

УДК 678.067.5

ГРНТИ 61.61.29



САРГСЯН АРТЕМ САМВЕЛОВИЧ

**ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТЕКЛОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ
ТЕПЛОСТОЙКИХ И ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ
ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ СУДОВОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ**

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2016 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бахарева Виктория Ефимовна

Официальные оппоненты: **Кузнецов Александр Алексеевич**,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова» Российской академии наук,
заведующий лабораторией термостойких
термопластов

Волков Виктор Анатольевич,
кандидат физико-математических наук,
АО «Научно-исследовательский институт
«Вектор», главный специалист 1 категории

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра
Великого»

Защита состоится «15» марта 2017 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д411.006.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, Ул. Шпалерная, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в технической библиотеке ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте <http://dissovet.cris-m-prometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=14>

Автореферат разослан «___» декабря 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д411.006.01
Заслуженный деятель науки РФ,
д.т.н., профессор



Малышевский В.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Развитие судового машиностроения и приборостроения требует создания новых высокопрочных диэлектрических стеклопластиков (радиотехнических и электроизоляционных) предназначенных для изготовления изделий судовой электротехники, работоспособных в интервале частот от 50 до 10^{10} Гц, при многолетней эксплуатации в воде (речной и морской), на воздухе при температуре до $+200^{\circ}\text{C}$, в отдельных случаях до $+280^{\circ}\text{C}$.

Различают *радиотехнические материалы* – высокочастотные диэлектрики (10^6 – 10^{10} Гц), необходимые для судовых систем радиолокации и радиосвязи и *электроизоляционные*, работающие на низких частотах (50, 60, 400 Гц). При оптимизации технологии изготовления конкретных изделий из диэлектрических стеклопластиков необходимо учитывать назначение этого изделия, диапазон рабочих частот, механические нагрузки, условия эксплуатации.

Низкочастотные диэлектрики применяются для изготовления электрической изоляции деталей судового движительного комплекса (главные и вспомогательные дизель-генераторы, турбогенераторы), многочисленных электромоторов для отдельных видов оборудования (подъемно-транспортное, шлюп-балки, механизмов автоматики и др.). Для обеспечения судовых систем электроснабжения используются сотни, а на крупных судах тысячи, опорных и палочных изоляторов. Многие детали работают при высоких напряжениях и размещаются в специальных отсеках.

Для теплостойких электроизоляционных стеклопластиков, работающих в новых поколениях тяговых двигателей, турбогенераторов с воздушным охлаждением и подобных им электрических машинах с высокой температурой эксплуатации, предъявляются требования высокой прочности – не ниже 100-200 МПа в условиях высокой температуры. Повышение теплостойкости и прочности электрической изоляции позволяет существенно улучшить характеристики электрических машин и увеличить срок их службы. В зависимости от характера

изменения свойств стеклопластика при повышенных температурах и в соответствии с рекомендациями Международной электротехнической комиссии (МЭК) ГОСТ 8865-93 (МЭК 85-84) электроизоляционные материалы подразделяются на 7 классов нагревостойкости, определяющих максимально допустимую температуру при длительной работе под нагрузкой:

Класс нагревостойкости:	Y	A	E	B	F	H	C
Температура, °C:	90	105	120	130	155	180	свыше 200

Применяемые в настоящее время в России электроизоляционные материалы на основе эпоксиаминных связующих работают при температурах до 160°C (класс F), на основе эпоксифенольных, например, стеклопластики СТ-ЭТФ, СТТ - до 180°C (класс H).

Для работы при температурах более 180°C в России применяются в основном неорганические природные электроизоляционные материалы, относящиеся к слоистым силикатам, например алюминиевые слюды мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ и парагонит $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, а также керамика. Эти материалы обладают хорошими электроизоляционными характеристиками, однако отличаются высокой стоимостью, нетехнологичностью, низкой прочностью и хрупкостью, и в настоящее время за рубежом повсеместно заменяются стеклопластиковыми.

Электроизоляционные стеклопластики также используются в качестве деталей электроразъединения корпусных конструкций современных судов, состоящих из разнородных материалов, например стали и титановых сплавов. Электроразъединение необходимо для предотвращения электрохимической коррозии в морской воде.

Радиотехнические стеклопластики характеризуются малыми значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на высоких частотах. Эти материалы применяются для изготовления радиопрозрачных конструкций, например верхнепалубных устройств, антенных обтекателей и др.

Полимерные матрицы ЭТ-1 и ЭТ-2, разработанные ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», являются основой стеклопластиков горячего прессования марок СТЭТ-1 и СТЭТ-2 соответственно. Эти материалы были созданы во ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в 70е – 80е годы XX века. Было доказано на практике, что они по

прочности, водостойкости, стабильности характеристик при длительной эксплуатации удовлетворяют техническим требованиям судостроения. К настоящему времени требования к материалам значительно ужесточились. Срок эксплуатации должен быть не менее 30 лет, причем большое количество элементов судовых систем радиолокации и радиосвязи эксплуатируется в воде (речной и морской).

В связи с активным развитием элементной базы современных радиолокационных комплексов судов происходит постоянное ужесточение требований к антенным обтекателям. В современных комплексах РЛС просматривается тенденция к увеличению количества активной аппаратуры, размещенной под обтекателем. Из-за высокой плотности компоновки данные комплексы обладают увеличенным тепловыделением, что, в некоторых случаях, может приводить к нагреву материала обтекателя до температур от 80 до 120°C. При этих температурах обтекатель должен сохранять свои диэлектрические и механические характеристик, длительное воздействие температуры не должно приводить к старению материала и деградации его свойств, в настоящее время требуемый срок эксплуатации обтекателей составляет 30 лет. Радиотехнические стеклопластики нового поколения должны работать при более высоких частотах: в настоящее время диапазон расширился до 10^{10} Гц.

К низкочастотным электроизоляционным стеклопластикам требования также ужесточились. Существенно повысилась требуемая температура эксплуатации.

Поэтому актуальной задачей является создание высокопрочных теплостойких стеклопластиков, устойчивых к действию воды.

Цель работы.

Создание новых высокопрочных стеклопластиков (радиотехнического и электроизоляционного назначения) на основе тепло- и термостойких связующих с целью замены импортных или устаревших отечественных материалов, обеспечивающих многолетнюю работоспособность изделий при температурах до 200°C и обладающих следующими характеристиками:

- прочность при сжатии не менее 250 МПа;
- разрушающее напряжение при изгибе не менее 350 МПа;

- температура эксплуатации

для изделий радиотехнического назначения до $+120^{\circ}\text{C}$

для изделий электроизоляционного назначения до $+200^{\circ}\text{C}$;

- электрическая прочность не менее 25 кВ/мм;

- рабочие частоты для стеклопластиков радиотехнического назначения от 10^6 до 10^{10} Гц;

- диэлектрическая проницаемость ϵ не более 3,5;

- тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ не более 10^{-2} ;

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Составы разработанных высокопрочных терmostойких стеклопластиков;

2. Зависимости физико-механических и диэлектрических характеристик стеклопластиков от температуры эксплуатации и водопоглощения.

