

МАШИНОЗНАВСТВО

Ю.О. Нікітін, І.Г. Черниш

ВИВЧЕННЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ НИЗЬКОЦІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ МІКРОМЕХАНІКИ

Представлені результати експериментальних даних досліджень процесу одержання абляційно-стійких виробів, виготовлених із наповненого піноматеріалу Ріпор модифікованим терморозширеним графітом. Показано, що деформаційно-спектральний метод може бути використаний для оцінки процесів структурних перетворень поверхневого шару композиційних матеріалів, а трибоспектральні критерії характеристики можуть бути використані як критерії для оцінки технологічних процесів одержання абляційно-стійких композиційних матеріалів.

Створення космічного літального апарату (КЛА) потребує забезпечення постійних геометричних форм та його ваги, які можуть змінюватись внаслідок ефекту абляції, руйнування та винесення частини матеріалу з поверхні зіткнення КЛА зі щільними шарами Землі.

Матеріали аерокосмічного призначення мають бути легкими і міцними, а також повинні забезпечувати рівноважний стан між умовами обтікання матеріалу високошвидкісним газовим струменем і здатністю матеріалу відводити або розсіювати тепло. Причому взаємозв'язок зовнішнього теплообміну з внутрішнім теплообміном матеріалу може змінити не тільки рівень абляції, а й повністю змінити механізм руйнування [1].

Як показали теоретичні та експериментальні дослідження різних теплозахисних матеріалів при обтіканні їх високошвидкісним газовим струменем, що містить рідкі та тверді частки, механізм абляційного руйнування складається з багатьох елементарних фізико-хімічних процесів, які ускладнюють здійснення теоретичної інтерпретації експериментальних даних і побудову загальної математичної моделі явища [2].

Експериментальна оцінка абляційного руйнування матеріалів у стендових умовах, що імітують умови входу і виходу КЛА у щільні шари атмосфери Землі, залишається хоча і дорогоцінним дослідженням, але єдиними умовами оцінки технології одержання абляційно-стійких матеріалів.

Найбільш перспективними висхідними компонентами для створення абляційно-стійких матеріалів є термореактивні полімери (смоли), графіт і його сполуки.

Термореактивні смоли у чистому вигляді не застосовуються як абляційно-стійкі матеріали, а використовуються як зв'язуючі речовини в композиційних матеріалах. Внаслідок дії високих температур відбувається розклад смоли і утворення на поверхні матеріалу коксового (вуглецевого) матеріалу, що сприяє зменшенню швидкості винесення газоподібних продуктів із зміцненого шару коксу [1].

Для створення абляційно-стійких матеріалів особливого значення набувають розширені форми кристалічного графіту, які, дякуючи своїм фізико-хімічним властивостям, є перспективними компонентами конструкційних композиційних матеріалів. Але в чистому вигляді при високих температурах (1000° С) терморозширений графіт (ТРГ) внаслідок окислення легко руйнується і для його застосування використовують два методи: створення шаруватого композиту шляхом нанесення на ТРГ відповідного покриття або одержання дисперсного композиційного матеріалу, який перетворює вуглицеву поверхню в стійкий до окислення карбід [3].

Враховуючи специфіку роботи поверхневого шару абляційно-стійких матеріалів, в умовах дії високотемпературних газових струменів стає необхідним використання експериментальних методів мікромеханіки поверхні, які дозволяють розширити уяву про механізм руйнування і провести оцінку технологічних процесів створення таких матеріалів.

Методи неперервного утискування індентора та деформаційно-спектрального аналізу є ефективними методами мікромеханічних випробувань, які збільшують обсяг отриманої інформації про фізичний стан поверхневого шару матеріалу [4, 5].

Важливим напрямком розвитку цих методів є використання їх для низькоцільних матеріалів з малою відбитною здатністю поверхні (вуглицеві матеріали) і матеріали, які змінюють розміри відбитку після зняття навантаження (полімери), для оцінки технологічних процесів їх створення з метою поліпшення абляційних властивостей.

Матеріали

Для дослідження використовувались вуглицеві матеріали, одержані на основі терморозширеного графіту щільністю від 30 кг/м^3 до 1000 кг/м^3 та високоякісті полімерні піноматеріали щільністю від 40 кг/м^3 до 50 кг/м^3 .

