

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*В.В. Мурашов, А.Ф. Румянцев,
Г.А. Иванова, Н.Г. Файзрахманов*

ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наиболее актуальной проблемой повышения надежности изделий авиационной техники является проблема повышения их качества как главного показателя оценки надежности изделий ответственного назначения. Поскольку надежность деталей и агрегатов изделия зависит не только от свойств материалов, но и от наличия в них скрытых структурных неоднородностей и несплошностей материала, приводящих к отклонениям физико-механических характеристик материала от номинальных значений, то вопрос их контроля приобрел значительную актуальность.

Методы технической диагностики являются косвенными и основаны на установлении корреляционных связей между параметрами диагностики (акустическими характеристиками материала) и физико-механическими характеристиками полимерных композиционных материалов (ПКМ) путем сопоставления результатов неразрушающих и разрушающих испытаний [1, 2]. Собственно и акустические, и физико-механические характеристики материала определяются структурой материала, поэтому между ними существует корреляционная связь. Однако теснота корреляционной связи при использовании традиционных параметров диагностики (скорости прохождения и затухания УЗК) не всегда достаточна для практического применения. Поэтому исследования и разработки проводились в направлении изыскания принципиально новых информативных параметров диагностики свойств ПКМ (притом таких, которые могут быть определены с высокой точностью и достоверностью непосредственно в детали или конструкции из ПКМ без их разрушения), а также в направлении решения задачи комплексирования параметров диагностики с целью установления более тесных корреляционных связей комплексных параметров диагностики с определяемыми характеристиками ПКМ [3].

Основной инструмент исследований – акустические волны, которые при прохождении через материал изменяют свои параметры и несут информацию о структуре и свойствах материала. При диагностике и контроле материалов используются различные типы акустических волн, но в основном продольные (при прозвучивании материала по толщине) и нормальные волны, а точнее волны Лэмба (при прозвучивании в плоскости пластины). Для получения мощных широкополосных ультразвуковых импульсов для неразрушающих испытаний композитов используется лазерное термооптическое возбуждение ультразвука. С помощью лазера удается возбуждать очень короткие импульсы (порядка 0,05 мкс) с широким спектром, что необходимо при спектральном анализе информативных сигналов. Неразрушающие испытания образцов из полимерных композитов с целью определения акустических характеристик материалов проводились с помощью лазерной оптико-акустической системы (ЛАОС).

При контроле методом отражения лазерный импульс с энергией 1–10 мДж падает под углом на лицевую поверхность объекта контроля (ОК) через прозрачную призму, которая находится в акустическом контакте с ОК через слой контактной жидкости и является звукопроводом широкополосного пьезоприемника, приклеенного к призме. При поглощении лазерного импульса, в ОК происходит термооптическое возбуждение ультразвукового импульса, при этом акустическая волна распространяется от поверхности ОК как в глубь него, так и в прозрачную призму. Сигнал от поверхности ОК, прошедший через призму и зарегистрированный пьезоприемником, является эталон-

ным в данном преобразователе. Ультразвуковой сигнал, распространяющийся в глубь ОК, претерпевает рассеяние на неоднородностях структуры. Часть этого сигнала, рассеянная в обратном направлении, попадает в призму и регистрируется пьезоприемником с некоторой временной задержкой относительно прихода эталонного сигнала. Частотный спектр акустических импульсов (спектральный диапазон от 0,1 до 10 МГц), рассеянных назад всей толщиной контролируемой конструкции, несет информацию о неоднородностях структуры в целом [4].

На рис. 1 приведен спектр акустического сигнала в образце с большим содержанием пор. Спектральный анализ эталонного импульса и структурного шума проводился с использованием преобразования Фурье. Видно, что реальный спектр сигнала отличается характерными осцилляциями, определяемыми структурными шумами, связанными с наличием пор. Гладкая кривая получена путем аппроксимации экспериментального спектра. Шумовая составляющая спектра служит мерой пористости материала [5]. Зависимость полной нормированной энергии W_n структурного шума, определенной с помощью ЛОАС, от объемного содержания пор V_n в исследуемых углепластиках представлена на рис. 2. С повышением пористости образца полная энергия шумового компонента возрастает. При этом увеличение пористости на 1% вызывает рост энергии шумового компонента в три раза.