3. Технологические параметры и процесс изготовления терmostойких стеклопластиков, обеспечивающий высокие механические, диэлектрические и эксплуатационные характеристики;

Научная новизна работы

1. Разработаны составы стеклопластиков на основе тепло- и терmostойких полимеров для изделий судовой электротехники, работоспособные при температурах до $+200^{\circ}\text{C}$, воздействию воды в широком диапазоне частот от 50 Гц до 10^{10} Гц

2. Созданы новые высокопрочные терmostойкие стеклопластики на основе полифениленсульфида и полицианурата, обеспечивающие следующие характеристики

– Прочность при сжатии не менее 250 МПа

– Разрушающее напряжение при изгибе не менее 350 Мпа

– Температура эксплуатации до $+200^{\circ}\text{C}$

– Электрическая прочность не менее 25 кВ/мм

3. Накоплена база экспериментальных данных физико-механических и диэлектрических характеристик стеклопластиков в диапазоне температур от 20° до 200°C , позволяющая производить выбор стеклопластиков для конкретных условий эксплуатации.

4. Установлено влияние состава и технологических параметров получения на механические и диэлектрические свойства стеклопластиков, что позволило разработать оптимальную технологию изготовления стеклопластиков и изделий на их основе.

5. Установлена зависимость механических и диэлектрических характеристик стеклопластика СТЭТ-2 на основе эпоксидной смолы ЭХД от водопоглощения, позволяющая спрогнозировать степень деградации свойств материала в зависимости от количества сорбированной воды.

6. Впервые применён для изготовления стеклопластика на основе теплостойкого термопластичного связующего – полифениленсульфида метод обработки поверхности стеклянной ткани барьерным разрядом, обеспечивающий высокую адгезию полифениленсульфида к стеклоткани без необходимости полного удаления замазливателя.

7. Определены характеристики стеклопластиков, необходимые для расчета и конструирования изделий судовой электротехники.

Личный вклад автора состоит в получении научных результатов, изложенных в диссертации, и заключается в следующем:

1. В постановке задач исследования, разработке методов их решения, в анализе полученных результатов и формулировке выводов.

2. В разработке рецептур высокопрочных стеклопластиков на основе теплостойких термореактивных и термопластичных полимеров;

3. В исследовании зависимостей физико-механических характеристик образцов разработанных стеклопластиков от температуры в диапазоне от 20 до 280°C;

4. В исследовании влияния состава и технологических параметров получения на механические и диэлектрические свойства стеклопластиков.

5. В разработке и внедрении технологии изготовления разработанных стеклопластиков;

6. Результаты диссертационных исследований подготовлены к публикации автором диссертации.

Достоверность основных результатов, положений, выводов и рекомендаций подтверждена:

- использованием в процессе выполнения исследований современных апробированных методов изучения и анализа свойств полимерной матрицы (дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа), армирующих стеклянных волокон (инфракрасной спектроскопии), механических и диэлектрических характеристик стеклопластиков;

- опытом внедрения результатов работы в производство при изготовлении деталей из высокопрочных теплостойких стеклопластиков на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»;

- успешным применением теплостойких стеклопластиков в изделиях судовой электротехники

Практическая значимость результатов работы

1. Разработана технология изготовления эпоксидных и полициануратных стеклопластиков по растворной технологии и изделий на их основе, внедренная на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».

2. Разработана технология изготовления стеклопластиков на основе термопластичного полифениленсульфидного связующего и изделий на их основе, включающая обработку стеклоткани барьерным разрядом, пропитку из расплава и горячее прессование, внедренная на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».

3. Организован полный цикл производства изделий из теплостойких высокопрочных стеклопластиков на основе полифениленсульфида и полициануратов на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».

4. Разработана технология и необходимая техническая документация для осуществления технологического процесса изготовления изделий из высокопрочных стеклопластиков для судовых электротехнических систем.

5. Изготовлены и внедрены на судах различных проектов: антенные обтекатели, детали электроразъединения бульбовых обтекателей из стеклопластика СТЭТ-2;

6. Для проведения испытаний на АО «Электросила» изготовлены сегменты подбандажной изоляции ротора генератора из стеклопластика СТЭТ-2 с покрытием из стеклопластика на основе полифениленсульфида марки СПФС.

Внедрение результатов работы

- Стеклопластик СТЭТ-2 использован для изготовления корпусов газоразрядных ламп. Изготовленные узлы прошли в составе изделия необходимую проверку на устойчивость к климатическим и механическим воздействиям и используются в серийном производстве корабельных световых приборов.

- Технология изготовления теплостойких электроизоляционных стеклопластиков горячего прессования на термопластичном связующем внедрена на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» и использована при изготовлении секторов подбандажной изоляции лобовой части обмотки ротора турбогенератора ТЗФА-110-2УЗ

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на различных всероссийских и международных научных конференциях, семинарах, в том числе на:

Ежегодной научной конференции молодых ученых и специалистов ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в 2009, 2010 и в 2011 гг.;

XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, 2011 г. , Волгоград;

V-й международной конференции «Электрическая изоляция-2010», 2010г, г. Санкт-Петербург

Публикации

По теме диссертации опубликованы 9 печатных работ, из них 5 в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий и 1 патент на полезную модель.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 77 наименований. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 29 таблиц и 2 приложения.

Основное содержание работы

Во введении изложены данные по производству стеклопластиков в различных странах на основе различных полимерных связующих, приведены основные производители стеклопластиков и номенклатура материалов производимая ими, сформулированы цель и задачи работы, определена научная новизна, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, показаны практическая значимость работы.

В первой главе обоснована актуальность работы, необходимость разработки новых стеклопластиков на основе термостойких и теплостойких полимерных связующих, а также необходимость исследования ряда существующих стеклопластиков при температурах до 200°C.

Проведен обзор свойств стеклянных волокон различного состава.

Представлен обзор теплостойких полимерных связующих, как термопластичных, так и термореактивных.

На основе проведенного анализа выбраны следующие полимерные связующие для изготовления стеклопластиков:

- эпоксидное связующее марки ЭТ-2 на основе смолы ЭХД;
- кремнийорганические связующие полиметилфенилсилоксан и полиметилсилсесквиоксан;
- циановый эфир олиго(3-метилен-1,5-фенилцианат) производства фирмы Isovolta, Германия
- частично кристаллический полифениленсульфид (ПФС) марки 0320V0 фирмы Ticona;

Рассмотрены различные способы получения стеклопластиков:

Вторая глава посвящена методам исследования свойств полимерных матриц и стеклопластиков на их основе.

С помощью методов термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии были определены: температура деструкции, плавления, стеклования и кристаллизации полимерной матрицы необходимые для определения технологических параметров изготовления стеклопластиков.

