

УДК 620.1:667.621

Е.А. Вешкин¹, В.В. Семенычев¹, В.И. Постнов¹, Е.В. Крашенинникова¹

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ СЕЧЕНИЯ
СКЛЕРОМЕТРИЧЕСКИХ БОРОЗДОК, ПОЛУЧЕННЫХ
НА ОТВЕРЖДЕННОМ СВЯЗУЮЩЕМ ЭДТ-69Н
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ НАГРУЗКИ НА ИНДЕНТОР**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-74-81

На образцы из связующего ЭДТ-69Н, отвержденные при различных температурно-временных режимах, наносили царапины с помощью лабораторного склерометра в широком интервале нагрузок на индентор. Полученные склерометрические бороздки измеряли и строили графики изменения их ширины и глубины в зависимости от нагрузки на образцы пластика, отвержденные при различных режимах. Геометрическую форму сечения бороздок изучали на поперечных шлифах образцов пластика, при этом уточняли глубину бороздок на микрошлифах и оценивали значения микротвердости в области деформации материала от воздействия индентора склерометра. Установлено, что величина микротвердости и склерометрические характеристики являются весьма чувствительными параметрами к технологическим режимам отверждения связующего. Изучено изменение шероховатости лицевой поверхности образцов с различными режимами отверждения и показано, что увеличение величины микротвердости поверхности образца приводит к снижению ее шероховатости.

Ключевые слова: композиционный материал, связующее ЭДТ-69Н, режимы отверждения, склерометрия, микротвердость, шероховатость, микроскопические исследования.

Е.А. Veshkin¹, V.V. Semenychev¹, V.I. Postnov¹, E.V. Krasheninnikova¹

**RESEARCH OF THE GEOMETRIC SECTION
FOR SCLEROMETRIC FURNISH SECTIONS OBTAINED
ON THE CURED BINDING EDT-69N
AT DIFFERENT LOAD LEVELS FOR INDUCTOR**

EDT-69N binder samples cured under various temperature and time conditions were scratched using a laboratory sclerometer over a wide range of indenter loads. The obtained sclerometric grooves were measured and graphs were plotted for changes in the width and depth of the grooves depending on the load on the samples of composites, cured at different conditions. The geometric shape of the cross-section of the grooves was studied on the transverse sections of plastic samples, the depth of the grooves on the microsections was specified and the microhardness values in the region of deformation of the material from the action of the indenter of the sclerometer were estimated. It has been established that the microhardness value and sclerometric characteristics are very sensitive parameters to the technological modes of curing the binder. The change in the roughness of the front surface of samples with different curing modes was studied and it was shown that an increase in the microhardness of the surface of the sample leads to a decrease in its roughness.

Keywords: composite material, binder EDT-69N, curing modes, sclerometry, microhardness, roughness, microscopic studies.

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

Появление полимерных композиционных материалов (ПКМ) еще в конце 1960-х гг. привело к их широкому распространению и повлияло на развитие авиационного материаловедения. В настоящее время ПКМ приобрели статус материалов нового поколения.

Использование новых связующих и наполнителей для этих материалов позволяет во многом обеспечить все возрастающие требования к их упруго-прочностным характеристикам и технологичности изготовления конструкций на их основе, необходимых для решения поставленных конструкторами задач. В значительной мере это становится возможно за счет реализации концепции единства «материал–технология–конструкция». Объемы применения ПКМ в промышленности, в частности в авиастроении, стремительно растут, а возросший интерес к ним приводит и к росту объемов проводимых исследований в части оценки их механических и физических свойств, а также технологических режимов и приемов получения тех или иных композиционных полуфабрикатов [1–4].

В настоящее время в некоторых конструкциях объем использования ПКМ может достигать 50% и более от массы авиационного планера, при этом его масса снижается на 20–25%. Условия рынка и жесткая конкуренция заставляют производителей искать пути снижения себестоимости ПКМ, не только внедряя новые материалы, но и применяя энергосберегающие технологии [5].

Свойства используемых в авиастроении композиционных материалов зависят от многих факторов, но определяются связующими, наполнителями и теми технологическими процессами, которые выбраны или разработаны для изготовления тех или иных конструкций [6–8]. Естественно, что процесс разработки новых материалов всегда сопровождается всесторонними исследованиями его свойств, так как только такой подход может дать разработанному материалу объективную характеристику [9–11]. Применение наряду со стандартными методами исследования, обязательными для паспортизации материала, еще и нетрадиционных позволяет значительно расширить круг измеряемых параметров исследуемого объекта и повысить достоверность получаемых о нем сведений [12].

