

М.М. Элькади^{1,2}, П.И. Лобода², И.М. Гурия², И.Ю. Тросникова²

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара¹

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского"²

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И КЕРАМИЧЕСКИХ МИКРОСФЕР НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Исследованы физико-механические свойства материалов теплозащитных покрытий, работающих в условиях экстремально высоких температур. Установлено, что использование смеси керамических пустотелых микросфер в фенолформальдегидной матрице позволит получить полимерный композиционный материал с низкими показателями теплопроводности. Показано, что введение 5 мас.% керамических пустотелых микросфер увеличивает прочностные характеристики при сжатии на 20%, а показатели теплопроводности снижает на 40%.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, углеродные волокна, волокнистые пресс-материалы, теплозащитное покрытие

М.М. Елькаді, П.І. Лобода, І.М. Гурія, І.Ю. Троснікова

ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ ІЗ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН ТА КЕРАМІЧНИХ МІКРОСФЕР НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТЕПЛОЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Досліджено композиційні волокнисті прес-матеріали, що відповідають вимогам, які пред'являються до матеріалів теплозахисних покриттів. Досліджено фізико-механічні властивості матеріалів теплозахисних покриттів, що працюють в умовах екстремально високих температур. Встановлено, що використання суміші керамічних пустотілих микросфер в фенолформальдегідній матриці дозволить отримати полімерний композиційний матеріал з низькими показниками теплопровідності. Показано, що введення 5 мас.% керамічних пустотілих микросфер збільшує показники міцності при стисненні на 20%, а теплопровідність зменшується на 40%.

Ключові слова: полімерні композиційні матеріали, вуглецеві волокна, волокнисті прес-матеріали, теплозахисне покриття

M.M. Elkady, P.I. Loboda, I.M. Guriya, I.Yu. Trosnikova

INFLUENCE OF CERAMIC MICROSPHERES/CARBON FIBERS ON THE THERMAL SHIELD COATINGS' PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Investigated composite fibrous bulk molding compound (BMC) materials that meet the requirements for materials of thermal shield coatings. The physical and mechanical properties of materials for thermal shield coatings operating at extremely high temperatures have been investigated. A polymer composite material with carbon fibers as a filler and phenol-formaldehyde as a matrix (binder) plays an effective role in resisting high temperatures, since the matrix evaporates and burns on the surface, creating a thermal protective layer. It was found that the use of a mixture of hollow ceramic microspheres in the phenol-formaldehyde matrix will make it possible to obtain a polymer composite material with low thermal conductivity. The introduction of ceramic hollow microspheres in the amount of 5 wt. % increases the compression strength indicators up to 20% and decreases the thermal conductivity up to 40 %.

Key words: polymeric composite materials, carbon fibers, fibrous press materials, heat-protective coating

Постановка проблемы. Данная работа относится к ракетным двигательным установкам, а именно к ракетным двигателям на твердом топливе (РДТТ) с внутренней поверхностью горения с нанесенным на внутреннюю поверхность корпуса теплозащитным покрытием.

Одним из наиболее сложных вопросов разработки материала теплозащитного покрытия (ТЗП) для РДТТ является обеспечение его физико-механических характеристик за весь период эксплуатации в условиях экстремально высоких температур (до 2000° С).

В качестве материалов для покрытий используют низкотеплопроводные керамики, пиролитический графит, композиционные материалы с полимерной матрицей или связующим [1].

Наиболее высокими механическими характеристиками владеют покрытия, сформированные на основе углеродных волокон, поскольку прочность волокон, как правило, составляет 0,5...5 ГПа в зависимости от типа волокон [1-2].

Анализ последних исследований и публикаций. Полимерные композиционные углеволокнистые материалы, созданные во второй половине 20-ого века, уже не соответствуют техническим требованиям современности. Поэтому возникла необходимость разработки нового класса материалов для теплозащитных покрытий (ТЗП) с высокими показателями физико-

механических характеристик с целью уменьшения веса космических аппаратов, увеличения дальности полета, обеспечения требуемой длительности сроков эксплуатации и т.д.

Углеволокнистые композиционные пресс-материалы с фенольной матрицей, в основном, используются для производства ответственных деталей и узлов для различных отраслей промышленности, в том числе и деталей, работающих в условиях высоких температур. Фенолформальдегидная матрица с углеродными волокнами в качестве наполнителя особенно эффективна при сопротивлении высоким температурам, поскольку матрица испаряется и горит на поверхности, создавая термозащитный слой [3].