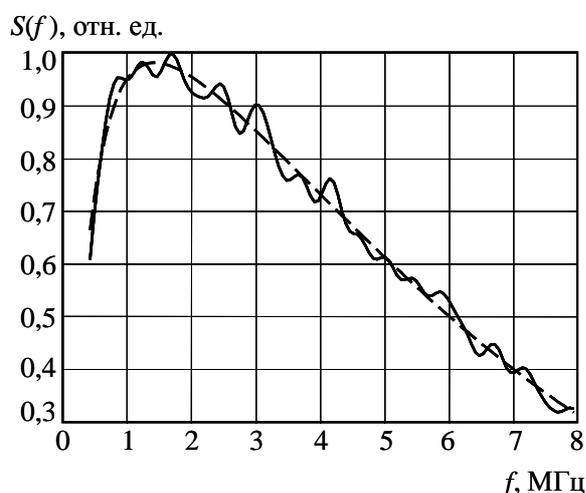


Рис. 1. Амплитудный спектр акустического сигнала ($S(f)$ – спектр импульсов, рассеянных структурой в обратном направлении; f – частота ультразвуковых колебаний) в пористом образце из углепластика:

— реальный спектр; ---- сглаженная кривая

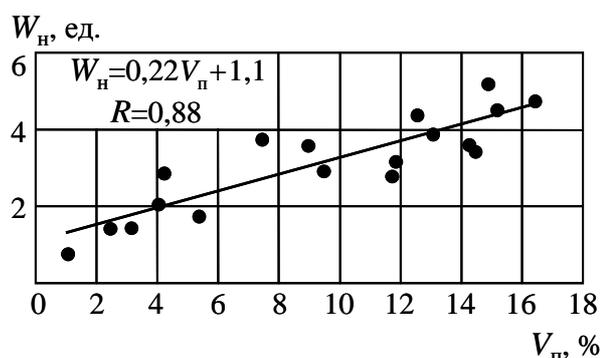


Рис. 2. Зависимость полной нормированной энергии W_n структурного шума от объемного содержания пор V_n в углепластике

Таким образом, получена связь пористости с энергией структурного шума в углепластиках с различным содержанием матрицы, что позволяет по измеренным значениям энергии структурного шума определять пористость, причем, что особенно важно, и низкие ее значения (до десятых долей процента). Относительная погрешность определения предложенным методом пористости углепластика – не более $\pm 5\%$ (погрешность в абсолютных величинах, например для пористости 2%, не превышает $\pm 0,1\%$, т. е. результат определения пористости должен находиться в интервале 1,9–2,1%).

Авторами разработана методика определения пористости ПКМ лазерно-акустическим способом ультразвукового контроля. В качестве параметра диагностики пористости материала использована полная нормированная энергия шумовой компоненты:

$$W_H = \frac{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} [S(f) - S_0(f)]^2 df}{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} S_0^2(f) df}, \quad (1)$$

где $S(f)$ – спектр импульсов, рассеянных структурой в обратном направлении; $S_0(f)$ – спектр зондирующего импульса; f – частота ультразвуковых колебаний; f_{\min} и f_{\max} – граничные частоты спектрального диапазона.

Физические характеристики углепластика определяются в основном физическими характеристиками компонентов, их соотношением, пористостью, степенью отверждения (полимеризации) матрицы. Этими факторами определяются и две основные физические характеристики материала – скорость и затухание УЗК.

Предложено объемное содержание армирующего волокна в углепластике определять по следующей корреляционной связи:

$$V_B = \varphi_1(\tilde{\epsilon}, W_H), \quad (2)$$

а плотность углепластика по корреляционной связи:

$$\rho = \varphi_2(\tilde{\epsilon}, W_H), \quad (3)$$

где $\tilde{\epsilon} = \left\langle \frac{A_1}{A_0} \right\rangle / \Delta t$ (дБ/мкс) – объединенный параметр диагностики; (4)

$\left\langle \frac{A_1}{A_0} \right\rangle = 20 \lg \left(\frac{A_1}{A_0} \right)$; A_0 и t_0 – амплитуда и время прохождения зондирующего импульса; A_1 и t_1 – амплитуда и время прохождения «донного» импульса; $\Delta t = t_1 - t_0$.

