

На правах рукописи

ЕВДОКИМОВ АНТОН АНДРЕЕВИЧ

**ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ,
ИЗГОТАВЛИВАЕМЫЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ
С ФОРМООБРАЗОВАНИЕМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 40°C**

Специальность 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва 2022 г.

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Научный руководитель: **Петрова Алефтина Петровна,**
Доктор технических наук, профессор,
Главный научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ

Официальные оппоненты: **Люсова Людмила Ромуальдовна,**
Доктор технических наук, профессор,
Заведующая кафедрой «Химия и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева» ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

Пахомов Кирилл Сергеевич,
кандидат технических наук,
начальника отдела АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Защита состоится «___» июня 2022 г. в ___:00 часов на заседании диссертационного совета Д 403.001.01 при НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д.17. Тел. 8 (499) 267-86-77, e-mail: admin@viam.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ и на сайте www.viam.ru

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по адресу: 1005005, г. Москва, ул. Радио, д.17, НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ, учёному секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
Доктор технических наук, доцент

А.В. Славин

© НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ, 2022
© Евдокимов А.А., 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Активное применение полимерных композиционных материалов началось с аэрокосмической отрасли, и на сегодняшний момент распространяется на такие отрасли, как энергетика, машиностроение, судостроение, строительство, и другие. Применение ПКМ в той или иной отрасли народного хозяйства сопряжено с использованием определенной технологии изготовления изделий из этих материалов, что даёт определённые преимущества. Так, применение ПКМ в строительстве позволяет уменьшить вес строительных конструкций, повысить коррозионную стойкость и стойкость к воздействию неблагоприятных климатических факторов, продлить межремонтные сроки, выполнять ремонт и усиление конструкций с минимальными затратами ресурсов и времени. В настоящее время ПКМ в строительной отрасли используются при изготовлении элементов конструкций по технологии пултрузии, намотки, автоклавного формования (швеллеры, балки, арматура, трубы, листы и др.). Изготовление таких конструкций производится в заводских условиях с применением большеразмерного специализированного оборудования. Однако для осуществления строительства в труднодоступных районах (например, вечная мерзлота, горные или болотистые районы) использование этих конструкций, как и традиционно применяемых крупногабаритных конструкций (железобетонных и стальных) трудоёмко и затратно из-за природных особенностей. Для строительства в таких условиях требуется разработка технологии изготовления ПКМ, позволяющей производить строительные конструкции вблизи от объекта строительства без применения громоздкого оборудования в «полевых условиях». Для получения крупногабаритных конструкций (применимых для возведения строительного объекта – моста) с такой областью применения наиболее целесообразно использовать арочные конструкции, изготавливаемые по технологии вакуумной инфузии, работоспособных совместно с бетоном. В связи с этим является актуальным проведение исследований по разработке связующего с формообразованием в интервале температур 15-40 °С для изготовления ПКМ в «полевых условиях», пригодного для изготовления крупногабаритных строительных конструкций, а также технологии изготовления этих конструкций, их испытаний для применения при строительстве мостового сооружения.

Цель работы: разработка композиционного материала и способа его переработки по технологии вакуумной инфузии при температурах формования не выше 40°С для применения при строительстве быстро возводимых сооружений.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- выбор компонентного состава для изготовления ПКМ при температурах формообразования не выше 40°С, применимого для формования крупногабаритных

конструкций по технологии вакуумной инфузии;

- исследование технологических особенностей структуры плетеной преформы, выбор плетёного наполнителя с учетом нагрузок, воздействующих на ПКМ;

- исследование влияния температурно-временных параметров отверждения эпоксивинилэфирного связующего на его технологические и физико-механические свойства;

- исследование технологических особенностей формования ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего по технологии вакуумной инфузии;

- исследование структурной неоднородности и свойств ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего и плетеной углеродной преформы (в том числе и после воздействия внешних эксплуатационных факторов);

- исследование влияния структуры армирования на свойства ПКМ;

- разработка технологий изготовления строительных конструкций с применением разработанных ПКМ и оценка их работоспособности.

Научная новизна работы:

1. Экспериментально определены оптимальный температурный интервал переработки эпоксивинилэфирного связующего по технологии вакуумной инфузии - $20\div 25^{\circ}\text{C}$ и оптимальный режим отверждения связующего: 20°C – 24 ч., 80°C – 4 ч., позволяющие достигать максимальных характеристик при формовании ПКМ в «полевых» условиях.

2. С использованием компьютерной программы рассчитано и экспериментально подтверждено, что структура армирования углепластика под углом 30° к оси арочного элемента является оптимальной для изготовления крупногабаритных полых арочных конструкций по технологии вакуумной инфузии в «полевых» условиях и позволяет обеспечить увеличение прочности несущей конструкции.

3. Показано, что сочетание эпоксивинилэфирного связующего с формообразованием при температурах от 20°C до 40°C и технологии вакуумной инфузии позволяет изготавливать несущие конструкции в «полевых» условиях без применения крупногабаритного оборудования.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы состоит в развитии методик расчета физико-механических характеристик ПКМ, перерабатываемого методом вакуумной инфузии в «полевых» условиях, изложенных в главе 5. Математически подтверждено и экспериментально доказано, что использование расчетных зависимостей прочности ПКМ на основе тканых наполнителей от угла ориентации армирующих волокон применимы и

для расчета прочности ПКМ на основе плетёных преформ. В главе 6 показано, что применение технологии вакуумной инфузии эпоксивинилэфирного связующего в пакет заготовку при $20\div 25^{\circ}\text{C}$ и его двухстадийное отверждение при $20^{\circ}\text{C} - 24$ ч., а затем при $80^{\circ}\text{C} - 4$ ч., позволяет изготовить в «полевых» условиях ПКМ с армированием непрерывным углеродным жгутом под углом 30° к оси арочного элемента, обладающим максимальными показателями физико-механических свойств без применения крупногабаритного оборудования.

Решение научной проблемы подтверждается получением патента РФ № 2633719 «Способ изготовления полого конструктивного элемента из композиционного материала».