С целью уменьшения показателей теплопроводности [Ли Дж. и соавторы] было исследовано влияние размеров частиц на теплопроводность в гранулированных смесях. Исследовано 2 вида смесей частиц, измельченных резиновых шин и хромовые сферы с добавлением в качестве наполнителя в обе смеси сплошных микростеклофер [4].

В работе [Кузенберри и соавторы] смесь сплошных и пустотелых микросфер введена в терморезистивное эпоксидное связующее в целях оптимизации физико-механических характеристик, снижения коэффициента термического расширения и плотности материала [5].

В настоящее время для повышения прочностных свойств полимерных и композиционных материалов (ПКМ) и металлических композиционных материалов (МКМ) широко применяют углеродные нанотрубки (УНТ). Также УНТ используют для армирования защитных поверхностных слоев изделий [6].

С целью увеличения прочностных показателей, введены углеродные нанотрубки в смесь пустотелых стеклянных микросфер с эпоксидной матрицей в качестве связующего [7]. В результате добавления в смесь 0,3 мас. % углеродных нанотрубок, увеличена прочность на сжатие на 17-25%.

Таким образом, введение керамических микросфер и углеродных нанотрубок позволит увеличить физико-механические характеристики и снизить теплопроводность создаваемого материала теплозащитного покрытия. Керамические микросферы и углеродные нанотрубки выступают в качестве армирующего для углеродных пресс-материалов с фенолформальдегидной матрицей.

Проведенные исследования авторами работ [8-9], утверждают, что более высокое содержание графитовых чешуек может повысить термомеханические свойства композитов. Также применены различные графитовые частицы при получении композиционных фторированных этилен-пропилен/графитовых деталей методами экструзии и компрессионного формования.

В работе Ли Хана и соавторов [10] трехмерная модель теплового расчета была разработана для оценки теплового поведения стекловолокна/фенольного композита, подверженного тепловому потоку с одной стороны.

Модель была построена на уравнениях теплопередачи и сохранения энергии, в которых теплопередача имеет форму анизотропной теплопроводности, поглощение посредством разложения матрицы и диффузии газа. Исследован ряд композиционных волокнистых пресс-материалов, подходящих, по нашим предположениям, для создания материала ТЗП (табл. 1).

Постановка заданий исследования. Целью данной работы является исследование влияния керамических пустотелых частиц на физико-механические свойства композиционного материала с полимерной фенолформальдегидной матрицей, наполненной углеродными волокнами.

Изложение основного материала. В работе исследованы углеволокнистые композиционные материалы, полученные по технологической схеме, описанной ниже.

Технологическая схема получения образцов армирующих углеродных волокнистых пресс-материалов с керамическими пустотелыми микросферами [2].

Технологическая схема

1-й этап (холодное прессование)

Углеродные волокна (размером 10-600 мкм) – 50 мас. %

+

Керамические пустотелые микросферы (диаметром 30-150 мкм) – 5 мас. %

+

Фенолформальдегидная смола – 45 мас. %

|

Прессование при комнатной температуре в пресс-форме Ø16 под давлением до 21±1 МПа

2-й этап (горячее прессование)

Углеродные волокна (размером 10-600 мкм) – 50 мас. %

+

Керамические пустотелые микросферы (диаметром 30-150 мкм) – 5 мас. %

© М.М. Элькади, П.И. Лобода, И.М. Гурия, И.Ю. Тросникова

+

Фенолформальдегидная смола – 45 мас.%

|

Нагрев пресс-формы до 200°C

|

Горячее прессование в пресс-форме Ø17 под давлением до 21±1 МПа

Таблица 1.

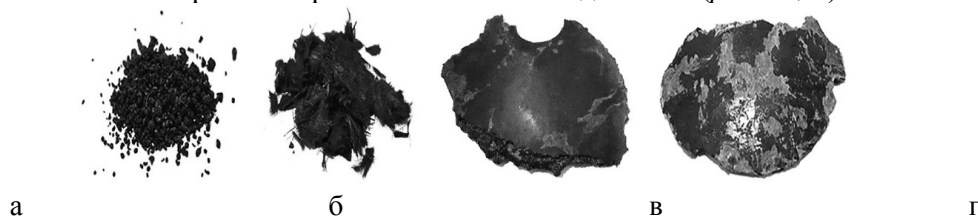
Сравнение технических свойств композиционных волокнистых пресс-материалов

