

УДК 620.22-419:621.3.011.2

В.Г. Ставиченко, канд. техн. наук,
С.М. Пургіна, канд. техн. наук,
Л.В. Смовзюк, канд. техн. наук,
А.В. Павленко

ОЦІНЮВАННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПІДВИЩЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ МЕТОДОМ НАПИЛЕННЯ СТРУМОПРОВІДНИХ ЧАСТИНОК

Вступ

Полімерні композитні матеріали (КМ) на основі вуглецевих волокон знайшли широке застосування у аерокосмічній галузі. За показниками питомої міцності та жорсткості вуглецеві композити значно переважають метали, проте мають суттєво меншу електропровідність, що необхідно мати на увазі під час розроблення елементів конструкції, що схильні до прямих і непрямих ефектів від потрапляння блискавки.

На сьогодні існує декілька способів підвищення електропровідності полімерних композитів і конструкцій із них. Серед них застосування струмопровідних шарів у вигляді металевих сіток або фольги, паперу з вуглецевих нанотрубок, модифікація полімерного сполучного матеріалу, а також створення струмопровідних шарів на армуючому матеріалі або готовому виробі шляхом напилення струмопровідних частинок.

На даний момент останній із зазначених методів знаходиться лише на етапі розроблення, проте отримані попередні результати роблять актуальними подальші роботи у цій галузі, пов'язані із вдосконаленням технології напилення, дослідженням характеристик отриманих матеріалів та їх прогнозування.

На базі Національного аерокосмічного університету ім М.Є. Жуковського у рамках держбюджетної теми для молодих учених ведуться роботи з підвищення електропровідності полімерних композитів шляхом напилення струмопровідних частинок. У статті наведено результати оцінювання ефективності та межі застосування двох методів створення композитів з підвищеною електропровідністю, заснованих на напиленні металевих частинок.

Огляд методів напилення металевих частинок на армуючий матеріал і готовий виріб

Напилення металевих частинок є одним із перспективних способів створення електропровідного покриття на поверхні армуючих матеріалів або на зовнішній поверхні готового виробу. Використання методів гарячого напилення для полімерних КМ обмежене через можливість дестру-

кції матриці. Крім того, вуглецеві волокна стають хімічно активними при температурі вище 400 °С.

Методи холодного газодинамічного напилення при низькому тиску є більш прийнятними для композитів, проте основним фактором, що обмежує їхнє застосування є високе значення кінетичної енергії частинок. Металеві частинки з розміром 5...20 мкм, які зазвичай використовуються у холодному напиленні, можуть пошкодити армуючі волокна під час напилення на сухий армуючий матеріал.

Використання металевих наночастинок дозволяє напилювати покриття на армуючий матеріал без пошкодження волокон. У статті [1] для напилення на суху односпрямовану вуглестрічку використано наночастинки срібла. Проте використання таких частинок суттєво збільшує вартість процесу.

В роботі [2] використовується напилення на формоутворювальне оснащення з нанесеним розділювальним покриттям електропровідного шару з наступною викладкою композитного пакета. Такий спосіб дозволяє створити шар з високою питомою електропровідністю, проте лише на зовнішній поверхні виробу.

У роботі [3] реалізовано напилення суміші мідних частинок і термопластичного сполучного матеріалу РЕЕК. Частинки полімеру використовувались для захисту поверхні композиту від ударної дії частинок міді. Такий спосіб також дозволяє створювати струмопровідний шар тільки на зовнішній поверхні готового виробу.

У рамках держбюджетної теми для молодих науковців Д403/2-2016П у Національному аерокосмічному університеті «ХАІ» розроблено технологію холодного газодинамічного напилення (ХГН) металевих частинок на попередньо просочений армуючий матеріал (препрег) [4, 5]. У розробках брали участь співробітники кафедр композитних конструкцій і авіаційного матеріалознавства, а також кафедри технології виробництва авіаційних двигунів.

Шар нестверділого полімерного сполучного матеріалу забезпечує захист армуючих волокон від пошкодження під час напилення. При цьому висока кінетична енергія частинок забезпечує створення струмопровідних шарів з високим об'ємним вмістом частинок, що було доведено шляхом аналізу мікроструктури матеріалу [6].

Також у рамках роботи було використано модифікацію іонно-плазмового методу напилення (ІПН) у вакуумній камері на базі науково-дослідної лабораторії кафедри космічної техніки та нетрадиційних джерел енергії.

Результати досліджень, що можна знайти у науковій літературі, отримано з використанням різних матеріалів і технологій, що ускладнює їхнє порівняння. У даній роботі пропонується методика оцінювання ефективності напилення, яка застосовується до результатів, отриманих авторами роботи, та результату, взятого у літературному джерелі.

