



Влияние климатических факторов и
механического нагружения на свойства
углепластика на эпоксидном связующем

В.Н. Кириллов
кандидат технических наук

В.А. Ефимов
кандидат технических наук

А.К. Шведкова

Декабрь 2011

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале *«Пластические массы»*, № 2, 2012 г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

Влияние климатических факторов и механического нагружения на свойства углепластика на эпоксидном связующем

В.Н. Кириллов, В.А. Ефимов, А.К. Шведкова

Всероссийский институт авиационных материалов

На примере углепластика основе эпоксидного связующего ЭДТ-69Н проведено исследование влияния воздействия климатических факторов в процессе проведения ускоренных тепло-влажностных и натуральных климатических испытаний при статическом и циклическом нагружениях, на изменение остаточной прочности материала при изгибе, влагосодержания и структурных превращений в материале (области и температуры стеклования).

Ключевые слова: углепластик, ускоренные тепло-влажностные испытания, натурные климатические испытания, прочность при статическом и циклическом нагружении, влагосодержание, область и температура стеклования.

Changes in the bending strength after long term climatic ageing and accelerated moisture saturation aging of the carbon fiber reinforced plastic are investigated. The strength behavior, glass transition temperature, moisture saturation of EDT-69N epoxy carbon fiber reinforced composites after mechanical static and cyclic loading were compared.

Key words: carbon fiber reinforced plastic, long term climatic ageing, accelerated aging, mechanical strength, static and cyclic loading, moisture saturation, glass transition temperature.

Обеспечение безопасности эксплуатации авиационной техники предъявляет крайне жесткие требования к надежности материалов,

используемых в конструкциях изделий, в которых с целью удовлетворения современных требований повышения энерговооруженности, снижения массы изделий все шире применяются современные полимерные композиционные материалы (ПКМ).

Однако всестороннее применение этого класса материалов связано с решением целого круга сложных научно-технических проблем, в частности, с обеспечением гарантированного уровня основных служебных характеристик материалов при эксплуатации изделий в различных климатических районах.

На полимерные композиционные материалы существенное влияние оказывают атмосферные факторы (температура, влажность, солнечная радиация, циклическое изменение температуры и др.), которые, являясь активаторами старения ПКМ, способствуют развитию физико-химических процессов в материалах и за время эксплуатации изделий (25–30 лет) могут существенно снизить их прочностные свойства.

В частности, снижение деформационно-прочностных показателей материалов, в т. ч. за счет пластификации влагой связующего, может достигать 30% и более, снижение температуры стеклования связующих – 25 К. Особенно остро проблема сохраняемости характеристик стоит при эксплуатации техники в районах с воздействием жестких климатических условий (тропический и морской климат).

Требования по надежности авиационной техники и обеспечению ресурса работоспособности конструкций на этапе проектирования изделий отражены в Авиационных Правилах (АП части 23, 25, параграфы 603, 609), согласно которым одним из важнейших критериев, по которым проводится выбор материалов, является их стойкость к воздействию климатических факторов.

Старение ПКМ является комплексным процессом: необходимо изучать не только отдельное влияние агрессивных факторов, но также учитывать и определять их совместное ускоряющее синергетическое воздействие: влагонасыщение, воздействие повышенных температур, циклы нагрева и охлаждения и механические нагрузки.

Длительная работа материалов в конструкциях связана с накоплением в материалах необратимых повреждений [1]. Эти повреждения бывают как механического (влияние воздействия механических нагрузок, накопление пластических деформаций, нарушение адгезии между наполнителем и полимерной матрицей, процессы растрескивания связующего и др.), так и физико-химического происхождения (адсорбция влаги, процессы доотверждения и деструкции полимерной матрицы и др.) [2]. Для полной оценки поведения материала в конструкции необходима оценка стабильности уровня основных служебных свойств в заданных условиях эксплуатации. Установление взаимосвязи изменения прочностных свойств под воздействием внешних факторов (температуры, влажности, нагрузок) со структурными превращениями, происходящими в материале, позволяет получать как предварительную оценку уровня изменения свойств разрабатываемого материала, так и подтверждение его работоспособности в составе реальной конструкции. Особый интерес представляет изучение закономерностей климатического старения материалов в напряженном состоянии. Опубликованные результаты работ в этом направлении имеют отрывочные и порой противоречивые данные. Так, изучение влияния нагружения при атмосферной экспозиции ПКМ показало незначительное различие деформационно-прочностных показателей, измеренных при 293 К после старения в свободном и напряженном состояниях в течение 3–9 лет [3]. Полученные результаты объяснялись тем, что механические нагрузки замедляют процессы сорбции влаги в материал, в результате чего обеспечивается стабильность упруго-прочностных показателей при изгибе и сдвиге. В работе [4] показано, что на величину прочности стеклотекстолита оказывает существенное влияние уровень растягивающего напряжения и длительность натурной экспозиции. Согласно [5] воздействие эксплуатационных и климатических факторов снижает прочностные свойства ПКМ. Показано [6], что влияние растягивающей нагрузки на остаточную прочность стеклопластиков зависит от уровня нагрузки, условий

