

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-33-39>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАТРИЦЫ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ

© Виктор Васильевич Мурашов\*, Валерий Михайлович Алексахин, Константин Сергеевич Мишуров

ВИАМ, Москва, Россия; e-mail: \* admin@viam.ru

*Статья поступила 19 июня 2018 г. Поступила после доработки 22 февраля 2019 г. Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Представлены результаты определения степени полимеризации матрицы полимерного композиционного материала (ПКМ) лазерно-акустическим методом ультразвукового контроля. Исследовали образцы ПКМ, применяемых для изготовления интегральных конструкций. Показано, что превышение допустимой степени полимеризации подформованных заготовок приводит к снижению прочности соединения элементов конструкции и не позволяет при формовании получить требуемую форму и геометрические размеры изделия. Используются принципиально новые параметры диагностики, которые характеризуются высокой точностью определения и достоверностью. Для прогнозирования режимов отверждения образцов с заданными значениями степени превращения анализировали кинетику реакции методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Экспериментальные результаты для расчета кинетических параметров получали на термоаналитическом комплексе DSC 1 (Швейцария). Кинетические параметры процессов полимеризации и степень отверждения связующего в пластиках определяли по тепловому эффекту реакции. Установлено, что при определении степени полимеризации матрицы ПКМ ультразвуковым методом (лазерно-акустическим способом возбуждения ультразвуковых колебаний) произведение ослабления донного сигнала продольных ультразвуковых колебаний на время прохождения сигнала в прямом и обратном направлениях и энергию структурного шума, позволяющую учесть пористость материала, можно использовать в качестве надежных параметров диагностики. Предложенный метод обеспечивает большую точность определения по сравнению с другими способами контроля степени полимеризации.

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы; интегральные конструкции; степень полимеризации матрицы; ультразвуковой метод.

## DETERMINATION OF THE POLYMERIZATION DEGREE OF THE MATRIX OF POLYMER COMPOSITE MATERIAL USING ULTRASONIC METHOD

© Victor V. Murashov\*, Valery M. Aleksashin, Konstantin S. Mishurov

VIAM, Moscow, Russia; \* e-mail: admin@viam.ru

*Received June 19, 2018. Revised February 22, 2019. Accepted February 25, 2019.*

The results of studying the efficiency of the laser-acoustic method of ultrasonic testing in determination of the degree of polymerization of the matrix of polymer composite material (PCM) are presented. We have studied the PCM samples used for manufacturing integrated structures. It is shown that excessive degree of polymerization of the preformed blanks leads to a decrease in the strength of connection of the structural elements and precludes obtaining the desired shape and geometric dimensions of the product. We developed fundamentally new diagnostic parameters, which are characterized by high reliability and accuracy of determination. To forecast sample curing regimes with given values of the degree of transformation, the reaction kinetics was analyzed using differential scanning calorimetry. Experimental results used for calculation of the kinetic parameters were obtained on a thermoanalytical complex DSC 1 (Switzerland). The kinetic parameters of polymerization and degree of binder curing in plastics were determined by the thermal effect of the reaction. It is shown that when determining the degree of polymerization of a PCM matrix by an ultrasonic method (laser-acoustic method of exciting ultrasonic vibrations), the product of attenuation of the bottom signal of longitudinal ultrasonic vibrations by the signal round-trip time and energy of the structural noise (thus taking into account the porosity of the material), can be used as reli-

able parameters of diagnostics. The proposed method provides higher accuracy compared to other methods used for control of the degree of polymerization.

**Keywords:** polymer composite materials; integral constructions; degree of matrix polymerization; ultrasonic method.

## Введение

Надежность изделий авиационной техники прежде всего определяется их качеством [1, 2]. Для выявления дефектов, например, в деталях из полимерных композиционных материалов (ПКМ) и в многослойных клееных конструкциях [3 – 10] широко применяют акустические методы контроля: методы отражения (эхо-метод, реверберационный) и прохождения (теневой, велосиметрический, реверберационно-сквозной), импедансные методы и методы собственных колебаний (свободных и вынужденных) [11 – 20].

В настоящее время техническую диагностику ПКМ проводят путем оценки физических свойств и состава материала, так как такие характеристики ПКМ, как плотность, пористость, содержание армирующих волокон, играют определяющую роль для обеспечения необходимого уровня упругопрочностных свойств изделия при кратковременном статическом и особенно при длительном статическом и динамическом нагружении [21 – 26].

Отклонение в составе в значительном объеме материала приводит к существенным изменениям характеристик прочности, упругости и эксплуатационной надежности монолитных ПКМ [27, 28], а превышение допустимой величины степени отверждения — к снижению прочности интегральной конструкции (ИК) в зоне соединения элементов [29]. Вместе с тем достаточно точный и достоверный неразрушающий метод контроля степени полимеризации матрицы в заготовках и конструкциях из стекло- и углепластиков в настоящее время отсутствует [30 – 33].