Результати експериментальних досліджень

З використанням методу ХГН на просочений армуючий матеріал було отримано зразки на основі вуглецевої тканини з саржевим плетінням Kordcarbon 200 і сполучного матеріалу на основі епоксидної смоли ЕД-20 та затверджувача ПЕПА. Для напилення використовувалися частинки чистої міді та суміш частинок міді та цинку у співвідношенні відповідно 80 і 20 %. Результати вимірювання щільності та питомого електричного опору подано у табл. 1.

Таблиця 1 – Питомий електричний опір матеріалів, отриманих з використанням ХГН

Армуючий матеріал	Струмопровідні частинки	Об'ємний вміст струмопровідних частинок, %	Щільність, г/см ³	Питомий електричний опір у площині $\rho \cdot 10^{-6}$, Ом·м	Коефіцієнт варіації $V(\rho)$, %
Kordcarbon 200	–	0	1,41	78,9	18,9
	Cu	1,5	1,52	36,5	21,8
		3,2	1,65	17,5	35,4
		8,4	1,92	1,65	65,3
	80% Cu + 20% Zn	3,4	1,67	7,1	17,8
		8,1	1,9	0,29	45,4

Суть методу ІПН полягає у подачі металевого порошку у високотемпературний струмінь, нагрів, плавлення та його спрямування на підкладку у вигляді двофазного потоку. Головною особливістю цього методу є те, що всі процеси відбуваються в вакуумі (тиск не більше 10^{-5} Па). Такий метод дозволяє забезпечити швидкості розпилення порядку 0,1...10 мкм/хв при товщині покриттів 10^{-10} ... 10^{-3} мм. Робочим газом для підтримки роботи генератора використано аргон. Даний метод забезпечує рівномірність покриття підкладки металевим порошком високої чистоти.

Такий підхід було застосовано для створення металевого покриття на сухому армуючому матеріалі у вигляді вуглецевої тканини Kordcarbon 200 та вуглецевої стрічки Udo UD CST 150/300.

Після напилення отриманий металізований армуючий матеріал використовувався звичайним способом для виготовлення експерименталь-

них зразків. Результати вимірювання щільності та питомого електричного опору подано у табл. 2.

Таблиця 2 – Питомий електричний опір матеріалів, отриманих з використанням ІПН

Армуючий матеріал	Струмопровідні частинки	Об'ємний вміст струмопровідних частинок, %	Щільність, г/см ³	Питомий електричний опір у площині $\rho \cdot 10^{-6}$, Ом·м	Коефіцієнт варіації $V(\rho)$, %
Kordcarbon 200	Cu	0,9	1,48	41,3	16,2
Udo UD CST 150/300	–	0	1,59	15,1	15,4
	Cu	1,0	1,67	1,01	3,8

Отримані результати експериментальних досліджень, а також літературні дані з джерела [1] використовуються у подальшому для порівняльного аналізу.

Оцінювання ефективності різних технологій наплення

Для оцінювання ефективності зменшення питомого електричного опору матеріалу тим, чи іншим методом введемо величину ефективності як відношення питомого електричного опору вихідного матеріалу (без наплення) ρ_0 до питомого електричного опору матеріалу з напленими струмопровідними шарами ρ_n

$$K = \frac{\rho_0}{\rho_n}.$$

Результати обчислення ефективності наплення наведено на рис. 1.

Отримані результати показують, що для ХГН на просочений матеріал ефективність наплення зростає зі збільшенням об'ємного вмісту частинок. Це можна пояснити тим, що об'ємний вміст частинок при такому методі регулювався кількістю проходів наплення. Більша кількість проходів наплення забезпечує більш щільну структуру напленого шару, про що свідчить аналіз мікроструктури зразків. На рис. 2 подано фотографії мікрошліфів зразків в області наплених шарів. Шляхом обробки даних зображень було розраховано об'ємний вміст частинок у напле-

ному шарі, який зростає при збільшенні об'ємного вмісту частинок в усьому матеріалі.

Також результати, отримані із застосуванням методу ХГН на просочений матеріал, дещо гірші за результати, отримані тим же методом, але з використанням наночастинок на сухі армуючі волокна (джерело [1]) при однаковому об'ємному вмісті частинок. Але при збільшенні об'ємного вмісту ефективність методу ХГН на просочений армуючий матеріал зростає.

