

УДК 621.742.48

Е.А. Вешкин¹, В.И. Постнов¹, В.В. Семенычев¹**ОЦЕНКА СВЯЗУЮЩЕГО ВСТ-1210 С РАЗЛИЧНЫМИ РЕЖИМАМИ ОТВЕРЖДЕНИЯ МЕТОДАМИ СКЛЕРОМЕТРИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-9-9

На отвержденные по различным режимам образцы из связующего ВСТ-1210 с помощью лабораторного склерометра наносили царапины при различных нагрузках на алмазный индентор, после чего изучали характер сформировавшихся бороздок и их геометрическую форму. Установлено, что величина микротвердости образцов и характер бороздок зависят от режимов отверждения связующего. Примененный метод склерометрии позволил определить режимы отверждения образцов, при которых после воздействия индентора происходит растрескивание пластика или выявляется шевронный характер русла бороздки, свидетельствующий о низкой степени отверждения.

Ключевые слова: связующее, режимы отверждения, склерометрия, микроскопические исследования, микротвердость.

Cured samples from the binder VST-1210 with the help of a laboratory sclerometer were applied to scratches under various loads on the diamond indenter, after which the character of the formed grooves and their geometry were studied. It has been established that the microhardness of the samples and the nature of the grooves depend on the modes of curing the binder. The applied method of sclerometry made it possible to determine the curing regimes of the samples in which, after the action of the indenter, the plastic is cracked, or the chevron character of the channel of the groove, indicating a low degree curing.

Keywords: binder, cure modes, sclerometry, microscopic studies, microhardness.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В годы «холодной войны» стратегические интересы нашей страны представляла оборонная промышленность, которая обеспечивала армию техникой и вооружением. В настоящее время на такое же важнейшее, стратегическое направление должна быть выдвинута отечественная наука [1, 2]. При этом новые разрабатываемые технологии должны основываться на замкнутых процессах, когда отходы или минимальны и безопасны, или вовсе отсутствуют [3]. В данное время на мировом рынке обращает на себя внимание смещение акцента в применении конструкционных материалов – от металлических к неметаллическим, мировой объем рынка в сфере композиционных материалов приближается к 60 млрд евро [4]. Развитие полимерных композиционных материалов (ПКМ) в нашей стране началось в послевоенные годы, когда появились первые отечественные наполнители на основе стеклянных и углеродных волокон [5]. Ярким представителем таких ПКМ является разработанный во ФГУП «ВИАМ» углепластик марки ВКУ-48 с рабочей температурой до 200°С и высоким уровнем физико-механических свойств. Указанный углепластик на основе циануратного связующего марки ВСТ-1210 и равнопрочной углеродной ткани фирмы Porcher Ind. (арт. 3692) изготавливается инфузионным способом [6, 7]. Пропитка технологического пакета «сухого» наполнителя

связующим под действием вакуума в этом случае происходит в формообразующей оснастке с последующим отверждением полученной заготовки в термопечи [8, 9].

Свойства отвержденных без наполнителя связующих исследованы недостаточно, особенно это касается связующих с различной степенью отверждения. В настоящее время появились новые методы оценки свойств материалов, которые позволяют повысить информативность исследований путем увеличения измеряемых факторов. К таким методам в первую очередь следует отнести склерометрию, которая успешно применяется для самых различных материалов – как металлических, так и ПКМ [10, 11], а также для различных целей – например, оценки адгезии покрытия к подложке и интенсивности межкристаллитной коррозии [12, 13].

В данной работе авторы применили методы склерометрии и оценки микротвердости отвержденных по разным режимам образцов, основываясь на том, что ранее подобные исследования не проводились, а предыдущие исследования различных авторов показали высокую информативность полученных результатов после применения склерометрии.

Исходя из вышеизложенного, цель данной работы заключается в оценке возможностей лабораторного склерометра при исследовании свойств отвержденного по различным температурным режимам связующего ВСТ-1210.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14].