Цель работы — разработка метода определения степени полимеризации ПКМ лазерно-акустическим способом ультразвукового контроля.

## Методика и оборудование

Степень полимеризации матрицы определяли методом экстрагирования крошки или стружки ПКМ в кипящем растворителе (ацетоне с добавлением этилового спирта) [34]. Длительность процесса экстрагирования составляла 1 – 2 сут.

Кинетику процесса полимеризации исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), для чего использовали термоаналитический комплекс DSC 1 (Швейцария), позволяющий определять кинетические параметры и степень отверждения связующего в ПКМ по тепловому эффекту реакции. Экспери-

ментальные образцы со степенью полимеризации 5 – 95 % получали путем варьирования температурно-временного режима формования углепластиков. Анализируемые методом ДСК образцы нагревали в интервале 25 – 300 °С с различными скоростями (метод Озавы – Флинна – Уолла). Результаты обрабатывали с помощью программ Peak separation и Thermokinetics 3.1 (NETZSCH).

По полученным данным, определив кинетические параметры реакции отверждения связующего, строили изотермы степени превращения, которую рассчитывали как процентное отношение снижения теплового эффекта реакции к исходному значению [38]. Дополнительно определяли содержание гель-фракции, используя метод экстрагирования.

Параметры формования образцов подбирали с использованием изоконверсионных кривых [39], представляющих собой температурные зависимости продолжительности выдержки, необходимой для достижения заданной степени полимеризации (рис. 1). Подобные диаграммы строили для образцов разного состава.

Образцы из углепластиков марок КМУ-4э-2м, КМУ-7э и КМУ-11э размером 100 × 100 × 4 мм с различной степенью отверждения матрицы изготавливали из заготовок на гидравлическом прессе с усилием 10 т при температурах и выдержках, найденных по кинетическим кривым отверждения (заготовки получали путем пропитки связующими (ЭНФБ-2м, ВС-2526к, ЭДТ-69Н) углеродной ленты ЭЛUR-II на установке УПСТ-1000). Учитывая, что наибольший интерес вызывает определение степени полимеризации матрицы на начальной стадии производства, большинство образцов имело низкую степень полимеризации. Из каждой марки ПКМ изготовили по 150 штук экспериментальных образцов.

## Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость прочности при сдвиге в зоне соединения элементов ИК от степени полимеризации матрицы ПКМ. Видно, что с ростом степени полимеризации прочность падает.

При различной степени полимеризации формируются структуры ПКМ, характеризующиеся разным уровнем сшивки полимерного связующего. При этом упругие и неупругие свойства, свя-

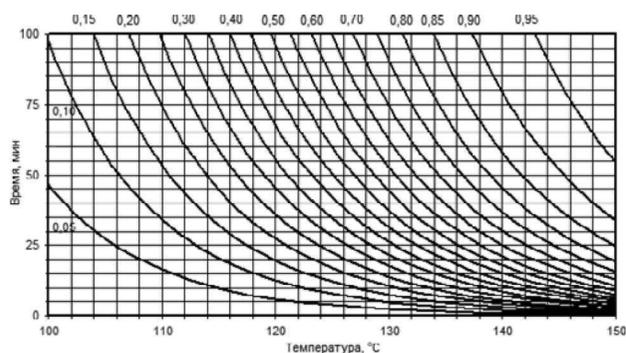


Рис. 1. Температурные зависимости времени отверждения при заданных значениях степени полимеризации

занные со структурой материала, определяют скорость распространения  $c$  и затухание  $\delta$  ультразвуковых колебаний (УЗК) при их прохождении в углепластике.

Вместе с тем при постоянной толщине  $h$  образцов вместо скорости  $c$  можно измерять время  $\Delta t$  прохождения импульса УЗК по толщине материала в прямом и обратном направлениях, а вместо затухания  $\delta$  — ослабление сигнала, равное отношению амплитуд  $A_0/A_1$  ( $A_1, A_0$  — амплитуды донного и зондирующего импульсов), что существенно проще.

На рис. 3 представлена временная развертка сигналов, снятая с монитора лазерно-ультразвукового прибора УДЛ-2М [35 – 37], которая иллюстрирует прохождение импульсов по материалу объекта контроля (ОК).

Для определения степени полимеризации ПКМ использовали параметр

$$b = \frac{1}{dc}, \quad (1)$$

где  $d = \frac{A_1/A_0}{2h}$  — удельное ослабление УЗК;  $c = 2h/\Delta t$  — скорость прохождения УЗК по толщине материала;  $h$  — толщина материала.

После подстановки имеем

$$b = \frac{2hA_0\Delta t}{2hA_1} = \frac{A_0}{A_1}\Delta t, \quad (2)$$

т.е. параметр  $b$  равен произведению величины, характеризующей ослабление УЗК, и времени прохождения сигнала. Его рассчитывали по результатам нахождения первичных параметров диагностики ( $A_0/A_1, \Delta t$ ).