экспонирования и от толщины нагруженных образцов. Экспериментально установлено [7] снижение прочности стеклотекстолита КАСТ-В в процессе климатического старения в теплом влажном климате в зависимости от уровня растягивающего напряжения и продолжительности экспонирования.

Синергизм, проявляющийся при воздействии влажной среды и механических нагрузок, обнаружен в [8, 9]. При моделировании совместного влияния климата и механических нагрузок было показано [10], что долговечность элементов конструкций из ПКМ при совместном воздействии климата и механических нагрузок существенно зависит от уровня нагружения. При уровнях нагрузки более 80% от предельной долговечность определяется только величиной нагрузки. Диапазон нагрузок от 60 до 80% является переходным, а при нагрузках ниже 60% долговечность обусловлена замедляющимся во времени процессом накопления повреждений, который дополнительно накладывается на повреждения от воздействия агрессивных климатических факторов.

В [11] было получено различие во влагопоглощении при растяжении и сжатии Δw_σ в среднем на 22,4%.

В работе [12] при испытании углепластика в среде воды при температурах от 25 до 80°C в свободном состоянии и при растягивающей нагрузке 0,25 от разрушающей σ_b было установлено, что вследствие возрастания свободного объема в напряженном состоянии возрастает предельное влагонасыщение и коэффициент диффузии.

Циклические растягивающие нагрузки в процессе термовлажностного воздействия на углепластики приводят к увеличению максимального влагопоглощения w_{\max} и уменьшению коэффициента диффузии [13].

Во всех этих работах не проводилось исследование влияния нагружения на изменение температуры и области стеклования материалов – крайне важных характеристик, которые определяют изменение структуры полимерной матрицы и область работоспособности материала. Известно, что прочность материала зависит от температуры, и если в процессе

эксплуатации температура материала узла изделия попадает в температурную область стеклования, то величина прочности может существенно снижаться [3, 14].

В данной работе на примере углепластика на основе эпоксидного связующего ЭДТ-69Н проводилось исследование влияния воздействия климатических факторов в процессе проведения ускоренных тепло-влажностных и натуральных климатических испытаний при статическом и циклическом нагружениях, на изменение остаточной прочности материала при изгибе, влагосодержания и структурных превращений в материале (области и температуры стеклования). Использование тепло-влажностных режимов мотивируется ускорением процессов, протекающих в полимерной матрице композита.

Нагружение образцов статическим трехточечным изгибом обеспечивали при их установке в специальных приспособлениях с заданным уровнем деформации, эквивалентным 0,4 и 0,6 от разрушающей нагрузки при изгибе ($\sigma_{\text{изг.разр}}$). Расчет деформаций проводился по модулю упругости при изгибе, измеренному в области упругой деформации.

Циклическое нагружение образцов проводилось на универсальной машине Zwick трехточечным изгибом с нагрузкой $0,4 \sigma_{\text{изг.разр}}$ и частотой 6 Гц. Максимальное количество циклов 10^4 соответствует времени эксплуатации самолета в течение 25 лет.

В лабораторных условиях образцы в свободном и нагруженном (статический изгиб) состояниях проходили экспозицию в тепло-влажностной камере фирмы Climats при температуре 60°C и относительной влажности 85%, в натуральных условиях – на открытой площадке в зоне умеренного климата промышленной атмосферы (климатическая станция МЦКИ ФГУП «ВИАМ», г. Москва).