На основе результатов исследования были разработаны:

- углепластик марки ВКУ-51, прошедший общую квалификацию (с оформлением паспорта № 1940);
- технологическая инструкция ТИ 1.595-11-668-2014 «Изготовление углепластика марки ВКУ-51»;
- технологическая инструкция ТИ 1.595-12-783-2015 «Изготовление связующего марки ВСВ-43»;
- технические условия ТУ 1-595-12-1508-2015 «Связующее марки ВСВ-43»;
- технологическая рекомендация ТР 1.2.2363-2014 «Изготовление композитной оболочки арочного элемента»;
- технические условия ТУ 1-595-11-1478-2014 «Оболочка композитная арочного элемента моста»;
- технические условия ТУ 1-595-11-1526-2015 «Комплект для формования композитной оболочки арочного элемента моста»;

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработана технология изготовления углепластика с применением плетёной преформы и эпоксивинилэфирного связующего и технология изготовления крупногабаритных арочных конструкций из него в «полевых условиях»;
2. Показано, что для изготовления плетёной преформы оптимально использовать углеродное волокно Zoltek 48K (марка Panex 35);
3. Рассчитано и экспериментально доказано, что структура армирования углепластика 30° является оптимальной для изготовления арочных конструкций длиной до 15 метров, стрелой подъёма до 6 метров и диаметром 300 мм по технологии вакуумной инфузии в «полевых» условиях и позволяет обеспечить увеличение прочности конструкции благодаря эффекту обоймы.

Личный вклад автора состоит: в методической постановке работы, исследовании температурно-временной зависимости формообразования и определении оптимального

температурного интервала переработки связующего ВСВ-43 по технологии вакуумной инфузии, а также разработке технологии изготовления углепластика на основе связующего ВСВ-43 и плетеной преформы из углеродного волокна Zoltek 48K (Panex 35), исследовании свойств углепластика (в том числе и после влияния агрессивных факторов внешней среды), разработке технологии изготовления полого конструкционного арочного элемента из углепластика марки ВКУ-51 и исследовании его несущей способности.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается использованием стандартизованных методов испытаний, метрологически аттестованного, поверенного современного оборудования, статистической обработкой значительного объема экспериментальных данных.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались:

- XLII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения-2016» Москва, 2016 г.
- конференция «Современное состояние и перспективы развития производства и применения композитных материалов в России», Москва, 2017 г.
- III Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения», Москва, 2018 г.
- VIII Всероссийском Молодёжном форуме «Open Science 2021» с международным участием, Гатчина, 2021 г.

Внедрение результатов работы

С использованием разработанных материалов и технологий построен первый в Российской Федерации двух полосный автомобильный мост в р.п. Языково Карсунского района Ульяновской области с двумя пешеходными переходами длиной 20 метров.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 10 статей, 8 из которых опубликованы в рецензируемых журналах из перечня ВАК и 1 патент РФ.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и основных выводов, списка литературы из 105 наименований, содержит рисунков – 58, таблиц – 43. Общий объём диссертации – 116 страниц машинописного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, отражены основные достигнутые результаты, которые выносятся на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрена литература, посвящённая способам формования изделий из ПКМ в «полевых условиях», таких как контактное формование, пропитка под давлением, вакуумно-инфузионный способ и пропитка расплавом пленочного связующего. В результате анализа литературных источников была выбрана технология вакуумной инфузии, которая позволяет изготавливать крупногабаритные конструкции круглого сечения и обходиться при этом без громоздкого оборудования, тем самым давая возможность изготавливать изделия в «полевых» условиях.

Рассмотрены типы связующих, наиболее широко применяемых для изготовления ПКМ строительного назначения и подходящих для изготовления ПКМ методом вакуумной инфузии: эпоксидное, полиэфирное, эпоксивинилэфирное. В результате рассмотрения установлено, что наиболее подходящим для изготовления ПКМ методом вакуумной инфузии является эпоксивинилэфирное связующее.

Приведены примеры использования эпоксивинилэфирного связующего в мировой промышленности для изготовления изделий из ПКМ.

Литературный обзор составлен на основании 105 опубликованных источников.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследований и используемым методам испытаний.

В качестве объектов исследований выбраны сырьевые компоненты для изготовления ПКМ – эпоксивинилэфирное связующее ВСВ-43, состоящее из компонентов, широко представленных на рынке Российской Федерации, и поэтому наиболее доступных, плетёные преформы на основе углеродного жгута максимально возможной толщины, содержащего 48 000 филаментов диаметром 300 мкм. Исследовались жгуты Zoltek марки Panex 35 и Toho Tenax марки STS40.

В работе использованы следующие методы исследования: термоаналитические методы исследования образцов связующего и ПКМ, физико-механические методы испытаний образцов отверждённого связующего и ПКМ, методы проведения климатических испытаний (экспозиция в имитационных камерах и естественных условиях на открытом стенде) образцов ПКМ и исследования микрорельефа поверхности образцов ПКМ после экспозиции на конфокальном сканирующем лазерном микроскопе.

Третья глава посвящена исследованию технологических свойств связующего ВСВ-43 применительно к разработке ПКМ. При исследовании реологических свойств связующего установлено, что оптимальным температурным интервалом переработки связующего по технологии вакуумной инфузии является интервал $20\div 25^{\circ}\text{C}$. Время технологической жизнеспособности связующего в указанном интервале температур составляет $120\div 130$ мин, что позволяет перерабатывать его в изделия из ПКМ достаточно больших габаритов при выборе правильной технологии процесса пропитки (рисунок 1).

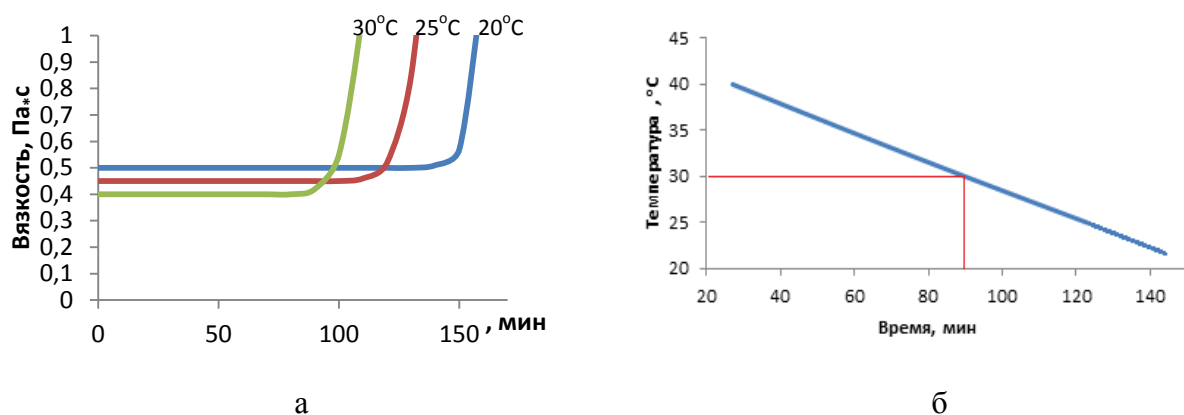


Рисунок 1. Исследования реологических свойств связующего ВСВ-43: а - зависимость кажущейся вязкости образцов связующего ВСВ-43 от продолжительности изотермической выдержки при температурах 20, 25, 30°C ; б - зависимость значений времени гелеобразования связующего от температуры