Значения микротвердости какой-либо структурной составляющей являются дифференциальной характеристикой, свидетельствующей о свойствах изучаемого материала в его конкретном микроскопическом объеме [13, 14]. В ряде опубликованных работ изучены изменения значений микротвердости матрицы композиционного материала по его толщине [15, 16]. Показано, что эти изменения происходят по параболической закономерности, зависят от природы связующего, а результаты исследований свидетельствуют о высокой чувствительности используемого метода оценки материала к его структурным изменениям в сечении.

Возможности склерометрии весьма широкие: с помощью нанесения на материал царапин оценивают прочность сцепления покрытий с основным материалом [17, 18]; структура сформированной бороздки помогает исследователю оценить хрупкость или вязкость материала [19], а ширина и глубина образовавшегося русла дают дополнительные сведения об изучаемом объекте и его сопротивлении продвижению индентора [20].

Цель данной работы – исследование закономерностей формирования склерометрических бороздок на образцах из связующего ЭДТ-69Н, отвержденных при различных температурно-временных режимах.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [21].

Материалы и методы

В качестве предмета исследований использовали образцы из отвержденного расплавленного связующего на эпоксидной основе марки ЭДТ-69Н, широко применяемого в композитах. Температурно-временные режимы отверждения образцов выбраны в достаточно широком диапазоне и обеспечивают получение различий в свойствах пластиков:

| | |
|-----------------|---------------------------------|
| Температура, °С | Продолжительность процесса, мин |
| 100 | 158 |
| 110 | 172 |
| 120+150 | 60+600 соответственно |

Микротвердость на лицевой стороне образцов и на их поперечных шлифах определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке на индентор, равной 0,1 Н. Для получения среднего значения диагонали отпечатка пирамиды проводили не менее 12 измерений. Царапины на лицевую поверхность образцов наносили с помощью лабораторного склерометра СТ-01. Нагрузки на индентор склерометра составляли 2,5; 5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 25 и 30 Н. Индентор склерометра представляет собой конус из твердосплавного материала, радиус вершины которого равняется 200 мкм. Ширину склерометрических бороздок определяли с помощью инвертированного микроскопа Olympus, а их глубину – по теореме Пифагора. Шероховатость лицевой стороны образцов измеряли профилометром марки SJ-210, при этом количество измерений на каждом образце было не менее 10.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены сведения о значениях диагонали отпечатков индентора на лицевых сторонах образцов и о величинах микротвердости, полученных на образцах из связующего ЭДТ-69Н, отвержденного при различных температурно-временных режимах. Видно, что с ростом температуры отверждения связующего ЭДТ-69Н со 100 до 150 °С величина диагонали отпечатков индентора микротвердомера уменьшается с 33,1 до 28,7 мкм, а значения микротвердости увеличиваются со 166 до 221 МПа. Таким образом, характеристика микротвердости является весьма чувствительной величиной к режиму отверждения связующего ЭДТ-69Н.

Таблица 1

Результаты измерения величины диагонали отпечатков и значений микротвердости образцов из связующего ЭДТ-69Н

| Температурно-временной режим отверждения образцов | Диагональ отпечатков, мкм | Среднее значение диагонали отпечатков, мкм | Микротвердость, МПа |
|---|--|--|---------------------|
| При 100 °С в течение 158 мин | 33,40; 32,91; 33,40; 33,75; 33,40; 33,11; 33,11; 32,22; 32,49; 33,45; 33,16; 33,12 | 33,13 | 166 |
| При 110 °С в течение 172 мин | 29,76; 29,76; 30,07; 30,07; 30,67; 30,07; 29,77; 30,07; 30,07; 30,37; 30,06; 30,07 | 30,07 | 201 |
| При 120 °С в течение 60 мин + + при 150 °С в течение 600 мин | 28,54; 29,17; 29,15; 28,87; 28,56; 28,24; 28,55; 28,56; 28,54; 28,58; 28,88; 28,84 | 28,71 | 221 |

В табл. 2 представлены результаты измерения текущих значений шероховатости и средние значения шероховатости лицевой поверхности образцов из отвержденного по различным режимам связующего ЭДТ-69Н.

