

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему:

«ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ПУТЕЙ УПРОЧНЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКА ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ»,

представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D071000 – «Материаловедение и технология новых материалов»

ЕРМАХАНОВОЙ АЗИРЫ МУРАТОВНЫ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы. Одной из актуальных задач современного материаловедения является получение полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенными механическими свойствами. Среди ПКМ углепластик превосходит практически все широко используемые конструкционные полимерные и металлические материалы, благодаря сочетанию таких свойств, как износостойкость, высокая удельная прочность, жесткость, усталостная прочность при статических и динамических нагрузках. Улучшение физико-механических характеристик углепластика может быть достигнуто приемами модификации эпоксидной смолы (ЭС) или углеродной арматуры. Одним из методов модификации ЭС является введение в ее состав различных химических соединений. Одним из таких методов модификации ЭС является введение в ее состав углеродных наночастиц (УНЧ): углеродных нанотрубок (УНТ), фуллеренов, астраленов, графенов. Согласно литературным данным, при введении в состав различных ЭС одинакового количества 0,3 % УНЧ приводит к повышению прочности на сжатие на 3-58 %, в случае углепластика при вводе 1 % УНЧ – на 33-84 %. Такой разброс не совсем ясен из-за неучтенных неопределенностей в процессе технологии модификации ЭС и углепластика:

- происхождения УНЧ;
- способа модификации УНЧ и его диспергирования в ЭС;
- скорости деформации при разрушении.

Между тем, в настоящее время в области упрочнения ПКМ начинает развиваться направление работ по химической активации поверхности УНЧ путем их дополнительной обработки различными химическими реагентами, называемой функционализацией. В литературных источниках имеются данные о том, что модификация УНЧ позволяет дополнительно увеличить прочность на сжатие ЭС до 34 %. Однако, влияние модификации УНЧ на процесс упрочнения как ЭС, так и углепластика, исследовано фрагментарно, данные различных авторов разнятся.

Кроме того, от особенностей процесса полимеризации ЭС с введением УНЧ зависят свойства связующего, прежде всего, вязкость и время жизнеспособности (время гелеобразования), которые лимитируют технологический процесс получения изделий из углепластика. Положительная роль УНЧ в технологии углепластика может быть сведена на

нет, если УНЧ делает жидкую ЭС с отвердителем вязкой и сокращает время жизнеспособности (время гелеобразования). Ввиду этого обстоятельства выяснение влияния УНЧ различной модификации на процесс гелеобразования ЭС чрезвычайно важно.

Прочностные характеристики ЭС и углепластика обычно приводятся без упоминания скорости деформации. Это обстоятельство является одной из причин нестыковок экспериментальных данных различных работ между собой. Существует общая закономерность, что прочность полимерных материалов зависит от скорости деформации, этот эффект должен проявляться и в случае ЭС и углепластика. Однако, в открытой литературе зависимость прочностных характеристик ЭС и углепластика от типа нагружения освещена слабо. Очевидно, этот эффект требует системных исследований.

Задача повышения прочности углепластика и грамотного использования его сильных сторон требует, как знания зависимости прочности от скорости деформации, так и возможности упрочняющей модификации ЭС введением УНЧ различных модификаций (функционализации). Исследованию этих вопросов посвящена настоящая работа.

Основание и исходные данные для разработки темы. В связи с нуждами страны в высокопрочном углепластике, основные положения диссертации разрабатывались в рамках государственных научных программ, финансируемых из государственного бюджета: «Разработать отечественную технологию производства высокопрочных углепластиков и изделий из них с граничными характеристиками» по программе «Грантовое финансирование научных исследований» (ГФ0093/ГФ4) на 2015-2017 гг., «Разработать отечественную технологию получения высоко модульного и высокопрочного изделия из углепластика аэрокосмического назначения» – Республиканская бюджетная программа 076 «Прикладные научные исследования в области космической деятельности, транспорта и коммуникации».

В качестве исходных данных были выбраны – ЭС «Этал Инжект-Т», УНЧ – углеродные нанотрубки «Таунит-М», равнопрочная углеродная ткань «Sigratex KDK 2043», метод изготовления углепластика – вакуумная инфузия.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки. Высокопрочные углепластики используются при производстве аэрокосмической и оборонной техники, ввиду этого их технология производства строго засекречена Международными соглашениями экспортного контроля двойных, ракетных и ядерных технологий. Согласно проведенному литературному и патентному анализу открытых работ, тематика настоящей диссертации обладает новизной. Одновременно, это первая экспериментальная работа по углепластику в Казахстане.