Параметр	MS-1H [11],[12]	AMC 2593 [13]	0160 [14]	T399J [15]	T45HT [16]	CF8030 [17]	Lytex SF 6090 [18]
Внешний вид	Объемная формовочная смесь	Нет данных	Объемная формовочная смесь	Нет данных	Объемная формовочная смесь	Гранула	Формованный листовой
Наполнитель	Углеродное волокно	Углеродное волокно	Стекловолокно	Нет данных	Нет данных	Углеродное волокно	Углеродное волокно
Связующее	Эпоксидное	Фенольное	Ненасыщенное полиэфирное-полиэстерное	Фенольное	Винилэфирное	Фенольное	Эпоксидное
Плотность, г/см ³	1,48-1,52	1,55	1,9	1,7-1,9	1,69-1,89	1,35	1,45
Предел прочности на изгиб, МПа	439,2	386	100	155	168 - 195	250-300	Нет данных
Ударная вязкость, Дж/см ²	Нет данных	1,28	3	3,77	6,78-7,85	Нет данных	Нет данных
Усадка, %	Нет данных	Нет данных	0,15	0,3	0,05	0,00 – 0,10	0,001

Минимальная плотность образцов без добавления керамических пустотелых микросфер после горячего прессования при давлении ~ 2 МПа составляет 1,462 г/см³, а после введения керамических пустотелых микросфер - 1,422 г/см³ [2].

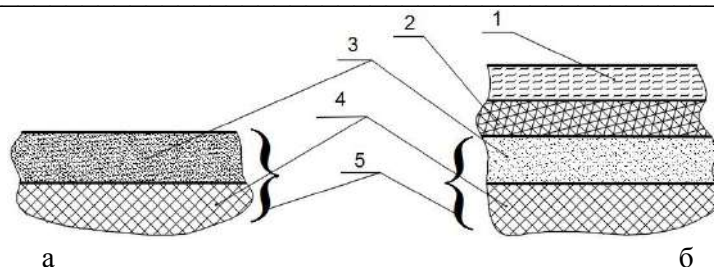
В работе представлены изломы деталей (рис.1) из углеволокнистых композиционных пресс-материалов №3 и №4 (рис.1 в, г).

Микроструктурный анализ материалов проведен при помощи электронного микроскопа Selmi (РЭМ 106И). Проведенные исследования позволили описать условное строение готовых изделий углеволокнистых пресс-материалов №3 и №4 в виде схемы (рис.2 а, б).



а - материал №1; б - материал №2; в - материал №3; г - материал №4

Рис. 1. Углеволокнистые композиционные пресс-материалы



а - материал №3; б - материал №4; 1 - технический слой; 2 - защитный слой; 3 - промежуточный слой; 4 - основной слой; 5 - рабочий слой

Рис. 2. Структура углеволокнистого пресс-материала

Микроструктурный анализ материалов №1 и №2 (рис.3 а,б), №3 (рис.3 в,г) и №4 (рис.3 д,е) показал, что микроструктура состоит из углеродных волокон, стекловолокон различной длины и диаметра, а также смеси тяжелых металлов.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа материалов №3 и №4

Материал/точка	Элемент	Содержание, %	Примечание	
Промежуточный слой	3/1	Al	0,24	Рис.3в
		Si	0,02	
		P	0,12	
		Fe	98,29	
Промежуточный слой	3/2	P	25,59	Рис.3в
		Ca	0,85	
		Fe	27,00	
		Zn	46,56	
Промежуточный слой	4/1	P	15,60	Рис.3д
		Fe	32,42	
		Zn	51,99	
Промежуточный слой	4/2	P	0,11	Рис.3д
		Fe	98,70	
		Zn	1,19	
Основной слой	4/3	Al	99,86	Рис.3е
		Cl	0,14	
Основной слой	4/4	Al	11,15	Рис.3е / Стекловолокно
		Si	47,28	
		Ca	40,84	
		Fe	0,74	