Таблица 2

**Результаты измерения шероховатости лицевой стороны образцов
из связующего ЭДТ-69Н**

| Температурно-временной режим отверждения образцов | Текущие значения R_z , мкм | Среднее значение, мкм |
|---|---|-----------------------|
| При 100 °С в течение 158 мин | 0,684; 0,650; 0,762; 0,680; 0,645; 0,689; 0,656; 0,630; 0,597; 0,680 | 0,667 |
| При 110 °С в течение 172 мин | 0,540; 1,055; 1,258; 0,654; 0,434; 0,408; 0,536; 0,321; 0,273; 0,339 | 0,588 |
| При 120 °С в течение 60 мин + + при 150 °С в течение 600 мин | 1,228; 1,361; 0,307; 0,293; 0,315; 0,303; 0,701; 0,222; 0,265; 0,235 | 0,523 |

Значения шероховатости, полученные на образцах с разными режимами отверждения, а следовательно, и на поверхностях с различными уровнями микротвердости, незначительно отличаются друг от друга – видна только тенденция к снижению шероховатости лицевой поверхности образцов с ростом значений микротвердости, измеренной на той же поверхности.

Склерометрию проводили на отвержденных образцах из связующего ЭДТ-69Н по приведенным ранее режимам, причем нагрузку на индентор склерометра задавали в достаточно широких пределах – от 2,5 до 30 Н. После измерения ширины склерометрических бороздок с помощью инвертированного микроскопа Olympus расчетным путем определяли их глубину, исходя из геометрической формы индентора, представляющего собой конус с радиусом в вершине, равным 200 мкм.

На рис. 1, а показаны кривые, характеризующие изменение ширины склерометрических бороздок на образцах из связующего ЭДТ-69Н, отвержденных по различным температурно-временным режимам, при разных нагрузках на индентор склерометра. Представленные графики зависимостей свидетельствуют о том, что с повышением температуры формования образцов, а следовательно, и с повышением микротвердости поверхности, ширина склерометрических бороздок уменьшается. Так, в диапазоне всех задаваемых нагрузок образцы, отвержденные при 100 °С в течение 158 мин с микротвердостью 166 МПа, имеют большую ширину бороздок, чем образцы, отвержденные при более высоких температурах (при 110 °С в течение 172 мин или при 120 °С в течение 60 мин + при 150 °С в течение 600 мин) и имеющие более высокие значения микротвердости (201 или 221 МПа). Полученные кривые являются сходящимися, так как при низких нагрузках на индентор разница в ширине русла бороздок составляет 50 мкм, а при высоких нагрузках она снижается и равна 28 мкм. Следовательно, с ростом нагрузки на индентор чувствительность к состоянию поверхности образца такой характеристики, как ширина склерометрической бороздки, снижается.

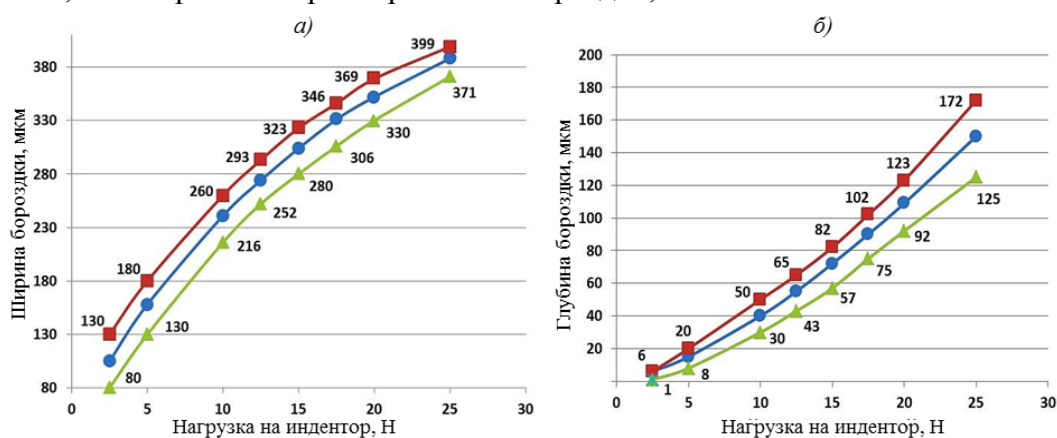


Рис. 1. Изменение ширины (а) и глубины бороздок (б) в зависимости от нагрузки на индентор при температуре отверждения образцов 100 (■), 110 (●) и 150 °С (▲)

На рис. 1, б показаны кривые, которые характеризуют изменение глубины бороздок в зависимости от приложенной к индентору нагрузки (использованы образцы с аналогичными режимами отверждения). Видно, что глубина склерометрических бороздок увеличивается с ростом нагрузки на индентор; большей микротвердости поверхности образцов соответствует меньшая глубина бороздки; представленные кривые являются расходящимися, так как при низких нагрузках на индентор разница в глубине бороздок составляет 5 мкм, а при высоких нагрузках она возрастает и достигает значения 47 мкм. Следовательно, с ростом нагрузки на индентор чувствительность к состоянию поверхности образца такой характеристики, как глубина склерометрической бороздки, повышается.