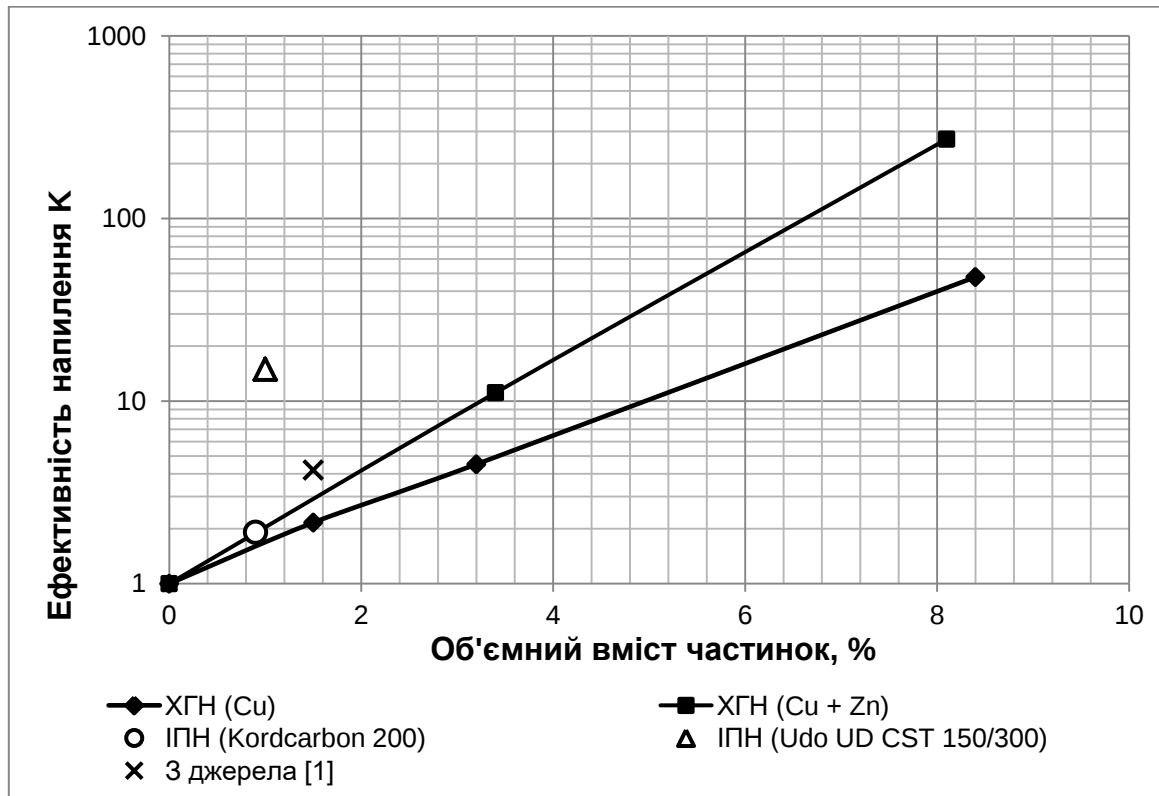


Рисунок 1 – Ефективність наповнення струмопровідних частинок на армуючий матеріал

Щодо методу ІПН на сухий армуючий матеріал, він показав відмінний результат для матеріалів на основі односпрямованої стрічки. Наповнення усього 1 % мідного порошку дозволило у 15 разів зменшити питомий опір композита, що значно перевищує показники, отримані для інших методів.

Проте для матеріалів на основі вуглецевої тканини результати не кращі за результати, отримані методом ХГН. Це пояснюється тим, що під час викладання зразків виникало деяке порушення струмопровідного шару через зсув ниток тканини. Таким чином, наповнення методом ІПН на тканий матеріал не є доцільним. Але, якщо здійснювати наповнення безпосередньо на нитки перед плетінням тканини, слід очікувати значно кращого результату.