Для одержання композиційного високоякісного полімерного матеріалу використовували поліізоціануратні компоненти А і Б (Ріпор) та порошок ТРГ. Компонент А містив (мас. %): ацетат калію – 0,5, гліцерацетат – 3,7, КЕПГА – 8,3, фреон – 12. Компонент Б мав 75,5 мас. % ПІЦ (поліізоціанурату). Порошок ТРГ отримували шляхом обробки природного графіту концентрованою сірчаною кислотою в присутності окислювача – амонію надсірчано-кислого з наступною термообробкою в межах температур від 400°C до 1000°C . Такі технологічні умови одержання ТРГ призводять до особливого вигляду деформування плоских вуглицевих шарів, що викликає утворення часток порошку черв'яковоподібної форми з щільниковою (сортовою) структурою, яка має насипну щільність $10\text{--}59 \text{ кг/м}^3$.

Одержання композиційного високоякісного полімерного матеріалу здійснювалось шляхом введення в поліізоціануратні компоненти наповнювачі у вигляді порошку ТРГ різної концентрації (до 5 мас. %) з наступним фіксуванням часу зрушування та часу твердіння. Отриманий композиційний матеріал набував сірого або чорного кольору залежно від концентрації ТРГ у полімерній смолі.

Одержання композиційних графітових матеріалів здійснювалось шляхом модифікування нітридом бору (BN) або кремнієм (Si) з різною концентрацією (до 20 мас. %) поверхні часток порошку ТРГ з наступним пресуванням модифікованого порошка ТРГ до щільності від 30 кг/м^3 до 1300 кг/м^3 .

Технологічний процес поліпшення абляційних властивостей матеріалів на основі піноматеріала і ТРГ полягає в оптимізації технології одержання полімера з різними процентним вмістом наповнювача, а матеріалів на основі ТРГ – в оптимізації процесу синтезу ТРГ з модифікуючими компонентами різної концентрації і технологій їх формування.

Із вищезазначених композиційних матеріалів виготовляли зразки, поверхня яких була піддана мікромеханічним дослідженням, а потім модельні зразки були випробувані з метою визначення абляційних властивостей.

Методи

Реалізація методу неперервного втискування індентора здійснюється шляхом одночасної реєстрації глибини впровадження індентора h і навантажень P . Внаслідок випробувань маємо залежність $P = \varphi(h)$ у вигляді двокоординатної діаграми (рис. 1).

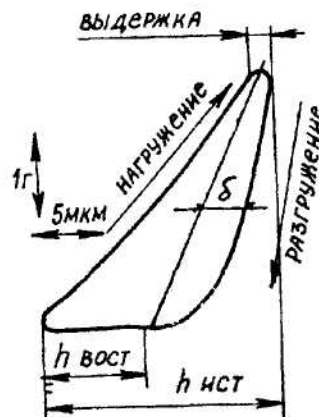


Рис. 1

На основі одержаної діаграми можна оцінити пружні та релаксаційні властивості, виявити кінетичні та структурні закономірності мікропластичної деформації на ділянці активного навантаження, визначити ступінь деформування, провести оцінку невідновленої (дійсної) мікротвердості (HB_h) тощо [4].

Метод деформаційно-спектрального аналізу є новим підходом до вивчення стану поверхневих шарів матеріалів. В його основі лежить створення силової дії шляхом впровадження в поверхню алмазного індентора і переміщення з постійною швидкістю зразка в режимі пружно-пластичного

деформування. В процесі переміщення зразка індентор здійснює примусові коливання, характер яких обумовлений опором структурних складових поверхневого шару. Зміна опору усередині і на межі фрагментів структури носить випадковий характер і відповідає миттєвим змінам тангенціальної сили, яка в реальному масштабі часу вимірюється і перетворюється в електричний сигнал.

Отже, процес зміни тангенціальної сили P_T з часом є сукупністю коливальних полігармонічних процесів з періодами, пропорційними розміру фрагментів, блоків і інших структурних складових матеріалу [5]. Процес випробовування зразків деформаційно-спектральним методом включав послідовну установку зразків у тримачі, впровадження в поверхню зразків індентора навантаженням в 5 г. Після 10–15-секундної витримки під навантаженням зразки переміщали зі швидкістю 80 мкм/с, реєстрували в межах частот 0–20 Гц величину тангенціальної сили P_T переміщення індентора і фіксували одержану інформацію на магнітному диску ПЕОМ керуючого обчислювального комплексу КОК-07Ф. Обсяг кожної експериментальної реалізації складав більше 1000 значень. Випробовування проводили на різних ділянках поверхневого шару кожного зразка з метою отримання ансамблю характеристик імовірного процесу. Для обробки експериментальних даних, що реєструвались у реальних межах часу, використовували метод перетворення Фур'є, який дозволяє здійснити просту інтерпретацію отриманих результатів шляхом їх спектрального аналізу з використанням ПЕОМ.