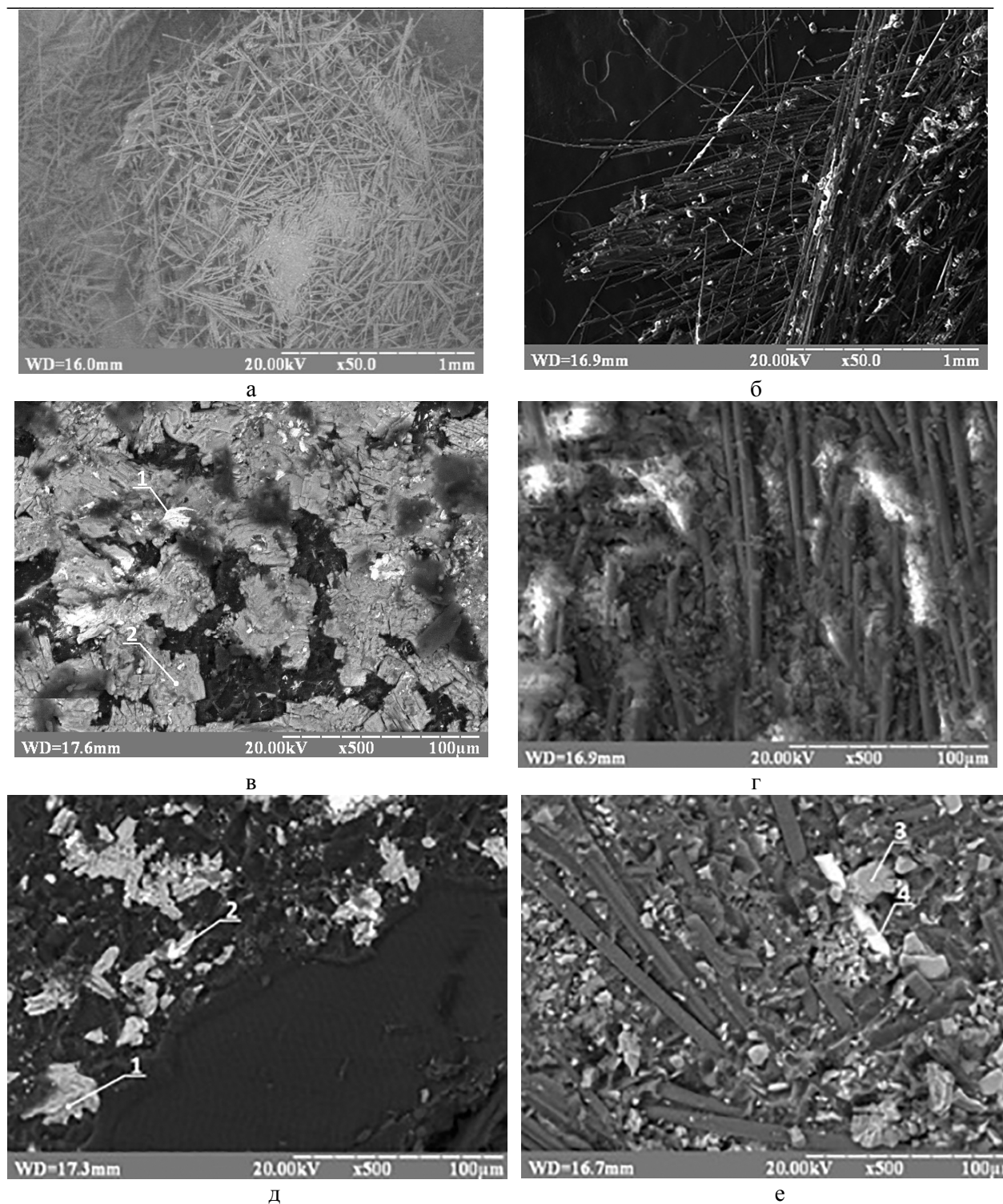
Рентгенофазовый анализ образцов материалов №1, №2, №3 и №4 проведен на дифрактометре Ultima IV фирмы "Rigaku" в $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$) излучении. Шаг передвижения образцов по 2θ на $0,04^\circ$, с экспозицией $2^\circ/\text{с}$.

Дифрактограммы обрабатывались с использованием пакета программ RIR и Риетвельда в программном обеспечении PDXL. Используются следующие карты DB card number: 9009246, 9012123, 01-089-2649 и 01-089-2649.

Рентгенофазовый анализ показал следующее:

1) Материалы №1, №2, №3 и №4 содержат углерод в виде волокон (рис.4). В материале №3 (рис.4 а) обнаружены фазы с тригидратом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (DB card number: 9009246), полученного из минерала нордстрандита, фосфидом железа Fe_2P , полученного из минерала «Barringerite» (DBcardnumber: 9012123) и оксидом фосфора P_4O_9 (DBcardnumber: 01-089-2649).

