что матрица полиимидного связующего имеет типичное для полимерных матриц микрогетерогенное строение. Ее структура образована частицами микродисперсной фазы. Одна из фаз (светлые участки) представляет собой агрегаты микродисперсных

частиц, равномерно распределенные в изотропной дисперсионной среде (вторая фаза, темное поле) [27].

Изучение дисперсного состава исследуемой системы заключается в определении размеров, числа и формы частиц по микрофотографиям [28]. При интерпретации полученных результатов микроструктурных исследований можно провести некоторую аналогию с металлическими материалами. Так, на показатель текучести большое влияние оказывает форма (сферические частицы перемещаются лучше), размеры (более тяжелые частицы движутся быстрее) и плотность частиц. Низкий удельный вес частиц вследствие их меньшего размера может способствовать высокой пористости [29, 30].

Одним из важных параметров является размер частиц, который может быть охарактеризован по их диаметру. Поскольку обнаруженные в процессе исследования углепластиков агрегаты мелкодисперсных частиц полиимидной матрицы имеют неправильную форму, для определения их размеров проводили измерение среднего диаметра Фере, т. е. находили среднее значение длин проекций на 64 оси для частицы неправильной формы.

На рис. 9 представлены результаты определения размеров (среднего диаметра Фере) агрегатов мелкодисперсных частиц полиимидной матрицы углепластика. Установлено, что размеры агрегатов в зависимости от режима изготовления увеличиваются (рис. 8 и 9), что свидетельствует о наиболее полном и равномерном совмещении компонентов полиимидной матрицы [27].