Результатом експериментальних досліджень є одержання трибоспектральної характеристики $S_T = \varphi(f)$, де S_T – спектральна густина, f – частота вимушених коливань індентора. Для аналізу отриманих експериментальних даних використовували максимальну спектральну густину S_T^{max} , яка з фізичної точки зору характеризує максимальну енергію деформування основних за розміром структурних складових матеріалу.

Оцінка працездатності пінокомпозиційних моделей захисного призначення проводилась на плазмостенді ВПС-1000-Л/5. Режим випробувань відповідав таким умовам: тепловий потік – 30 ккал/м²·с, тиск у випробувальній камері – 0,044 атм., час взаємодії – до 60 с.

Оцінка працездатності моделей, виготовлених із композиційних матеріалів на основі ТРГ, проводилась у високотемпературному струмені газодинамічного стенду. Високотемпературний газовий струмінь створювався за рахунок спалювання гасу (керосину) у повітрі із надлишком кисню [6]. Режим випробувань відповідав наступним умовам теплового потоку: витрати часу – 50 г/с, витрати повітря – 250 г/с, час випробувань – 120 с.

Працездатність моделей оцінювали за такими критеріями: збереження геометричної форми, оцінка вагових характеристик, оцінка поверхневого виносу, поява поверхневого руйнування.

Вимірювання виносу маси та оцінка поверхневого виносу полягає у вимірюванні маси та геометричних розмірів моделей до і після випробувань, а потім розраховували лінійний винос ($\Delta V/V$) та (ΔG) [7].

До проведення випробувань моделей за умов взаємодії високотемпературного газового струменя з метою оцінки їх абляційних характеристик були проведені мікромеханічні дослідження їх поверхонь.

Результати

Аналіз отриманих результатів показав, що для високоякістих піноматеріалів залежність рівня поверхневих шарів (HB_h) від відсоткового вмісту наповнювача (ψ) має складний характер (рис. 2).

Величина мікротвердості (HB_h) при 0,5%-му вмісту наповнювача у піноматеріалі має явно виражений максимум. Причому, чим вища температура отримання ТРГ, тим вищий рівень міцності поверхневого шару пінокомпозиційного матеріалу.

Згідно з аналізом даних між міцністю поверхневих шарів (HB_h) і величиною лінійного виносу ($\Delta V/V$) існує прямий кореляційний зв'язок (рис. 3), який може бути апроксимований прямолінійною залежністю:

$$(HB_h) = a - b(\Delta V/V),$$

де a , b – коефіцієнти апроксимації, які суттєво залежать від умов випробувань матеріалу моделі.

Зі збільшенням рівня міцності поверхневого шару пінокомпозиційного матеріалу зменшується величина виносу матеріалу з поверхневого шару моделей. Висхідний високоякістий піноматеріал (рис. 3, +) має гіршу абляційну стійкість, а найліпші показники абляційної стійкості у пінокомпозицій, які містять 0,5 % ТРГ, отриманого при температурі 1000° С (рис. 3, N 9,2).

Деформаційно-спектральним методом встановлено, що введення ТРГ у піноматеріал призводить до суттєвої зміни структури. Так, для наповненого піноматеріалу спостерігається

більш високий рівень неоднорідності характеристик міцності матеріалу вздовж траси сканування індентора по поверхні, про що свідчить максимальний рівень спектра S_T^{max} на нульовій частоті (рис. 4, крива 1). Більш низький рівень максимальної величини спектральної густини S_T^{max} для висхідного піноматеріалу (рис. 4, крива 2) свідчить про те, що міцність поверхневого шару нижча, ніж наповненого матеріалу.

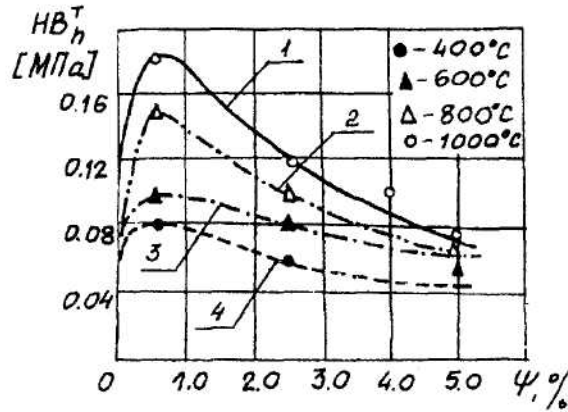


Рис. 2. Залежність величини мікротвердості пінокомпозиційних матеріалів від відсоткового вмісту ТРГ, одержаного при температурах: 1 – 1000° С; 2 – 800° С; 3 – 600° С; 4 – 400° С