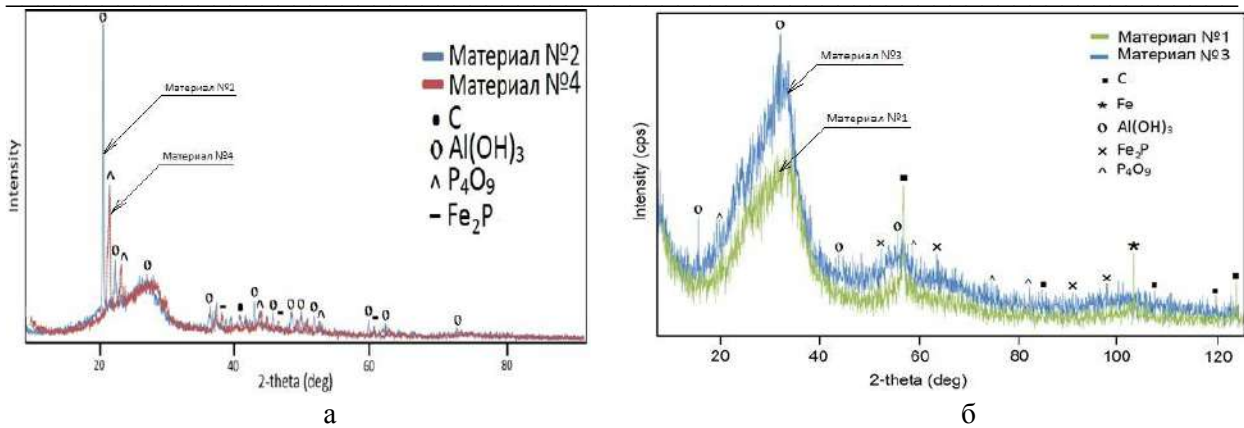
2) Материалы №2 и №4 (рис.4 б), показывают наличие фазы тригидрата алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (DB card number: 9009246), полученного из минерала нордстрандита. Материал №4 показал наличие фазы - фосфида железа (Fe_2P) (DB card number: 9012123), полученного из минерала «Barringerite» и оксида фосфора P_4O_9 (DB card number: 01-089-2649).



а - материал №1; б - материал №2; в - промежуточный слой материала №3; г - основной слой материала №3; д - промежуточный слой материала №4; е - основной слой материала №4

Рис.3. Микроструктура углеволокнистых пресс-материалов

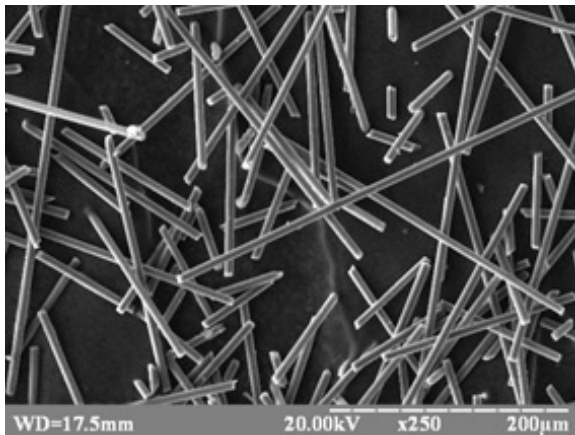
Авторами работы было разработано основной слой ТЗП из измельченных углеродных волокон (рис.5 а) размером до 600 мкм (в качестве наполнителя) и фенолформальдегидного связующего. Керамические микросферы (пустотелые (рис. 5 б) размером 30...15 мкм, сплошные (рис.5 в) размером 100...300 мкм) и углеродные нанотрубки (рис.5 г) были использованы в качестве армирующих материалов для ТЗП.



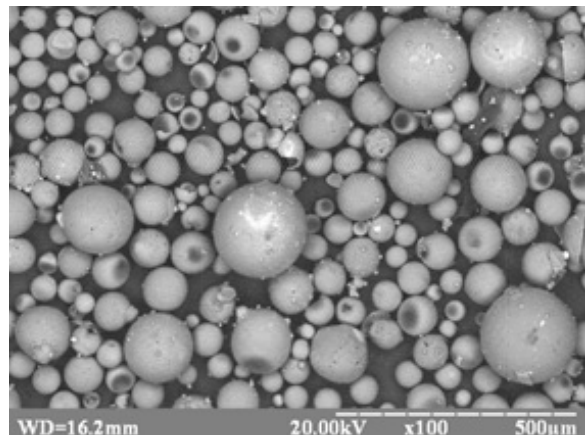
а - №1 и №3 показываает наличие фаз углерода и железа, а №3 кроме углерода, еще Al(OH)₃, P₄O₉ и Fe₂P; б - №2 и №4 показываает наличие фаз углерода, Al(OH)₃, P₄O₉ и Fe₂P