В ходе исследования физико-механических свойств ПКМ определялись следующие характеристики:

- разрушающее напряжение при сжатии по ГОСТ 23803-79;
- разрушающее напряжение при изгибе по ГОСТ 4648-2014;
- разрушающее напряжение при межслойном сдвиге по ГОСТ 23804-79;

Исследование физико-механических характеристик при различных температурах производилось на испытательной машине Shimadzu AGX-50kN

Проводились исследования диэлектрических характеристик стеклопластиков. Определялись:

- удельное объемное и поверхностное сопротивление по ГОСТ Р50499-93;
- тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц по ГОСТ 6433.4-71;
- кратковременная электрическая прочность методом линейного повышения напряжения.

Определялись высокочастотные диэлектрические характеристики стеклопластиков. Исследование диэлектрических характеристик (ϵ , $\text{tg}\delta$) на частотах 10^6 - 10^9 проводилось на измерителе добротности Е4-4. Измерение диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^9 - 10^{10} Гц осуществлялось с помощью микрополоскового резонатора, создаваемого на поверхности образца.

Для исследования водопоглощения стеклопластики погружались в емкость с дистиллированной водой и выдерживались заданное время при определенной температуре, торцы стеклопластиков герметизировались. Для определения количества сорбированной воды производились измерения массы образцов до выдержки в воде и после. Из полученных значений рассчитывалась величина водопоглощения.

Третья глава посвящена разработке технологии изготовления стеклопластиков на основе термостойких и теплостойких полимерных связующих.

Поскольку ПФС не растворяется в большинстве растворителей, применяемых при изготовлении препрегов по растворной технологии, пропитку стеклоткани необходимо проводить по расплавной технологии.

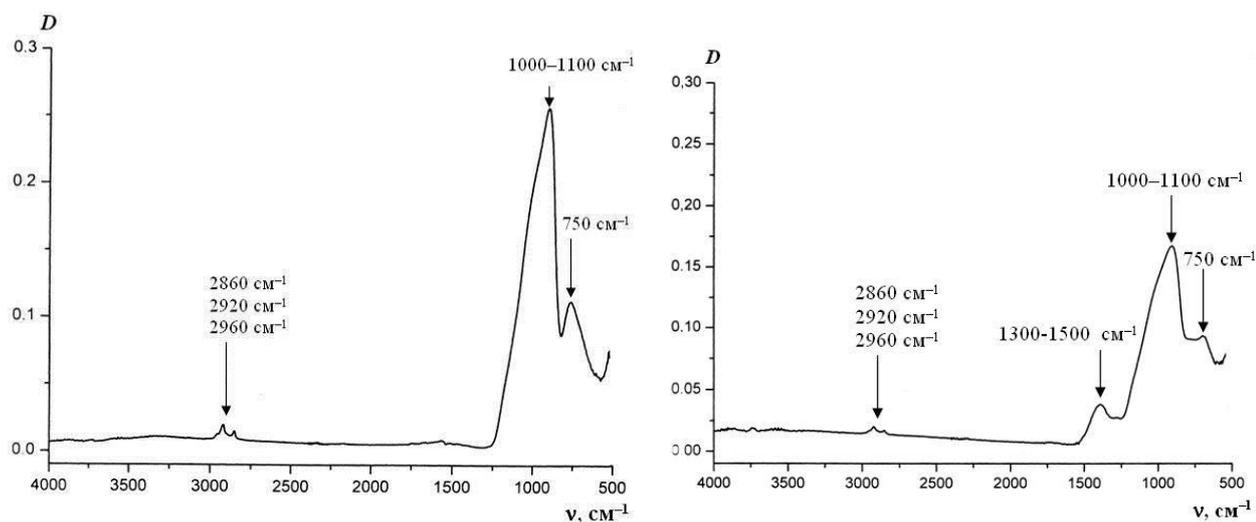
В результате исследования ПФС методом ТГА установлено, что температура термодеструкции составляет $T_0 = 510^\circ\text{C}$ и достаточно высока для того, чтобы

можно было проводить переработку порошка полимера по расплавной технологии при температурах 300-350°, не опасаясь начала его термодеструкции. Исходя из реологических исследований, для пропитки ткани порошком ПФС был выбран режим с температурой 315-320°C и скоростью подачи материала 0,3 метра в минуту.

При создании нового теплостойкого стеклопластика СПФС используется частично-кристаллическое связующее полифениленсульфид (ПФС), который не содержит функциональные группы, способные взаимодействовать с аминными группами аппретов на основе аминосиланов. Прочность адгезионной связи стеклянное волокно – ПФС резко снижается. Снижению адгезии также способствует высокая температура переработки стеклопластика СПФС: 240°C-320°C. Стеклопластик СПФС на основе той же стеклоткани Т-10, обработанной аминосиланами, имеет «рыхлую» структуру и склонен к расслаиванию при небольших нагрузках.

В качестве армирующего материала при изготовлении стеклопластика СПФС была опробована ткань Т-10 со стандартным парафиновым замасливателем. Основными компонентами этого замасливателя являются парафин, трансформаторное масло и композиция ОС-20 (полиэтиленгликолевые эфиры высших эфирных кислот). Для исключения расслаивания стеклопластика был применен метод обработки ткани барьерным разрядом на установке УВ-108 производства ООО «Эстроком». Для исследования поверхности стеклоткани до и после обработки был использован метод Фурье-ИК-спектроскопии. На рисунке 1 представлены ИК-спектры исходного и обработанного образца стеклоткани. Воздействие барьерного разряда приводит к изменениям в ИК-спектрах образцов. Из представленных ИК-спектров видно, что воздействие разряда на стеклоткань приводит как к деструкции и частичному удалению замасливателя, так и к образованию на ее поверхности тонкой пленки органического характера, в составе которой имеются кислородсодержащие группы. Наличие таких групп изменяет свойства поверхности стеклоткани, в том числе контактные.

Исследование физико-механических и диэлектрических характеристик образцов электроизоляционных ПКМ на основе ПФС, изготовленных с применением ткани, обработанной в барьерном разряде, показало значительное



а)

б)

Рисунок 1. ИК-спектр исходной (а) и обработанной (б) в барьерном разряде стеклоткани.

улучшение свойств материала, особенно тангенса диэлектрических потерь в 2 раза, электрической прочности и всех прочностных характеристик в 3 раза. Таким образом, обработка ткани барьерным разрядом является необходимым этапом в технологии изготовления теплостойких электроизоляционных ПКМ.

Четвертая глава посвящена исследованию стеклопластиков.

Проведены исследования физико-механических свойств стеклопластиков на основе эпоксидных связующих, полицианурата, полифениленсульфида и кремнийорганических связующих. Состав и маркировка исследованных лабораторных образцов стеклопластиков приведены в таблице 1. Для сравнения с существующими аналогами, были испытаны также образцы стеклопластиков марок СТЭФ-1, СТЭФ-У, СТ-ЭТФ.