Исследовано влияние режимов отверждения на свойства образцов связующего и установлено, что режим отверждения $20^{\circ}\text{C} - 24$ ч.; $+80^{\circ}\text{C} - 4$ ч. является лучшим. Результаты исследований образцов связующего ВСВ-43, отвержденных по различным режимам, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства образцов эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43, отвержденных по различным режимам

Характеристика		Образец не отвержденного о связующего ВСВ-43	Режимы отверждения связующего			
			№1: 20°C – 24 ч; +50°C - 8ч	№2: 20°C – 24 ч; +60°C – 8ч	№3: 20°C – 24 ч; +60°C – 12 ч	№4: 20°C – 24 часа; +80°C – 4 часа
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, ΔH, Дж/г		304,4	32,6	29,9	26,9	6,5
Степень конверсии, %		0	89	91	92,3	98,2
Температурный интервал пика ДСК, °C	T _н	66,5	89,0	89,0	96,0	110,8
	T _м	79,9	114,6	114,6	123,0	157,1
	T _к	185,0	185,0	185,0	178,0	178,0
Tg, °C (ДМА)		-	72,7	74,0	84,7	102,0
Степень отверждения, %		-	89,0	91,0	92,3	98,2

Продолжение таблицы 1

Прочность при изгибе, МПа	20 °С	-	91	100	103	120
	60 °С	-	50	59	70	90
Модуль упругости при изгибе, ГПа	20 °С	-	2,3	2,4	2,4	3,3
	60 °С	-	1,1	1,4	1,7	2,3

Дальнейшие исследования связующего проводились при соблюдении условий отверждения 20°С – 24 ч, +80°С – 4 ч.

Исследовано влияние тепло-влажностного старения и агрессивных сред на термомеханические и физико-механические характеристики отвержденного связующего ВСВ-43. Образцы для исследований методом ДМА и образцы для испытаний на статический изгиб выдерживали на воздухе при температуре 60°С и влажности воздуха 85%, в воде при 60°С в течение 30 дней, в кипящей воде при 100°С в течение 24 ч. и в щелочной среде (в водном растворе NaOH с pH = 13) при температуре 60°С в течение 7 суток. Установлено, что влагопоглощение образцов отвержденного связующего составляет 1,83% масс. при выдержке в воде при 60°С и 1,18% масс. при выдержке при температуре 60°С и влажности 85%. Количественная сравнительная оценка сохранения термомеханических и физико-механических свойств после экспозиции приведена в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства при статическом изгибе и термомеханические свойства связующего марки ВСВ-43 после экспозиции.

Образцы ВСВ-43, тип испытания	Характеристики, среднее значение					
	Tg, °С* (ДМА)	Влагопоглощение, %	σ _{из} , МПа*		Е _{из} , ГПа*	
			20°С	60°С	20°С	60°С
Исходные	102,0	-	120	90	3,3	2,3
Температура 60°С, влажность 85%, 30 суток	97,2 (95)	1,18	108 (90)	80 (89)	3,2 (96)	2,2 (96)
Выдержка в воде при температуре 60°С, 30 суток	95,7 (94)	1,83	102 (85)	72 (80)	3,2 (96)	2,2 (96)
Вода при 100°С, 24 ч	95,9 (94)	~ 1,65	102 (85)	73 (80)	3,2 (96)	2,2 (96)
Водный раствор рН = 13 при 60°С, 7 суток	96,5 (94)	-	110 (91)	81 (90)	3,2 (96)	2,2 (96)

* - в скобках указано сохранение свойств по сравнению со свойствами исходных образцов (%).

Как видно из данных, представленных в табл. 2, в условиях тепло-влажностного старения и взаимодействия со щелочными водными растворами, имитирующими по

уровню pH бетонные смеси, происходит незначительное снижение термомеханических и физико-механических свойств образцов отвержденного связующего ВСВ-43. Температура стеклования образцов после завершения испытаний практически не изменяется (сохранение свойств порядка 94%). Уровень сохранения прочности при испытаниях на статический изгиб по отношению к значениям прочности исходных отвержденных образцов ВСВ-43 достаточно высок и составляет от 80 до 96% в зависимости от вида и температуры испытаний.

В результате проведенных исследований связующего ВСВ-43, отвержденного по режиму 20°C – 24 часа +80°C – 4 часа, при воздействии климатических и эксплуатационных факторов установлена хорошая сохраняемость физико-механических характеристик. На этом основании можно сделать вывод о его пригодности для изготовления крупногабаритных строительных несущих конструкций по технологии вакуумной инфузии.

Четвёртая глава посвящена исследованию технологических особенностей метода радиального плетения и выбору плетёного наполнителя для изготовления арочных строительных конструкций. Поскольку арочный элемент представляет собой полую трубу заданного радиуса кривизны и диаметра, стенки которого выполнены из ПКМ, наиболее целесообразно использовать армирующий наполнитель в виде плетеных преформ (плетеного рукава диаметром 300 мм) для его изготовления. При поведении анализа армирующих наполнителей для изготовления преформы определены требования к ним при изготовлении изделий из ПКМ:

- обеспечение необходимого уровня физико-механических характеристик ПКМ, изготовленных с их применением, для совместной работы ПКМ с бетоном;
- стойкость в щелочной среде бетона, обладающим $pH=11-13$;
- максимально возможная укрывистость и наименьшая стоимость для минимизации затрат на производство конструкций из ПКМ.

Для изготовления плетёной преформы выбраны углеродные волокна. Использование стеклянных волокнистых наполнителей (на основе алюмоборосиликатного сырья) нецелесообразно, так как они уступают по упруго-прочностным показателям углеродным волокнам, имеют низкую стойкость к УФ и химическую стойкость (в том числе к воздействию щелочи).