Материалы и методы

Образцы для исследований изготавливали путем полимеризации связующего ВСТ-1210 при различных температурных режимах отверждения. Связующее ВСТ-1210 на основе циановых эфиров обладает высокой теплостойкостью, низким влагопоглощением в отвержденном состоянии и прочностью на уровне эпоксидных материалов. Образцы представляли собой диски $\varnothing 50$ мм, толщина которых составляла 3–4 мм. Оценку микротвердости образцов осуществляли с помощью микротвердомера ПМТ-3М, причем для образцов с режимом отверждения при 170°C в течение 5 ч нагрузка на алмазную пирамиду составляла 0,05 Н, а для образцов со всеми другими режимами отверждения: 1 Н. Значения микротвердости образцов рассчитывали на основании измеренных длин диагоналей отпечатков пирамиды по формуле: $H=1854 \cdot P/C^2$ (где H – микротвердость, $\text{кг}/\text{мм}^2$; P – нагрузка, г; C – диагональ отпечатка, $\mu\text{м}$). После проведения расчета величины микротвердости полученное значение умножали на 9,81 для перевода размерности в систему СИ (МПа).

Для нанесения царапин на образцы используются скретч-тестеры. Современные скретч-тестеры выпускаются ведущими мировыми производителями (например, CSM Instruments) и подразделяются на наноскретч-тестеры (NST) и микроскретч-тестеры (MST). Наноскретч-тестер (NST) предназначен для наномеханических испытаний, изучения свойств поверхности тонких пленок и покрытий толщиной <1000 нм, таких как адгезия, хрупкость, деформация, отслаивание и износостойкость путем испытания царапаньем, а также устойчивость и сопротивление к царапанью, коэффициент трения.

Микроскретч-тестер (MST) предназначен для практического определения механических характеристик при разрушении тонких пленок и покрытий толщиной до 5 $\mu\text{м}$, таких как адгезия, хрупкость, деформация, отслаивание и износостойкость путем испытания царапаньем, а также устойчивость и сопротивление к царапанью, коэффициент трения.

Метод основан на контролируемом царапании алмазным индентором на выбранном участке образца/изделия. Наконечник индентора (обычно алмаз или карбид вольфрама) перемещается по поверхности образца с постоянной, возрастающей или

прогрессивной нагрузкой. При определенной критической нагрузке покрытие начнет разрушаться, эти критические нагрузки очень точно регистрируются акустическим сенсором (MST), закрепленным на нагружающем плече, но также могут быть зарегистрированы через встроенный оптический микроскоп.

Тестеры компании CSM для определения твердости царапаньем – это идеальные приборы для характеристики поверхностных механических свойств тонких пленок и покрытий, таких как адгезия, разрушение и деформация. Они могут применяться для исследования всех типов промышленных покрытий – от слоев с плазменной обработкой, используемых в полупроводниковой и оптической технологиях, до декоративных и защитных покрытий, используемых в потребительских товарах. С помощью прибора для определения твердости царапаньем возможно определять характеристики системы «пленка–подложка» и выражать количественно параметры типа силы трения и прочности прилипания, используя самые разные дополнительные методы, что делает его незаменимым инструментом для осуществления научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок, а также контроля качества продукции. Метод включает формирование контролируемой царапины с помощью алмазного наконечника на испытуемом образце. Наконечником из алмаза или прочного металла проводят по поверхности покрытия с приложением постоянной, нарастающей поэтапно или поступательно нагрузки. При определенной критической нагрузке покрытие начнет разрушаться. Критические нагрузки определяются точно с помощью акустического датчика (MST & RST), прикрепленного к рычагу нагрузки, наряду с наблюдениями с помощью встроенного оптического микроскопа. Данные о критической нагрузке используются для количественного определения адгезионных свойств различных сочетаний пленки и подложки. Кроме акустической эмиссии, тестеры царапанья измеряют примененную расчетную силу, тангенциальную силу трения и глубину проникновения. Эти параметры, наряду с акустической эмиссией, представляют собой исключительную особенность испытываемой системы покрытия.

Царапины на образцы наносили с помощью изготовленного авторами лабораторного склерометра [15] (и хотя он лишен большинства перечисленных ранее возможностей, но тем не менее вполне работоспособен) при нагрузках на индентор, равных 1 и 10 Н. Индентор представлял собой алмазный конус, угол при вершине которого равен 120 град, а радиус скругления вершины составляет 200 мкм. Поступательная скорость перемещения образца относительно индентора составляла 1 мм/с. Образовавшиеся в результате воздействия на образец индентора бороздки исследовали с помощью микроскопа «Олимпус», при этом оценивали их внешний вид, ширину, наличие сколов и растрескивания, а также стабильность ширины русла бороздок при обеих выбранных нагрузках. Бороздки, полученные при различных нагрузках на индентор, фотографировали, на фотоснимках проставляли измеренные значения их ширины. Для сравнения были сфотографированы поверхности образцов при тех же увеличениях, что и при анализе бороздок.

