

УДК 678.026.2:678.067.2

DOI: 10.18698/0536-1044-2018-5-13-19

Методика анализа реологических свойств быстроотверждаемого алюмоборофосфатного связующего по результатам испытаний на вискозиметре CAP 2000+ фирмы Brookfield

В.А. Нелюб¹, В.А. Тарасов¹, В.А. Романенков², Н.В. Герасимов¹

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Российская Федерация, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

² ЗАО ЗЭМ РКК «Энергия» им. С.П. Королёва, 141070, Королёв, Московская область, Российская Федерация, Ленина ул., д. 4А

A Technique for Analyzing Rheological Properties of Fast-Curing Aluminoborophosphate Binder Based on Test Results Using a Brookfield CAP 2000+ Viscometer

V.A. Nelyub¹, V.A. Tarasov¹, V.A. Romanenkov², N.V. Gerasimov¹

¹ BMSTU, 105005, Moscow, Russian Federation, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Block 1

² ZAO Experimental Machine-Building Plant, S.P. Korolev Rocket and Space Corporation Energia, 141070, Korolev, Moscow region, Russian Federation, Lenin St., Bldg. 4A



e-mail: Vladimir_Nelub.mail@emtc.ru, tarasov_va@mail.ru, vladimir.romanenkov@rsce.ru, gerasimovnv@gmail.com



Рассмотрена актуальная задача приготовления пропиткой под давлением пористых заготовок для изготовления композитных конструкций — получение и использование диаграмм вязкости связующего как функции времени и скорости сдвига (кинематической характеристики поля скоростей в связующем). Разработана методика построения реологических моделей быстроотверждаемых связующих по результатам испытаний на вискозиметре CAP 2000+ фирмы Brookfield. Установленные реологические свойства алюмоборофосфатного связующего как объекта исследования представляют значительный интерес при создании композитных конструкций с неорганической матрицей, характеризующейся термостойкостью, негорючестью и экологичностью.

Ключевые слова: реологические свойства, быстроотверждаемые связующие, кинематические факторы, композитные конструкции, неорганические связующие



This paper deals with the problem of porous prepreg preparation using impregnation under pressure for the production of composite structures that includes obtaining and utilizing binder viscosity diagrams as functions of time and shear rate (kinematic characteristic of the velocity field in the binder). A technique of constructing rheological models of fast-curing binders is developed based on test results using a Brookfield CAP 2000+ viscometer. The established rheological properties of aluminoborophosphate binder (ABPhB) as an object of the research are of significant interest in creating composite structures with an inorganic matrix that possesses properties of thermal stability, incombustibility and ecological safety.

Keywords: rheological properties, fast-curing binder, kinematic factors, composite structures, inorganic binders

Вязкость связующих — важнейший фактор поддержания качества и требуемых технико-экономических показателей технологических процессов производства композитных конструкций [1–5]. Так, в работах [3, 6] показано, что вязкость связующего определяет скорость пропитки намоточной ленты и ограничивает производительность технологического процесса намотки изделия.

Реологические свойства вязкой жидкости — проявление скрытых процессов перестройки ее структуры при изменении условий внешнего воздействия. Их изучению посвящено значительное количество работ, где накоплен большой объем экспериментальных данных. В частности, в статье [7] рассмотрена роль твердых добавок в обеспечении вязкости связующих и осуществлена увязка влияния типа и количества добавок с образующимися в жидкости кластерными структурами.

При повышении температуры вязкость любой жидкости падает. Но связующие — особые жидкости, в которых с увеличением температуры происходит отверждение, и вязкость растет [8, 9]. В частности, исследования, проведенные на эпоксидной смоле в работе [8] с помощью сканирующего калориметра ДСК-Д и вискоанализатора VA 4000 показали, что вязкость имеет немонотонную связь с температурой (рис. 1).