Актуальность темы. В настоящее время в Казахстане активно развивается отечественная космическая отрасль. Для производства корпусов, силовых элементов космических аппаратов, планеров беспилотных

летательных аппаратов, корпусов сверхлегких ракет-носителей космического и геофизического назначения нужны высокопрочные углепластики.

Актуальность настоящей работы подтверждается востребованностью данной тематики государственными программами различного уровня, финансируемыми из государственного бюджета.

Новизна темы заключается в выявлении эффективности метода модификации ЭС и углепластика углеродными наночастицами. В диссертационной работе впервые на системном уровне изучается влияние углеродных наночастиц различной модификации на процесс отверждения ЭС, характер деформации при нагрузке ЭС и углепластика. Исследование этих параметров позволяет создать новую эффективную технологию получения высокопрочного углепластика с высокими эксплуатационными и технологическими свойствами.

Научная новизна полученных результатов:

- исследовано влияние первичных УНТ-1 и модифицированных (карбоксилированные УНТ-2, карбоксильно-гидроксилированные УНТ-3, амидированные УНТ-4) УНТ на время гелеобразования ЭС «Этал Инжект-Т». Обнаружен эффект увеличения времени гелеобразования с введением УНТ в ЭС. При 150°С время гелеобразования эпоксидной смолы составляет 6,3 минуты. При добавлении 0,15 % УНТ-1 в ЭС увеличивается время гелеобразования на 79 %, к УНТ-2 на 106 %, УНТ-3 на 84 %, УНТ-4 на 98 %;

- исследован процесс гелеобразования в течение первых трех минут. Динамический модуль упругости геля ЭС во всех случаях экспоненциально растет во времени. Модуль потерь энергии геля ЭС монотонно растет по времени от 0 до 0,05 МПа, в зависимости от модификации ЭС УНТ модуль потерь возрастает в течение первых 1-2 минут от начала времени гелеобразования до величин 0,14-0,38 МПа, далее резко падает. Это означает, что УНТ после времени гелеобразования существенно ускоряют процесс отверждения ЭС;

- установлено, что введение в ЭС первичных УНТ-1 не дает упрочнения, модифицированные увеличивают прочность на 5-22 % со 172 МПа до 210 МПа. Наибольший упрочняющий эффект получен для амидированных УНТ-4. По комплексу положительных свойств, увеличение времени гелеобразования и прочности отвержденной ЭС, амидированные УНТ показали лучшие результаты;

- при малых скоростях деформации на сжатие до 20 мм/мин в ЭС имеется три зоны напряженно-деформированного состояния: упругая, пластическая, упруго-пластическая. Модификация ЭС функционализированными УНТ практически не влияет на упругую зону, но упрочняет пластическую и упруго-пластическую зоны. При скоростях деформации ≥ 20 мм/мин наблюдается только одна зона квазиупругой деформации с хрупким разрушением образца в конце упругой зоны. Во всех случаях упругая зона эпоксидной смолы остается устойчиво постоянной, ее конец характеризуется параметрами: $\sigma_T = 111$ МПа, $\epsilon_T = 5$ %, $E = 2,2$ ГПа;

- впервые получены сравнительные результаты о влиянии модифицированных УНТ на механические свойства углепластика. Обнаружено, что первичные УНТ-1 не оказывают влияния на прочность углепластика. При введении в углепластик 0,15 % функционализированных углеродных нанотрубок возрастание прочности составило: а) на сжатие - УНТ-2 – 6 %, УНТ-3 – 12 %, УНТ-4 – 17 %, б) на изгиб – УНТ-2 – 44 %, УНТ-3 – 59 %, УНТ-4 – 132 %. Эффект упрочнения углепластика на изгиб оказался в 3-7,6 раза больше, чем на сжатие;

- при скоростях деформации углепластика до 20 мм/мин наблюдаются зоны упругой, упруго-пластической и псевдоупругой деформации. При скоростях деформации ≥ 20 мм/мин трехзонная структура переходит в однозонную псевдоупругой деформации с параметрами: $\sigma = 425$ МПа, $\epsilon_T = 2,3$ %, $E = 19,3$ ГПа. Наибольший эффект упрочнения углепластика дали амидированные УНТ-4, при их содержании 0,15 % прочность возросла на 17 %, в диапазоне скорости деформации от 20-30 мм/мин прочность практически постоянна. Установлено, что критическая скорость деформации углепластика 20 мм/мин совпала с критической скоростью деформации ЭС. При использовании ЭС и углепластика в качестве конструкционных материалов желательно их нагружать в пределах упругих зон, если нагрузки выходят за пределы упругой зоны, то появляются необратимые пластические деформации.