Таблица 1. Перечень исследованных материалов

№ п.п.	Обозначение образца	Полимерная матрица	Армирующий материал
1	СТЭТ-1-Т-10	Эпоксидное связующее марки ЭТ-1	Стекланная ткань Т-10
2	СТЭТ-2-Т-10	Эпоксидное связующее марки ЭТ-2	Стекланная ткань Т-10
3	ПМФС	полиметилфенилсилоксан	Стекланная ткань Т-10
4	ПМСС	полиметилсилсесквиоксан	Стекланная ткань Т-10
5	СПФС, ПФС-4-Т-10	Полифениленсульфид	Стекланная ткань Т-10 обработанная в барьерном разряде
6	СТ-СН	Полициануратное связующее	Стекланная ткань
7	СТЭФ-1 (ГОСТ 12652-74)	Эпокси-фенольное связующее	Стекланная ткань

№ п.п.	Обозначение образца	Полимерная матрица	Армирующий материал
8	СТЭФ-У (ТУ 1689 И79.0066.002Т)		
9	СТ-ЭТФ (ГОСТ 12652-74)		

Результаты исследований влияния температуры на разрушающее напряжение при сжатии и изгибе представлены в таблице 2 и на рисунках 2 и 3

Таблица 2. Физико-механические характеристики образцов исследованных стеклопластиков при различных температурах.

Температура испытания, °	Значения показателей для марок теплостойких электроизоляционных ПКМ:					
	СТЭТ-1	СТЭТ-2	СПФС	СТ-СН	ПМФС	ПМСС
	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа,					
20	509	515	289	295	*	*
100	305	384	270	274		
120	201	340	233	271		
140	132	302	177	272		
160	97	276	141	264		
180	30	117	117	262		
200	*	61	108	257		
220		*	91	258		
280			**	247		
	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа,					
20	873	914	358	531	199	68
100	505	673	275	501	н/д	н/д
120	305	630	254	489	»	»
140	192	541	204	475	»	»
160	103	411	187	479	»	»
180	60	275	175	468	»	»
200	*	109	141	462	69	52
220		*	120	461	*	*
280			**	417		

н/д-испытания не проводились

**-значения параметра ниже предела измерения оборудования*

***-начало плавления образцов*

Показано, что наименьшая деградация свойств при повышенной температуре наблюдается у стеклопластика на основе полицианурата (СТ-СН): при температуре 280°C значения разрушающего напряжения при сжатии и изгибе уменьшаются лишь на 16% и 13% соответственно, что связано с высокой температурой стеклования полициануратного связующего $\approx 330^\circ\text{C}$. Следующий по нагревостойкости - кремнийорганический стеклопластик ПМСС, однако, величина разрушающего

напряжения при изгибе у него на порядок ниже, чем у СТ-CN. Дальнейшие испытания материалов на кремнийорганических связующих не проводились в связи с наличием множества дефектов (пор, расслоений, несплошностей) в образцах, что связано, вероятно, со слабой адгезией полиорганосилоксанов к стекловолокну.

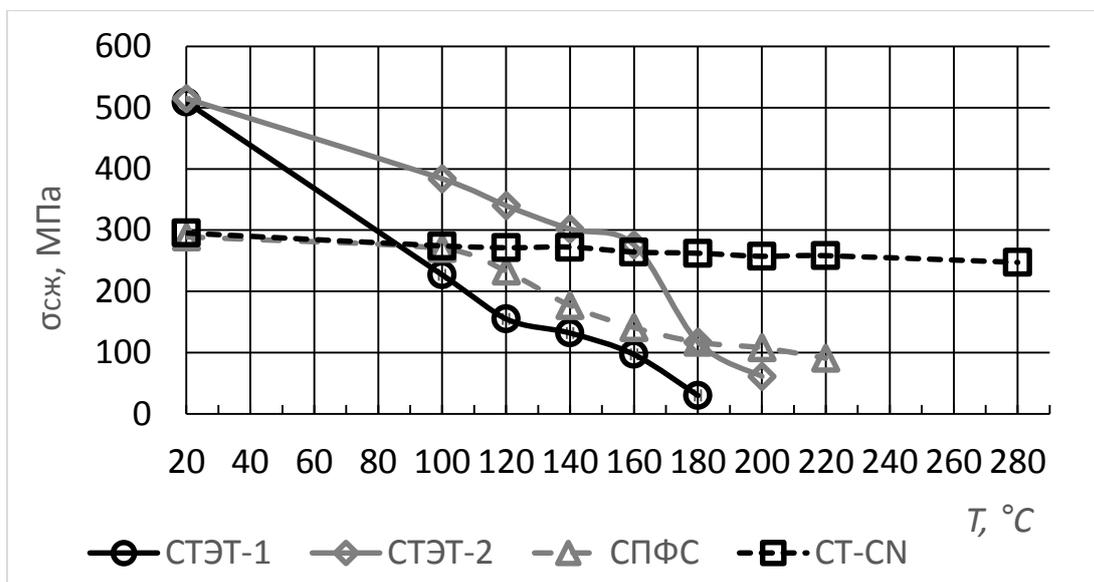


Рисунок 2 Влияние температуры на разрушающее напряжение при сжатии стеклопластиков.

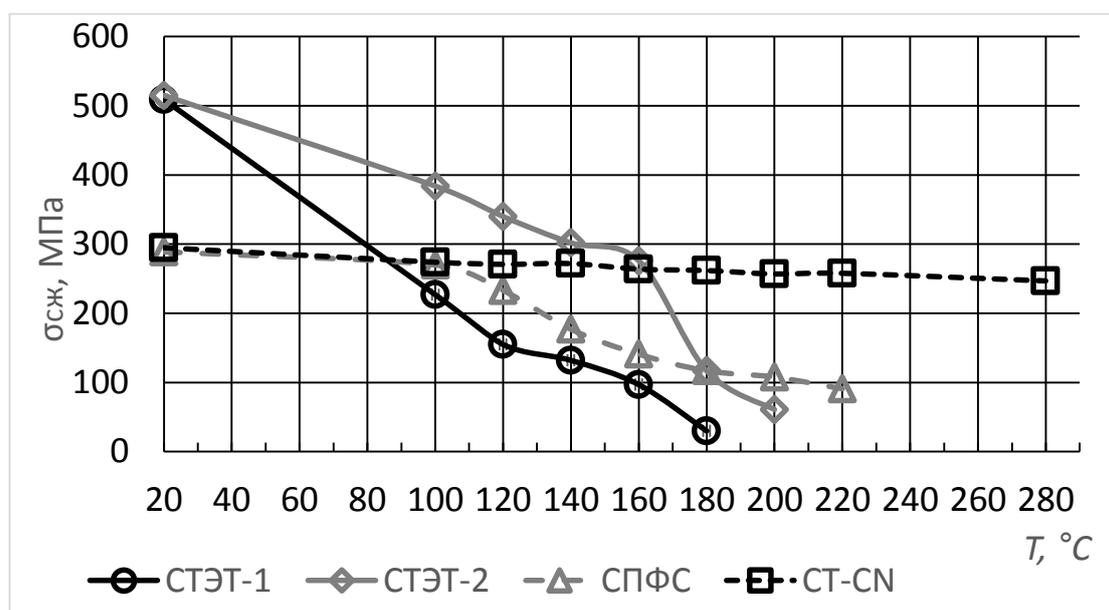


Рисунок 3 Влияние температуры на разрушающее напряжение при изгибе стеклопластиков.