У некоторых связующих, например у бакелитового лака ЛБС-4, процесс отверждения начинается в момент его получения, и время

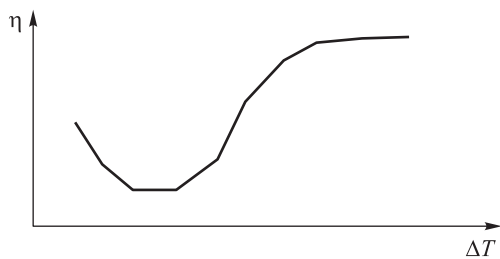


Рис. 1. Характер изменения вязкости связующего η с ростом его температуры ΔT

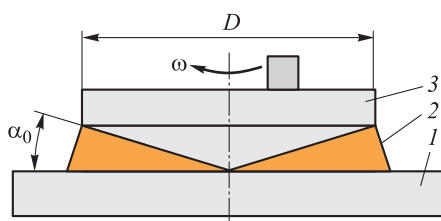


Рис. 2. Принципиальная схема измерения вязкости на вискозиметре CAP 2000+ фирмы Brookfield

выступает в качестве фактора, влияющего на его реологические свойства. В работе [10] установлено, что ультразвуковое воздействие на бакелитовый лак ЛБС-4 приводит к его нагреванию. При этом вязкость снижается, но запускается механизм отверждения, и через некоторое время она резко возрастает.

Важным фактором, облегчающим процесс пропитки под давлением пористых заготовок быстроотвердевающим связующим, является такая кинематическая характеристика поля скоростей, как скорость сдвига в жидкости, с повышением которой наблюдается тенденция падения вязкости [7].

Среди связующих особое место занимают неорганические. Постоянный рост их применения в композитных конструкциях становится существенным трендом современного машиностроения. Материалы на неорганическом связующем — термостойкие, негорючие и экологичные. К их числу можно отнести алюмоборофосфатное связующее (АБФС) (АФС марки Б по ТУ 2149-001-58242765–2008), где интенсивность отверждения определяется добавками магнетита.

Цель работы — разработать методику построения реологической модели и применить ее для анализа экспериментальных данных о вязкости АБФС.

Количественный анализ вязкости АБФС проведен с пренебрежением возможности нагрева жидкости в результате действия сил трения. В качестве инструмента исследования использованы вискозиметр CAP 2000+ фирмы Brookfield и методика расчета, изложенная в [11]. В процессе измерения вязкости капля жидкости 2 находится между неподвижным основанием 1 и вращающимся конусом 3, образующая которого создает угол α_0 с основанием (рис. 2). Конус диаметром D вращается с угловой скоростью ω .

Капля заполняет зазор между основанием и конусом, поэтому ее толщина $\delta = x \operatorname{tg} \alpha_0$ пропорциональна радиальной координате x .

Силы трения вызывают появление в капле касательных напряжений

$$\tau = \eta \gamma,$$

где γ — скорость сдвига, $\gamma = \partial v_i / \partial x_j$, v_i — компоненты вектора массовой скорости жидкости (i, j — направления координатных осей).

При этом скорость сдвига зависит от радиальной координаты x в капле:

$$\gamma = \omega \frac{x}{\delta} = \frac{\omega}{\text{tg } \alpha_0}$$

где δ — текущая толщина капли между плоскостями вискозиметра.

Крутящий момент, обеспечивающий преодоление сил вязкости,

$$M = \frac{\pi D^3}{12} \eta \gamma.$$

По известной угловой скорости ω и крутящему моменту M вискозиметр САР 2000+ фирмы Brookfield автоматически определяет вязкость жидкости η . В результате можно выявить эмпирическую зависимость $\eta_{\alpha} = \eta_0(\gamma_0/\gamma)^m$, где γ — скорость сдвига в момент измерения; η_0 — вязкость при скорости сдвига γ_0 ; m — эмпирический показатель степени. Пример получения таких зависимостей приведен на рис. 3 для АБФС с твердыми добавками магнетита в разных массовых долях q .