Степень полимеризации  $\beta$  определяли с использованием графика корреляционной связи параметра  $b$  и  $\beta$  при низкой пористости материала ( $V_{II} \leq 1\%$ ) или по уравнению этой связи:  $\beta = \varphi(b)$ .

Установили, что при увеличении степени полимеризации материала первичные параметры

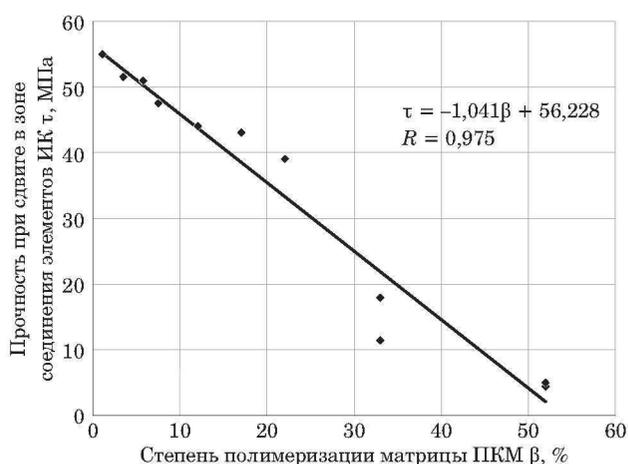


Рис. 2. Зависимость прочности при сдвиге в зоне соединения элементов ИК от степени полимеризации матрицы ПКМ

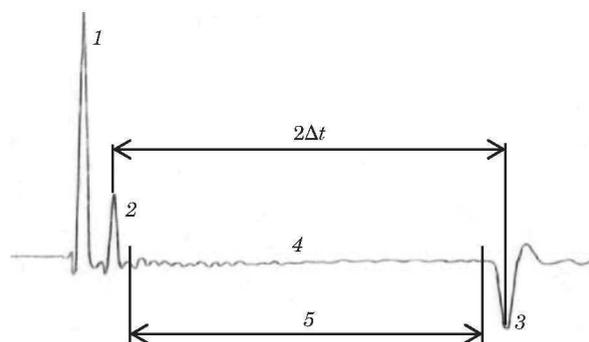


Рис. 3. Временной трек сигналов, прошедших по материалу ОК: 1 — импульс (амплитудой  $A$ ) оптико-акустического генератора; 2, 3 — зондирующий (амплитудой  $A_0$ ), отраженный от верхней поверхности ОК, и донный (амплитудой  $A_1$ ), отраженный от противоположной стороны ОК, импульсы; 4 — структурный шум, возникающий при отражении от неоднородностей структуры материала (преимущественно от пор); 5 — участок, на котором определяют нормированную энергию  $w$  структурного шума;  $2\Delta t$  — время прохождения сигнала по толщине материала в прямом и обратном направлениях

снижаются, а при уменьшении — растут, а их произведение усиливает эти изменения.

На результаты контроля влияют толщина, плотность, состав ПКМ и особенно его пористость. Поскольку колебания состава (точнее — соотношения матрицы и наполнителя), как и плотности (в той части, в какой она определяется изменением состава, а не пористости), незначительны, эти характеристики мало сказываются на результатах контроля. Что касается толщины, то она должна быть существенной ( $\geq 3$  мм), чтобы результаты контроля были достоверными. В нашем случае образцы имели толщину 3 – 6 мм.

Пористость материала, влияющую на зависимость  $b = \varphi(\beta)$ , учитывали, определяя нормиро-