Результат и обсуждение

В табл. 1 приведены результаты экспериментов по определению величины микротвердости отвержденных при различных температурных режимах образцов связующего ВСТ-1210, а также показаны фотографии внешнего вида поверхности образцов и характер полученных при измерении микротвердости отпечатков, кроме этого на внешнем виде отпечатков пирамиды приведены значения измеренных диагоналей.

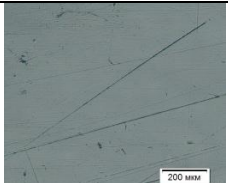
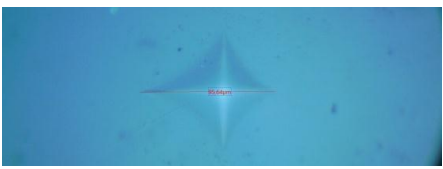
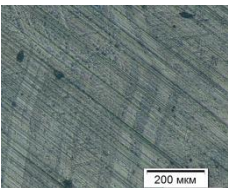

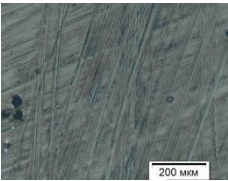
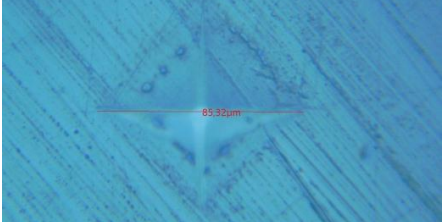
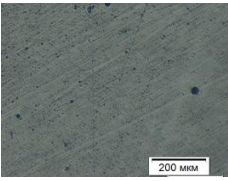

Внешний вид лицевой поверхности образцов, отвержденных по разным режимам, мало различается: на образцах отмечены отдельные риски и царапины, а также незначительное количество воздушных пузырьков, которые на снимках приобретают

вид темных пятен. Минимальное количество воздушных пузырьков отмечено на образцах, отвержденных по режиму 170°C в течение 5 ч, наибольшие размеры воздушных пузырьков отмечены на образцах с режимами отверждения: 180°C, 5 ч и 180°C, 5 ч+220°C, 2 ч, на этих же образцах зафиксирована наиболее развитая лицевая поверхность (по сравнению с другими образцами). Образцам, отвержденным по режиму 220°C в течение 2 ч, свойственно небольшое количество пузырьков малых размеров и невысокая развитость лицевой поверхности.

Приведенное описание поверхности пластиковых образцов свидетельствует о том, что при режимах, включающих выдержку при температуре 180°C в течение 5 ч, происходит коагуляция мелких воздушных пузырьков, в результате чего они укрупняются.

Таблица 1

Значения микротвердости образцов

Режим отверждения	Нагрузка, Н/ микротвердость, МПа	Вид поверхности	Вид отпечатка
170°C, 5 ч	0,05/0		
180°C, 5 ч	1/270		
180°C, 5 ч+ +220°C, 2 ч	1/280		
220°C, 2 ч	1/320		

Из представленных в табл. 1 данных видно, что самая низкая нагрузка при определении микротвердости соответствует образцу с режимом отверждения 170°C в течение 5 ч, а микротвердость этого образца имеет нулевое значение, что свидетельствует о псевдоотверждении этого образца. Для того чтобы получить отпечаток на этом образце, соизмеримый с отпечатками на других образцах, нагрузку на индентор последовательно снижали с 1 до 0,05 Н. Наглядным примером псевдоотвержденности этого образца (помимо его нулевой микротвердости) является тот факт, что с течением времени

размер диагонали этого отпечатка уменьшается. Так, через 30 мин после первого измерения диагонали отпечатка ее длина уменьшилась на 5 мкм. Приведенный факт свидетельствует о том, что на неполностью отвержденном образце отпечаток начинает зарастать.