В действительности диаграмма вязкость-скорость сдвига является более сложной зависимостью типа $\eta = \eta_0^* f(t, \gamma_0/\gamma)$, где γ и t — скорость сдвига и время до момента измерения вязкости; η_0^* — вязкость (эмпирическая константа) при скорости сдвига γ_0 . Для АБФС с добавкой магнетита, отличной от нуля, линия на диаграмме вязкости, соответствующая увеличению скорости сдвига (соединяющая чер-

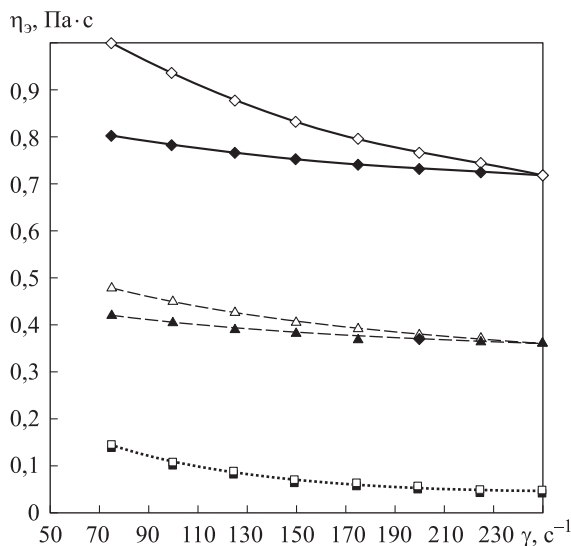


Рис. 3. Эмпирическая зависимость вязкости η_{α} АБФС от скорости сдвига γ при ее увеличении и уменьшении для разных значений массовой доли магнетита:

- — нагрузка, $q = 0\%$; □ — разгрузка, $q = 0\%$;
- ▲ — нагрузка, $q = 5\%$; △ — разгрузка, $q = 5\%$;
- ◆ — нагрузка, $q = 10\%$; ◇ — разгрузка, $q = 10\%$

ные маркеры на рис. 3), не совпадает с линией ее уменьшения (связывающей белые маркеры), что свидетельствует об изменении свойств связующего в процессе испытания. Для объяснения этого явления следует принять во внимание, что скорость сдвига γ за время испытания t изменяется по закону, показанному на рис. 4.

При этом связующее представляет собой жидкость, в которой во времени происходит отверждение, что сопровождается увеличением его вязкости [8] (рис. 5) по закону

$$\eta = \eta_0 + (\eta_{\text{max}} - \eta_0) \alpha,$$

где η_{max} — максимальное значение вязкости при полном отверждении; α — степень отверждения связующего.

Скорость отверждения описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(q) \exp(B\Delta T)(1 - \alpha),$$

где $A(q)$ — характеристическая скорость отверждения связующего; B — константа, учитывающая неизотермический характер процесса испытания; ΔT — температура связующего.

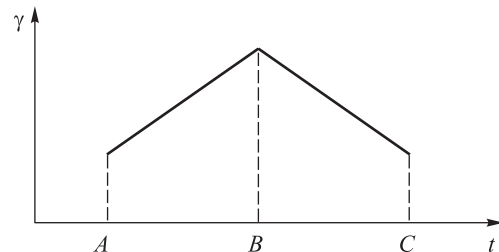


Рис. 4. Характер изменения скорости сдвига γ во времени t :

A и C — точки начала и конца испытания связующего, B — точка инверсии

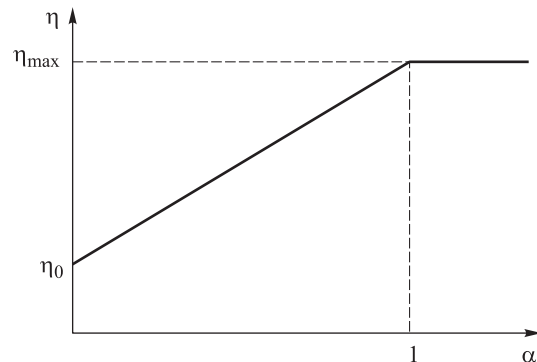


Рис. 5. Зависимость вязкости η от степени отверждения α

Решение этого уравнения при изотермическом процессе имеет вид

$$\alpha = 1 - \exp[-A(q)t \exp(BAT)].$$

В общем случае влияние длительности отверждения на вязкость определяется выражением

$$\eta = \eta_0 + (\eta_{\max} - \eta_0) \{1 - \exp[-A(q)t \exp(BAT)]\}.$$

С учетом влияния скорости сдвига на вязкость отверждаемого связующего для условий его изотермического испытания это выражение можно представить как

$$\eta = \left\{ \eta_0 + (\eta_{\max} - \eta_0) [1 - \exp(-A(q)t)] \right\} \left(\frac{\gamma_0}{\gamma} \right)^m.$$