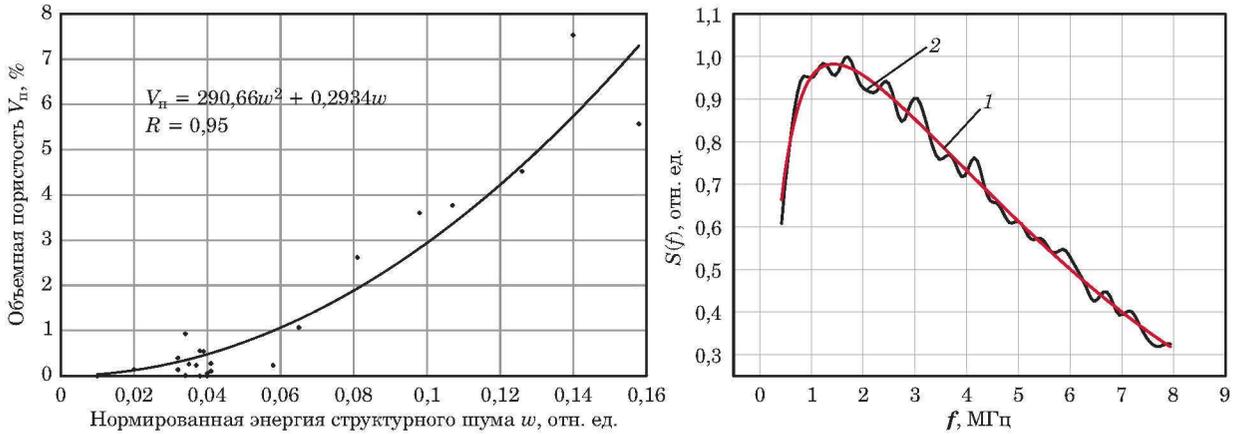


Рис. 4. Связь нормированной энергии структурного шума  $w$  с объемным содержанием пор  $V_n$  (а) и амплитудный спектр акустического сигнала на участке 5 (см. рис. 3) (б) для образца ПКМ КМУ-4э-2м: 1 — спектр; 2 — сглаженная кривая

ванную энергию  $w$  структурного шума, которая зависит от структуры ПКМ и тесно коррелирует с пористостью [40, 41]. Поэтому зависимость для степени полимеризации  $\beta$  матрицы приобретает вид [42]:

$$\beta = \varphi(b, w), \quad (3)$$

где

$$w = \frac{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} [S(f) - S_0(f)]^2 df}{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} S_0^2(f) df}; \quad (4)$$

( $S(f)$ ,  $S_0(f)$  — спектры рассеянного в обратном направлении и зондирующего импульсов;  $f$  — частота;  $f_{\min}$ ,  $f_{\max}$  — граничные частоты спектрального диапазона).

Связь полной нормированной энергии  $w$  структурного шума, определенной с помощью УДЛ-2М, с объемным содержанием пор  $V_n$  и спектр акустического сигнала для образца ПКМ КМУ-4э-2м представлены на рис. 4. Видно, что спектр сигнала (1) отличается характерными пиками (осцилляциями), определяемыми структурными шумами, связанными с наличием пор. Иными словами, шумовая составляющая спектра может служить мерой пористости материала.

Тесноту корреляционных связей параметров диагностики (акустических характеристик) со степенью полимеризации матрицы углепластиков, определенной методом экстрагирования, выявляли с помощью компьютерной обработки экспериментальных данных. Получили, что коэффициент корреляции  $R$  параметра  $b$  и степени полимеризации  $\beta$  для ПКМ КМУ-4э-2м составил 0,95.

Исследовали также зависимость изменения резонансной частоты  $\Delta f_p$  пьезопреобразователя, нагружаемого на испытываемые образцы, от степени полимеризации  $\beta$  матрицы. Однако теснота корреляционной связи ( $R = 0,88$ ) в этом случае оказалась недостаточной для практического применения при неразрушающем контроле изделий из ПКМ.

При определении степени полимеризации матрицы по значениям основного ( $b$ ) и дополнительного ( $w$ ) параметров диагностики ( $R$  в этом случае не менее 0,95) алгоритм построения графиков связи  $\beta$  с параметрами диагностики и установления тесноты корреляционной связи следующий:

1. Изготовление образцов из ПКМ по технологии, позволяющей получить материал с различной степенью полимеризации матрицы (путем варьирования температуры и времени выдержки под давлением).

2. Определение первичных параметров диагностики ( $b$ ,  $w$ ).

3. Отбор навесок материала в виде стружки. Учитывая, что построение зависимостей и установление тесноты корреляционной связи носят статистический характер, для получения достоверных данных общее количество образцов должно составлять не менее 100.

4. Определение степени полимеризации матрицы в материале образцов методом экстрагирования [34].

5. Компьютерная обработка полученных результатов с помощью программы Excel (построение корреляционной связи  $\beta = \varphi(b, w)$  с определением коэффициентов корреляции).

Отметим, что для большинства авиационных конструкций из ПКМ коэффициент корреляции при определении степени полимеризации связующего не должен быть ниже 0,95.

На рис. 5 представлен график для определения степени полимеризации матрицы (углепластик КМУ-4э-2м) по измеренным значениям параметров неразрушающего контроля. Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции для соответствующих диапазонов пористости материала следующие:

$$\beta = 3661,3b^{-1,45}, w_1 = (0,3 - 2,0) \text{ ед.}, R = 0,98; \quad (5)$$

$$\beta = 3370,9b^{-1,32}, w_2 = (2,1 - 3,0) \text{ ед.}, R = 0,99; \quad (6)$$

$$\beta = 3080,6b^{-1,26}, w_3 = (3,1 - 4,0) \text{ ед.}, R = 0,98. \quad (7)$$

Видно, что степенную функциональную зависимость в общем виде можно представить как

$$\beta = mb^{-n}, \quad (8)$$

где  $m$  и  $n$  — показатели, определяемые экспериментально.

## Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что предложенный метод позволяет с высокой точностью и достоверностью определять степень полимеризации ПКМ неразрушающим лазерно-акустическим способом возбуждения УЗК. По сравнению с другими методами контроля степени полимеризации бблшая точность в данном случае достигается путем учета пористости материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1. С. 3 – 33.
2. Мурашов В. В., Румянцев А. Ф. Дефектоскопия и диагностика полимерных композиционных материалов акустическими методами / *Авиационные материалы*. Избранные труды 1932 – 2007: сб. науч. тр. — М., 2007. С. 342 – 347.
3. Ермолов И. Н., Ланге Ю. В. Ультразвуковой контроль. Неразрушающий контроль: справочник. — М.: Машиностроение, 2006. — 864 с.
4. Мурашов В. В. Контроль монолитных и клееных конструкций из полимерных композиционных материалов акустическим импедансным методом / *Авиационная промышленность*. 2009. № 3. С. 43 – 48.
5. Мурашов В. В., Румянцев А. Ф. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов и методы их выявления / *Контроль. Диагностика*. 2007. № 5. С. 31 – 36.
6. Мурашов В. В., Яковлева С. И. Применение акустического метода свободных колебаний для контроля конструкций, содержащих слои из неметаллических материалов / *Контроль. Диагностика*. 2017. № 10. С. 28 – 35.
7. Бакунов А. С., Мурашов В. В., Сысоев А. М. Контроль лопастей воздушного винта средствами низкочастотной акустики / *Контроль. Диагностика*. 2012. № 6. С. 72 – 74.
8. Мурашов В. В. Контроль клееных конструкций из разнородных материалов ультразвуковым реверберационным методом / *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. № 12. С. 18 – 22.

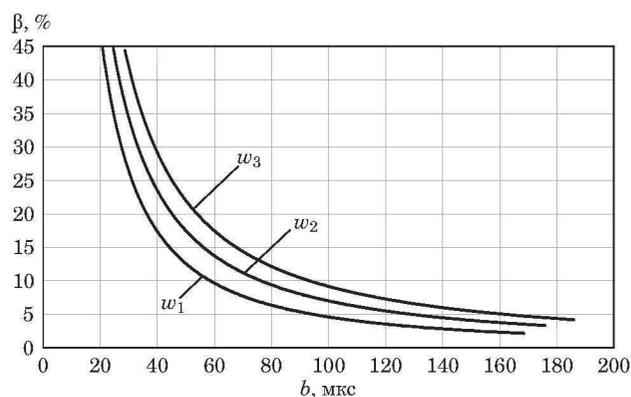


Рис. 5. График для определения степени полимеризации матрицы  $\beta$  по значениям основного ( $b$ ) и дополнительного ( $w$ ) параметров диагностики

9. Мурашов В. В., Трифонова С. И. Контроль клеевых соединений в конструкциях и изделиях из ПКМ ультразвуковым методом / *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. № 5. С. 15 – 23.
10. Мурашов В. В., Генералов А. С. Контроль многослойных клееных конструкций низкочастотными акустическими методами / *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 2. С. 59 – 67.
11. Murashov V. V. Identification of Areas of Absence of Adhesive Bonding between Layers in Multilayer Structures / *Polymer Science. Series D. Glues and Sealing Materials*. 2014. Vol. 7. N 1. P. 46 – 48.
12. Мурашов В. В. Исследование характеристик акустического метода свободных колебаний / *Контроль. Диагностика*. 2017. № 3. С. 4 – 11.
13. Murashov V. V. Nondestructive testing of glued joints / *Polymer Science. Series D*. 2009. Vol. 2. N 1. P. 58 – 63.
14. Мурашов В. В. Контроль клееных конструкций акустическим импедансным методом / *Клеи. Герметики. Технологии*. 2010. № 3. С. 13 – 20.
15. Мурашов В. В. Применение вариантов акустического импедансного метода для контроля деталей из ПКМ и многослойных клееных конструкций / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 469 – 482.
16. Мурашов В. В., Генералов А. С. Контроль изделий из ПКМ и многослойных клееных конструкций ультразвуковыми методами отражения / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 1. С. 69 – 74.
17. Мурашов В. В., Трифонова С. И. Контроль качества полимерных композиционных материалов ультразвуковым временным способом велосимметрического метода / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 4. С. 86 – 90.
18. Мурашов В. В. Контроль качества изделий из полимерных композиционных материалов акустическими методами / *Контроль. Диагностика*. 2016. № 12. С. 16 – 29.
19. Мурашов В. В., Слюсарев М. В. Дефектоскопия многослойных конструкций ультразвуковым резонансным методом / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-тех. журн.* 2016. № 11. Ст. 12. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 25.05.2018).
20. Murashov V. V., Slyusarev M. V. Revealing Cracks in Polymer-Composite Parts and in Multilayered Glued Constructions by a Low-Frequency Acoustic Method / *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2016. Vol. 52. N 6. P. 324 – 331.
21. Пат. 2196982 РФ, МПК G01 N29/00. Способ определения физико-механических характеристик и состава полимерных композиционных материалов в конструкциях ультразвуковым методом / Каблов Е. Н., Мурашов В. В., Румянцев А. Ф. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» — № 200100302; заявл. 09.01.2001; опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2.