Стеклопластик СТЭТ-2 обладает наибольшей механической прочностью из исследованных в диапазоне температур до 160°C. Падение механических характеристик свыше этой температуры объясняется достижением температуры стеклования эпоксидного связующего.

Установлено, что при температуре стеклования аморфной фазы прочность стеклопластика СПФС снижается на 45-50%, но, вероятно, кристаллы и армирующая ткань выполняют функцию «арматуры» и обеспечивают достаточно высокие прочностные показатели до 200°C.

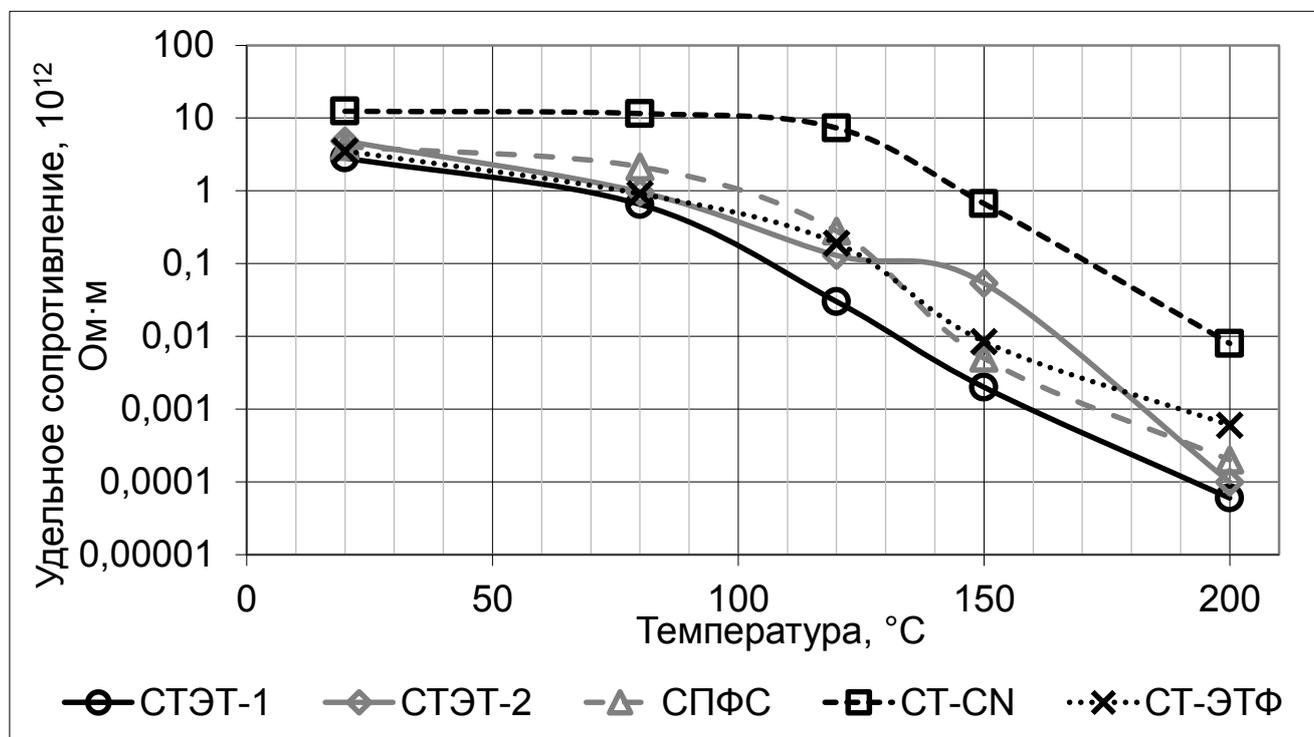


Рисунок 4. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от температуры

Исследованы зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного электрического сопротивления от температуры (таблицы 3,4, рисунки 4, 5). Показано, что наибольшей стойкостью к нагреву, как и в случае с механическими характеристиками обладает стеклопластик СТ-CN. При этом диэлектрические характеристики этого стеклопластика при температурах выше 100°C значительно лучше, чем для промышленного электроизоляционного стеклопластика СТ-ЭТФ, т.е. тангенс угла диэлектрических потерь ниже, а удельное объемное сопротивление выше.

Таблица 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц от температуры

Образец	tgδ		
	60°C	100 °C	160 °C
СТЭТ-1-Т-10	0,004	0,067	0,488
СТЭТ-2-Т-10	0,011	0,033	0,430

Образец	tgδ		
	60°C	100 °C	160 °C
СПФС	0,044	0,108	0,109
СТ- CN	0,002	0,0028	0,007
СТ ЭТФ	0,007	0,021	0,435

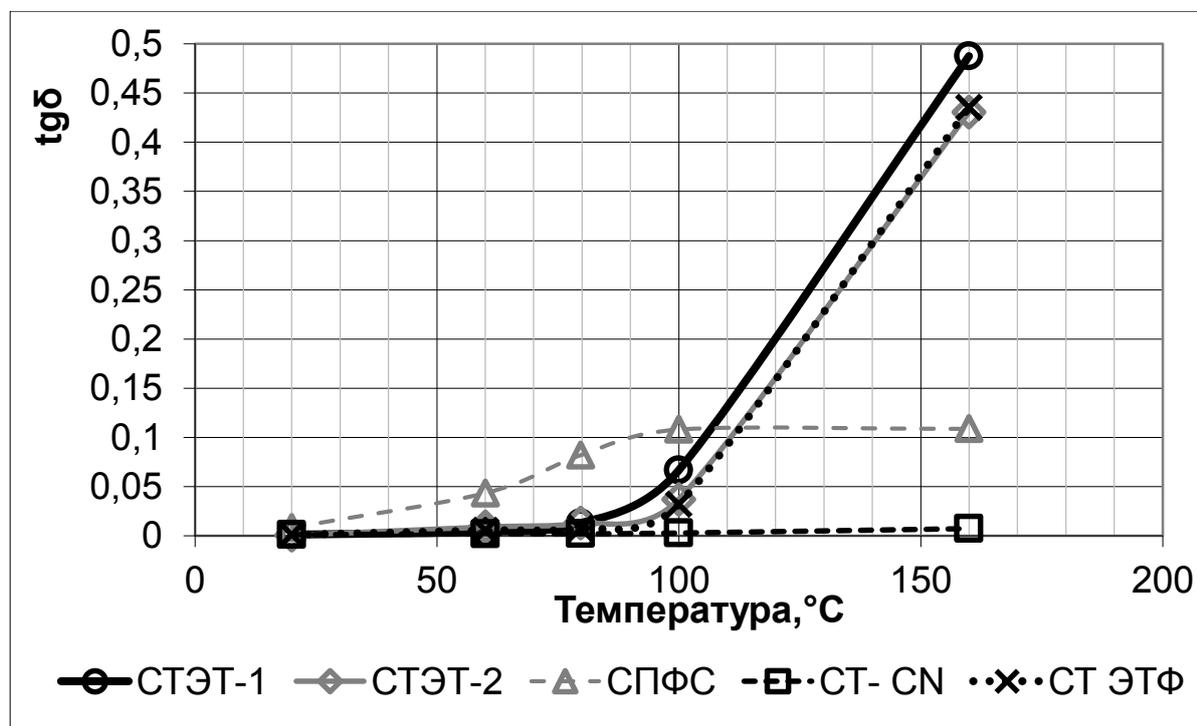


Рисунок 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц от температуры.