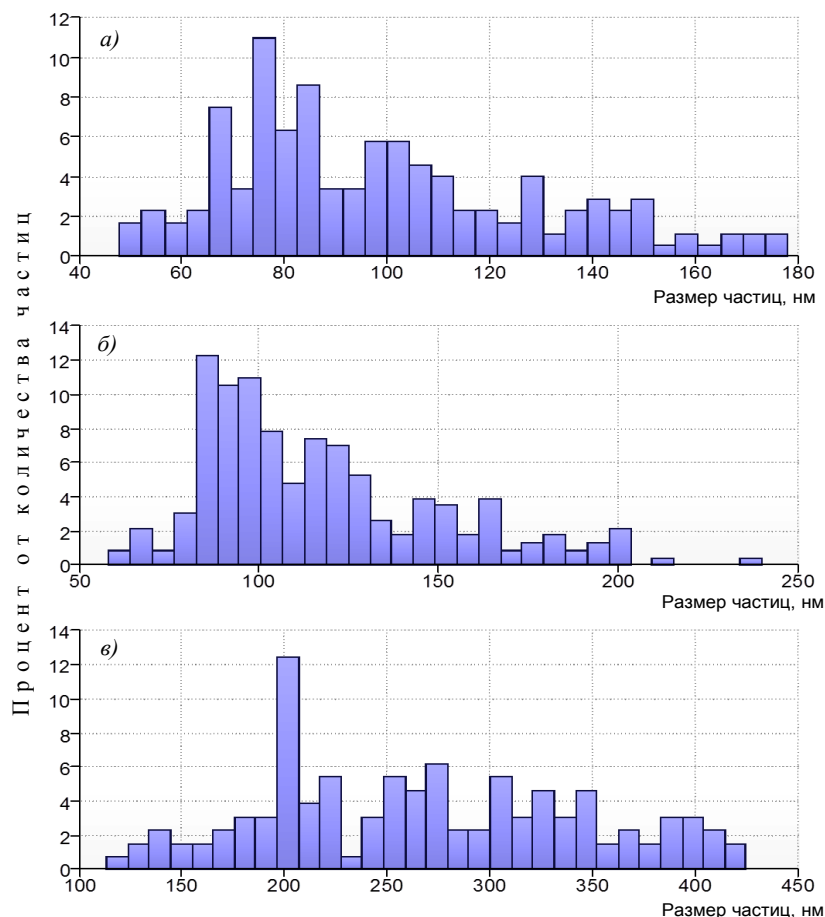


Рис. 9. Гистограммы распределения по размерам (средний диаметр Фере) агрегатов мелкодисперсных частиц полиимидной матрицы углепластика в зависимости от режима изготовления: *a* – режим 1: $D_{\min} = 47,8$ нм, $D_{\text{cp}} = 98,9$ нм, $D_{\max} = 178$ нм; *б* – режим 2: $D_{\min} = 58,1$ нм, $D_{\text{cp}} = 117$ нм, $D_{\max} = 240$ нм; *в* – режим 3: $D_{\min} = 113$ нм, $D_{\text{cp}} = 268$ нм, $D_{\max} = 425$ нм

На рис. 10 приведены данные по водопоглощению образцов углепластика, изготовленных по различным режимам.

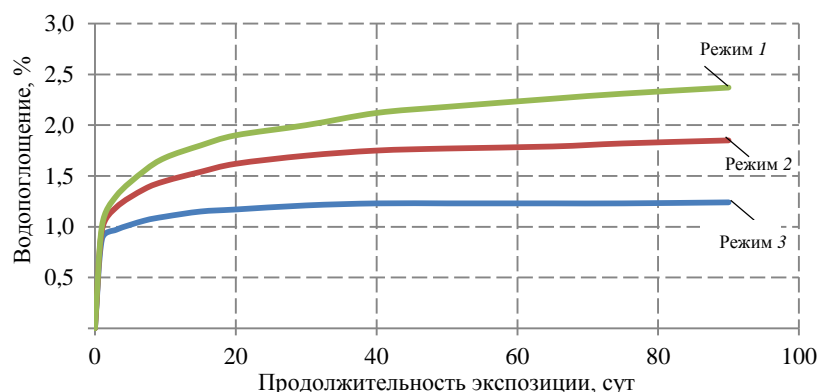


Рис. 10. Водопоглощение образцов полиимидного углепластика, изготовленных по различным режимам 1–3

Как видно из представленных данных, наблюдается прямая зависимость водопоглощения от пористости материала: чем меньше пористость образцов углепластика, тем меньше водопоглощение и выход на равновесное значение происходит быстрее. Так, у образцов углепластика, отвержденных по режиму 3, водопоглощение составляет 1,3 % и выход на равновесное значение наступает к 30 сут. В образцах углепластиков, отвержденных по режимам 1 и 2, имеющих низкую плотность и более высокую пористость с не полностью удаленными летучими продуктами и недостаточно сформированной полимерной матрицей, водопоглощение значительно больше и составляет 2,4 % по режиму 1 и 1,9 % по режиму 2, а его равновесного значения не удалось достичь и за 90 сут.

В табл. 3 приведены результаты исследований упруго-прочностных свойств образцов полиимидного углепластика, полученного по различным режимам.

Таблица 3

Упруго-прочностные свойства полиимидного углепластика, изготовленного по различным режимам

Свойства	Температура испытания, °С	Значение свойств* по режимам		
		1	2	3
Прочность при растяжении, МПа	23±3	<u>780–860</u> 820	<u>760–950</u> 860	<u>800–960</u> 870
Модуль упругости при растяжении, ГПа	23±3	<u>55–64</u> 60	<u>56–65</u> 62	<u>57–66</u> 62
Прочность при статическом изгибе, МПа	23±3	<u>420–560</u> 490	<u>480–720</u> 580	<u>600–750</u> 660
	320	<u>370–480</u> 410	<u>420–610</u> 500	<u>540–700</u> 610
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	23±3	<u>44–52</u> 48	<u>50–56</u> 53	<u>51–59</u> 55
	320	<u>47–52</u> 50	<u>48–57</u> 53	<u>51–62</u> 55
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	23±3	<u>26–34</u> 30	<u>30–41</u> 34	<u>34–42</u> 38
	320	<u>19–27</u> 22	<u>22–29</u> 26	25–31 28

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.