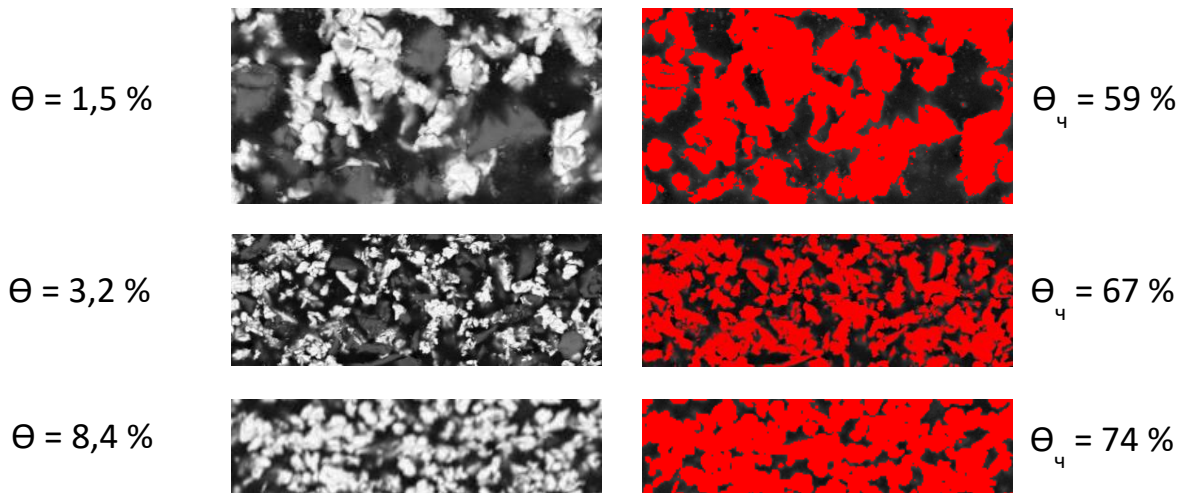


Рисунок 2 – Обробка зображень для визначення локального об'ємного вмісту частинок у струмопровідних шарах

При будь-якому способі наплення зменшення питомого опору матеріалу реалізується за рахунок створення шарів з підвищеною електропровідністю. Від значень питомого електричного опору цих шарів та їхньої товщини будуть залежати характеристики усього матеріалу.

Для отримання аналітичної залежності визначення питомого опору КМ з напленням розглянемо їх як паралельне з'єднання провідників (рис. 3).

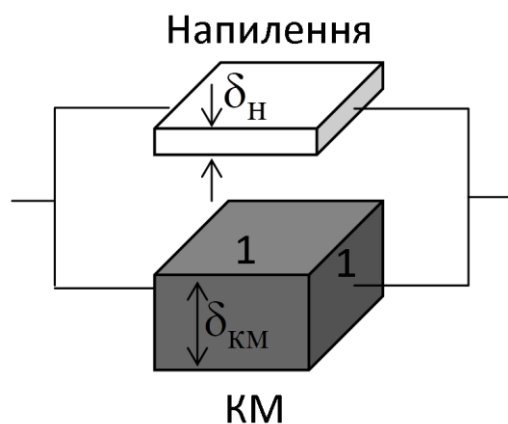


Рисунок 3 – Модель КМ з напленням

Якщо питомий опір композита та наплення відомі, питомий опір КМ з напленням можна знайти за формулою

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{н.ш}} + \frac{1}{R_{км}},$$

де R – електричний опір системи КМ з напленням;

$R_{н.ш}$ – електричний опір напленого шару;

$R_{км}$ – електричний опір КМ без наплення.

Якщо перейти до питомого опору, маємо такий вираз:

$$\frac{\delta_{н.ш} + \delta_{км}}{\rho} = \frac{\delta_{н.ш}}{\rho_{н.ш}} + \frac{\delta_{км}}{\rho_{км}}. \quad (1)$$

Розділивши обидві частини рівняння (1) на суму товщин КМ та напленого шару, отримаємо

$$\frac{\delta_{н.ш}}{\delta_{н.ш} + \delta_{км}} = \theta_{н.ш}; \quad \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{н.ш}} \theta_{н.ш} + \frac{1}{\rho_{км}} (1 - \theta_{н.ш})$$

або у записі через питому електропровідність

$$\sigma = \sigma_{н.ш} \theta_{н.ш} + \sigma_{км} (1 - \theta_{н.ш}). \quad (2)$$

Значення питомої електропровідності композита з напиленням та чистого композита відомо з експерименту. Тоді з формули (2) можемо виразити питому електропровідність напиленого шару $\sigma_{н.ш}$.

$$\sigma_{н.ш} = \frac{\sigma - \sigma_{км} (1 - \theta_{н.ш})}{\theta_{н.ш}}, \quad (3)$$

де σ – питома електропровідність КМ з напиленням;

$\sigma_{км}$ – питома електропровідність КМ без напилення;

$\theta_{н.ш}$ – відносна товщина струмопровідного шару.

Визначивши середню товщину напилених шарів за результатами вимірювання зразків, яке виконувалось перед випробуваннями, та значення їхнього питомого електричного опору, було розраховано питому електропровідність шарів за формулою (3) та їхній питомий електричний опір як зворотну величину. Результати занесено в табл. 3.