Задача аппроксимации сводится к определению параметров $A(q)$, $\eta_0(q)$, $\eta_{\max}(q)$ и $m(q)$ как функции массовой доли добавки.

В исходной точке в начальный момент времени $t = t_0$ скорость сдвига $\gamma = \gamma_0$, а вязкость $\eta = \eta_0$. В конце испытания при времени $t = t_n$ скорость сдвига $\gamma = \gamma_n$, а вязкость $\eta = \eta_n$. Измерения на стадиях нагрузки и разгрузки осуществляются при одной и той же скорости сдвига $\gamma = \gamma_i$, где i — номер скорости сдвига.

Номер $i = 0$ соответствует началу и окончанию измерений. Для параметра i можно вывести соотношение, связывающее момент окончания измерений с максимальным значением вязкости

$$\eta_{\max} - \eta_0 = \frac{\eta_n - \eta_0}{1 - e^{-2i_n y}},$$

где i_n — номер точки инверсии, при которой стадия нагрузки ($dy/dt > 0$) переходит в стадию разгрузки ($dy/dt < 0$). Параметр $y = A(q)t_0$, где t_0 — время между измерениями.

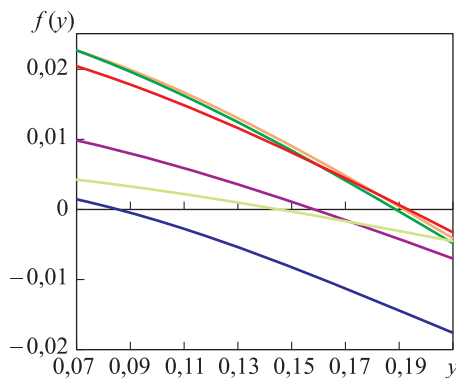


Рис. 6. Взаимосвязь функции $f(y)$ и аргумента y для номера скорости сдвига $i = 1$ (—), 2 (—), 3 (—), 4 (—), 5 (—) и 6 (—)

Для любого $i \neq 0$ отношение

$$\frac{\eta_{2i_n-i}}{\eta_i} = \frac{\eta_0 + \frac{1 - e^{-(2i_n-i)y}}{1 - e^{-2i_n y}} (\eta_n - \eta_0)}{\eta_0 + \frac{1 - e^{-iy}}{1 - e^{-2i_n y}} (\eta_n - \eta_0)}.$$

Тогда для определения параметров аппроксимации с помощью экспериментальных данных можно предложить следующие соотношения:

$$\left\{ \begin{array}{l} f(y) = \frac{\eta_0 + \frac{1 - e^{-(2i_n-i)y}}{1 - e^{-2i_n y}} (\eta_n - \eta_0)}{\eta_0 + \frac{1 - e^{-iy}}{1 - e^{-2i_n y}} (\eta_n - \eta_0)} - \frac{\eta_{2i_n-i}}{\eta_i} = 0; \\ \eta_{\max} - \eta_0 = \frac{\eta_n - \eta_0}{1 - e^{-2i_n y}}; \\ m = \frac{\ln \frac{\eta_0 + (\eta_{\max} - \eta_0)(1 - e^{-i_n y})}{\eta_{i_n}}}{\ln \frac{\gamma_{i_n}}{\gamma_0}}, \end{array} \right. \quad (1)$$

где η_{i_n} и γ_{i_n} — вязкость и скорость сдвига в точке инверсии.

Для любой скорости сдвига γ_i ($0 < i < i_n$), при которой проводят измерения, можно получить решение системы уравнений (1). В качестве примера на рис. 6 приведены графические решения трансцендентного уравнения $f(y)$ для экспериментальных данных, полученных для АБФС с массовой добавкой магнетита $q = 10\%$.