Таблица 4. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от температуры

Материал	Удельное объемное сопротивление, 10^{12} Ом·м			
	20°C	80°C	120°C	200°C
СТЭТ-1	2,82	0,65	0,03	$6 \cdot 10^{-5}$
СТЭТ-2	4,84	0,97	0,13	$1 \cdot 10^{-4}$
СПФС	4,06	2,14	0,28	$2 \cdot 10^{-4}$
ПМФС	6,73	0,68	0,05	$1 \cdot 10^{-3}$
ПМСС	5,69	0,67	0,09	$4 \cdot 10^{-3}$
СТ-CN	12,43	6,57	7,33	$8 \cdot 10^{-3}$
СТ-ЭТФ	3,53	0,91	0,19	$6 \cdot 10^{-4}$

Проведены измерения кратковременной электрической прочности образцов стеклопластиков. Для аппроксимации результатов испытаний кратковременной электрической прочности вдоль слоев образцов стеклопластиковых материалов использовалась статистика двухпараметрического распределения Вейбулла:

$$F(E_{np}) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{E_{np}}{E_{np63\%}}\right)^{\beta}\right),$$

где $F(E_{np})$ – функция распределения кратковременной электрической прочности, $E_{np63\%}$ - параметр положения эмпирического распределения кратковременной электрической прочности, β - параметр формы эмпирического распределения, характеризующий разброс экспериментальных результатов. Полученные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5. Электрическая прочность исследованных стеклопластиков

Образец	E пр63%, кВ/мм			β		
	Минимальная граница (α=0,95)	Оценка	Максимальная граница (для α=0,95)	Минимальная граница (α=0,95)	Оценка	Максимальная граница (α=0,95)
СТЭТ-1	28,4	29,3	30,2	11,8	18,9	20,2
СТЭТ-2	29,5	30,5	31,6	10,7	17	27
СПФС	29,0	29,7	30,4	15,4	23,8	30,4
СТ-СН	21,3	21,9	22,6	11,8	18,9	30,2
СТ-ЭТФ	30,7	33,9	36,4	5,04	7,92	12,44

Исследовано влияние состава на высокочастотные свойства эпоксидных стеклопластиков. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты измерения диэлектрической проницаемости на частотах 1-5ГГц

№	Материал волокон	Эпоксидное связующее	
		ЭТ1	ЭТ2
1	Кварцевое стекло	3,39±0,27	3,40±0,19
2	Кремнеземное стекло	3,48±0,26	3,55±0,23
3	Бесщелочное стекло	4,9	4,9

Наибольшее влияние на диэлектрическую проницаемость оказывает состав применяемого стекла, при этом различие в значении диэлектрической проницаемости для стеклопластиков на основе кварцевых и кремнеземных волокон незначительно.

Исследовано влияние водопоглощения на диэлектрические и механические свойства стеклопластика СТЭТ-2. Установлены эмпирические коэффициенты для аналитической зависимости прочности от водопоглощения $\sigma_{ост} = \sigma_{сж} / \sigma_{сж0} = 1 - KW$: для стеклопластика СТЭТ-2 $K=0.26$.

Исследовано влияние количества сорбированной воды на диэлектрические характеристики эпоксидного стеклопластика СТЭТ-2. Полученные зависимости представлены на рисунках 7-9

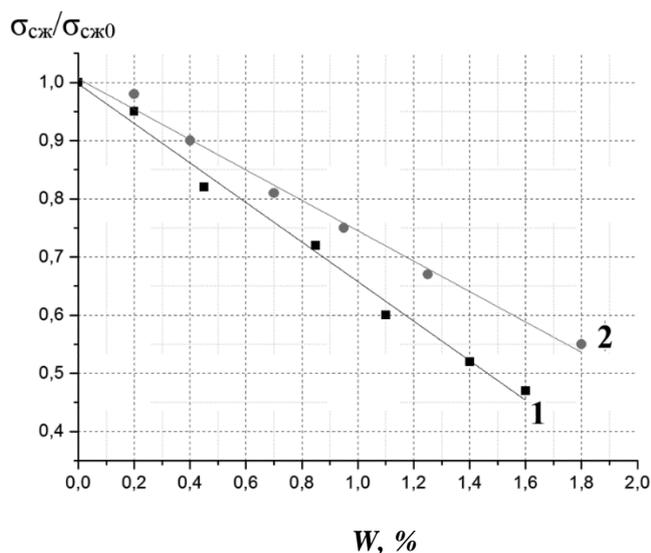


Рисунок 6. Зависимость «остаточной» прочности при сжатии стеклопластиков от количества сорбированной воды. 1 – СТЭТ-1; 2 – СТЭТ-2.

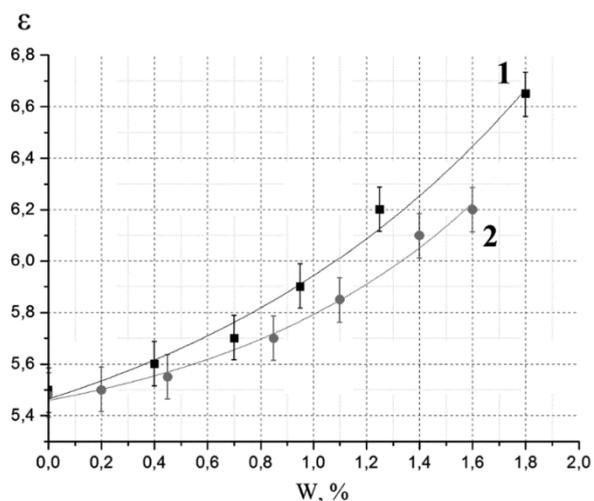


Рисунок 7. Зависимость диэлектрической проницаемости стеклопластиков от количества сорбированной воды. 1 – стеклопластик СТЭТ-1; 2 – стеклопластик СТЭТ-2.