22. Пат. 2214590 РФ, МПК G01 N29/00. Способ определения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов и устройство для его осуществления / Каблов Е. Н., Гуляев Г. М., Карабутов А. А. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ». — № 2001135020; заявл. 26.12.2001; опубл. 20.10.2003. Бюл. № 29.
23. **Mishurov K. S., Murashov V. V.** Determination of the Composition and Density of Polymer Composite Materials in Details and Constructions by Nondestructive Methods / *Polymer Science. Series D*. 2016. Vol. 9. N 2. P 176 – 180.
24. **Мурашов В. В.** Контроль и диагностика многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов акустическими методами. — М.: Спектр, 2016. — 244 с.
25. **Мурашов В. В., Румянцев А. Ф.** Диагностика состава и свойств полимерных композитов в деталях и конструкциях / *Контроль. Диагностика*. 2008. № 8. С. 13 – 17.
26. **Гершберг М. В., Илюшин С. В., Смирнов В. И.** Неразрушающие методы контроля судостроительных стеклопластиков. — Л.: Судостроение, 1971. — 124 с.
27. **Мурашов В. В.** Определение состава и плотности конструкционных углепластиков лазерно-акустическим способом ультразвукового контроля / *Материаловедение*. 2014. № 11. С. 24 – 29.
28. **Kablov E., Murashov V., Rumyantsev A.** Diagnostics of Polymer Composites by Acoustic Methods / *Ultragarsas. Kaunas: Technologija*. 2006. N 2. P 7 – 10.
29. **Murashov V.** Non-destructive testing and evaluation designs by the acoustic methods. — Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2017. — 167 p.
30. **Каблов Е. Н., Минаков В. Т., Аниховская Л. И.** Клеи и материалы на их основе для ремонта конструкций авиационной техники / *Авиационные материалы и технологии*. 2002. № 1. С. 61 – 65.
31. А. с. 1640626 СССР. Способ определения степени полимеризации композиционных материалов / Орзаев В. Г., Никитин К. Е. — № 4450396/28; заявл. 27.06.1988; опубл. 07.04.1991. Бюл. № 13.
32. **Павлов И. В.** Контроль процесса твердения эпоксидных стеклопластиков в изделиях по остаточной флуоресценции / В мире неразрушающего контроля. 2003. № 3. С. 24 – 27.
33. **Кузнецов Ю. В., Маслов В. В.** Применение СВЧ амплитудного метода для контроля отверждения материалов / В сб.: *Неразрушающие методы контроля качества изделий и конструкций из неметаллов*. — Л.: ЛДНТП, 1982. С. 28 – 32.
34. Определение содержания растворимых продуктов в препреге и углепластике / РТМ 1.2.029–83. — М.: ВИАМ, 1983.
35. **Карабутов А. А., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б. и др.** Применение Nd:YAG-лазера с диодной накачкой в неразрушающем ультразвуковом контроле графито-эпоксидных композитов / *Контроль. Диагностика*. 2002. № 11. С. 24 – 29.
36. **Карабутов А. А., Мурашов В. В., Подымова Н. Б.** Диагностика слоистых композитов с помощью лазерного оптико-акустического преобразователя / *Механика композитных материалов*. 1999. Т. 35. № 1. С. 125 – 134.
37. **Karabutov A. A., Murashov V. V., Podymova N. B., et al.** Nondestructive Characterisation of Layered Composite Materials with a Laser Optoacoustic Sensor / *Nondestructive Evaluation of Materials and Composites II*. Vol. 3396. — San Antonio: SPIE — The International Society for Optical Engineering, 1998. P 103 – 111.
38. **Мурашов В. В., Алексашин В. М.** Контроль прочности зоны соединения элементов интегральных конструкций из полимерных композитов ультразвуковым методом / *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. № 7. С. 15 – 19.
39. **Обухова Н. С., Лепикаш Е. Р. и др.** Применение дифференциально-сканирующей калориметрии в технологии формования ПКМ / XVII НТК «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов»: тезисы докладов. Ч. 2. — Обнинск, 2004. С. 69 – 73.
40. **Мурашов В. В.** Определение прочностных характеристик углепластиков в монолитных и интегральных конструкциях лазерно-акустическим способом ультразвукового контроля / *Материаловедение*. 2016. № 11. С. 9 – 16.
41. **Мурашов В. В., Румянцев А. Ф.** Определение прочности соединения деталей интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов ультразвуковым методом / *Контроль. Диагностика*. 2006. № 4. С. 45 – 51.
42. Пат. 2231054 РФ, МПК G01 N 29/00. Способ определения степени полимеризации композиционных материалов / Каблов Е. Н., Мурашов В. В., Румянцев А. Ф. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ». — № 202132275; заявл. 03.12.2002; опубл. 20.06.2004. Бюл. № 17.