Результаты графического решения приведены на рис. 7.

После статистической обработки результатов получены: среднее значение $y_{cp} = 0,16$, среднее квадратическое отклонение $\sigma_y = 0,0436$, вязкости $\eta_0 = 0,8$ и $\eta_{\max} = 1,032$, показатель степени $m = 0,23$.

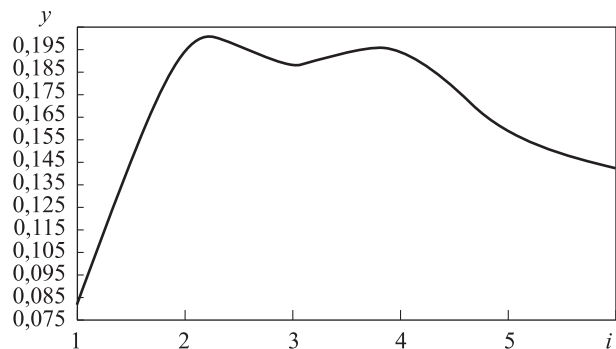


Рис. 7. Зависимость корня y трансцендентного уравнения $f(y)$ от номера скорости сдвига i при расчете параметров аппроксимации

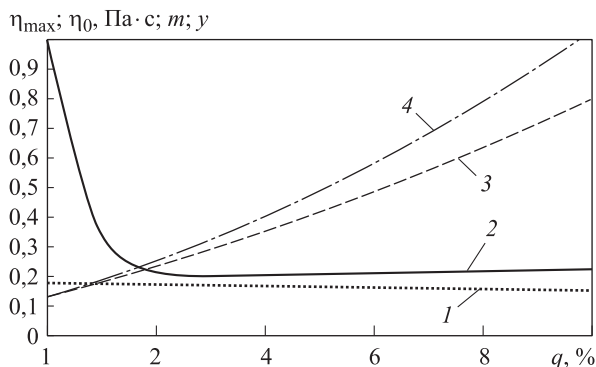


Рис. 8. Зависимость параметров аппроксимации АБФС y (1), m (2), η_0 (3) и η_{\max} (4) от массовой доли магнетита q

После обобщения экспериментальных данных для разных значений массовой доли магнетита q построен график параметров аппроксимации (рис. 8) реологической модели как функции q .

Анализ выявленных зависимостей показывает, что в исследуемом диапазоне массовой доли добавки магнетита вязкости η_{\max} и η_0 связаны между собой зависимостью $\eta_{\max}/\eta_0 = 1 + 0,0325q$, а параметр y остается постоянным и равным примерно 0,18. Показатель степени m принимает значения 0,21...0,23 и слабо изменяется в интервале массовой доли добавки магнетита 3...10 %.

Слабая зависимость параметра y от массовой доли добавки магнетита позволяет получить формулу, удобную для определения характеристической скорости отверждения связующего

$$A(q) = y/t_0.$$

Выводы

1. Разработанная методика построения реологических моделей связующих по результатам измерения вязкости на вискозиметрах типа CAP 2000+ фирмы Brookfield учитывает быстроту их отверждения в процессе испытания.

2. Дано толкование гистерезисного явления на диаграмме вязкость–скорость сдвига. Предложенное математическое описание гистерезисного явления показало, что линия разгрузки на этой диаграмме должна располагаться выше линии нагрузки.

3. Возможности предложенной методики продемонстрированы на примере построения реологической модели алюмоборфосфатного связующего, которое представляет интерес для практики как термостойкое, негорючее и экологичное неорганическое вещество.