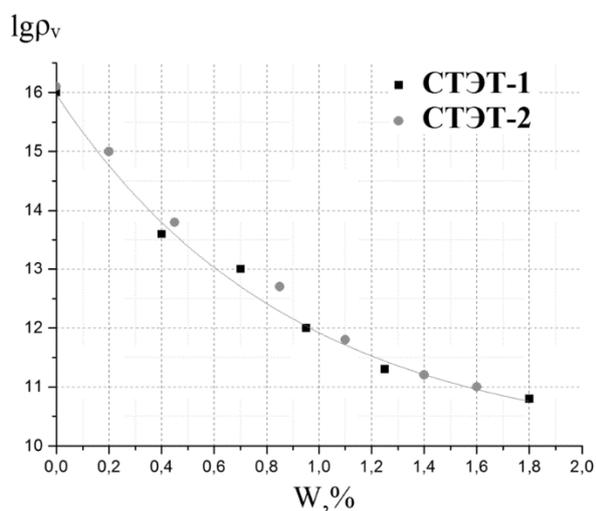


Рисунок 8. Зависимость удельного объёмного электрического сопротивления стеклопластиков в зависимости от количества сорбированной воды

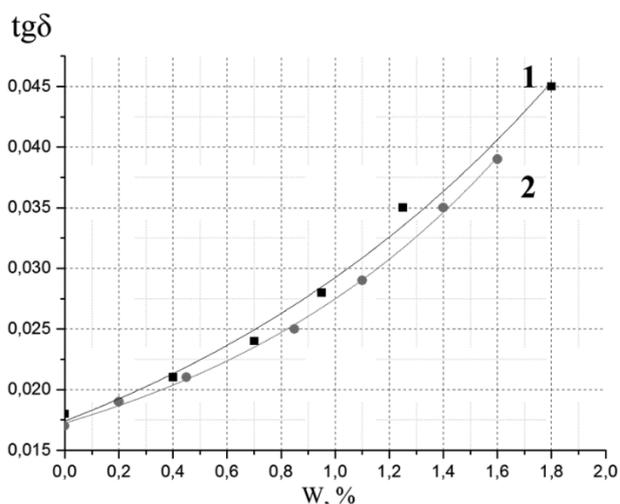


Рисунок 9. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь стеклопластиков в зависимости от количества сорбированной воды. 1 – стеклопластик СТЭТ-1; 2 – стеклопластик СТЭТ-2.

При определении диэлектрических характеристик, также как прочностных, наблюдается общая закономерность. Диэлектрические свойства исследованных образцов, имеющих одну и ту же величину водопоглощения, одинаковы, независимо от того, при какой температуре воды выдерживались образцы.

Пятая глава посвящена внедрению результатов исследования и разработанных теплостойких стеклопластиков.

Для исключения деформаций лобовой части обмотки ротора необходимо использование конструкции, допускающей смещение лобовой части обмотки при ее нагреве. При изготовлении подобной конструкции, необходимо обеспечить проскальзывание обмотки относительно подбандажной изоляции и деталей расклиновки лобовой части обмотки ротора. Таким образом, для изготовления электроизоляционных деталей лобовой части обмотки ротора требуется применение материалов, обладающих низким коэффициентом трения по медным сплавам и обладающими высокой теплостойкостью и электроизоляционными характеристиками.

Для проведения стендовых испытаний были изготовлены детали (сектора) подбандажной электроизоляции лобовой части обмотки ротора асинхронизированного турбогенератора ТЗФА-110-2УЗ, а также детали расклиновки лобовой части обмотки ротора турбогенератора из материалов:

- 1) СТЭТ-2 со скользящим слоем из материала СПФС;
- 2) Стеклопластик СТЭТ-2 с поверхностным слоем фторопласта Ф-4 (материала СТЭТ-Ф);

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-свидетели из представленных выше материалов. Образцы свидетели – в виде пластин размерами 45x30x12 мм.

Испытания деталей электроизоляции лобовой части обмотки ротора турбогенератора показали высокую эффективность их применения, заключающуюся в значительном снижении коэффициентов трения скольжения различных вариантов пар трения при имитации нагрузок, присутствующих в обмотке ротора. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7. Результаты испытаний антифрикционных диэлектриков.

№п /п	Пары трения	Коэффициент трения страгивания	Коэффициент трения скольжения
1	СТЭТ (поверхность после механической обработки, Ra3.2мкм) - медь	0,176	0,078
2	СТЭТ (поверхность после пресс-формы Ra0.8мкм) - медь	0,067	0,061
3	СТЭТ (поверхность после пресс-формы Ra0.8мкм) - сталь	0,073	0,072
4	СТЭТ (поверхность после пресс-формы Ra0.8мкм) - СТЭТ(поверхность после механической обработки, Ra3.2мкм)	0,12	0,1-0,069
5	СПФС (поверхность после пресс-формы Ra0.8мкм) - медь	0,059	0,052
6	СПФС - СТЭТ (поверхность после механической обработки, Ra3.2мкм)	0,13	0,12-0,14
7	СТЭТ-Ф (поверхность после пресс-формы Ra0.8мкм) - медь	0,046	0,025
8	СТЭТ-Ф (поверхность после пресс-формы Ra0.8мкм) - сталь	0,052	0,029
9	СТЭТ-Ф – СТЭТ (поверхность после механической обработки, Ra3.2мкм)	0,063	0,035-0,039

Из приведённых результатов видно, что значение коэффициентов трения страгивания и скольжения материалов СПФС и СТЭТ-Ф в комбинациях с различными материалами, применяющимися в конструкции асинхронизированных турбогенераторов, значительно ниже, чем у классических стеклопластиков.

Антенные обтекатели из эпоксидного стеклопластика горячего прессования СТЭТ-1 судовых радиолокационных станций (РЛС), рамочных и штыревых антенн, средств радиосвязи (РС) успешно эксплуатируются уже в течение 15-20 лет.



Рисунок 10. Антенные обтекатели из материала СТЭТ-2.

В настоящее время, в связи с увеличением тепловыделения аппаратуры, размещенной под обтекателем, требуется использование материалов, работоспособных при температуре до 120°C. Проведенные исследования показали, что в этих случаях допустимо использование материала СТЭТ-2. При указанных условиях материал обладает высокой прочностью и требуемыми диэлектрическими характеристиками для обеспечения работоспособности аппаратуры.

Стеклопластик СТЭТ-2 применён для изготовления корпусов газоразрядных ламп прожекторов. Корпус выполняет функции держателя и рубашки охлаждения ксеноновых ламп, установленных в нем. Для охлаждения ламп используется низковязкая кремнийорганическая жидкость. При этом, в процессе работы, корпус может нагреваться до температуры свыше 120°C.

Также необходимым требованием является электрическая прочность материала корпуса не ниже 20кВ/мм, поскольку в процессе зажигания дуги к электродам лампы прикладывается высокое напряжение в несколько киловольт. На рисунке 11,а представлена 3D- модель корпуса.

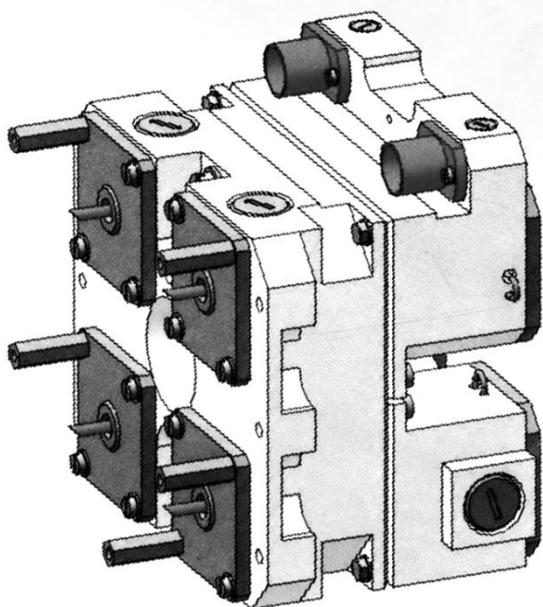


Рисунок 11.