При оценке влияния режима формования на углепластики и сравнении их свойств (рис. 10, табл. 3) видно, что различие в плотности и пористости приводит к различию механических свойств материалов. При этом известно, что прочность материалов на основе полимерных матриц, склонных к образованию пор, зависит от объема последних и снижение пористости на 1 % способствует увеличению прочности на 6–10 % [5]. В первую очередь это касается таких характеристик, как сдвиг и изгиб, где за прочность в равной степени отвечают и армирующий наполнитель, и полимерная матрица.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что прочность при растяжении полиимидных углепластиков, изготовленных по разным режимам с различными структурами полимерной матрицы, имеет близкие значения. Существенное различие в значениях прочности наблюдается при испытаниях углепластиков при статическом изгибе и межслойном сдвиге. Упруго-прочностные свойства полиимидного углепластика, сформованного по режиму 3, выше, чем у углепластиков, изготовленных по режимам 1 и 2. Так, при температуре испытаний 23 ± 3 °С среднее значение прочности при статическом изгибе у углепластика, изготовленного по режиму 3, больше, чем у углепластиков, изготовленных по режиму 1 и 2, на 25 и 12 % соответственно. Аналогичная картина наблюдается при сравнении прочности при межслойном сдвиге: среднее значение прочности углепластика, изготовленного по режиму 3 выше на 21 и 10 %, чем у углепластиков, изготовленных по режимам 1 и 2. Сохранение прочности при статическом изгибе при температуре испытаний 320 °С у углепластика, изготовленного по режиму 3, составляет 92 %, что выше, чем у углепластиков, изготовленных по режимам 1 и 2 (84 %).

Анализ структуры углепластиков на основе полиимидного связующего марки ВС-51 показал существенное различие как в структуре отвержденной полимерной матрицы, так и в характере разрушения при расслоении материала. По результатам исследований структуры и оценки физических и механических свойств углепластиков, изготовленных по различным режимам, определены оптимальные технологические параметры формования. Кроме того, показано, что несоблюдение или отклонение от выбранных в процессе разработки материала параметров формования приводит к образованию несовершенной, дефектной структуры, что отрицательно сказывается на свойствах полиимидных углепластиков.

Заключение

Исследован технологический процесс изготовления нового высокотемпературного углепластика, получаемого из препрега на основе термореактивного расплавленного полиимидного связующего марки ВС-51. По результатам исследований установлено, что реализация оптимальных температурно-временных параметров и величины давления позволяет обеспечить получение максимально монолитной, бездефектной и минимально пористой структуры и более высокого уровня свойств высокотемпературного углепластика.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ С.Л. Лонскому, К.Р. Ахмадиевой и Н.В. Антюфеевой за помощь в проведении исследований и подготовке статьи.

Список источников

1. Kablov E.N. New generation materials and technologies for their digital processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.

2. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36–39.
4. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
5. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
6. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Ахмадиева К.Р. Технологические особенности получения высокотемпературных полиимидных углепластиков. Зарубежный опыт (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 6 (112). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
7. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Хасков М.А. Высокотемпературные углепластики на основе терморезактивного полиимидного связующего // *Вопросы материаловедения*. 2020. № 3 (103). С. 89–102.
8. Крысин В.Н., Крысин М.В. Технологические процессы формования, намотки и склеивания конструкций. М.: Машиностроение, 1989. 240 с.
9. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 3. Сравнение технологий ATL и AFP. Гибридная технология ATL/AFP // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-43-50.
10. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение терморезактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоматического формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
11. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Савицкий Р.С. Подход к выбору технологического режима изготовления ПКМ // *Труды ВИАМ*. 2021. № 11 (105). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-103-111.
12. Перов Н.С., Гуляев А.И. О необходимости учета эволюции структуры полимерных композиционных материалов с микрогетерогенной матрицей при прогнозировании срока их службы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 1 (46). С. 75–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-75-85.
13. Колпачков Е.Д., Курносоев А.О., Папина С.Н., Петрова А.П. Особенности формования стеклопластиков на основе PMR-полиимидов // *Труды ВИАМ*. 2022. № 7 (113). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.
14. Портной К.И., Салибеков С.Е., Светлов И.Л., Чубаров В.М. Структура и свойства композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1979. 254 с.
15. Kablov E.N., Minakov V.T., Deev I.S., Nikishin E.F. Study of material microstructure stability for the micrometeoritic protection of «MIR» space complex // *Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE*. Collioure, France, 2006. P. 1–9.
16. Деев И.С., Кобец Л.П. Структурообразование в наполненных терморезактивных полимерах // *Коллоидный журнал*. 1999. Т. 61. № 5. С. 650–660.
17. Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности эпоксидных углепластиков // *Вопросы материаловедения*. 2018. № 3 (95). С. 157–169.
18. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