Максимальное значение микротвердости получено на образцах, отвержденных по режиму 220°C в течение 2 ч, на которых величина микротвердости составила 320 МПа. Несколько меньшие значения микротвердости получены на образцах, отвержденных по режимам 180°C, 5 ч и 180°C, 5 ч+220°C, 2 ч, – для этих образцов величина микротвердости составила 270 и 280 МПа соответственно. Анализ формы отпечатков, приведенных в табл. 1, свидетельствует о том, что наиболее четкие грани отпечатков соответствуют образцам с более высоким значением микротвердости (220°C, 2 ч) и, наоборот, наиболее размытый отпечаток соответствует образцу в псевдоотвержденном состоянии (170°C, 5 ч). Обращает на себя внимание отпечаток на образце с режимом отверждения 180°C, 5 ч+220°C, 2 ч, на котором по периметру хорошо заметны две зоны растрескивания. Далее при исследовании бороздок будет показано, что растрескивание действительно имеет место.

В табл. 2 представлены сведения о ширине и характере бороздок, полученных при нагрузках на индентор, соответствующих 1 и 10 Н. На фотографиях бороздок, приведенных в табл. 2, обращает на себя внимание снимок образца с нулевой микротвердостью (отвержден по режиму 170°C, 5 ч), где бороздка формировалась при нагрузке 10 Н и имеет необычный шевронный вид. Ширина этой бороздки в узкой части составляет ~490 мкм, а в шевронных образованиях доходит до 670 мкм. Механизм формирования такой формы бороздки, по-видимому, связан с большой вязкостью недоотвержденного образца, которая способствует протеканию процессов локальных ступенчатых вырывов пластика. При снижении нагрузки на индентор в 10 раз (1 Н) из-за недостатка усилия локальные вырывы становятся невозможными и вид бороздки приобретает более равномерный характер, хотя, как видно на снимке, ширина бороздки в пределах видимости микроскопа может меняться в значительных пределах.

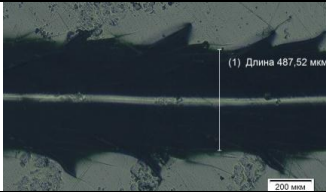
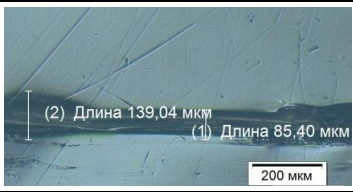


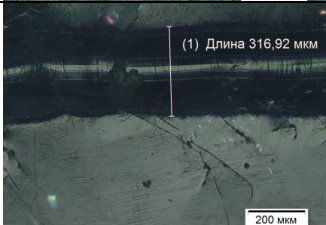
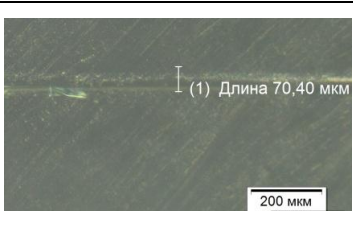

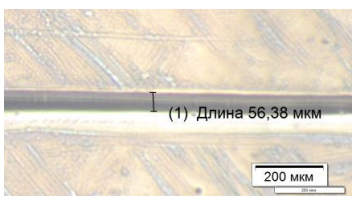
Минимальная ширина бороздки сформировалась на образце с максимальной величиной микротвердости как при нагрузке, равной 10 Н (263 мкм), так и при нагрузке 1 Н (56 мкм). Все бороздки, за исключением бороздки шевронного вида, имеют достаточно ровные берега, и их ширина меняется незначительно.

Анализируя результаты, приведенные в табл. 2, следует более подробно рассмотреть образец, отвержденный по режиму 180°C, 5 ч+220°C, 2 ч. Ранее показано, что по периметру отпечатка измерения микротвердости обнаружены зоны с наличием растрескивания. Фотография с бороздкой на этом же образце свидетельствует о том, что трещины действительно имеют место и распространяются они от берега русла бороздки по лицевой поверхности к периферии и вглубь образца. Причем, рассматривая дно бороздки, нетрудно заметить на нем целую сеть сформировавшихся поперечных трещин, что свидетельствует об объемном характере распространения трещин и достаточной их глубине.

Анализ результатов измерений ширины бороздок, полученных на образцах из связующего ВСТ-1210, при различных уровнях нагружения на индентор склерометра позволил установить, что соотношение ширины бороздок, полученных при нагрузках 10 и 1 Н (независимо от режима отверждения связующего), находится в пределах – от 4,7 до 5,7. Следовательно, десятикратное увеличение нагрузки при нанесении царапины на образец приводит практически к пятикратному увеличению ширины бороздки. Для описанного типа индентора в виде алмазного конуса с углом при вершине 120 град и радиусом скругления вершины 200 мкм, наиболее предпочтительной нагрузкой при

нанесении царапины на пластик является нагрузка, равная 10 Н. Это обосновывается следующими аргументами (табл. 2): во-первых, при этой нагрузке повышается точность измерения ширины бороздки по сравнению с нагрузкой 1 Н; во-вторых, формируются четкие без «завалов» берега бороздок; в-третьих, проявляются образовавшиеся дефекты пластика.