Рис. 4. Рентгенофазовый анализ материалов

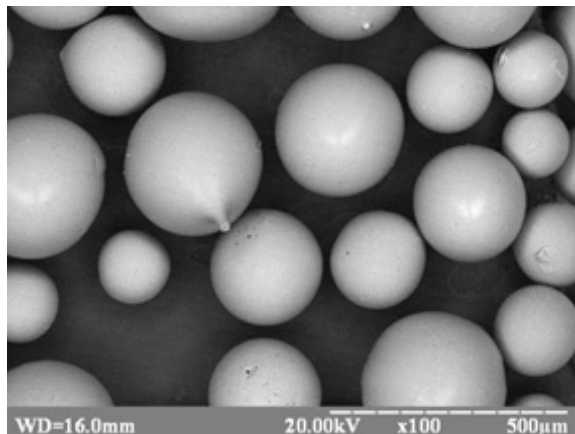
В работе проведены испытания на прочность при сжатии. Определен предел прочности при сжатии в зависимости от величины давления прессования, изготовленных образцов (от 2 до 21±1 МПа) материала ТЗП после горячего прессования. Соотношение компонентов углеродных волокон/керамические пустотелые микросферы/связующее составляет 50/0/50 и 50/5/45 мас.%. Зависимость (рис.б) показывает, что высокий показатель предела прочности при сжатии получен на образцах, предварительно полученных при горячем прессовании (17 МПа).



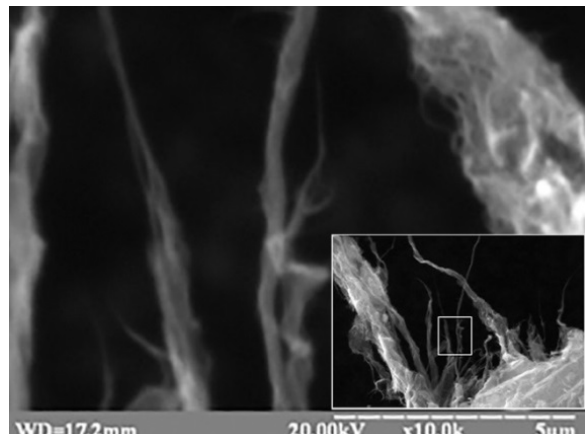
а



б



в



г

а - углеродные волокна; б - керамические пустотелые микросферы; в - керамические сплошные микросферы; г - углеродные нанотрубки

Рис. 5. Микроструктурный анализ наполнителя и армирующих материалов для создания ТЗП

После испытания на прочность при сжатии проведен микроструктурный анализ на изломах образцов (горячепрессованных при давлении 17 МПа) с керамическими пустотелыми микросферами и без них (рис. 7).

Анализ микроструктуры показал, что керамические пустотелые микросферы участвовали в процессе армирования материала теплозащитного покрытия. Количество трещин в композите с микросферами (рис. 7 б) больше, а их длина меньше, чем у материала без микросфер. Длинные трещины в композите без добавления микросфер (рис. 7 а) являются следствием меньшей прочности этого композиционного материала.

Учитывая, что теплопроводность углеродных волокон 2600 Вт/м*К, а связующего – 0,36 Вт/м*К, проведена оценка теплопроводности композита с керамическим пустотелыми сферами, которая составляет 0,68 Вт/м*К. Введение керамических пустотелых микросфер уменьшает значение теплопроводности на ~40%, теплопроводность композита без них составляет 1,08 Вт/м*К.

