

### 3. Заключение

Недостаточное знание о материалах традиционно компенсируется относительно большими запасами по прочности/долговечности, которые приводят к утяжелению конструкции и существенному ограничению ресурса. Совершенствование материальной базы и исследовательского оборудования, развитие вычислительных методов и средств вычислений открывает

дополнительные возможности по контролю материала, определению степени влияния качества материала на прочностные и усталостные характеристики детали.

Потенциально это дает возможность индивидуально управлять ресурсом основных деталей с учетом дефектности и иных свойств материала отдельных плавок, что даст существенный эффект на базе освоенных и выпускаемых материалов.

---

## Термостойкие композиционные материалы с фталонитрильными матрицами

Б.А. Булгаков<sup>1,2</sup>, В.В. Алешкевич<sup>1,2</sup>, А.В. Бабкин<sup>1,2</sup>, А.В. Кепман<sup>1,2</sup>, В.В. Авдеев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup> АО «ИНУМиТ», Москва

e-mail: bbulgakov@gmail.com

Фталонитрильные матрицы являются наиболее термостойкими из известных полимерных материалов и позволяют создавать конструкции из композитов для эксплуатации при температурах до 350°C. В рамках работы был получен комплекс материалов на основе фталонитрилов: связующее для инъекционных методов и препреги. Композиты с фталонитрильными матрицами демонстрируют сохранение ~90% прочности при межслоевом сдвиге при 400°C. Углепластики показывают высокую устойчивость к воспламенению (КИ > 80%) и благодаря комплексу свойств могут быть использованы для создания деталей реактивных двигателей, например, лопаток компрессора низкого давления или выхлопных системах.

## Heat-resistant phthalonitrile matrix composite materials

B.A. Bulgakov<sup>1,2</sup>, V.V. Aleshkevich<sup>1,2</sup>, A.V. Babkin<sup>1,2</sup>, A.V. Kepman<sup>1,2</sup>, V.V. Avdeev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov MSU, Moscow, Russia

<sup>2</sup> JSC “INCMaT”, Moscow, Russia

Phthalonitrile thermosets are known as the most heat-resistant polymer materials and allow to manufacture composite parts operating at temperatures above 350°C. In this work a scope of materials including a resin suitable for vacuum infusion and prepreg were developed. Composites with phthalonitrile matrices demonstrate retention of ILSS up to 90% at 400°C. The presented CFRPs show high resistance to combustion (LOI > 80%) and based on the combination of their properties could be applied in production of jet engine parts, for instance low pressure compressor blades or exhaust systems.

---

### 1. Введение

Полимерные композиционные материалы находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве альтернативы металлам и сплавам за счет их уникального сочетания характеристик. Высокая удельная прочность и анизотропия свойств композитов позволяют получать заданные эксплуатационные свойства при существенном снижении общей массы деталей по сравнению с металлическими [1]. Современные самолеты состоят из угле- и стекло-

пластиков более чем на 50% и это значение только увеличивается с появлением новых полимеров и технологий их переработки. Современные тенденции показывают экономически оправданный интерес промышленности к возможности отказа от автоклавных технологий в пользу более современных инъекционных методов. Так, в конструкции передового российского самолета МС-21 используется композитное углепластиковое крыло длиной 25 м, изготовленное методом вакуумной инфузии. При этом одним из лимитирующих факторов развития полимерных композиционных материалов

является достаточно низкая температура долговременной эксплуатации изделий из них. К настоящему моменту при высоких температурах могут быть использованы бисмалеимидные [2; 3], цианатэфирные [4; 5] и полиимидные [6; 7] связующие, но даже они обеспечивают рабочие температуры только в диапазоне 250...300°C.

Полимерные матрицы на основе фталонитрилов известны своей термической и термоокислительной стабильностью ( $T_g > 400^\circ\text{C}$ ,  $T_{5\%} > 500^\circ\text{C}$ ), но до недавнего времени единственным описанным способом переработки фталонитрилов оставалось получение препрегов по растворной технологии [8–10]. Кроме того, получаемые препреги имели высокие температуры стеклования, из-за чего при комнатной температуре оставались хрупкими и не могли быть использованы для получения изделий сложной геометрии. С появлением первых бис-фталонитрильных мономеров, содержащих гибкие фосфатные и силоксановые мостики [11–17], удалось получить связующие, пригодные для формования композитов современными высокоэффективными инъекционными методами [18; 19]. Описанные образцы углепластиков сохраняли до 70...80% своих механических характеристик при температуре 300°C. Однако для широкого применения фталонитрилов в промышленности текущих показателей все еще остается недостаточно.