Для обеспечения максимальной укрывистости преформы были использованы при её изготовлении углеродные волокна с количеством филаментов в жгуте 48 000 шт. (48K). Отечественными предприятиями пока не освоен выпуск волокон номиналом 48K. Поэтому в качестве сырья для производства преформы были рассмотрены волокна компаний Toho Tenax (марка STS40) и Zoltek (марка Panex 35), т.к. эти волокна являются

доступными на рынке РФ. Выбранный жгут марки STS40 незначительно превосходит жгут марки Rapex 35 по физико-механическим характеристикам, однако его стоимость многократно превышает стоимость аналога. С учётом этого, для изготовления преформы был выбран жгут марки Rapex 35.

Изготовление преформы осуществлялось на машине Herzog RF 1-144-120, оснащенной системой программируемого управления, определяющей скорость вытяжки волокон в зависимости от задаваемого диаметра оснастки и угла укладки жгутов в преформе. Для определения оптимального угла укладки жгутов в преформе произведён расчёт минимальных значений физико-механических характеристик, которыми должен обладать ПКМ на основе углеродной преформы.

Для создания эффекта обоймы (или трубобетона) в арочной трубобетонной конструкции, позволяющего в процессе её нагружения компенсировать в оболочке из ПКМ образующиеся в бетоне поперечные напряжения, обеспечены упруго-прочностные характеристики ПКМ, превышающие характеристики бетона. При этом арочная оболочка при данном типе нагружения воспринимает растягивающие нагрузки, вызванные расширением бетона при сжатии (коэффициент Пуассона при сжатии бетона равен 0,17-0,2). Прочность бетона на сжатие достигает 45 МПа, а модуль упругости 36 ГПа. Напряжения, передаваемые от бетона, будут иметь растягивающий характер и, следовательно, чтобы арочная оболочка была способна обеспечить эффект трубобетона, углепластик должен обладать модулем упругости при растяжении не ниже 36 ГПа, а прочность при растяжении при этом, с учетом удлинения при разрушении в 1,2% по закону Гука не ниже 430 МПа. Исходя из этого и с учётом коэффициента запаса упруго-прочностных характеристик в 10-15%, были установлены минимальные требования к прочности при растяжении – 500 МПа и модулю упругости при растяжении – 40 ГПа.

Таблица 3. Результаты математического моделирования физико-механических характеристик ПКМ на основе волокон марок STS40 и Rapex 35 и связующего BCB-43

Марка волокна	Угол армирования, град	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удлинение, %	Плотность, г/см ³
STS40	0	1290	75	1,2	1,542
	30	775-900	67	-	
	40	650-750	43	-	
Rapex 35	0	1250	73	1,2	1,566
	30	750-875	65	-	
	40	625-720	40	-	

При проведении математического моделирования для оценки характеристик композиционного материала при растяжении рассчитаны физико-механические характеристики ПКМ, изготовленного с применением волокон марок STS40 и Rapex 35 и

связующего ВСВ-43 с разным углом ориентации армирующего наполнителя. Результаты моделирования приведены в таблице 3.

В ходе проведения математического моделирования установлено, что прочность углепластика с укладкой армирующего наполнителя $[30^\circ]$ (минимально возможный угол армирования преформы, изготовленной с использованием волокна с количеством филаментов 48 000), полученная с использованием обоих типов волокон (табл. 4) превышает минимальную прочность, необходимую для работоспособности конструкции (500 МПа). При расчётах принималось, что упруго-прочностные характеристики разрабатываемого углепластика должны быть максимальными в осевом направлении арочного элемента, т. е. укладка армирующего наполнителя должна быть максимально приближена к однонаправленной.

Пятая глава посвящена описанию технологии изготовления ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего и плетеной преформы способом вакуумной инфузии. Пропитка углеродной преформы проводилась при величине разрежения не менее 0,90 МПа при комнатной температуре, а отверждение по режиму 20°C в течение 24 ч, $+80^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Массовая доля связующего в полученном ПКМ составила порядка $39\div 40\%$ масс. Разработанному углепластику присвоена марка ВКУ-51. По термограмме, полученной методом ДСК, была определена степень конверсии углепластика ВКУ-51, которая составляла 98,8 %.

Проведено исследование влияния тепло-влажностного старения и агрессивных сред на физико-механические и термомеханические свойства углепластика ВКУ-51. Образцы для исследований методом ДМА и образцы для испытаний на статический изгиб выдерживали на воздухе при температуре 60°C и влажности воздуха 85%, в воде при 60°C в течение 62 суток, в щелочной среде (в водном растворе NaOH с $\text{pH} = 13$) при температуре 60°C в течение 7 суток (таблица 4). Установлено, что влагопоглощение образцов отвержденного связующего составляет 0,61% масс. при выдержке в воде при температуре 60°C и 0,33% масс. при выдержке при температуре 60°C и влажности 85%.

Таблица 4. Свойства углепластика ВКУ-51 после экспозиции в условиях тепло-влажностного старения и воздействия щелочной водной среды ($\text{pH} = 13$).

Образцы углепластика ВКУ-51 тип испытания	Температура стеклования, $^\circ\text{C}^*$ (ДМА)	Влагопоглощение, %	Прочность при изгибе, МПа		Модуль упругости при изгибе, ГПа	
			20°C	60°C	20°C	60°C
Исходные	96,9	-	340	278	34	30
Температура 60°C , влажность 85%, 30 суток	96,1 (99)	0,33	259 (76)	238 (85)	31 (90)	29 (96)

Продолжение таблицы 4

Выдержка в воде при температуре 60°C, 30 суток	95,5 (98)	0,61	255 (75)	214 (76)	31 (90)	28 (93)
Водный раствор pH = 13 при температуре 60°C, 7 суток	96,3 (99)	-	304 (89)	242 (86)	32 (94)	29 (96)

* - в скобках указано сохранение по сравнению со свойствами исходных образцов (в %).

Температура стеклования образцов практически не изменяется (сохранение порядка 98÷99%). В то же время уровень сохранения прочности образцов ПКМ, прошедших термовлажностные испытания, при испытаниях на статический изгиб составляет от 75 до 90% по отношению к значениям прочности исходных отвержденных образцов углепластика ВКУ-51.