## REFERENCES

- Kablov E. N.** Innovative development FGUP “VIAM” SSC RF on implementation of the “Strategic directions of development of materials and technologies of their reprocessing for the period till 2030” / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1. P 3 – 33 [in Russian].
- Murashov V. V., Rumyantsev A. F.** Defektoskopiya and diagnostics of polymeric composite materials by acoustic methods / *Aviation materials. Selected works 1932 – 2007: collection*. — Moscow, 2007. P 342 – 347 [in Russian].
- Ermolov I. N., Lange Yu. V.** Ultrasonic control. Non-destructive testing: Reference book. — Moscow: Mashinostroenie, 2006. — 864 p. [in Russian].
- Murashov V. V.** Control of monolithic and glued constructions from polymeric composite materials by acoustic impedance method / *Aviats. Promyshl.* 2009. N 3. P 43 – 48 [in Russian].
- Murashov V. V., Rumyantsev A. F.** Defects in parts of monolithic and multilayer structures made of polymer composite materials and methods for their detection / *Kontrol. Diagn.* 2007. N 5. P 31 – 36 [in Russian].
- Murashov V. V., Yakovleva S. I.** Application of acoustic method of free vibration for control of the constructions containing layers from non-metallic materials / *Kontrol. Diagn.* 2017. N 10. P 28 – 35 [in Russian].
- Bakunov A. S., Murashov V. V., Sysoev A. M.** Control of the propeller blades by means of low-frequency acoustics / *Kontrol. Diagn.* 2012. N 6. P 72 – 74 [in Russian].
- Murashov V. V.** Control of glued constructions from diverse materials by ultrasonic reverberation method / *Klei. Germet. Tekhnol.* 2015. N 12. P 18 – 22 [in Russian].
- Murashov V. V., Trifonova S. I.** Control of glued joints in constructions and products from PCM ultrasonic through transmission method / *Klei. Germet. Tekhnol.* 2015. N 5. P 15 – 23 [in Russian].
- Murashov V. V., Generalov A. S.** Control multilayer adhesive constructions of low-frequency acoustic methods / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2014. N 2. P 59 – 67 [in Russian].
- Murashov V. V.** Identification of Areas of Absence of Adhesive Bonding between Layers in Multilayer Structures / *Polymer Science. Series D. Glues and Sealing Materials*. 2014. Vol. 7. N 1. P 46 – 48.
- Murashov V. V.** Research of characteristics of acoustic method of free vibration / *Kontrol. Diagn.* 2017. N 3. P 4 – 11 [in Russian].
- Murashov V. V.** Nondestructive testing of glued joints / *Polymer Science. Series D*. 2009. Vol. 2. N 1. P 58 – 63.
- Murashov V. V.** Control of glued constructions by acoustic impedance method / *Klei. Germet. Tekhnol.* 2010. N 3. P 13 – 20 [in Russian].
- Murashov V. V.** Application of options of the acoustic impedance method for control of details from PCM and of multilayer glued constructions / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2017. N 5. P 469 – 482 [in Russian].
- Murashov V. V., Generalov A. S.** PCM products and multilayer glued structures testing by ultrasonic reflection methods / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2017. N 1. P 69 – 74 [in Russian].
- Murashov V. V., Trifonova S. I.** Fiber reinforced plastics quality control using ultrasonic time-of-flight velocimetric technique / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 4. P 86 – 90 [in Russian].
- Murashov V. V.** Quality control of products from polymeric composite materials by acoustic methods / *Kontrol. Diagn.* 2016. N 12. P 16 – 29 [in Russian].