Энергия структурного шума W_H определяется для предварительной оценки пористости материала. Если пористость находится в интервале 0–2%, то можно переходить к определению содержания армирующего волокна в углепластике и плотности углепластика в соответствии с установленными корреляционными связями. При пористости материала свыше 2% возрастает погрешность определения объемного содержания армирующего волокна в углепластике и плотности углепластика, так как возрастающее количество пор в материале все больше и больше влияет на результаты определения объединенного параметра диагностики $\tilde{\epsilon}$. При пористости материала свыше 3% определение содержания волокна и плотности углепластика по предложенной методике становится некорректным.

На рис. 3 представлена корреляционная связь объединенного параметра $\tilde{\epsilon}$ с объемным содержанием углеродного волокна ЭЛУР-II в углепластике КМУ-7э, построенная для образцов с низкой пористостью материала, а на рис. 4 представлена корреляционная связь объединенного параметра $\tilde{\epsilon}$ с плотностью углепластика КМУ-7э.

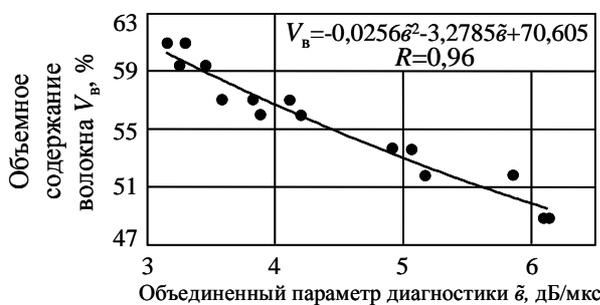


Рис. 3. График корреляционной связи объемного содержания волокна в углепластике КМУ-7э с объединенным параметром диагностики

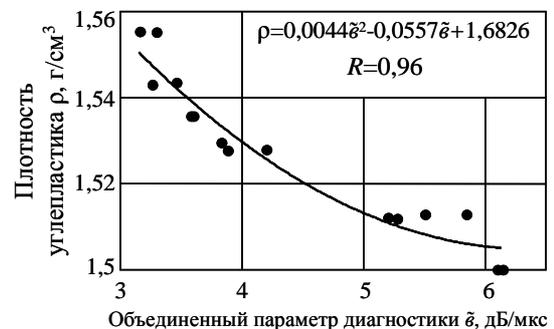


Рис. 4. График корреляционной связи плотности углепластика КМУ-7э с объединенным параметром диагностики

Погрешность метода при определении объемного содержания волокна в углепластике не превышает $\pm 4\%$ (погрешность в абсолютных величинах при объемном содержании волокон 60% составляет не более $\pm 2,4\%$, т. е. результат определения объемного содержания волокна находится в интервале 57,6–62,4%), а при определении плотности материала $\pm 1\%$ (погрешность в абсолютных величинах для плотности 1500 кг/м³ не превышает ± 15 кг/м³, т. е. результат определения плотности находится в интервале 1485–1515 кг/м³).

При внедрении углепластиков в крупногабаритные интегральные конструкции возникла необходимость предварительной подпрессовки деталей с использованием нагрева материала для придания формы и уплотнения слоев материала. При этом происходит предварительная полимеризация связующего, что особенно заметно при подформовке толстостенных деталей, где требуется обеспечить прогрев пакета. Превышение степени отверждения подпрессованных заготовок допустимой величины приводит к снижению прочности соединения элементов интегральной конструкции и не позволяет при формовании получить требуемую форму и геометрические размеры.

Для определения степени конверсии реакционноспособных групп в матрице ПКМ предложено [6, 7] использовать объединенный параметр b , величина которого обратно пропорциональна произведению двух акустических характеристик материала – обратного удельного ослабления УЗК d в материале и скорости прохождения УЗК c по толщине материала:

$$\left. \begin{array}{l} \text{где } d = (A/A_0)/2h, \\ \text{а } c = 2h/t, \\ h - \text{толщина материала.} \end{array} \right\} b = 1/(d \cdot c), \quad (5)$$

Таким образом, предложенный параметр диагностики b равен

$$b = \frac{A_0 \cdot 2h \cdot t}{A \cdot 2h} = \left(\frac{A_0}{A} \right) \cdot t, \quad (6)$$

т. е. равен произведению величины, характеризующей ослабление УЗК, и времени прохождения УЗК.

Эксперименты подтверждают правильность выбора такого параметра. Так, при увеличении степени отверждения материала оба сомножителя уменьшаются, а при уменьшении – увеличиваются, т. е. изменяются в одну сторону, а их произведение усиливает эти изменения.