Исследования влияния структуры армирования углепластика ВКУ-51 на его упруго-прочностные свойства, позволили выявить зависимости прочности углепластика от угла армирования при растяжении, сжатии и изгибе, представленные на рисунке 2.

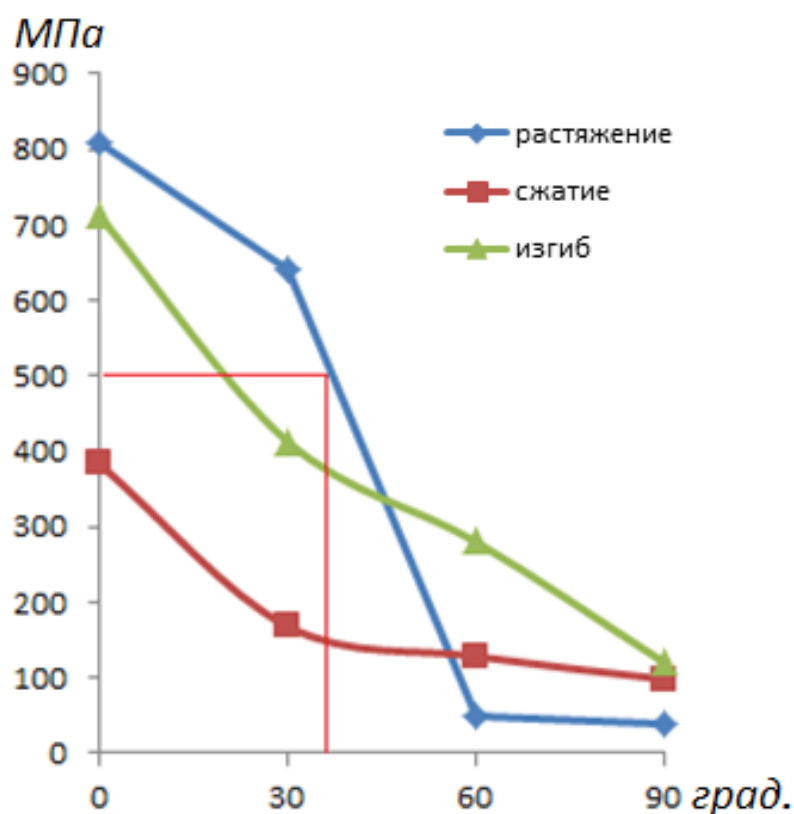


Рисунок 2 – Зависимости упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-51 при растяжении, сжатии и изгибе от ориентации армирующего наполнителя.

Для создания эффекта обоймы в арочной трубобетонной конструкции, углепластик для изготовления арочной оболочки должен иметь модуль упругости при растяжении не

ниже 40 ГПа, а прочность при растяжении не ниже 500 МПа. Исходя из выявленной на рисунке 2 зависимости установлено, что для достижения требуемых прочностных характеристик ПКМ необходимо обеспечить структуру армирования углепластика менее 35-40 град.

Физико-механические характеристики углепластика ВКУ-51, определённые после проведения натурного экспонирования плит углепластика без нанесения защитного лакокрасочного покрытия на открытом стенде в зоне умеренно холодного климата с промышленной атмосферой (Москва) и зоне умеренно климата (г. Геленджик) представлены на рисунке 3.

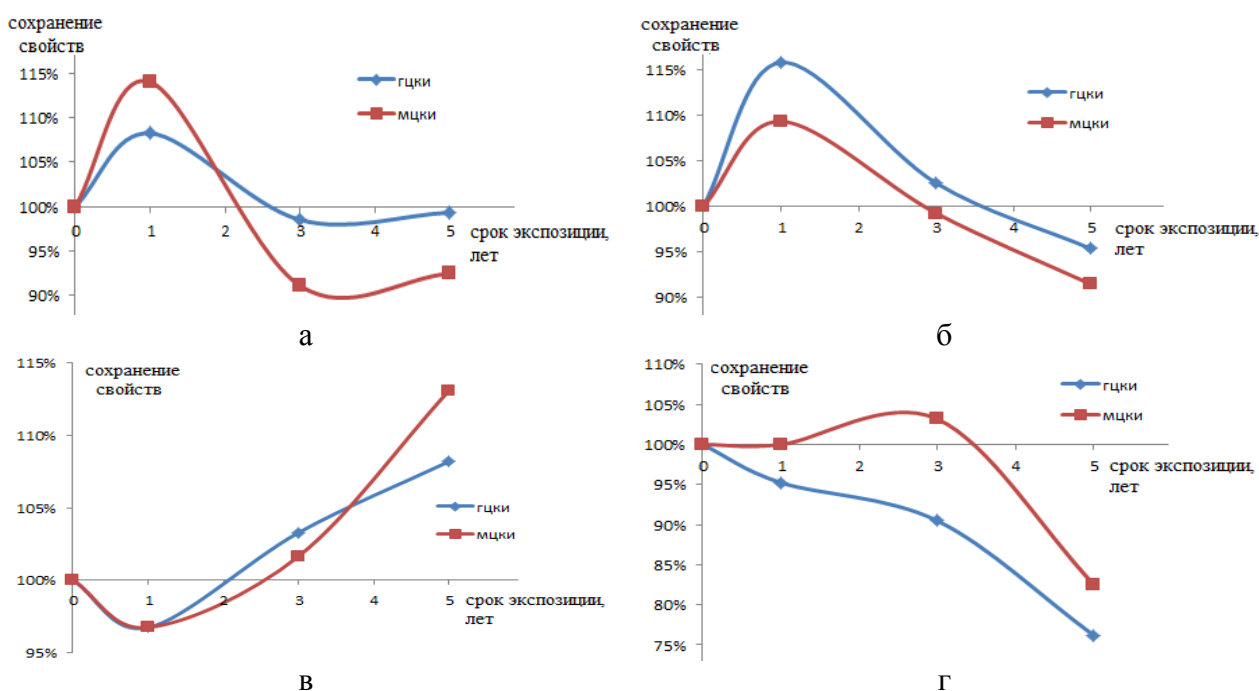


Рисунок 3 – Диаграммы изменения упруго-прочностных характеристик углепластика ВКУ-51 после экспозиции на климатических станциях в Москве и Геленджике в течение 1 года, 3 и 5 лет: а – прочность при растяжении, б – прочность при изгибе, в – модуль упругости при растяжении, г - модуль упругости при изгибе.