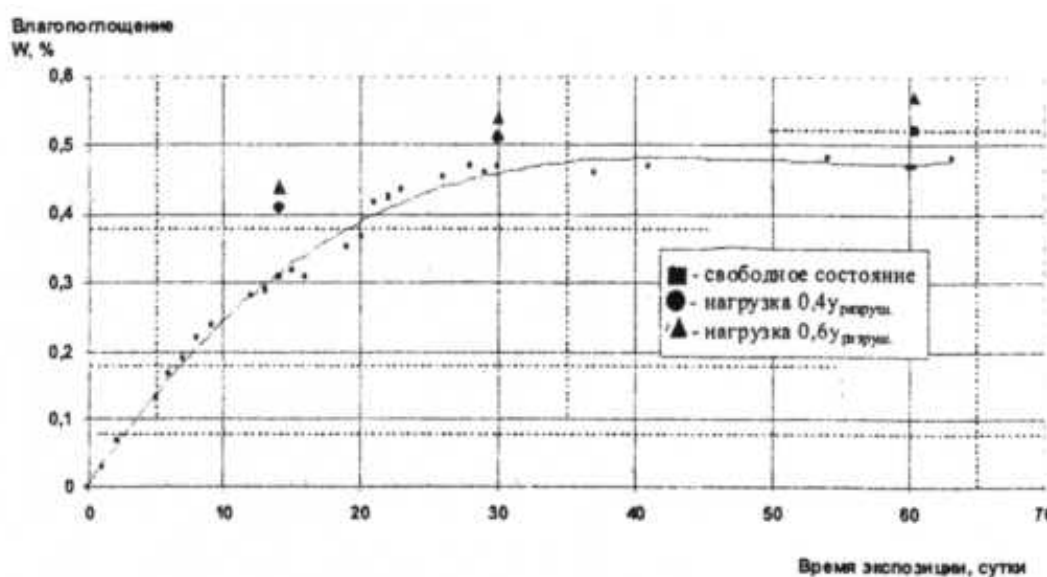
Определение интервала и температуры стеклования проводилось методом термического механического анализа (ТМА) на приборе DiL 402C фирмы «Netzsch» по DIN 402C и ASTM E-473.

Лабораторные тепло-влажностные испытания проводили до достижения образцами равновесного влагосодержания (около 60 сут).

Результаты лабораторных тепло-влажностных испытаний материалов представлены в табл. 1 и на рисунке.

Таблица 1.

Параметры	Исходное состояние	После увлажнения		
		0	0,4	0,6
Статическая изгибная нагрузка	0	0	$\sigma_{\text{изг.разр}}$	$\sigma_{\text{изг.разр}}$
Влагосодержание, %	0,18	0,51	0,54	0,58
Изгибная прочность при комнатной температуре, %	100	94	90	68
Температура стеклования, °C	117	101	97	94
Область стеклования, °C	100–132 (32)	88–130 (42)	89–115 (26)	81–103 (22)



Влагопоглощение образцов углепластика в свободном состоянии и под нагрузкой при тепло-влажностном старении

Кинетика влагопоглощения образцов материала при проведении тепло-влажностного старения показывает, что после 60 сут образцы, находящиеся в тепло-влажностной камере, практически достигают полного влагонасыщения (см. рисунок). При этом прослеживается влияние величины прикладываемой статической нагрузки: с увеличением нагрузки влагопоглощение материала увеличивается. Влага, проникающая в связующее композита, вызывает его пластификацию, что приводит к снижению температуры стеклования,

изменению величины изгибной прочности и температурного интервала области стеклования связующего (табл. 1). Величина интервала области стеклования является характеристикой структурной однородности полимерной матрицы: чем шире область, тем менее упорядочена полимерная сетка матрицы.

Приложение статической нагрузки приводит к увеличению влагосодержания, уменьшению изгибной прочности и температуры стеклования и уменьшению интервала области стеклования. Это можно объяснить тем, что по мере проникновения влаги в материал происходит его набухание, образуется градиент ее концентрации по толщине материала, происходит ослабление связей на границе раздела связующее–наполнитель и разрушение части напряженных связей полимерных цепей, ограничивающих молекулярную подвижность. Вследствие этого происходит структурная перестройка макромолекул связующего, повышается структурная однородность полимерной матрицы, что подтверждается сужением температурного интервала области стеклования. Одновременно с этим в полимерной матрице и на границе раздела полимер–наполнитель «влажных» образцов, находящихся под нагрузкой, появляются микротрещины [15–18], что приводит к снижению прочности (до 68% от исходного уровня) с ростом уровня статического нагружения и увеличению влагосодержания материала (табл. 1).