Связь работы с государственными программами и научно-исследовательскими работами. Настоящая научно-исследовательская работа связана с мероприятиями Государственной Программы «Развитие космической деятельности в Республике Казахстан на 2009-2020 годы» и Республиканской бюджетной программой 008 «Прикладные научные исследования в области космической деятельности» на 2015-2017 гг.

Целью диссертационной работы является повышение прочности углепластика на основе исследований влияния модифицированных углеродных наночастиц на свойства композиционного материала.

Объектом исследования являются образцы ЭС марки «Этал Инжект-Т» и углепластиков, модифицированные УНЧ.

Предметом исследования является способ получения высокопрочного углепластика, модифицированного УНЧ.

Задачи исследования. К числу основных задач исследований относятся:

1. Анализ углеродных наночастиц, применяемых при упрочнении углепластика и выбор оптимальных материалов и методы его обработки.
2. Проведение экспериментальных работ по влиянию углеродных нанотрубок разной модификации на процесс отверждения ЭС.
3. Исследование влияния скорости деформации на прочность при сжатии ЭС. Определение зависимости напряженно-деформированного состояния ЭС от модифицированного УНЧ.
4. Исследование влияния скорости деформации на прочность при сжатии углепластика, модифицированного УНЧ.

Методологическая база исследований. К числу основных методов исследования и анализа, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся:

- структурный анализ изготовленных образцов ЭС и углепластика на макро-, микроуровне с использованием оптического (Leica 6000M, КазНУ имени аль-Фараби) и электронного сканирующего микроскопов (Phenom Pro X, МГТУ имени Н.Э.Баумана);

- исследования реологических свойств изготовленных связующих с использованием ротационного вискозиметра (САР 2000+ Brookfield, МГТУ имени Н.Э.Баумана);

- исследование времени гелеобразования с помощью динамического механического анализатора (DMA 242 E Artemis, МГТУ имени Н.Э.Баумана);

- механические испытания изготовленных образцов ЭС и углепластика на разрывных машинах (Shimadzu AG-100 kNх, АО «ИМиО», Zwick Roell Z050, МГТУ имени Н.Э.Баумана).

Положения, выносимые на защиту:

- влияние вида модификации углеродных наночастиц на процесс отверждения эпоксидной смолы;

- закономерности формирования напряженно-деформированного состояния эпоксидной смолы и углепластика в зависимости от типа нагружения;

- зависимости прочностных показателей эпоксидной смолы и углепластика от содержания и вида модификации углеродных наночастиц.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные экспериментальные данные по механическим свойствам углепластика на основе модифицированной эпоксидной смолы «Этал Инжект-Т» углеродными наночастицами могут быть использованы для получения конструкционных материалов аэрокосмического назначения в ТОО СП «Галам» (г. Нур-Султан). Показана возможность эффективного упрочнения углепластика с учетом оптимального количества ввода и типа УНЧ, времени гелеобразования, скорости деформации.

Апробация основных результатов работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

- международной конференции «Сатпаевские чтения» Конкурентоспособность технической науки и образования», посвященной 25-летию независимости Республики Казахстан (Алматы, 12 апреля 2016 г.);

- международной конференции «International Conference on Energy Development and Environmental protection» (18-20th August, 2017, Guilin, Guangxi, China, 2017);

- X Международном Симпозиуме «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов» (12-14 сентября 2018, Алматы);

- международной практической интернет-конференции «Актуальные проблемы науки» (Алматы, 22 ноября 2018 г.);

- научных семинарах кафедры инженерной физики КазНИТУ имени К.И.Сатпаева и МИЦ «Композиты России» МГТУ имени Н.Э.Баумана.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, включая 1 публикацию в издании, индексируемом в базе данных Scopus. Список работ приводится в конце диссертации. Новизна технических решений подтверждена патентом РК «Способ получения углепластика космического назначения» № 2017/0632.2 от 09.07.2018, бюл. № 25.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованных источников из 120 наименования. Общий объем составляет 92 страницы компьютерного текста, иллюстрирована 52 рисунками, 7 формулами и 19 таблицами.