В данной работе представлено новое фталонитрильное связующее ФНИ350 для вакуумной инфузии с улучшенной технологичностью, фталонитрильный препрег РНТ450, полученный по безрастворной технологии, и приводим свойства полученных из них полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Разработанные материалы позволяют изготавливать изделия сложной формы, работающие при повышенных температурах, такие как лопатки компрессора низкого давления реактивных двигателей или обшивки сверхзвукового транспорта. Благодаря уникально низкой воспламеняемости композиты с фталонитрильными матрицами могут быть использованы для создания огнестойких интерьеров.

## 2. Свойства связующего ФНИ350

Связующее ФНИ350 представляет собой стеклообразную массу с  $T_c = 21^\circ\text{C}$ , которая при нагревании переходит в расплав, демонстрирующий вязкость, пригодную для инфузии ( $< 300$  мПа·с) при температурах выше 100°C (рис. 1).

Для изучения термических и механических свойств связующее ФНИ350 отвердили по двуступенчатой температурной программе: 8 ч при 180°C в формообразующей оснастке, постотверждение в свободном виде

при 330...375°C. После отверждения при 180°C связующее имеет  $T_c = 198^\circ\text{C}$ , после постотверждения при 330°C температура стеклования поднимается до 347°C. Для образца, постотвержденного при 375°C, на кривой динамо-механического анализа не наблюдалось расстекловывания вплоть до 450°C (рис. 3). Кроме того, с повышением температуры постотверждения наблюдается увеличение модуля упругости связующего.

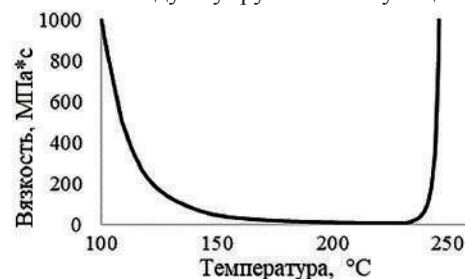


Рис. 1. Профиль вязкости связующего ФНИ350

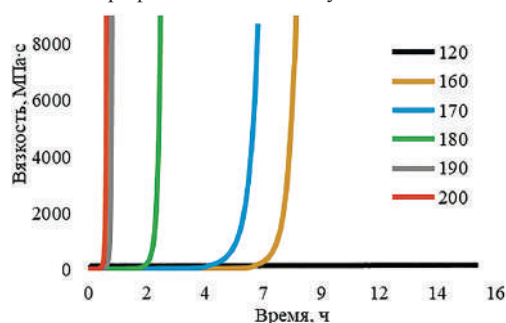


Рис. 2. Изотермические кривые вязкости связующего ФНИ350 при разных температурах

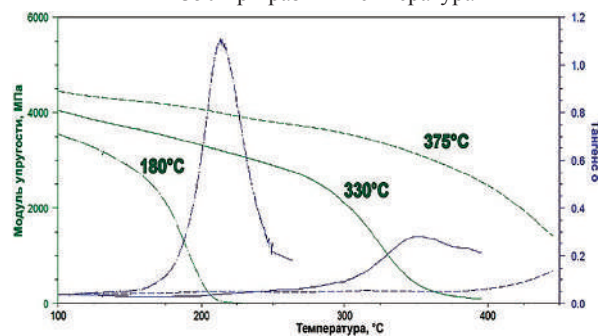


Рис. 3. Кривые ДМА связующего ФНИ350, отвержденного при разных температурах

Табл. 1. Свойства связующего ФНИ350

| Характеристика                 | Условия отверждения |              |              |
|--------------------------------|---------------------|--------------|--------------|
|                                | A: 6 ч, 180°C       | A+8 ч, 330°C | A+8 ч, 375°C |
| $T_c$ , °C                     | 198                 | 347          | > 450        |
| $\sigma_{\text{раст}}$ , МПа   | 59                  | 43           | 34           |
| $E_{\text{раст}}$ , ГПа        | 4,2                 | 4,8          | 5,1          |
| $\sigma_{\text{изг}}$ , МПа    | 104                 | 95           | 55           |
| $E_{\text{изг}}$ , ГПа         | 4,6                 | 5,1          | 4,9          |
| КЛТР, $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ | 63                  | 50           | 39           |
| $d$ , г/см <sup>3</sup>        | 1,316               | 1,324        | 1,386        |

Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) полученных полимеров уменьшается с увеличением температуры постотверждения и располагается в диапазоне  $(39...63) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . При этом значения КЛТР для реактопласта, полученного при  $375^\circ\text{C}$ , являются рекордно низкими для ненаполненных полимеров.