С целью изучения необратимости процессов, протекающих при сорбции материалом влаги, образцы, увлажненные в свободном состоянии, сушились при 60°C до постоянной массы. Установлено, что прочность при изгибе практически восстанавливается до исходного значения. При этом температура стеклования после сушки повысилась до 106°C (область стеклования 98–126°C), но не достигла исходного значения 117°C (область стеклования 100–132°C). Незначительное сужение температурной области стеклования и изменение температуры стеклования высушенного материала свидетельствует о процессах упорядочения структуры полимерной матрицы, которые протекают при сорбции влаги в материал.

Одновременно с проведением лабораторных тепло-влажностных испытаний углепластик был выставлен в апреле месяце на натурную экспозицию на климатической станции ВИАМ в г. Москве сроком на 1,5 года. Результаты изменения свойств образцов после натурной экспозиции в свободном состоянии и под нагрузками 0,4 и 0,6 от $\sigma_{\text{изг.разр}}$ представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Срок экспозиции, годы/время съема	Состояние образцов	Влаго-содержание, %	$\sigma_{\text{в.и}}$, МПа, при 20°C	Температура стеклования, °C	Интервал области стеклования, °C
0	исходные	0,18	1020	117	100–132 (32)
0,5/лето	свободное состояние	0,3	1040	115	103–134 (31)
	нагрузка 0,4 $\sigma_{\text{изг.разр}}$		1020	114	101–129 (28)
	нагрузка 0,6 $\sigma_{\text{изг.разр}}$		1010	110	100–126 (26)
1,0/зима	свободное состояние	0,5	980	118	98–137 (39)
	нагрузка 0,4 $\sigma_{\text{изг.разр}}$		960	117	100–132 (32)
	нагрузка 0,6 $\sigma_{\text{изг.разр}}$		940	115	108–132 (24)
1,5/лето	свободное состояние	0,3	1020	116	100–130 (30)
	нагрузка 0,4 $\sigma_{\text{изг.разр}}$		1000	115	98–128 (30)
	нагрузка 0,6 $\sigma_{\text{изг.разр}}$		960	114	90–124 (34)

Анализ результатов показывает, что значение остаточной прочности при изгибе образцов, экспонировавшихся как в свободном состоянии, так и под нагрузками 0,4 $\sigma_{\text{разр}}$ и 0,6 $\sigma_{\text{разр}}$, а также температуры стеклования изменяется незначительно. Это связано с тем, что вследствие низкого значения коэффициента диффузии процессы сорбции и десорбции влаги за время натурной экспозиции материала протекают только в поверхностных слоях материала, что не оказывает влияния на величину изменения основных физико-механических характеристик материала. По той же причине не оказывает влияния и сезонность снятия образцов с экспозиции.

Результаты исследования прочностных и структурных (температура и область стеклования) характеристик углепластика при последовательном воздействии циклической изгибающей нагрузки (МЦУ) и натурной экспозиции на климатической станции МЦКИ представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Характеристики	Исходное состояние	МЦУ: $N=10^4$ цикл	6 мес МЦКИ + МЦУ: $N=5 \cdot 10^3$ цикл	9 мес МЦКИ + МЦУ: $N=7 \cdot 10^3$ цикл	12 мес МЦКИ + МЦУ: $N=10^4$ цикл
Прочность, $\sigma_{изг}$	1020	1090	1040	1220	1150
Температура стеклования, °С	117	125	121	114	112
Область стеклования, °С	100–132 (32)	97–136 (39)	95–130 (35)	93–124 (31)	97–122 (25)

Анализ данных показывает, что воздействие на образцы 10^4 циклов МЦУ без проведения их натурной экспозиции приводит к незначительному повышению прочности, при этом расширяется область стеклования и повышается температура стеклования, что объясняется процессами, протекающими в структуре полимерной матрицы под воздействием циклических нагрузок (релаксация внутренних напряжений, механодеструкция и др.). Последовательное воздействие факторов климата (температуры, влажности, атмосферных осадков, солнечной радиации) в течение 6, 9, 12 мес и МЦУ ($5 \cdot 10^3$, $7 \cdot 10^3$, 10^4 циклов) мало влияют на прочностные характеристики. На значения температуры и области стеклования накладывается сезонный фактор снятия образцов с натурной экспозиции (в отличие от испытаний при воздействии статической нагрузки). Так, образцы, прошедшие 6 мес натурной экспозиции, были выставлены на экспозицию осенью (сентябрь) и сняты весной (этот период характеризуется повышенной влажностью); на образцы, снятые через 9 и 12 мес (июнь и сентябрь), оказывает влияние воздействие повышенной температуры и низкой влажности. При летнем съеме образцов с экспозиции изгибная прочность несколько выше, чем при осеннем и весеннем съемах, что подтверждается данными работы [15]. Это объясняется тем, что из-за воздействия циклического нагружения происходит некоторое разупорядочивание полимерной матрицы (расширяется область стеклования), вследствие чего увеличивается коэффициент диффузии влаги в материал, а

это приводит к большей чувствительности материала к воздействию климатических факторов, в частности, влажности.