Литература

- [1] Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. *Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология*. Долгопрудный, Интеллект, 2010. 352 с.
- [2] Baurova N.I., Zorin V.A., Prikhodko V.M. Description of the process of degradation of material properties using the apparatus of catastrophe theory. *Polymer Science. Series D*, 2015, vol. 8, is. 2, April, pp. 92–95.
- [3] Комков М.А., Тарасов В.А. *Технология намотки композитных конструкций ракет и средств поражения*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. 431 с.
- [4] Сумм В.Д., Соболева О.А. Статистические и кинетические закономерности избирательного смачивания. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 2006, т. 47, № 5, с. 307–317.
- [5] Tarasov V.A., Komkov M.A., Boyarskaya R.V., Romanenkov V.A., Alyamovsky A.I., Kopy N.I. Theory and practice for the manufacture of a composite thermal heat shield for a space ship. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 153, is. 1, no. 012015.
- [6] Komkov M.A., Tarasov V.A., Kuznetsov V.M. The influence of epoxide resin viscosity on impregnation of fiber reinforcement. *Polymer Science. Series D*, 2015, vol. 8, is. 4, pp. 292–295, doi: 10.1134/S1995421215040073.
- [7] Нелюб В.А., Бородулин А.С., Кобец Л.П., Малышева Г.В. Гистерезис тиксотропии и структурообразование в эластомерных суспензиях. *Материаловедение*, 2017, № 11, с. 3–8.
- [8] Тарасов В.А., Беляков Е.В. Математическое моделирование процесса неизотермического отверждения полимерных композитных конструкций РКТ. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*, 2011, № 1, с. 113–120.

- [9] Тарасов В.А., Беляков Е.В. Динамика уплотнения композита при горячем прессовании. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*, 2011, № 12, с. 53–57.
- [10] Тарасов В.А., Боярская Р.В., Илюхина А.А., Карягин А.А., Кудрявцев А.А. Исследование перспектив ультразвуковой интенсификации процесса пропитки бакелитовым лаком ЛБС-4 пористых стеклопакетов. *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2016, № 9, с. 10–14.
- [11] Тарасов В.А. *Методы анализа в технологии машиностроения. Аналитическое моделирование динамических процессов обработки материалов*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. 187 с.

References

- [1] Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kul'kov A.A., Oshmian V.G. *Polimernye kompozitsionnye materialy. Prochnost' i tekhnologiya* [Polymer composite material. Strength and technology]. Dolgoprudnyi, Intellect publ., 2010. 352 p.
- [2] Baurova N.I., Zorin V.A., Prikhodko V.M. Description of the process of degradation of material properties using the apparatus of catastrophe theory. *Polymer Science. Series D*, 2015, vol. 8, is. 2, April, pp. 92–95.
- [3] Komkov M.A., Tarasov V.A. *Tekhnologiya namotki kompozitnykh konstruktssii raket i sredstv porazheniia* [The technology of filament winding composite structures of missiles and weapons]. Moscow, Bauman Press, 2011. 431 p.
- [4] Summ B.D., Soboleva O.A. Static and kinetic regular trends in preferential wetting. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2006, vol. 61, no. 5, pp. 1–3.
- [5] Tarasov V.A., Komkov M.A., Boyarskaya R.V., Romanenkov V.A., Alyamovsky A.I., Kopy N.I. Theory and practice for the manufacture of a composite thermal heat shield for a space ship. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 153, is. 1, no. 012015.
- [6] Komkov M.A., Tarasov V.A., Kuznetsov V.M. The influence of epoxide resin viscosity on impregnation of fiber reinforcement. *Polymer Science. Series D*, 2015, vol. 8, is. 4, pp. 292–295, doi: 10.1134/S1995421215040073.
- [7] Neliub V.A., Borodulin A.S., Kobets L.P., Malysheva G.V. Gisterezis tiksotropii i strukturoobrazovanie v elastomernykh suspenziakh [Thixotropy hysteresis and structure formation in elastomeric suspensions]. *Materialovedenie* [Inorganic Materials: Applied Research]. 2017, no. 11, pp. 3–8.
- [8] Tarasov V.A., Beliakov E.V. Matematicheskoe modelirovanie protsessa neizotermicheskogo otverzheniia polimernykh kompozitnykh konstruktssii RKT [Mathematical Simulation of Nonisothermal Hardening of Polymeric Composite Structures of Rocket and Space Machinery]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Mashinostroenie* [Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Mechanical Engineering]. 2011, no. 1, pp. 113–120.
- [9] Tarasov V.A., Beliakov E.V. Dinamika uplotneniia kompozita pri goriachem pressovanii [Dynamic compaction of composite materials under hot pressing]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Mashinostroenie* [Proceedings of Higher Educational Institutions. Machine Building]. 2011, no. 12, pp. 53–57.
- [10] Tarasov V.A., Boiarskaia R.V., Iliukhina A.A., Kariagin A.A., Kudriavtsev A.A. Issledovanie perspektiv ul'trazvukovoi intensivatsii protsessa propitki bakelitovym lakom LBS-4 poristykh steklopaketov [Investigation of prospects of ultrasonic intensification of impregnation process with bakelite varnish LBS-4 porous double-glazed Windows]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik* [Polymer Science. Series D]. 2016, no. 9, pp. 10–14.
- [11] Tarasov V.A. *Metody analiza v tekhnologii mashinostroeniia. Analiticheskoe modelirovanie dinamicheskikh protsessov obrabotki materialov* [Methods of analysis in mechanical engineering. Analytical modeling of dynamic processes of material processing]. Moscow, Bauman Press, 2011. 187 p.