Значения прочности связующего при изгибе и растяжении снижаются с увеличением температуры постотверждения. При этом наблюдается рост модуля упругости и плотности материала (табл. 1).

### 3. Формование ПКМ и их свойства

Пропитку углеродной ткани 22502 (АО «ИНУМИТ») фталонитрильным связующим ФНИ350 проводили в программируемой печи в течение 15 мин при  $120^\circ\text{C}$ , после чего ПКМ отверждали по программе, описанной выше для связующих. Содержание связующего в углепластиках составляло 35...37%.

Формование препрега РНТ450 производили в термопрессе под давлением 10 бар. Массовая доля матрицы в ПКМ для углепластика толщиной 10 слоев составляет 35...40%.

Механические характеристики композитов, измеренные при комнатной температуре, представлены в табл. 2. Образцы, отвержденные при температуре  $330^\circ\text{C}$ , имеют более высокие механические показатели, чем образцы, отвержденные при  $375^\circ\text{C}$ , как в случае образцов, полученных вакуумной инфузией, так и из препрега. Это связано с возникновением внутренних напряжений в материале из-за усадки. После постотверждения при  $330^\circ\text{C}$  объемная усадка матрицы составляет 0,6%, а при  $375^\circ\text{C}$  – около 5%.

Были проведены исследования устойчивости материалов при повышенных температурах на основании измерения прочности при межслоевом сдвиге (табл. 3).

**Табл. 2.** Механические свойства углепластиков, полученных вакуумной инфузией связующего ФНИ350 и из препрега РНТ450.

| Характеристика  |                       | Вакуумная инфузия       |               | Горячее прессование препрега |               |
|-----------------|-----------------------|-------------------------|---------------|------------------------------|---------------|
|                 |                       | Условия постотверждения |               |                              |               |
|                 |                       | 8 ч,<br>330°C           | 8 ч,<br>375°C | 8 ч,<br>330°C                | 8 ч,<br>375°C |
| Растяже-<br>ние | $\sigma_{11}^+$ , МПа | 834                     | 708           | 714                          | 643           |
|                 | $E$ , ГПа             | 60                      | 61            | 62                           | 62            |
| Сжатие          | $\sigma_{11}^-$ , МПа | 852                     | 538           | 856                          | 512           |
|                 | $E$ , ГПа             | 67                      | 64            | 59                           | 60            |
| Межсл.<br>сдвиг | $\tau_{13}$ , МПа     | 53                      | 39            | 48                           | 34            |

**Табл. 3.** Прочность при межслоевом сдвиге ПКМ при разных температурах

| $T, ^\circ\text{C}$ | Вакуумная инфузия ФНИ350 |                          | Препрег РНТ450, горячее прессование |                          |
|---------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
|                     | 8 ч, $330^\circ\text{C}$ | 8 ч, $375^\circ\text{C}$ | 8 ч, $330^\circ\text{C}$            | 8 ч, $375^\circ\text{C}$ |
| 25                  | 53                       | 39                       | 41                                  | 34                       |
| 300                 | 50                       | 43                       | 41                                  | 38                       |
| 350                 | 46                       | 41                       | 33                                  | 36                       |
| 400                 | –                        | 38                       | –                                   | 33                       |

**Табл. 4.** Старение образцов ПКМ, постотвержденных при  $330^\circ\text{C}$ , в различных условиях

| Условия                                           | Остаточная прочность при межслоевом сдвиге, % от исходной |                                     |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                                                   | Вакуумная инфузия ФНИ350                                  | Препрег РНТ450, горячее прессование |
| В вакууме                                         |                                                           |                                     |
| $280^\circ\text{C}$ , 1000 ч                      | 96                                                        | 95                                  |
| $350^\circ\text{C}$ , 200 ч                       | 70                                                        | 77                                  |
| На воздухе                                        |                                                           |                                     |
| $300^\circ\text{C}$ , 200 ч                       | 87                                                        | –                                   |
| $-55^\circ\text{C} \rightarrow 300^\circ\text{C}$ | 91                                                        | –                                   |

Старение композитов, отвержденных при  $330^\circ\text{C}$ , проводили в вакууме при  $280^\circ\text{C}$  в течение 1000 ч и  $350^\circ\text{C}$  в течение 200 ч. При  $280^\circ\text{C}$  в вакууме материал практически не теряет прочности за 1000 ч, тогда как при  $350^\circ\text{C}$  наблюдается как потеря массы, так и снижение прочности образцов (табл. 4). При этом снижение прочности при  $350^\circ\text{C}$  связано с доотверждением образцов при более высокой температуре. Как было показано раньше (см. табл. 2), повышение температуры постотверждения ведет к снижению прочностных характеристик материала.