а) 3D –модель корпуса газоразрядной лампы.

б) Деталь корпуса газоразрядного прожектора, изготовленная из стеклопластика СТЭТ-2.

Для проведения испытаний были изготовлены образцы деталей (рисунок 11,б). Образцы получены из плит толщиной 50мм механической обработкой на фрезерном

станке с ЧПУ. Проведены испытания на герметичность корпусов по ГОСТ24054-80 газовым пузырьковым методом, компрессионным способом с избыточным давлением 0,1МПа. Материал успешно прошел испытания, подготавливается документация для введения его в КД серийных изделий

Заключение

1) Решена актуальная научная проблема – созданы и внедрены в судостроение высокопрочные стеклопластики на основе теплостойких и термостойких полимерных связующих.

2) Разработана технология изготовления из новых стеклопластиков высоконагруженных изделий судовой электротехники:

- Судовых антенных обтекателей, в том числе крупногабаритных;
- Деталей электроразъединения бульбовых обтекателей длиной до 4 м;
- Корпусов штурманских и навигационных приборов.
- Электрических опорных и палочных изоляторов.
- Деталей подбандажной изоляции ротора турбогенератора
- Корпусов газоразрядных ламп судовых световых приборов.

3) На основе проведённого анализа современного состояния производства теплостойких полимерных связующих, армирующих материалов и производства стеклопластиков на их основе выбраны оптимальные рецептуры стеклопластиков.

4) Проведены лабораторные электрические, физико-механические испытания образцов стеклопластиков в диапазоне температур до +280°C.

5) Определены диэлектрические характеристики эпоксидных стеклопластиков СТЭТ-1 и СТЭТ-2 на основе различных стеклянных тканей в диапазоне частот до 10^{10} Гц.

6) Поскольку на диэлектрические характеристики стеклопластика решающее значение оказывает состав стекла, наилучшие диэлектрические характеристики стеклопластика обеспечивает стеклоткань на основе кварцевых волокон. Показано, что использование кремнезёмных волокон незначительно ухудшает диэлектрические характеристики, однако позволяет значительно снизить стоимость изделий.

7) Установлено, что теплостойкость и термостойкость стеклопластиков определяется полимерной матрицей.

- Наиболее теплостойкими полимерными матрицами являются новые полициануратные связующие, обеспечивающие эксплуатацию стеклопластиков до температуры 280° С.

- Использование полифениленсульфида в качестве связующего позволяет достичь температуры эксплуатации 200°С.

- Стеклопластики на основе тетрафункциональной эпоксидной смолы ЭХД работоспособны до 160°С.

8) Разработаны составы высокопрочных теплостойких стеклопластиков для изделий судовой электротехники, работоспособные при температурах до +200°С, обладающие следующими характеристиками:

- Стеклопластик СПФС

Разрушающее напряжение при сжатии	289 МПа
при изгибе	358 МПа
Удельное объемное электрическое сопротивление	$3 \cdot 10^{13}$ Ом·м
Электрическая прочность	29,5 кВ/мм

- Стеклопластик СТ-СН

Разрушающее напряжение при сжатии	295 МПа
при изгибе	531 МПа
Удельное объемное электрическое сопротивление	$1 \cdot 10^{13}$ Ом·м
Электрическая прочность	21,9 кВ/мм

9) Определены зависимости диэлектрических и прочностных характеристик эпоксидных стеклопластиков горячего прессования от водопоглощения. Установлено, что данные материалы обладают высокой водостойкостью, соответствующей современным требованиям судостроения, позволяющей повысить срок эксплуатации антенных обтекателей и других изделий судовой электротехники в несколько раз.

10) Разработана технология изготовления высокопрочных термореактивных эпоксидных и полициануратных стеклопластиков и изделий на их основе

11) Разработана технология изготовления стеклопластиков на основе теплостойкого термопластичного полифениленсульфидного связующего и изделий на его основе, включающая обработку стеклоткани барьерным разрядом, пропитку из расплава и горячее прессование.

12) Изготовлены и внедрены на судах различных проектов: антенные обтекатели, детали электроразъединения бульбовых обтекателей, опорные и палочные изоляторы, корпуса газоразрядных ламп судовых световых приборов из стеклопластика СТЭТ-2

13) Изготовлены и прошли стендовые испытания детали подбандажной изоляции ротора турбогенератора из стеклопластика СТЭТ-2 с покрытием из стеклопластика СПФС.

14) Организован полный цикл производства изделий из высокопрочных стеклопластиков

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих научных трудах:

1. Саргсян А.С., Бахарева В.Е., Новые теплостойкие стеклопластики электроизоляционного назначения// Вопросы материаловедения, 2016-№1(85), с.92-98

2. Орыщенко А.С., Бахарева В.Е., Анисимов А.В., Саргсян А.С., Чурикова А.А., Создание высокопрочных водостойких диэлектриков и разработка технологии изготовления изделий радиотехнического назначения и судовой электроизоляции// Вопросы материаловедения, 2014-№3(79), с.97-108

3. Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Чурикова В.Е., Стеклопластики горячего прессования конструкционного, радиотехнического и электроизоляционного назначения/ Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы. Справ./ Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Блышко И.В. и др.; Под общей ред. Горынина И.В. и Орыщенко А.С.- СПб -2012, НПО «Профессионал», 916 с.

4. Саргсян А.С., Лишевич И.В., Блышко И.В. Антифрикционные теплостойкие композиты на основе полициануратов.// Вопросы материаловедения.-2012.-№4(72).- С.181-184.

5. Саргсян А.С., Лишевич И.В., Блышко И.В., Савелов А.С. Разработка и исследование трибологических характеристик антифрикционных диэлектриков.// Вопросы материаловедения.-2012.-№4(72).- С.203-209.

6. Лишевич И.В., Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Скобелева Е.Л. Теплостойкий антифрикционный углепластик на основе полифениленсульфида.//Вопросы материаловедения.-2009.-№1(57).- с.111-115.

7. Вкладыш неразъемного подшипника скольжения: п.м. 143684 Российская Федерация : МПК F16C 33/04/ Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Лишевич И.В., Маланюк А.И., Саргсян А.С., заявитель и патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». - 2013153332/11; заяв. 02.12.2013, опубл. 27.07.2014, бюл. №21

8. Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Лишевич И.В., Полимерные композиционные материалы антифрикционного и электроизоляционного назначения. Модификация и технология изготовления/ XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2011 г., Волгоград, сборник тезисов докладов, т.2, с. 73

9. Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Лишевич И.В., Создание и модификация теплостойких электроизоляционных стеклопластиков/ Сборник тезисов докладов конференции молодых ученых и специалистов, 2010, С-Пб., изд. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», с.14-19

Подписано в печать 26.12.2016. Формат 60x48 1/16
Печать – офсетная. Усл. п.л. 1,4. Уч.-изд. л 1.05.
Тираж 90 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»
191015, Санкт-Петербург, улица Шпалерная, дом.49

Лицензия на издательскую деятельность
Лр № 020644 от 13 октября 1997