Мешающим фактором при определении степени отверждения β по вышеупомянутому параметру является пористость, которая влияет на зависимость $b = \varphi(\beta)$. Для учета пористости материала предложено определять величину нормированной энергии W_n структурного шума.

Корреляционную связь степени конверсии реакционноспособных групп в матрице ПКМ можно записать в виде:

$$\beta = \varphi(b, W_n). \quad (7)$$

На рис. 5 представлен график для определения степени отверждения матрицы в подпрессованных заготовках из углепластиков по измеренным значениям параметров диагностики. Этот график используется при контроле по полной программе, т. е. в тех случаях, когда наблюдается большой разброс по пористости.

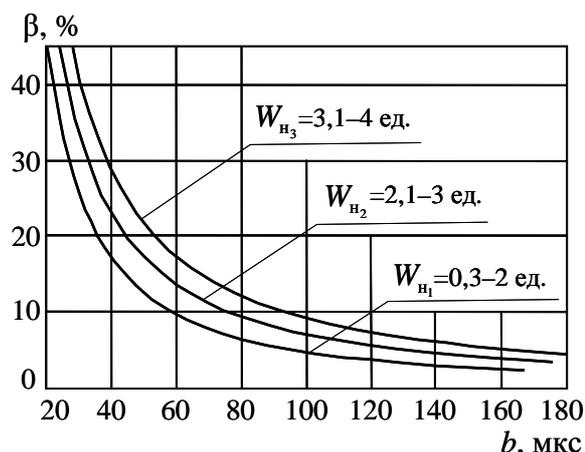
Интегральная конструкция представляет собой неразъемное соединение нескольких деталей и изготавливается, например, из отвержденных углепластиковых деталей и деталей-полуфабрикатов из подпрессованного углепластика, играющих роль соединительных элементов, которые отверждаются в едином цикле сборки-формования конструкции. Прочность зон соединения деталей является определяющим фактором при изготовлении таких конструкций.

Рис. 5. График для определения степени отверждения матрицы β в углепластиках по значениям основного b и дополнительного параметров W_n диагностики:

$$\beta = 3661,3b^{-1,45}, W_{n1} = 0,3-2,0 \text{ ед}; R=0,98;$$

$$\beta = 3370,9b^{-1,32}, W_{n2} = 2,1-3,0 \text{ ед}; R=0,99;$$

$$\beta = 3080,6b^{-1,26}, W_{n3} = 3,1-4,0 \text{ ед}; R=0,98$$



Прочность при сдвиге в зоне соединения элементов интегральной конструкции предложено оценивать по характеристическому импедансу материала в зоне соединения элементов интегральной конструкции, который может быть определен [8] по коэффициенту отражения продольной волны на границе раздела элементов интегральной конструкции, а также по коэффициенту затухания ультразвука при прохождении зоны соединения нормированной толщины, определяемому с помощью спектрального анализа эхосигналов. Выбор параметров диагностики обоснован зависимостью акустических характеристик материала интегральной конструкции от его структуры, и в частности от наличия в зоне соединения заготовок микропор при низкой прочности соединения, вызывающих изменение скорости и затухания УЗК при прохождении ультразвука через зону соединения.

На рис. 6 показаны временные развертки прохождения акустических сигналов в обшивке интегральной конструкции (ИК) до сборки-формования и в интегральной конструкции после ее сборки.