19. Курносков А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. Полимерные композиционные материалы на основе терморезактивных полиимидных связующих // Вопросы материаловедения. 2016. № 4. С. 50–62.
20. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 3. С. 20–26.
21. Hubert P., Fernlund G., Poursartip A. Autoclave processing for composites// Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs). Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. 512 p.
22. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. Manufacturing processes for fabricating graphite/PMR-15 polyimide structural elements. Seattle; Washington: NASA, Boeing aerospace company, 1979. 300 p.
23. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. Quality control developments for graphite/PMR15 polyimide composites materials. Seattle; Washington: NASA, Boeing aerospace company, 1979. 200 p.
24. Lee C.S. A process simulation model for the manufacture of composite laminates from fiber-reinforced, polyimide matrix prepreg materials: A dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Engineering Mechanics. Blacksburg, 1993. 205 p.
25. Mills J.S., Herakovich C.T., Davis J.G.Jr. Transverse Microcracking in Celion 6000/PMR-15 Graphite-Polyimide. NASA, Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, 1979. 133 p.
26. Деев И.С., Застрогина О.Б., Швец Н.И., Петухов В.И., Чурсова Л.В. Влияние наномодификаторов на микроструктуру и механическую прочность стеклотекстолита на основе фенолоформальдегидного связующего // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 5. С. 55–60.
27. Литвинов В.Б., Токсанбаев М.С., Деев И.С., Кобец Л.П., Рябовол Д.Ю., Нелюб В.А. Кинетика отверждения эпоксидных связующих и микроструктура полимерных матриц в углепластиках на их основе // Материаловедение. 2011. № 7. С. 49–56.
28. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 52 с.
29. Оглезнева С.А., Сметкин А.А., Митин В.И., Калинин К.В. Влияние параметров атомизации расплава на технологические характеристики порошка марки 12Х18Н10Т // Вестник ПНИПУ: Машиностроение, материаловедение. 2017. Т. 19. № 4. С. 122–138.
30. Исходжанова И.В., Бондаренко Ю.А., Лаптева М.А. Оценка структуры монокристаллического жаропрочного никелевого сплава, полученного при различных условиях направленной кристаллизации, с использованием методов количественного анализа видеозаписей // Труды ВИАМ. 2015. № 12. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-6-6.

References

1. Kablov E.N. New generation materials and technologies for their digital processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
2. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
3. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
4. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
5. Mikhailin Yu.A. *Heat, thermal and fire resistance of polymeric materials*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011, 416 p.

6. Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Ahmadiyeva K.R. Technological features of obtaining high temperature polyimide carbons. Foreign experience (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed September 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
7. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Khaskov M.A. High-temperature carbon plastics based on thermosetting polyimide binder. *Voprosy materialovedeniya*, 2020, no. 3 (103), pp. 89–102.
8. Krysin V.N., Krysin M.V. *Technological processes of forming, winding and gluing structures*. Moscow: Mashinostroenie, 1989, 240 p.
9. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 3. Comparison of ATL and AFP technologies. Hybrid technology of ATL/AFP. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-43-50.
10. Tkachuk A.I., Donetsky K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
11. Veshkin E.A., Satdinov R.A., Savitsky R.S. Approach to the selection of technological mode for the manufacture of PCM. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-103-111.
12. Perov N.S., Gulyaev A.I. About the importance of structure evolution control of polymer composite materials with the microheterogeneous matrix for service life forecasting. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 1 (46), pp. 75–85. DOI: 10.18577 / 2071-9140-2017-0-1-75-85.
13. Kolpachkov E.D., Kurnosov A.O., Papina S.N., Petrova A.P. Specificity of the formation of fiber-glass based on PMR-polyimides. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.22).
14. Portnoy K.I., Salibekov S.E., Svetlov I.L., Chubarov V.M. *Structure and properties of composite materials*. Moscow: Mashinostroenie, 1979, 254 p.
15. Kablov E.N., Minakov V.T., Deev I.S., Nikishin E.F. Study of material microstructure stability for the micrometeoritic protection of «MIR» space complex. *Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE*. Collioure, France, 2006, pp. 1–9.
16. Deev I.S., Kobets L.P. Structure formation in filled thermosetting polymers. *Kolloidnyi zhurnal*, 1999, vol. 61, no. 5, pp. 650–660.
17. Deev I.S., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Influence of long-term climatic aging on the microstructure of the surface of epoxy carbon plastics. *Voprosy materialovedeniya*. 2018, no. 3 (95), pp. 157–169.
18. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
19. Kurnosov A.O., Raskutin A.E., Mukhametov R.R., Melnikov D.A. Polymer composite materials based on thermosetting polyimide binders. *Voprosy materialovedeniya*, 2016, no. 4, pp. 50–62.
20. Dushin M.I., Hruikov A.V., Muhametov R.R. A choice of technological parameters of autoclave formation of details from polymeric composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 3, pp. 20–26.
21. Hubert P., Fernlund G., Poursartip A. *Autoclave processing for composites // Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs)*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012, 512 p.
22. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. *Manufacturing processes for fabricating graphite/PMR-15 polyimide structural elements*. Seattle; Washington: NASA, Boeing aerospace company, 1979, 300 p.
23. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. *Quality control developments for graphite/PMR15 polyimide composites materials*. Seattle; Washington: NASA, Boeing aerospace company, 1979, 200 p.

24. Lee C.S. *A process simulation model for the manufacture of composite laminates from fiber-reinforced, polyimide matrix prepreg materials*: A dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Engineering Mechanics. Blacksburg, 1993, 205 p.
25. Mills J.S., Herakovich C.T., Davis J.G.Jr. *Transverse Microcracking in Celion 6000/PMR-15 Graphite-Polyimide*. NASA, Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, 1979, 133 p.
26. Deev I.S., Zastrogina O.B., Shvets N.I., Petukhov V.I., Chursova L.V. Influence of nanomodifiers on the microstructure and mechanical strength of fiberglass based on phenol-formaldehyde binder. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2012, no. 5, pp. 55–60.
27. Litvinov V.B., Toksanbaev M.S., Deev I.S. et al. Kinetics of curing of epoxy binders and microstructure of polymer matrices in carbon plastics based on them. *Materialovedenie*, 2011, no. 7, pp. 49–56.
28. Gavrilova N.N., Nazarov V.V., Yarovaya O.V. *Microscopic methods for determining the particle size of dispersed materials*: textbook. Moscow: RKhTU im. DI. Mendeleeva, 2012, 52 p.
29. Oglezneva S.A., Smetkin A.A., Mitin V.I., Kalinin K.V. Influence of melt atomization parameters on technological characteristics of 12Kh18N10T powder. *Vestnik PNIPU: Mashinostroyenie, materialovedenie*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 122–138.
30. Iskhodzhanova I.V., Bondarenko Yu.A., Lapteva M.A. Evaluation of the structure of monocrystalline Ni superalloys derived in different conditions of directional solidification using methods of quantitative analysis of video images. *Trudy VIAM*, 2015, no. 12, paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-6-6.

Информация об авторах

Зеленина Ирина Викторовна, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Валуева Мария Игоревна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Начаркина Анастасия Витальевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куршев Евгений Васильевич, инженер I категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Irina V. Zelenina, Leading Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Maria I. Valueva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia V. Nacharkina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny V. Kurshev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 01.11.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 10.11.2022.

The article was submitted 01.11.2022; approved and accepted for publication after reviewing 10.11.2022.