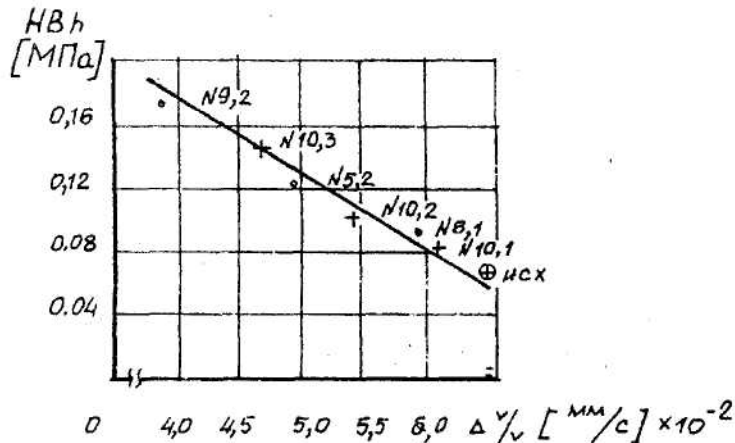


Рис. 3. Залежність величини мікротвердості пінокомпозиційних матеріалів від величини вивосу з їх поверхні для зразків з концентрацією наповнювача ТРГ: 0,5 % (N 9,2, N 10,3); 2,5 % (N 5,2, N 10,2); 5 % (N 8,1, N 10,1). Температура одержання ТРГ: • – 1000° С, + – 800° С

Поверхневий шар наповненого піноматеріалу чинить більший опір пластичному деформуванню, ніж матеріал висхідного високоякісного піноматеріалу. Згідно з аналізом кореляційних функцій розмір структурних елементів висхідного піноматеріалу складає 60–600 мкм, а наповненого піноматеріалу – 60–1800 мкм.

Таким чином, методами неперервного стиснення індентора та деформаційно-спектрального аналізу встановлено, що поліпшення абляційних властивостей композиційного піноматеріалу обумовлено підвищенням структурної неоднорідності матеріалу за рахунок збільшення розміру структурних елементів та їх міцності. Крім того, застосування цих методів дозволяє провести прискорену оцінку абляційних властивостей.

Деформаційно-спектральний метод дозволив встановити немонотонність зміни максимальної спектральної густини S_T^{max} (вихідний параметр деформаційно-спектрального контролю) зі збільшенням уявної густини (рис. 5).

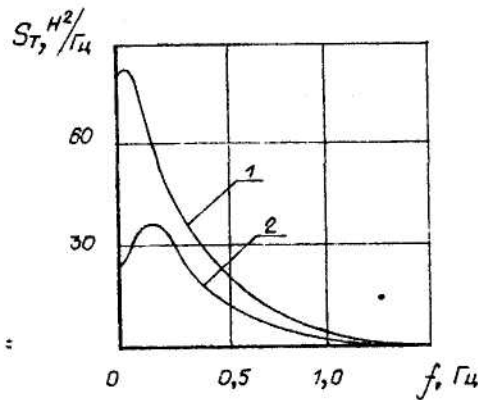


Рис. 4. Трибоспектральні характеристики поверхневого шару піноматеріалу:
1 – з наповнювачем ТРГ; 2 – без наповнювача

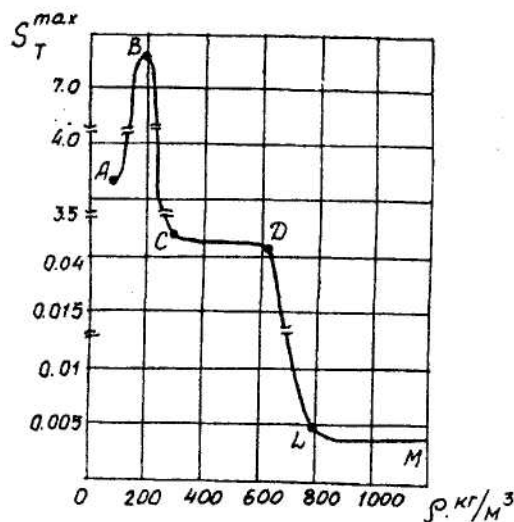


Рис. 5. Зміна максимальної густини трибоспектральних характеристик
в процесі формування терморозширеного графіту

Металографічні дослідження показали, що процес пресування ТРГ супроводжується процесами деформування та руйнування часток ТРГ на блоки і фрагменти. Причому, процес структуроперетворення ТРГ в процесі його пресування повністю ідентифікується результатами деформаційно-спектральних випробувань. Експериментально встановлено наявність зон перехідної і стабільної структури. Так, ділянка перехідної структури *AB* обумовлена процесом деформування висхідних часток ТРГ, а наявність ділянок перехідної структури *BC* і *DL* викликана процесами руйнування часток ТРГ на блоки та фрагменти. Разом з тим встановлено наявність зон стабільної структури *CD* і *LM*, які відповідають наявності однорідно-напруженого стану в матеріалах, виготовлених із ТРГ.