Таблица 2

Режим отверждения	Нагрузка 10 Н		Нагрузка 1 Н	
	Ширина бороздок, мкм	Внешний вид	Ширина бороздок, мкм	Внешний вид
170°C, 5 ч	487–670		85–140	
180°C, 5 ч	354		61	
180°C, 5 ч+ +220°C, 2 ч	316		70	
220°C, 2 ч	263		56	

Таким образом, проведенный комплекс исследований образцов, изготовленных из отвержденного по различным температурным режимам связующего ВСТ-1210, позволил установить, что примененные в работе методы и инструменты дали возможность получить новую информацию об исследуемых пластиках. Оценка микротвердости и склерометрия являются достаточно чувствительными методами, оценивающими состояние и характеристики отвержденного связующего.

Полученные экспериментальные результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что поставленная в работе цель достигнута.

Заключения

С ростом температуры процесса отверждения связующего ВСТ-1210 в исследуемом диапазоне от 170 до 220°C величина микротвердости сформированных образцов растет от 0 до 320 МПа, а ширина бороздки уменьшается с 670 до 263 мкм.

При минимальной температуре отверждения по режиму 170°C в течение 5 ч формируется образец с нулевой микротвердостью, длина диагонали отпечатка которого через 30 мин уменьшается на 5 мкм, что свидетельствует о его зарастании. Для этого режима отверждения характерен шевронный вид бороздки, ширина которой в русле составляет ~490 мкм, а в шевронных образованиях доходит до 670 мкм.

Образцы, отвержденные по режиму 180°C, 5 ч+220°C, 2 ч, проявили склонность к растрескиванию. Показано, что трещины распространяются от берега русла бороздки по лицевой поверхности к периферии и вглубь образца, о чем свидетельствует наличие растрескивания на дне бороздки. Обнаружены также отдельные трещины по периметру отпечатка измерения микротвердости.

Максимальное значение микротвердости получено на образцах, отвержденных по режиму 220°C в течение 2 ч, на которых величина микротвердости составила 320 МПа. Для всех исследованных образцов десятикратное увеличение нагрузки на индентор приводит к пятикратному увеличению ширины бороздки.

Авторами предложен термин «псевдоотверждение», означающий температурно-временной режим полимеризации, в результате которого величина микротвердости пластика не превышает 50% значения микротвердости полностью отвержденного пластика, несмотря на законченное формообразование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
2. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
3. Каблов Е.Н. ВИАМ. Направление главного удара // Наука и жизнь. 2012. №6. С. 14–18.
4. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
5. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
6. Способ изготовления деталей из полимерных композиционных материалов: пат. 2574269 Рос. Федерация; опубл. 14.11.14, Бюл. №4.
7. Постнов В.И., Стрельников С.В., Макрушин К.В., Вешкин Е.А. Семипрег для полимерных оснасток // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2016. Т. 18. №4 (3). С. 183–185.
8. Постнов В.И., Плетинь И.И., Вешкин Е.А., Старостина И.В. Технологические особенности производства тонколистовых обшивок лопастей вертолета из конструкционного стеклопластика ВПС-53К // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2016. Т. 18. №4 (3). С. 186–188.
9. Вешкин Е.А. Особенности безавтоклавного формования низкопористых ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №2. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-7-7.
10. Семенычев В.В. Никелирование стали методом электронатириания // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. №1. С. 23–27.
11. Семенычев В.В., Панарин А.В. Применение склерометрии для повышения информативности измеряемых характеристик хромовых и никелевых покрытий // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №3 (21). Ст. 05. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 11.05.2017).
12. Семенычев В.В., Салахова Р.К. Оценка адгезии никель-кобальтового покрытия к стекло- и углепластику методом царапания // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7

-
- (43). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-6-6.
13. Семенычев В.В., Салахова Р.К. Склерометрия как метод оценки интенсивности межкристаллитной коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2015. №12. С. 37–41.
14. 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 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9170-2015-0-1-3-33.
15. Семенычев В.В., Салахова Р.К. Прибор для оценки свойств покрытий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. №2. С. 60–65.