Старение на воздухе в течение 200 ч при  $300^\circ\text{C}$ , проводившееся на образцах размером  $20 \times 3,5 \times 2$  мм, показало падение прочности при межслоевом сдвиге до 87% исходной. При этом после 100 циклов нагревания-охлаждения образцов от  $-55$  до  $300^\circ\text{C}$  падение прочности составило менее 10% (см. табл. 4).

Таким образом, материалы показали устойчивость к длительному воздействию повышенных температур. При этом проводятся исследования долговременной устойчивости образцов, отвержденных при  $375^\circ\text{C}$ , чтобы достичь лучших показателей для долговременного использования материалов.

Помимо высокой степени сохранения механических свойств при повышенных температурах, ПКМ на основе фталонитрильных связующих продемонстрировали низкую горючесть. Образцы отвержденной мат-

рицы и композита были также испытаны в соответствии с ГОСТ 21793-76. Оба материала показали высокие значения кислородного индекса в сравнении с другими известными материалами. Для связующего КИ оказался равен 63%, для композита – более 80%. Кроме того, данные значения являются самыми высокими среди всех полимерных матриц. Отдельно стоит отметить образцы ПКМ на основе связующего ФН-3М продемонстрировали отсутствие расслоений и сохранение монолитности ламината, что является уникальным случаем для композитов. Наиболее термостойкая из применяемых полимерных матриц, полиимид PMR-15, в сравнительном эксперименте не продемонстрировала способность сохранять целостность композита.

#### 4. Заключение

Разработано фталонитрильное связующее ФНИ350, подходящее для переработки в ПКМ современными инъекционными методами, и фталонитрильный препрег РНТ450. Углепластики были получены вакуумной инфузией при 120°C, отверждены на формообразующей оснастке при 180°C, после чего постотверждены при 330 или 375°C в свободном виде. Показано, что композиты, постотвержденные при 330°C, демонстрируют более высокие механические свойства, чем отвержденные при 375°C. Однако постотверждение при более высокой температуре приводит к увеличению максимально возможной температуры эксплуатации материала до 400°C. Таким образом, при помощи выбора температуры постотверждения можно настраивать необходимый баланс между прочностью и теплостойкостью материала. Углепластики, полученные в работе, продемонстрировали выдающуюся огнестойкость: кислородный индекс композитов оказался выше 80%, при этом при нагревании сохраняется целостность материала. По результатам работы можно заключить, что применение фталонитрильных связующих и препрегов имеет перспективы для внедрения в двигателестроение. Изделия из таких ПКМ могут применяться при производстве лопаток компрессора низкого давления и в конструкции выхлопных систем.

*Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего образования Российской Федерации (государственный контракт № 14.607.21.0204).*

#### Список использованных источников

[1] Кива Д.С. Этапы становления и начала развернутого применения полимерных композиционных материалов в конструкциях пассажирских и транспортных самолетов (1970–1995 гг.) // *Авиационно-*

*космическая техника и технология.* 2014. Т. 6, № 113. P. 5–16.

- [2] Evsyukov S.E., Pohlmann T., Stenzenberger H.D. m-Xylylene bismaleimide: a versatile building block for high-performance thermosets // *Polymers for Advanced Technologies.* 2015. Vol. 26, no 6. P. 574–580.
- [3] Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrices toughened by polyetherimides and polyimide / A.V. Babkin et al. // *Polymers for Advanced Technologies.* 2016. Vol. 27, no 6. P. 774–780.
- [4] Hamerton I. *Chemistry and technology of cyanate ester resins.* Springer Netherlands, 1994. 375 p.
- [5] Influence of backbone structure, conversion and phenolic co-curing of cyanate esters on side relaxations, fracture toughness, flammability properties and water uptake and toughening with low molecular weight polyethersulphones / C. Uhlig et al. // *Reactive and Functional Polymers.* 2018. Vol. 129. P. 2–22.
- [6] Polyimide oligomers and blends and method of curing: patent US-5116935-A / Lubowitz H.R., Sheppard C.H.; assignee Boeing Co. Grant date 26.05.1992.
- [7] Stenzenberger H.D. Addition polyimides // *High performance polymers.* 1994. Vol. 117. P. 165–220. (*Advances in polymer science*).
- [8] Dominguez D.D., Jones H.N., Keller T.M. The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites // *Polymer Composites.* 2004. Vol. 25, iss. 5. P. 554–561.
- [9] High performance phthalonitrile/phenolic epoxy (PNP/PEP) copolymers and their GFRP composites / X. Yang et al. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* 2018. Vol. 170, no 4. Art. 042012. 6 p.
- [10] Hybrid phthalonitrile-based materials with advanced mechanical and nuclear shielding performances / Derradji M. et al. // *Polymer Composites.* 2020. Vol. 41, iss. 1. P. 134–141.
- [11] Low-melting siloxane-bridged phthalonitriles for heat-resistant matrices / A.V. Babkin, B.A. Bulgakov, A.V. Kepman et al. // *European Polymer Journal.* 2015. Vol. 66. P. 452–457.
- [12] Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane- and phosphate bridges / B.A. Bulgakov, A.V. Babkin, A.V. Kepman et al. // *European Polymer Journal.* 2016. Vol. 84. P. 205–217.
- [13] Термостойкие фталонитрильные матрицы, содержащие силоксановые фрагменты / А.В. Бабкин и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2016. Т. 58, № 3. С. 252–261.
- [14] Механические и физико-химические свойства связующих для полимерных композиционных материалов на основе легкоплавких фталонитрильных