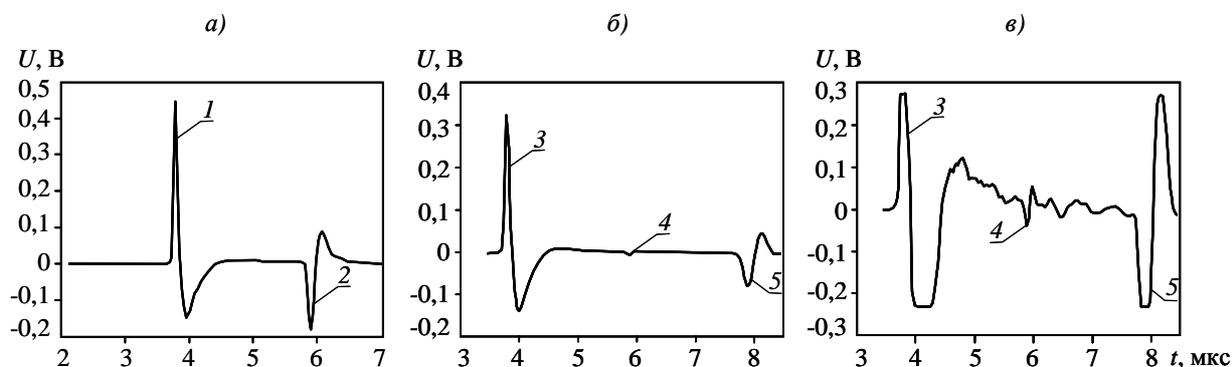


Рис. 6. Временная развертка сигналов (импульсов) при их прохождении по материалу обшивки (до сборки) и ИК (интегральная конструкция) по толщине объекта контроля (А-скан):

а – прохождение сигналов в обшивке до сборки-формования ИК; б – прохождение сигналов в ИК после сборки-формования ($A_{оп.ик} = A_{оп.обш}$); в – прохождение сигналов в ИК после сборки-формования (увеличено усиление сигнала); $U, В$ – амплитуда сигнала, определяемая по экрану осциллографа (в вольтах); $t, мкс$ – время прохождения сигнала по толщине материала в прямом и обратном направлениях (в микросекундах); 1 – зондирующий импульс, возбужденный в приповерхностном слое материала обшивки, – опорный сигнал (с амплитудой $A_{оп.обш}$); 2 – «донный» импульс в обшивке – импульс, отраженный от противоположной стороны обшивки (с амплитудой $A_{отр.обш}$); 3 – зондирующий импульс, возбужденный в приповерхностном слое материала обшивки (с амплитудой $A_{оп.ик}$) при контроле ИК; 4 – импульс, отраженный от границы раздела деталей ИК (с амплитудой $A_{отр.ик}$); 5 – «донный» импульс в ИК – импульс, отраженный от противоположной стороны ИК

Первый комплексный параметр диагностики равен отношению коэффициента отражения импульса УЗК от зоны соединения деталей ИК к коэффициенту отражения импульса УЗК от противоположной стороны обшивки («донного» импульса) до сборки-формования интегральной конструкции:

$$K_1 = K_{\text{ИК}} / K_{\text{обш.}} \quad (8)$$

Коэффициент отражения $K_{\text{ИК}}$ импульса УЗК от зоны соединения деталей равен отношению амплитуды отраженного сигнала от границы раздела деталей интегральной конструкции ($A_{\text{отр.ИК}}$) к амплитуде опорного сигнала, отраженного от входной поверхности интегральной конструкции ($A_{\text{оп.ИК}}$):

$$K_{\text{ИК}} = A_{\text{отр.ИК}} / A_{\text{оп.ИК}}, \quad (9)$$

а коэффициент отражения $K_{\text{обш}}$ «донного» импульса в обшивке равен отношению амплитуды «донного» сигнала ($A_{\text{отр.обш}}$ – амплитуда в обшивке до сборки-формования интегральной конструкции) к амплитуде опорного сигнала, отраженного от поверхности обшивки ($A_{\text{оп.обш}}$), со стороны которой проводится контроль:

$$K_{\text{обш}} = A_{\text{отр.обш}} / A_{\text{оп.обш.}} \quad (10)$$

При равенстве опорных сигналов, т. е. когда $A_{\text{оп.ИК}} = A_{\text{оп.обш.}}$, комплексный параметр диагностики K_1 равен:

$$K_1 = A_{\text{отр.ИК}} / A_{\text{отр.обш.}} \quad (11)$$

Для определения комплексного параметра диагностики K_1 необходимо измерить первичные параметры диагностики ($A_{\text{отр.обш}}$ и $A_{\text{отр.ИК}}$) по временной развертке прохождения сигналов в обшивке до сборки-формования и в интегральной конструкции после сборки-формования (см. рис. 6).

Второй комплексный параметр диагностики может быть представлен в спектральном выражении как средняя величина отношения спектра импульса, отраженного от границы раздела деталей, к спектру «донного» импульса в обшивке до сборки-формования интегральной конструкции в определенном частотном диапазоне при равенстве амплитуд опорных сигналов:

$$K_2 = \left(\frac{1}{f_{\text{max}} - f_{\text{min}}} \int_{f_{\text{min}}}^{f_{\text{max}}} \frac{S_{\text{ИК}}(f)}{S_{\text{обш}}(f)} df \right), \quad (12)$$

где $S_{\text{ИК}}(f)$ – спектр импульса, отраженного от границы раздела деталей в интегральной конструкции, измеренный после сборки и формования интегральной конструкции; $S_{\text{обш}}(f)$ – спектр «донного» импульса в обшивке, измеренный до сборки интегральной конструкции; f_{min} и f_{max} – граничные частоты спектрального диапазона.