На основании полученных данных можно констатировать, что сохранение физико-механических характеристик ПКМ наблюдается на уровне 90% (за исключением модуля упругости при изгибе, сохранение которого составило 76%). С учётом того, что значения характеристик, полученных после экспозиции, превышают минимальные значения образцов углепластика, не выставляемых на экспозицию, можно утверждать, что ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего стоек к влиянию факторов внешней среды.

В шестой главе описана технология изготовления крупногабаритных арочных конструкций из углепластика ВКУ-51, состоящая из следующих стадий:

1. Изготовление преформы из углеродного волокна;

2. Подготовка преформы к изготовлению пакета заготовки;
3. Изготовление пакета-заготовки;
4. Пропитка арочного элемента связующим и его термообработка.

Изготовление преформы производится на машине Herzog RF 1-144-120 путём плетения преформы необходимой толщины на заполненную газом (например, воздухом) удлинённую надувную форму-оснастку. Предварительно на оснастку укладывали антиадгезионный воздухонепроницаемый слой и слой распределительной сетки.

Подготовка преформы к изготовлению пакета заготовки состояла главным образом в размещении на поверхность надувной формы термоизоляционного слоя, представляющего собой слой вспененного термопласта (пенополиуретана или пенополиэтилена) с нанесенным на его внешнюю поверхность слоем алюминиевой фольги толщиной 30 мкм. Это необходимо для предотвращения перегрева надувной формы в процессе изготовления углепластикового элемента из-за значительного экзотермического эффекта, вызванного отверждением связующего.

Затем преформы, с двух сторон по краям изделия армирующий наполнитель фиксировали с помощью металлических хомутов в виде колец. После этого оснастку надували до избыточного давления 1 атм. и размещали заготовку на заранее подготовленную формообразующую оснастку, представляющую собой деревянный стапель с выставленной необходимой геометрией арочного элемента для придания изделию дугообразной (арочной) формы заданного контура.

К металлическим кольцам с внутренней стороны прикрепляли тросы и растягивали слои с усилием до 4-х тонн с помощью двух ручных лебедок. В процессе растяжки волокна углеродного наполнителя (преформы) вытягиваются, выравниваются, устраняются заломы и складки на его поверхности, образованные при изгибании заготовки на стапеле для придания дугообразной формы. За счет фиксации преформы металлическими кольцами и стяжками все слои наполнителя в преформе вытягиваются и равномерно распрямляются. После этого давление в оснастке поднимали до величины не менее 1,175 атм. для придания геометрии арочного элемента круглого сечения.

Затем с внутренней стороны от металлических колец устанавливали пластиковые зажимные хомуты, которые выполняли ту же функцию, что и металлические. После этого снимали растягивающие тросы и металлические кольца. Таким образом, производили замену металлических хомутов на пластиковые с целью минимизации рисков нарушения целостности вакуумного мешка при формовании.

Необходимость дополнительного растягивания преформы лебёдками обусловлена тем, что недостаточная степень натяжения отдельных волокон в преформе может стать

причиной образования продольных и поперечных складок на поверхности изготовленного арочного элемента, что в свою очередь приведёт к снижению прочности конструкции, поскольку такие складки являются концентраторами напряжения.

После достижения равномерного натяжения волокон преформы производилась сборка пакета-заготовки. Для этого преформа оборачивалась разделительной тканью для облегчения снятия вспомогательных слоев с готового арочного элемента после завершения процесса формообразования, а также распределительной сеткой для обеспечения равномерности пропитки углеродной преформы связующим в процессе инфузии. На поверхности распределительной сетки по всей длине арочного элемента размещалась распределительная лента в верхней части преформы для ускорения процесса её пропитки, на которую устанавливались штуцеры для подачи связующего. Аналогичные штуцеры устанавливались и на места установления вакуума. Количество штуцеров (точек подачи связующего) определялось с помощью математического моделирования процесса вакуумной инфузии в программе конечно-элементного моделирования PAM-RTM с учётом вязкости связующего BCB-43 (0,5 - 1,5 Па·с) и проницаемости пакета армирующего наполнителя из плетеной преформы с учетом фильтрационных особенностей распределительной сетки на его поверхности. Моделирование процесса вакуумной инфузии в программе PAM-RTM проводилось в соответствии с законом Дарси, определяющим расход однородной жидкости через пористую среду при ламинарном режиме потока.

По результатам моделирования установлено, что продолжительность распределения связующего по всей поверхности образца при рядной схеме расположения 4х точек подачи связующего на распределительной ленте на одинаковом расстоянии друг от друга и трех точек подачи вакуума, расположенных равно удаленных на диаметрально противоположных сторонах арочного элемента («в шахматном порядке»), составила 20 минут, что значительно меньше жизнеспособности связующего BCB-43.

Поскольку скорость прохождения связующего по распределительной сетке значительно превышает скорость пропитки преформы по её толщине, для минимизации потерь связующего требовалось обеспечить более медленное прохождение фронта связующего к точкам подачи вакуума в непосредственной близости от них. Для обеспечения этого, а также для устранения отпечатка штуцера (дефекта) на поверхности готового арочного элемента между разделительной тканью и штуцером размещался дренажный слой из нетканого материала толщиной 1 см. Таким образом, в процессе пропитки фронт связующего за 20 минут охватывал всю поверхность распределительной сетки, после чего начиналась пропитка слоёв преформы по её толщине.

Заключительным этапом сборки пакета-заготовки является обертывание заготовки вакуумной пленкой и фиксация её при помощи герметизирующей ленты для создания герметичности пакета-заготовки.

Собранный таким образом вакуумный мешок для инфузионной пропитки проверяли систему на герметичность. Значение вакуума должно составлять не менее 0,975 МПа. Падение вакуума составляло не более 0,1 МПа за 10 мин.

После сборки пакета-заготовки и проверки его на герметичность производили процесс пропитки связующим ВСВ-43. Процесс пропитки заканчивался после полного расхода связующего, после чего вакуумную систему отключали и оставляли пропитанное изделие в комнатных условиях для полного формообразования. Количество связующего, необходимого для пропитки преформы, подготавливали с небольшим запасом, исходя из соотношения 1:1 к массе преформы, учитывая излишки связующего, оставшиеся в шлангах подачи связующего, отвода вакуума и ловушке для обеспечения содержания связующего в готовом изделии порядка 40 масс. %.