- мономеров / Б.А. Булгаков, А.В. Бабкин, А.А. Боголюбов и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. Т. 1. С. 287–290.
- [15] Synthesis and polymerization of disiloxane Si–O–Si-linked phthalonitrile monomer / P.B. Dzhevakov et al. // Mendelev Communications. 2016. Vol. 26, no 6. P. 527–529.
- [16] Tri-functional phthalonitrile monomer as stiffness increasing additive for easy processable high performance resins / M.V. Yakovlev et al. // Reactive and Functional Polymers. 2020. Vol. 146. P. 104409.
- [17] Bis(4-cyanophenyl) phenyl phosphate as viscosity reducing comonomer for phthalonitrile resins / V.E. Terekhov et al. // Reactive and Functional Polymers. 2019. Vol. 139. P. 34–41.
- [18] Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process / B. A. Bulgakov et al. // Journal of Composite Materials. 2017. Vol. 51, no 30. P. 4157–4164.
- [19] Flame-retardant carbon fiber reinforced phthalonitrile composite for high-temperature applications obtained by resin transfer molding / B.A. Bulgakov et al. // Mendelev Communications. 2017. Vol. 3, no 3. P. 257–259.

## Теплофизические свойства и микротвердость керамики SiC-NbC, спеченной без давления

Ш.Ш. Шабанов, Г.Д. Кардашова, С.У. Ризаханова, Д.Ш. Дибиргаджиев  
Дагестанский государственный университет, Махачкала  
e-mail: gulya-kall@yandex.ru

Керамика находит широкое применение в отраслях промышленности, производящих изделия, способные работать в условиях высокой температуры в окислительной среде. В работе рассматриваются теплофизические свойства и микротвердость керамики на основе SiC-NbC в зависимости от температуры синтеза и содержания активирующей добавки. Представлены экспериментальные данные зависимости плотности, микротвердости и теплопроводности керамики SiC-NbC от состава % масс. NbC в SiC и температуры, в диапазоне 300...700 К.

## Thermal properties of SiC-NbC ceramics, sintered without pressure

Sh.Sh. Shabanov, G.D. Kardashova, S.U. Rizakhanova, D.Sh. Dibirgadzhiyev  
Dagestan State University, Makhachkala, Russia

Ceramics is widely used in industries producing products that can operate at high temperatures in an oxidizing environment. The paper considers the thermophysical properties and microhardness of ceramics based on SiC-NbC depending on the synthesis temperature and the content of the activating additive. Experimental data on the dependence of the density, microhardness and thermal conductivity of SiC-NbC ceramics on the composition % wt. NbC to SiC and temperatures in the range 300...700 K.

### 1. Введение

Керамика на основе карбида кремния обладает высокой механической прочностью, теплопроводностью, термостойкостью и низким коэффициентом теплового расширения. Благодаря сочетанию таких свойств керамика SiC уже находит широкое применение во многих отраслях машиностроения, микроэлектронике и конструкциях с высокими температурами эксплуатации.

Свойства керамики SiC в значительной степени зависят от содержания примесей [1; 2], различных

наполнителей матрицы карбида кремния [3–5], межзеренной фазовой составляющей [6; 7] и пористости. Разброс значений теплопроводности керамики SiC достигает от нескольких единиц до сотен процентов в зависимости от вышеперечисленных факторов и технологии получения [3; 6].

Добавление к карбиду кремния карбидов переходных металлов позволяет улучшить механические свойства и получить керамические материалы на основе карбида кремния с различной электропроводностью – от металлической до полупроводниковой [8].