Для определения комплексного параметра диагностики K_2 необходимо измерить спектры импульсов $S_{\text{ИК}}(f)$ и $S_{\text{обш}}(f)$, взять интеграл их отношения в рабочем диапазоне частот и разделить на величину диапазона частот (рис. 7).

Предложенный принципиально новый подход к вопросу определения прочности соединения деталей интегральной конструкции заключается в том, что в процессе контроля измеряют спектр «донного» импульса в обшивке до сборки интегральной конструкции и в тех же местах после сборки и формования интегральной конструкции измеряют спектр импульса, отраженного от границы раздела деталей, а прочность соединения деталей определяют по частному от деления интеграла отношения спектров на величину спектрального диапазона, т. е. по отношению среднеспектральных коэффициентов отражения.

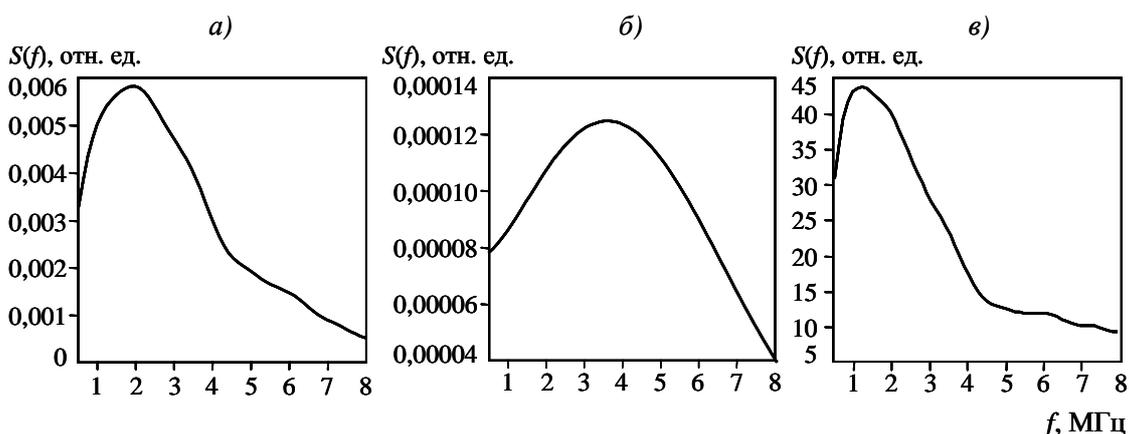


Рис. 7. Спектры импульсов, измеряемые при определении прочности при сдвиге по параметру K_2 диагностики:

a – спектр «донного» импульса в обшивке (до изготовления ИК); *б* – спектр импульса, отраженного от зоны соединения ИК (после ее изготовления); *в* – спектр, равный отношению спектра импульса, отраженного от границы раздела деталей ИК, к спектру «донного» импульса в обшивке до сборки-формования ИК в указанном частотном диапазоне

Прочность соединения деталей интегральной конструкции из углепластиков определяется по графикам, построенным по установленной корреляционной связи параметра диагностики (K_1 или K_2) с прочностью τ при сдвиге:

$$\tau = \varphi(K_1) \text{ или } \tau = \varphi(K_2). \quad (13)$$

Следует заметить, что амплитудный способ проще в реализации, но он менее точный. Спектральный способ точнее, но он сложнее в реализации.