После завершения процесса формообразования связующего (после 24 ч. при 20 °С), с арочного элемента удаляли вспомогательные слои – воздухонепроницаемый слой (вакуумный мешок), распределительную сетку и распределительную ленту подачи связующего, разделительную ткань. Также сдували и удаляли формообразующую оснастку, термоизоляционный и антиадгезионный воздухонепроницаемый слой.

После этого арочный элемент отверждали при температуре 80–90 °С в течение 4 часов, используя для этого тепловую пушку.

У готового изделия - полого арочного элемента отрезали (выравнивали) края до заданного размера и проводили оценку качества, а именно:

- проверяли соответствие полученных геометрических размеров заданным (хорду, длину, внутренний диаметр, толщину стенки изделия);
- определяли количество дефектов в объеме изделия акустическим импедансным методом дефектоскопом ДАМИ-С09 с разрешающей способностью 5 мм.

После проведения оценки качества арочных элементов, была исследована их работоспособность. Исследование работоспособности производилась после заполнения арочных элементов бетоном марки В40 и последующей выдержки в течение 28 суток – периода окончательного набора прочности бетонной смеси. Нагружение образцов осуществлялось на силовой раме CFM Schiller мощностью 100,0 т производства MTS.

При испытаниях измерялась нагрузка и деформация в различных сечениях конструкций. При этом показания нагрузки определялись в середине пролета на штоке гидроцилиндра, а для определения деформации в 4-х точках по длине арки (середина

пролета, четверть пролета – 2 шт., опорная зона) устанавливалось по четыре тензорезистора («розетки») – в продольном направлении оси образца (2 шт.), в поперечном и под соответствующим углом армирования. По окружности сечения розетки размещали в 3-х точках (верх, низ и середина окружности). В середине пролета, кроме того, устанавливали дополнительные тензорезисторы на уровне четверти высоты сечения.

Исследования работоспособности углепластиковых арочных конструкций проводили в несколько стадий. На первой стадии исследовалось влияние угла армирования углепластиковой оболочки на прочность арочной конструкции с использованием образцов толщиной 3 мм, с внутренним диаметром 300 мм, длиной 8 м и стрелой подъёма 1,6 м. Арочные оболочки с углом армирования 30° показали несущую способность 27 тонн, а арочные оболочки с углом армирования 40° показали несущую способность 15 тонн. Поэтому дальнейшее исследование работоспособности арочных элементов из углепластика с бетонным сердечником проводилось на образцах с укладкой в 30°.

Также арочный элемент с укладкой в 30° был подвержен малоцикловым испытаниям на базе 10^4 циклов. Нагружение производилось в 3 этапа:

- 1 этап - производилось нагружение арочной конструкции со скоростью 0,2 мм/сек до среднего значения силы в ходе проведения предыдущего испытания (20 т);
- 2 этап - запуск динамического испытания с циклическим изменением величины приложенной вертикальной нагрузки с постоянной амплитудой 6 т и частотой 1 Гц.
- 3 этап - запуск динамического испытания с циклическим изменением величины приложенной вертикальной нагрузки с постоянной амплитудой 10 т и частотой 1 Гц.

Испытания показали, что на базе 10^4 циклов в данных диапазонах нагружения наблюдается упругий характер деформирования при обеих амплитудах нагружения. При проведении испытаний амплитудой 6 т разрушения образца не зафиксировано, при нагружении амплитудой 10 т образец разрушился после более чем 10^4 циклов нагружения.

На второй стадии было проведено исследование прочности арочного элемента с толщиной стенки 6 мм, внутренним диаметром 300 мм, длиной 8 м и стрелой подъёма 1,6 м. Результаты испытаний приведены на рисунке 4.

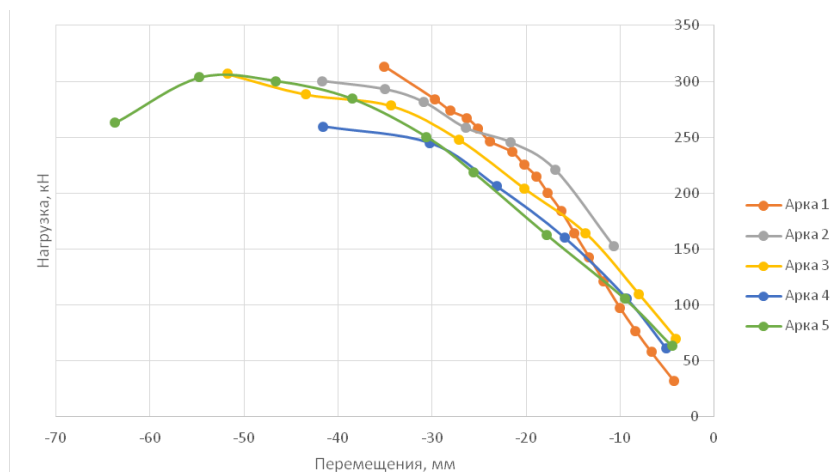


Рисунок 4 – Диаграмма нагрузка-перемещение при испытании арочных элементов

Полученные данные свидетельствуют о высокой прочности и надёжности арочных конструкций. Среднее значение несущей способности составляет 30,34 т, среднее арифметическое отклонение 2.

Седьмая глава посвящена практической реализации полученных результатов. На разработанные технологии изготовления углепластика ВКУ-51 и арочного элемента из него была выпущена соответствующая нормативная документация. На разработанный углепластик ВКУ-51 был выпущен паспорт №1940. Получен патент, подтверждающий уникальность и новизну предложенных технологических решений при изготовлении арочного элемента. С использованием 19 углепластиковых арочных элементов, изготовленных с применением разработанной технологии из углепластика ВКУ-51, был построен первый в Российской Федерации автомобильный арочный мост с двумя полосами проезжей части и двумя тротуарами длиной 19,6 м, шириной 12 м с максимальной нагрузкой до 100 тонн в посёлке Языково Корсунского района Ульяновской области. Мостовое сооружение введено в эксплуатацию в 2017 г. и безаварийно эксплуатируется в настоящее время, что подтверждает надёжность разработанных материалов и конструкций из них, применённых при строительстве моста.

Выводы

1. С учётом требований к углепластику по физико-механическим и технологическим характеристикам проведён выбор связующего для его изготовления по технологии вакуумной инфузии. Выбрано эпоксивинилэфрное связующее ВСВ-43, обеспечивающее при температурах его переработки до 40 °С получать ПКМ с высокими удельными характеристиками.