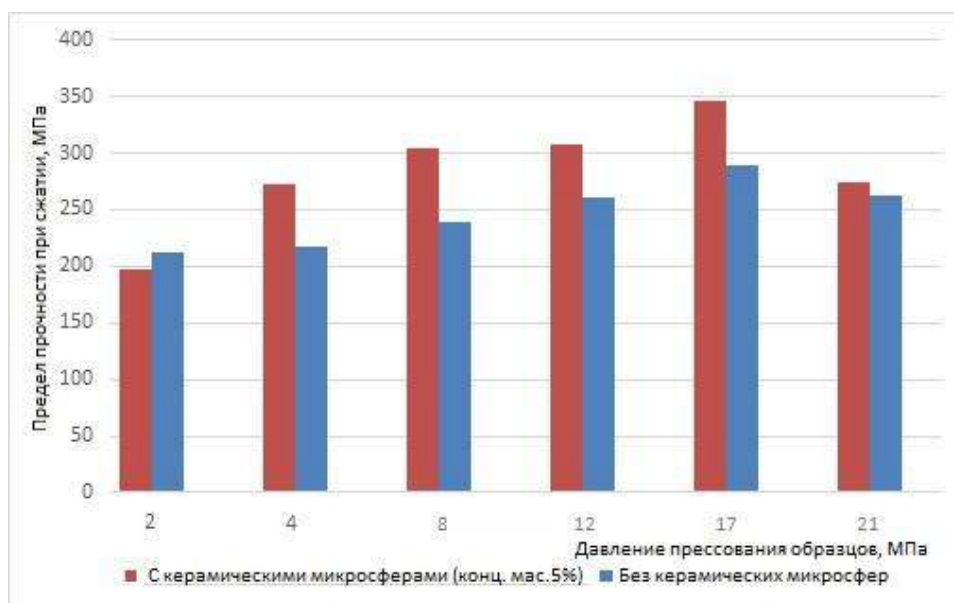
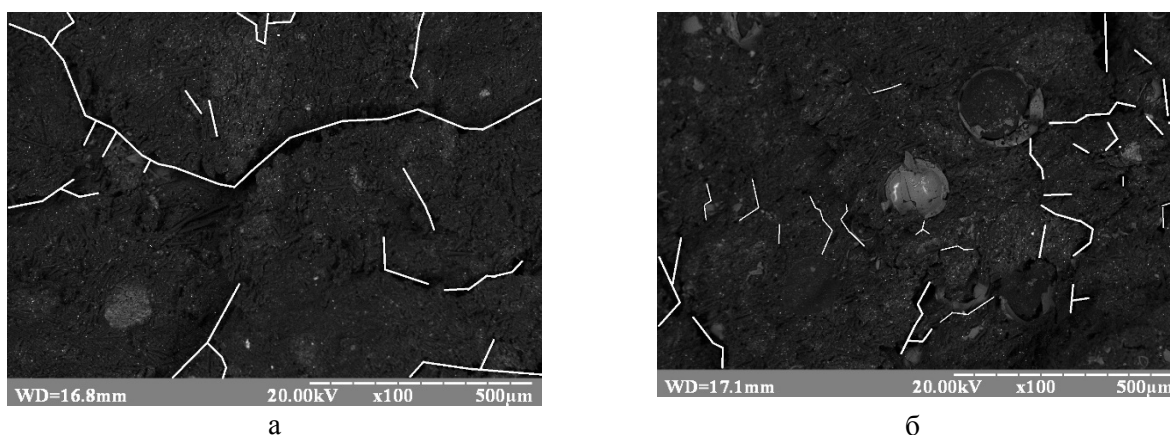


Рис. 6. Зависимость предела прочности при сжатии от давления прессования образцов с керамическими пустотелыми микросферами (5%) и без них после горячего прессования



а - излом образца без керамических пустотелых микросфер; б - излом образца с керамическими пустотелыми микросферами (5 мас.%)

Рис. 7. Микроструктурный анализ изломов образцов после испытания на прочность при сжатии

Выводы. В статье проведено исследование углеволокнистых материалов, которые по требованиям отвечают материалам теплозащитных покрытий. Исследованы физико-механические свойства материалов теплозащитных покрытий, работающих в условиях экстремально высоких температур. Полимерный композиционный материал с углеродными волокнами, как наполнитель,

и фенолформальдегидом в качестве матрицы (связующего) играет эффективную роль при сопротивлении высоким температурам, поскольку матрица испаряется и горит на поверхности, создавая термозащитный слой. Показано, что использование смеси керамических пустотелых микросфер в фенолформальдегидной матрице позволит получить полимерный композиционный материал с низкими показателями теплопроводности на уровне 0,68 Вт/м*К. Установлено, что при введении 5 мас.% керамических пустотелых микросфер увеличиваются прочностные показатели при сжатии до ~20% по сравнению с углеволокнистыми материалами, у которых микросферы отсутствуют, а значение теплопроводности снижается на ~40%, что позволяет использовать данные наполнители в качестве компонентов для материалов теплозащитных покрытий.