Таким образом, создано новое научное направление в диагностике ПКМ, основанное на лазерном возбуждении ультразвука в контролируемой конструкции и спектральном анализе импульсов ультразвуковых колебаний, прошедших в объекте испытаний и несущих информацию о структуре и физико-механических свойствах ПКМ. Использование лазерного возбуждения упругих колебаний дает возможность получать очень короткие импульсы (длительность импульса не более 0,05 мкс) с широким спектром и проводить анализ затухания ультразвука в достаточно широкой полосе частот (от 0,1 до 10 МГц), что позволяет повысить точность и достоверность диагностики структуры и свойств ПКМ неразрушающим методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Latishenko V.A., Matiss J.G., Sandalov A.V. Diagnostics of load carrying capacity of composite structures //10th World Conference on Non-Destructive Testing.– Moscow, 1982, Rep. 5–3.
2. Мурашов В.В., Гуняев Г.М., Румянцев А.Ф. /Использование информативных параметров приборов неразрушающего контроля при диагностике физико-механических характеристик углепластиков //В сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып.: Полимерные композиционные материалы.– М.: 2002, с. 70–77 (ВИАМ).
3. Каблов Е.Н., Мурашов В.В., Румянцев А.Ф., Гуняев Г.М., Тищенко А.П., Уральский М.П. Способ определения физико-механических характеристик и состава полимерных композиционных материалов в конструкциях ультразвуковым методом: Пат. 2196982 (РФ) //Бюл., 2003, №2.

4. Karabutov A.A., Murashov V.V., Oraevsky A.A., Podymova N.B. Nondestructive characterization of layered composite materials with a laser optoacoustic sensor //Conf.: Nondestructive Evaluation of Materials and Composites II (San Antonio, Texas, march–april 1998). San Antonio: Published by SPIE //The International Society for Optical Engineering, 1998, v. 3396, p. 103–111.
5. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Карабутов А.А., Мурашов В.В., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б., Румянцев А.Ф. Способ определения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов и устройство для его осуществления: Пат. 2214590 (РФ) //Бюл., 2003, №29.
6. Каблов Е.Н., Мурашов В.В., Румянцев А.Ф., Гуняев Г.М., Файзрахманов Н.Г., Карабутов А.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б. Способ определения степени полимеризации композиционных материалов: Пат. 2231054 (РФ) //Бюл., 2004, №17.
7. Каблов Е.Н., Мурашов В.В., Румянцев А.Ф., Иванова Г.А. Способ определения степени полимеризации композиционных материалов: Пат. 2274856 (РФ) //Бюл., 2006, №11.
8. Каблов Е.Н., Мурашов В.В., Румянцев А.Ф., Карабутов А.А., Пеливанов И.М. Способ определения прочности соединения деталей интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов: Пат. 2262099 (РФ) //Бюл., 2005, №28.

А.Б. Болонин, П.И. Вассерман, М.А. Дроздов, Ю.В. Бабаев

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ГРУНТОВОК ВИАМ И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭМАЛЕЙ ВЕДУЩИХ ЗАРУБЕЖНЫХ ФИРМ ДЛЯ ОКРАСКИ САМОЛЕТОВ И ВЕРТОЛЕТОВ

Практически с самого начала исследования группой специалистов ВИАМ под руководством М.Г. Офицеровой зарубежных полиуретановых эмалей для окраски отечественных самолетов и вертолетов выяснилось, что, в отличие от западных технологий, технология окраски отечественных самолетов имеет ряд особенностей. Во-первых, это использование в качестве конверсионного анодно-оксидного серноокислотного покрытия с наполнением анодной пленки в растворе бихромата калия (Ан.Окс.нхр). Во-вторых, это использование для защиты деталей и агрегатов самолетов акрилового лака АК-113ф.

Эти особенности не позволили просто сдублировать разработанную фирмами «AKZO NOBEL» и «COLORLAK» технологию окраски авиатехники и потребовали проведения большого количества испытаний и, как следствие, разработки специальной технологии окраски отечественных самолетов зарубежными полиуретановыми эмалями.

В настоящее время лак АК-113ф постепенно вытесняется эпоксидными грунтовками, однако из-за наличия большого количества задела готовых деталей полностью он, по-видимому, будет заменен еще не скоро.

Поверхность авиатехники перед окончательной окраской представляет собой набор листов и панелей, которые могут быть окрашены в деталях эпоксидными (ЭП) грунтовками, акриловой грунтовкой АК-070, фенольно-масляной грунтовкой ФЛ-086 или акриловым лаком АК-113ф.

Однако основные проблемы внедрения полиуретановых эмалей для окраски отечественной авиатехники были связаны именно с адгезией покрытий к анодированному в серной кислоте алюминиевому сплаву и к лаку АК-113ф.

В свое время анодно-оксидные серноокислотные покрытия были выбраны из-за их очевидно лучших защитных свойств, которые определяются не только непрерывностью получаемого покрытия, но в значительной мере поведением микроэлементов типа