2. Установлены температурно-временные зависимости формообразования и определен оптимальный температурный интервал переработки связующего ВСВ-43 по технологии вакуумной инфузии при 20÷30°С с учётом технологической

жизнеспособности связующего. Оптимальным режимом, обеспечивающим максимальную степень конверсии (98,2%) и температуру стеклования (102 °С), является: 20°С - 24 ч, 80°С – 4 ч.

3. Показано влияние комплексного воздействия температуры, влаги и агрессивных сред на характеристики связующего: наибольшее влияние на его физико-механические характеристики оказывает экспозиция в воде с температурой 60 °С в течение 30 суток (сохранение свойств 85%). Экспозиция в щелочном растворе с pH=13 в течение 7 суток показала сохранение свойств на 91%, следовательно связующее ВСВ-43 стойко к действию щелочной среды и может использоваться для изготовления конструкций из ПКМ, находящихся в контакте с бетоном.

4. Показано, что оптимальным наполнителем для изготовления ПКМ является плетёная преформа из углеродного волокна Zoltek 48K (Panex 35) с углом ориентации волокон 30 °С, изготовленная на машине радиального плетения модели Herzog RF 1-144-120.

5. На основе эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43 и плетеной преформы, изготовленной из углеродного волокна Zoltek 48K (Panex 35) разработан углепластик марки ВКУ-51, применимый для изготовления крупногабаритных арочных конструкций и определена зависимость его физико-механических характеристик от угла армирования плетёной преформы. Выявлено, что для обеспечения требуемых упруго-прочностных характеристик для работоспособности трубобетонной конструкции из ПКМ наиболее целесообразно использование преформы с углом плетения 30°.

6. Исследовано влияние комплексного воздействия температуры, влаги и агрессивных сред на характеристики углепластика и показано, что наибольшее влияние на его физико-механические характеристики оказывает экспозиция в воде при 60 °С в течение 60 суток (сохранение свойств 75%). Следовательно, углепластик марки ВКУ-51 устойчив к воздействию эксплуатационных факторов и пригоден для изготовления арочных конструкций. Экспозиция в щелочном растворе с pH=13 в течение 7 суток показала сохранение свойств 89%. Следовательно, углепластик марки ВКУ-51 стоек к действию щелочной среды и может использоваться для изготовления арочных конструкций, находящихся в контакте с бетоном.

7. Исследовано влияние факторов внешней воздействующей среды на физико-механические характеристики по итогам экспозиции углепластика ВКУ-51 в течение 5 лет на открытом стенде в зоне умеренного холодного климата с промышленной атмосферой (г. Москва – на климатической площадке НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ) и зоне умеренного климата (г. Геленджик – Геленджикский центр климатических испытаний

имени Г.В. Акимова НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ). Установлено, что сохранение прочностных характеристик углепластика ВКУ-51 составило около 91 %).

8. Разработана технология изготовления полого конструкционного арочного элемента из углепластика марки ВКУ-51, заключающаяся в изготовлении элемента длиной до 15 метров, стрелой подъёма до 6 метров и диаметром 300 мм по технологии вакуумной инфузии в «полевых» условиях без применения дорогостоящего специализированного оборудования. Оригинальность разработанной технологии подтверждена получением патента РФ.

9. Исследована работоспособность арочного элемента из углепластика ВКУ-51 с бетонным сердечником и установлено, что несущая способность арочной конструкции, изготовленной из углепластика с углом армирования 30°, превышает несущую способность конструкции, изготовленной из углепластика с углом армирования в 40°, на 80% и составляет в среднем 30,34 тонны.

10. С использованием арочных элементов из углепластика ВКУ-51 построен первый в Российской Федерации двух полосный автомобильный мост в посёлке Языково Карсунского района Ульяновской области с двумя пешеходными переходами длиной 20 метров и максимальной нагрузкой 100 тонн, который надёжно эксплуатируется в течение 6 лет.

Список основных трудов по теме диссертации, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Мурашов В.В., Слюсарев М.В., Евдокимов А.А. Контроль качества оболочек арочных элементов надземных частей опор быстровозводимых мостовых сооружений из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7(43). Ст.10. С.84-97. DOI:10.18577/2307-6046-2016-0-7-10-10.

2. Евдокимов А.А., Раскутин А.Е., Мишкин С.И., Кучеровский А.И. Восстановление аварийных мостов при помощи углепластиковых арочных элементов // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2017 г. №5. Ст.3. С.36-45.

3. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №6 (54). Ст. 5. DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.

4. Евдокимов А.А., Раскутин А.Е., Мишкин С.И., Михалдыкин Е.С. Арочные мосты с применением углепластиковых арочных элементов // Конструкции из композиционных материалов. 2019 г. №2. С.22-29.

5. Евдокимов А.А., Имамединов Э.Ш., Малаховский С.С. Усиление строительных конструкций из бетона системой внешнего армирования из углепластика // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. №10(92). Ст.08. С.73-80. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-73-80.

6. Евдокимов А.А., Петрова А.П., Павловский К.А., Гуляев И.Н. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. №3(97). Ст.12. С.128-136. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-128-136.

7. Венедиктова М.А., Краснов Л.Л., Евдокимов А.А., Петрова А.П. Исследование возможности применения огнезащитной пасты для повышения пожаробезопасности конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. № 9(103). Ст.07. С.67-75. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.

8. Патент РФ № 2633719 от 12.10.2016 г. «Способ изготовления полого конструктивного элемента из композиционного материала».

Список основных трудов по теме диссертации, опубликованный в рецензируемых изданиях:

9. Евдокимов А.А., Ильичёв А.В., Михалдыкин Е.С. Растяжение анизотропных слоистых полимерных композиционных материалов на основе углеродных преформ с биаксиальным плетением // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – № 7. – С. 72-79.

10. Старцев В.О., Кузнецов Ю.И., Евдокимов А.А. Влияние сезонности климатического воздействия на изменение цветовых характеристик эпоксидной эмали ЭП-140// Коррозия: материалы, защита. 2017 г. №6. С.31-36.

«Полимерный композиционный материал, изготавливаемый по технологии вакуумной инфузии с формообразованием при температурах до 40°С»

Подписано в печать

Формат бумаги 60×90/16. Печ. Л 1,00. Тираж 80 экз.

Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ

105005, г. Москва, ул. Радио,17