19. **Murashov V. V., Slyusarev M. V.** Nondestructive testing of multilayer constructions by ultrasonic resonance method / Tr. VIAM. 2016. N 11. St.12. <http://www.viam-works.ru> (accessed 25.05.2018) [in Russian].
20. **Murashov V. V., Slyusarev M. V.** Revealing Cracks in Polymer-Composite Parts and in Multilayered Glued Constructions by a Low-Frequency Acoustic Method / Russian Journal of Non-destructive Testing. 2016. Vol. 52. N 6. P. 324 – 331.
21. RF Pat. 2196982, MPK G01 N29/00. Technique of definition of physical and mechanical characteristics and composition of polymeric composite materials in constructions by ultrasonic method / Kablov E. N., Murashov V. V., Rummyantsev A. F., et al.; applicant and owner FGUP "VIAM". — N 2001100302; appl. 09.01.2001; publ. 20.01.2003. Byull. N 2 [in Russian].
22. RF Pat. 2214590, MPK G01 N 29/00. Technique of definition of physical and mechanical characteristics of polymeric composite materials and the device for its implementation / Kablov E. N., Gunyaev G. M., Karabutov A. A., et al.; applicant and owner FGUP "VIAM". — N 2001135020; appl. 26.12.2001; publ. 20.10.2003. Byull. N 29 [in Russian].
23. **Mishurov K. S., Murashov V. V.** Determination of the Composition and Density of Polymer Composite Materials in Details and Constructions by Nondestructive Methods / Polymer Science. Series D. 2016. Vol. 9. N 2. P. 176 – 180.
24. **Murashov V. V.** Control and diagnostics of multilayer constructions from polymeric composite materials by acoustic methods. — Moscow: Spekt, 2016. — 244 p. [in Russian].
25. **Murashov V. V., Rummyantsev A. F.** Diagnostics of structure and properties of polymeric composites in details and constructions / Kontrol. Diagn. 2008. N 8. P. 13 – 17 [in Russian].
26. **Gershberg M. V., Ilyushin S. V., Smirnov V. N.** Nondestructive control methods of shipbuilding GFRPs. — Leningrad: Sudostroenie, 1971. — 124 p. [in Russian].
27. **Murashov V. V.** Definition of structure and density constructional CFRPs by the laser and acoustic way of ultrasonic control / Materialovedenie. 2014. N 11. P. 24 – 29 [in Russian].
28. **Kablov E., Murashov V., Rummyantsev A.** Diagnostics of Polymer Composites by Acoustic Methods / Ultragasars. Kaunas: Technologija. 2006. N 2. P. 7 – 10.
29. **Murashov V.** Non-destructive testing and evaluation designs by the acoustic methods. — Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2017. — 167 p.
30. **Kablov E. N., Minakov V. T., Anikhovskaya L. I.** Glues and materials on their basis for repair of constructions of aviation engineering / Aviats. Mater. Tekhnol. 2002. N 1. P. 61 – 65.
31. USSR Inventor's Certificate 1640626. Technique of definition of polymerization degree of composite materials / Orzhev V. G., Nikitin K. E. — N 4450396/28; appl. 27.06.1988; publ. 07.04.1991. Byull. N 13 [in Russian].
32. **Pavlov I. V.** Control of process of solidification of epoxy GFRPs in products on residual fluorescence / V Mire Nerazrush. Kontr. 2003. N 3. P. 24 – 27 [in Russian].
33. **Kuznetsov Yu. V., Maslov V. V.** Use of the microwave oven of amplitude method for control of curing of materials / Non-destructive methods of quality control of products and structures made of non-metals. — Leningrad: Izd. LDNTP, 1982. P. 28 – 32 [in Russian].
34. Determination of the content of soluble products in prepreg and CFRP / RTM 1.2.029–83. — Moscow: VIAM, 1983 [in Russian].
35. **Karabutov A. A., Pelivanov I. M., Podimova N. B., Reznikov A. V.** Use of the Nd:YAG-laser with diode pumping in non-destructive ultrasonic testing of graphite-epoxy composites / Kontrol. Diagn. 2002. N 11. P. 24 – 29 [in Russian].
36. **Karabutov A. A., Murashov V. V., Podimova N. B.** Laser optical acoustic transducers for inspection of layered composites / Mekh. Kompozit. Mater. 1999. Vol. 35. N 1. P. 125 – 134 [in Russian].
37. **Karabutov A. A., Murashov V. V., Podimova N. B., et al.** Nondestructive Characterisation of Layered Composite Materials with a Laser Optoacoustic Sensor / Nondestructive Evaluation of Materials and Composites II. Vol. 3396. — San Antonio: SPIE — The International Society for Optical Engineering, 1998. P. 103 – 111.
38. **Murashov V. V., Aleksashin V. M.** Control of durability of zone of connection of elements of integral constructions from polymeric composites by ultrasonic method / Klei. Germet. Tekhnol. 2014. N 7. P. 15 – 19 [in Russian].
39. **Obukhova N. S., Lepikash E. R., et al.** Application of differential scanning calorimetry in technology of formation of PCM / Abstrs. of the XVII Sci.-Tech. Congr. "Designs and technologies for producing products from non-metallic materials". Part 2. — Obninsk, 2004. P. 69 – 73 [in Russian].
40. **Murashov V. V.** Definition of strength characteristics CFRPs in monolithic and integral constructions by the laser and acoustic technique of ultrasonic control / Materialovedenie. 2016. N 11. P. 9 – 16 [in Russian].
41. **Murashov V. V., Rummyantsev A. F.** Determination of durability of connection of details of integral constructions from polymeric composite materials by ultrasonic method / Kontrol. Diagn. 2006. N 4. P. 45 – 51 [in Russian].
42. RF Pat. 2231054, MPK G01 N 29/00. Technique of definition of polymerization degree of composite materials / Kablov E. N., Murashov V. V., Rummyantsev A. F., et al.; applicant and owner FGUP "VIAM". — N 2002132275; appl. 03.12.2002; publ. 20.06.2004. Byull. N 17 [in Russian].