Информация об авторах

НЕЛЮБ Владимир Александрович (Москва) — кандидат технических наук, директор межотраслевого инженерингового центра «Композиты России». МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, Москва, Российская Федерация, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, e-mail: Vladimir_Nelub.mail@emtc.ru).

ТАРАСОВ Владимир Алексеевич (Москва) — доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии ракетно-космического машиностроения». МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, Москва, Российская Федерация, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, e-mail: tarasov_va@mail.ru).

РОМАНЕНКОВ Владимир Алексеевич (Королёв) — главный химик. ЗАО ЗЭМ РКК «Энергия» им. С.П. Королёва (141070, Королёв, Московская область, Российская Федерация, Ленина ул., д. 4А, e-mail: Vladimir.Romanenkov@rsce.ru).

ГЕРАСИМОВ Николай Викторович (Москва) — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика». МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, Москва, Российская Федерация, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, e-mail: gerasimovnv@gmail.com).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Нелюб В.А., Тарасов В.А., Романенков В.А., Герасимов Н.В. Методика анализа реологических свойств быстроотверждаемого алюмоборофосфатного связующего по результатам испытаний на вискозиметре CAP 2000+ фирмы Brookfield. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*, 2018, № 5, с. 13–19, doi: 10.18698/0536-1044-2018-5-13-19.

Please cite this article in English as:

Nelyub V.A., Tarasov V.A., Romanenkov V.A., Gerasimov N.V. A Technique for Analyzing Rheological Properties of Fast-Curing Aluminoborophosphate Binder Based on Test Results Using a Brookfield CAP 2000+ Viscometer. *Proceedings of Higher Educational Institutions. Machine Building*, 2018, no. 5, pp. 13–19, doi: 10.18698/0536-1044-2018-5-13-19.

Information about the authors

NELYUB Vladimir Aleksandrovich (Moscow) — Candidate of Science (Eng.), Director, Interindustry Engineering Centre Composites of Russia. Bauman Moscow State Technical University (105005, Moscow, Russian Federation, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Block 1, e-mail: Vladimir_Nelub.mail@emtc.ru).

TARASOV Vladimir Alekseevich (Moscow) — Doctor of Science (Eng.), Professor, Department of Technology of Rocket-and-Space Engineering. Bauman Moscow State Technical University (105005, Moscow, Russian Federation, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Block 1, e-mail: tarasov_va@mail.ru).

ROMANENKOV Vladimir Alekseevich (Korolev) — Chief Chemist. ZAO Experimental Machine-Building Plant, S.P. Korolev Rocket and Space Corporation Energia (141070, Korolev, Moscow region, Russian Federation, Lenin St., Bldg. 4A, e-mail: Vladimir.Romanenkov@rsce.ru).

GERASIMOV Nikolay Viktorovich (Moscow) — Candidate of Science (Physics & Maths), Associate Professor, Department of Physics. Bauman Moscow State Technical University (105005, Moscow, Russian Federation, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Block 1, e-mail: gerasimovnv@gmail.com).