Деформаційно-спектральний метод дозволив встановити технологічні умови формування моделей із ТРГ зі стабільною однорідно-міцнісною структурою поверхні в таких межах уявної густини: $\rho = 300\text{--}500 \text{ кг/м}^3$ і $\rho = 900\text{--}1300 \text{ кг/м}^3$.

Для дослідження були виготовлені моделі із композиційного матеріалу на основі модифікованого ТРГ. Як модифікуючі наповнювачі використали нітрид бору (*BN*) та кремній (*Si*) з концентрацією до 20 мас. %.

Випробовування цих моделей на газодинамічному стенді показали, що всі моделі не мають втрат маси і відсутній винос матеріалу з поверхні. Візуально поверхня має хороший стан, що свідчить про високу ерозійну стійкість матеріалу. Дослідження поверхні моделей методом деформаційно-спектрального аналізу до проведення випробувань на газодинамічному стенді показало, що при 15%-ій концентрації модифікатора *BN* і 10%-ій концентрації *Si* неоднорідність міцнісних властивостей поверхні модельних зразків значно підвищується. Ана-

логічний результат на цих зразках було одержано методом неперервного утискування індентора (рис. 6).

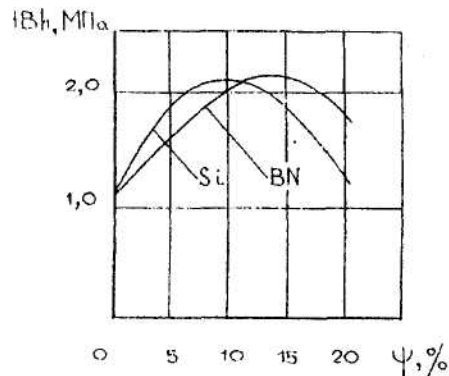


Рис. 6. Залежність величини мікротвердості графітових композиційних матеріалів від відсоткового вмісту модифікатора в ТРГ

Це свідчить про те, що явно виражений ефект покращення абляційних характеристик буде спостерігатися для композиційних графітових матеріалів за більш жорстких температурних і часових умов випробувань, а також за повторно-статичних навантажень відповідних умов багаторазових злетів та посадок космічного літального апарата.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. – М., 1976. – 300 с.
2. Полежаев Ю.В., Михатулин Д.С. Эрозия поверхностей в гетерогенных потоках // Препринт. ИВТАМ, № 2-2777. – М., 1989. – 67 с.
3. Черниш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
4. Бульчев С.И., Алексин В.П., Шоршоров М.Х. Исследование физико-механических свойств материалов в приповерхностных слоях и в микрообъемах методом непрерывного вдавливания индентора // Физика и химия обработки материалов. – 1979. – № 5. – С. 69–81.
5. Запорожец В.В. Динамические характеристики прочности поверхностных слоев и его оценка // Трение и износ. – 1980. – № 4. – С. 602–609.
6. Третьяченко Г.Н., Мельниченко Г.И., Ставцева Л.Ф. Установка для исследования прочности элементов конструкций в условиях воздействия высокотемпературного газового потока и вибрационных нагрузок // Проблемы прочности. – 1985. – № 2. – С. 109–112.
7. Ланделл, Уэйкфилд, Джонс. Экспериментальное исследование коксующихся аблирующих материалов при совместном воздействии конвективного и радиационного нагрева // Ракетная техника и космонавтика. – 1965. – № 11. – С. 136–147.

НИКІПІН Юрій Олександрович – кандидат технічних наук, доцент, науковий співробітник ІХП НАН України.

Наукові інтереси:

– мікромеханіка композиційних матеріалів аерокосмічного призначення.

ЧЕРНИШ Іван Григорович – доктор технічних наук, професор кафедри технології машинобудування Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

– технологія одержання та модифікування високотемпературних матеріалів аерокосмічного призначення;

– хімічне матеріалознавство;

– екологія;

– хімія та технологія поверхні дисперсних матеріалів.