Список литературы:

1. Болотин В.В. Прогнозирование ресурса машин и конструкций. Москва, «Машиностроение», 1984, 312 с.
2. Вапиров Ю.М., Кириллов В.Н., Кривонос В.В. Закономерности изменения свойств полимерных композитов конструкционного назначения при длительном климатическом старении в свободном и нагруженном состояниях. В сб. докладов VI научной конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон–2006», часть II, М., 2006, с. 103–108.
3. Старцев О.В. Старение полимерных авиационных материалов в теплом влажном климате. Автореферат дис. доктора техн. наук. М., 1990, 80 с.
4. Панферов К.В., Романенков И.Г., Абашидзе Г.С., Никитин В.Н., Львов Б.С., Шпаловская Б.И. Атмосферостойкость стеклопластиков, находящихся под нагрузкой // Пласт. Массы, 1968, №6, с. 32–33.
5. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Матвеевкова Т.Е., Коренькова Т.Г. Влияние последовательного воздействия климатических и эксплуатационных факторов на свойства полимерных композиционных материалов // В сб. докладов 5-й научной конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон–2004», М., 2004, с. 155–158.
6. Панферов К.В., Романенков И.Г., Абашидзе Г.С., Никитин В.Н., Львов Б.С., Шпаловская Б.И. Атмосферостойкость стеклопластиков, находящихся под нагрузкой // Пласт. Массы, 1968, №6, с. 32–33.
7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. 2011, № 1, с. 34–40.
8. Helbling C., Karbhari V.M. Durability Assesment of Combined Environmental Eposure and Bending // Proc. of 7th Int. Symp. on Fiber Reinforced Polym. Reinf. For Reinf. Concrete Structures (FRPRCS-7), New Orlean, Loisiaana, USA, Nov. 7010, 2005. p. 1397–1418.
9. Roylance D., Roylance M. Weathering of Fiber-Reinforced Epoxy Composites // Polym. Eng. and Sci., 1978, v.18, №4, p. 249–254.
10. Булманис В.Н., Ярцев В.А., Кривонос В.В. Работоспособность конструкций из полимерных композитов при воздействии статических нагрузок и климатических факторов // Механика композиционных материалов, 1987, №5, с. 915–920.
11. Fahmy A.A., Hurt J.C. Stress Dependence of Water Diffusion in Epoxy Resin // Polym.

Compos., 1980, v. 1, №2, p. 77–80. |

12. Kim R.H., Broutman L.J. Effect of Moisture and Stress on the Degradation of Graphite Fibre Reinforced Epoxies // Deform. Yield and Fract. Polym., 4th Int. Conf., Cambridge, 1979, London, 1979, p. 231–235.
13. Edward R., Long Jr. Moisture Diffusion Parameter Characteristics for Epoxy Composites and Neat Resins // NASA Technical Paper 1474, 1979, 31 p.
14. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Вапиров Ю.М. Особенности влияния внешних факторов на свойства ПКМ при ускоренных и натуральных климатических испытаниях // В сб. докладов 7-й научной конференции по гидроавиации «Гидросалон-2008». Сентябрь 5–6, 2008, часть 1, М., 2008, с. 327–335.
15. Ефимов В.А., Кириллов В.Н., Добрянская О.А., Николаев Е.В., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Деев И.С. К вопросу о методике проведения натуральных климатических испытаний полимерных композиционных материалов // В сб. докладов 8-й научной конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон–2010», М., 2010, с. 102–106.
16. Анискевич К.К., Курземниекс А.Х., Янсон Ю.О. Исследование влияния длительного воздействия температуры и влаги на упругие свойства и структуру органопластика // Механика композиционных материалов, 1985, №4, с. 620–623.
17. Reynolds T.G. Accelerated Tests of Environmental Degradation in Composite Materials // M.S. Thesis, Univ. of Bristol, UK, 1998, 177 p.
18. Вапиров Ю.М., Кривонос В.В., Старцев О.В. Интерпретация аномального изменения свойств углепластика КМУ-1у при старении в разных климатических зонах. Механика композиционных материалов, 1994, т. 30, №2, с. 266–273.