Таблица 3 – Значення питомого електричного опору напилених шарів

Армуючий матеріал	Струмопровідні частинки та метод напилення	Об'ємний вміст струмопровідних частинок, %	Відносна товщина струмопровідного шару	Питомий електричний опір напиленого шару $\rho_{н.ш} \cdot 10^{-6}$, Ом·м	Питома електропровідність напиленого шару $\sigma_{н.ш} \cdot 10^6$, См/м
Kordcarbon 200	Cu (ХГН)	1,5	0,0148	0,991	1,01
		3,2	0,031	0,691	1,45
		8,4	0,0776	0,130	7,67
	80% Cu+ 20% Zn (ХГН)	3,4	0,0329	0,256	3,91
		8,1	0,0749	0,032	45,86
	Cu (ІПН)	0,9	0,0106	0,787	1,27
Udo UD CST 150/300	Cu (ІПН)	1,0	0,011	0,0197	50,8

Отримані результати дозволяють зробити висновок про те, наскільки раціонально використовується струмопровідний матеріал для підвищення електропровідності КМ. Для методу ІПН на односпрямовану стрічку питомий електричний опір напиленого шару наближується до питомого електричного опору чистої міді, що пояснює високу ефективність даного методу.

Висновки

Проведено порівняння результатів, отриманих методами ХГН на просочений армуючий матеріал та ІПН на сухі волокна, а також результатів ХГН наночастинок срібла на сухий армуючий матеріал, взятих з літературного джерела. Запропоновано методику визначення питомого електричного опору напиленого шару.

Проведений порівняльний аналіз показав, що при напиленні на односпрямований матеріал метод ІПН значно переважає інші методи та дозволяє отримати максимальне зниження питомого електричного опору матеріалу. Визначений питомий електричний опір напиленого шару наближується до питомого опору чистої міді. При використанні методу ІПН на армуючий матеріал у вигляді тканини результати значно погіршуються через зсув ниток у тканині під час викладання, що призводить до порушення безперервності напиленого шару. Але незважаючи на це, метод ІПН на сьогодні має вузьке застосування через обмеження розмірів полотна армуючого матеріалу габаритами вакуумної камери.

Ефективність методу ХГН зростає за збільшенням об'ємного вмісту металевих частинок, що пояснюється формуванням більш щільної структури струмопровідного шару при збільшенні кількості проходів під час напилення. Цей метод трохи поступається за ефективністю методу напилення наночастинок на сухий армуючий матеріал, проте відрізняється меншою вартістю процесу через використання більш дешевих частинок з розмірами у декілька мікрометрів. У цілому при раціональному виборі композиції порошку даний метод дозволяє суттєво знизити питомий електричний опір композитного матеріалу. Також важливою перевагою методу ХГН є потенційна можливість реалізації безперервного процесу виробництва металізованих препрегів із заданим об'ємним вмістом струмопровідних частинок.

Список використаних джерел

1. M.S. Ha, O.Y. Kwon, H.S. Choi. Improved Electrical Conductivity of CFRP by Conductive Silver Nano-particles Coating for Lightning Strike Protection // Composites Research. – 2010. – Vol. 23. – Iss. 1. – P. 31–36.
2. Guillaume Archambault, Bertrand Jodoin, Steve Gaydos, Mohammed Yandouzi. Metallization of carbon fibre reinforced polymer composite by cold

spray and lay-up molding processes // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 300. – P. 78–86.

3. Luis Quiroga Cortes, Sebastien Racagel, Antoine Lonjon, Eric Danttras, Colette Lacabanne. Electrically conductive carbon fibre / PEKK / silver nanowires multifunctional composites // Composites Science and Technology. 12 December 2016. – Vol. 137. – P. 159–166.

4. Анализ проблемы создания и применения композитов с повышенной электропроводностью / С. М. Пургина [и др.] // Технологические системы: науч.-техн. Журнал. – Киев: УкрНИИАТ, № 1(78). – 2017. – С. 52 – 56.

5. Шевцов, В.Ю. Повышение электропроводности полимерных волокнистых композитов / В.Ю. Шевцов, В.Я. Литвинова // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: сб. науч. тр Нац. аэрокосм. ун-та им. Н.Е. Жуковского «ХАИ». – Вып. 3(91). – Харьков, 2017. – С. 90 – 97.

6. Шевцов, В.Ю. Анализ микроструктуры полимерных композитов с повышенной электропроводностью / В.Ю. Шевцов // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: сб. науч. тр Нац. аэрокосм. ун-та им. Н.Е. Жуковского «ХАИ». – Вып. 2(90). – Харьков, 2017. – С. 109 – 116.

Поступила в редакцию 14.02.2018.

*Рецензент: д-р техн. наук, доц. А.В. Кондратьев,
Национальный аэрокосмический университет
им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков.*