Литература

1. Чеботарева, Е. А., & Вишняков, Л. Р. (2012). Полимерные композиционные материалы: формирование структуры и влияние её на свойства (Обзор). *Вісник Інженерної академії України*, (2), 157-163.

http://nbuv.gov.ua/UJRN/Viau_2012_2_39

2. ELKADY, M., LOBODA, P., & PONOMARCHUK, S. (2020). CREATION OF A THERMAL SHIELD COATING FOR WORK IN EXTREMELY HIGH TEMPERATURES. *Problems of Friction & Wear*, 88(3).

[https://doi.org/10.18372/0370-2197.3\(88\).14927](https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(88).14927)

3. Srebrenkoska, V., Bogoeva-Gaceva, G., & Dimeski, D. (2009). Composite material based on an ablative phenolic resin and carbon fibers. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(4), 441-453.

<https://doi.org/10.2298/JSC0904441S>

4. Lee, J., Yun, T. S., & Choi, S. U. (2015). The effect of particle size on thermal conduction in granular mixtures. *Materials*, 8(7), 3975-3991.

<https://doi.org/10.3390/ma8073975>

5. Quesenberry, M. J., Madison, P. H., & Jensen, R. E. (2003). *Characterization of Low Density Glass Filled Epoxies* (No. ARL-TR-2938). ARMY RESEARCH LAB ABERDEEN PROVING GROUND MD WEAPONS AND MATERIALS RESEARCH DIRECTORATE.

6. Элькади, М. М., Хорольский, М. С., & Санин, А. Ф. (2018). Нанотехнологии—одно из перспективных направлений создания новых конструкционных эластомерных материалов. *Астрономія й астрофізика*, 71.

<https://doi.org/10.15407/knit2018.01.071>

7. Zhang, X., Ya, B., Huang, B., Zhou, B., Pei, L., & Jia, F. (2017). Study on preparation and properties of carbon nanotubes/hollow glass microspheres/epoxy syntactic foam. *Journal of Polymer Engineering*, 37(1), 93-98.

<https://doi.org/10.1515/polyeng-2016-0001>

8. Simaafrookhteh, S., Khorshidian, M., & Momenifar, M. (2020). Fabrication of multi-filler thermoset-based composite bipolar plates for PEMFCs applications: Molding defects and properties characterizations. *International Journal of Hydrogen Energy*.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.105>

9. Lee, M. H., Kim, H. Y., Oh, S. M., Kim, B. C., Bang, D., Han, J. T., & Woo, J. S. (2018). Structural optimization of graphite for high-performance fluorinated ethylene-propylene composites as bipolar plates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(48), 21918-21927.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.104>

10. Li, H., Wang, N., Han, X., Fan, B., & Feng, Z. (2020). Simulation of Thermal Behavior of Glass Fiber/Phenolic Composites Exposed to Heat Flux on One Side. *Materials*, 13(2), 421.

<https://doi.org/10.3390/ma13020421>

11. Fudge, J. D. (2009). Chopped prepregs—A compelling performance and cost alternative material form. *Tencate Advanced Composites—CCS Composites, LLC, Fairfield*.

12. Toray Advanced Composites. (09.07.2019). *MS-1H Product data sheet*.

<https://www.toraytac.com/product-explorer/products/jsF4/MS-1H>

13. A. Schulman. (05.05.2016). *QC AMC 2593 Product data sheet*. <http://www.sampe.com.br/apresentacoes/2015/aeroespacial/schulman.pdf>

14. MatWeb- material property data. (12.12.2019). *Menzolit BMC 0160 Unsaturated Polyester UP*. <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=653f0f961d124225b17c44972817daa2&ck=k=1>

-
15. Chang Chun Group. (01.01.2020). *High strength T399J phenolic molding compound*.
<https://www.ccp.com.tw/ccpweb.nsf/ProductEN?OpenAgent&Product=PHENOLIC%20MOLDING%20COMPOUNDS>
 16. MatWeb- material property data. (01.01.2020). *A. Schulman BMC T45HT Automotive Grade Molding compound*.
<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?MatGUID=26a0c32bdd2a487594b4fbf9234e2bb5>
 17. SUMITOMO BAKELITE CO.,LTD. (01.01.2020). *VYNTEC CF8030 technical data sheet*.
<https://www.sbhpp.com/products-applications/catalog/item/vyntec-cf803015>
 18. A. Schulman. (05.05.2016). *Lytex SF 6090 Product data sheet*.
<https://cdn2.hubspot.net/hubfs/2015678/Engineered%20Composites%20Documents/Product%20PDFs/Quantum/ASI-TDS-LYTEX%20SF%206090.pdf>