Используемый в работе лабораторный склерометр СТ-01 оснащен датчиком измерения силы сопротивления индентора при нанесении царапины на образец, что позволяет оценивать сопротивление царапанию при различных уровнях нагружения индентора. На рис. 2 показана зависимость, по которой судят о том, как изменяется сопротивление образца царапанию при изменении нагрузки на индентор. Следует отметить, что режимы отверждения образцов из связующего ЭДТ-69Н не повлияли на значения сопротивления царапанию, поэтому значения, полученные на образцах с разной микротвердостью при одинаковых нагрузках на индентор, были усреднены. В связи с этим на рис. 2 представлена одна зависимость, а не три, как на рис. 1.

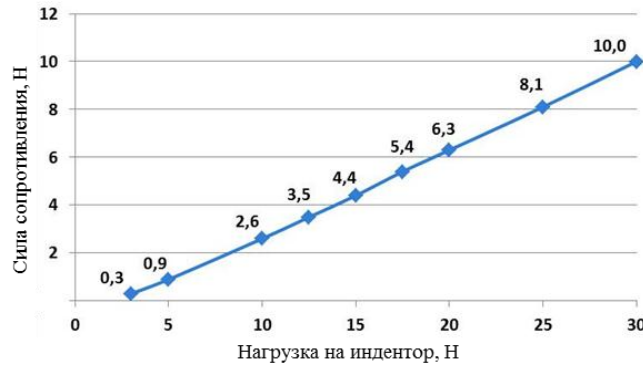


Рис. 2. Зависимость сопротивления образца царапанию при разном нагружении индентора

Зависимость силы сопротивления царапанию от приложенной к индентору склерометра нагрузки, на первый взгляд, представлена практически прямой линией. С учетом того, что длина царапины на всех образцах составляла 12 мм, нетрудно рассчитать работу, затраченную на образование склерометрической бороздки для каждого значения силы сопротивления индентору. График такой зависимости представлен на рис. 3 и хорошо описан линейной зависимостью с уравнением $y=12x$.

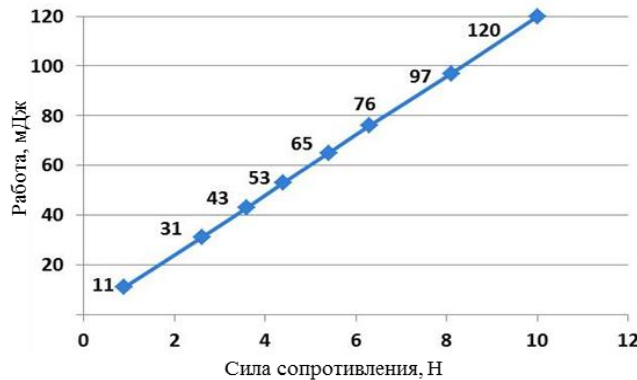


Рис. 3. Зависимость работы, затраченной на образование склерометрической бороздки, от силы сопротивления царапанию

Коэффициент пропорциональности между касательной силой F (силой сопротивления) и нормальной нагрузкой N (нагрузкой на индентор) устанавливаются из соотношения $K=F/N$. Очевидно, что каждой нагрузке на индентор соответствует своя сила сопротивления, которая будет постоянной для конкретного материала при условиях измерения. Естественно, что при изменении нормальной нагрузки изменится и тангенциальная нагрузка, а вместе с ними и коэффициент пропорциональности.

На рис. 4 показана закономерность изменения коэффициента пропорциональности в зависимости от приложенной нагрузки на индентор. Ход представленной кривой свидетельствует о том, что при низком уровне нагрузки на индентор (до 15 Н) значения коэффициента пропорциональности увеличиваются в 2,5 раза, а дальнейшее повышение нагрузки на индентор приводит лишь к небольшим изменениям коэффициента пропорциональности (от 0,30 до 0,34). Таким образом, рассматриваемая кривая в первом приближении может быть хорошо описана степенной зависимостью (по данным Microsoft Excel, для кривой $y=0,0858x^{0,4367}$ при $R^2=0,964$).

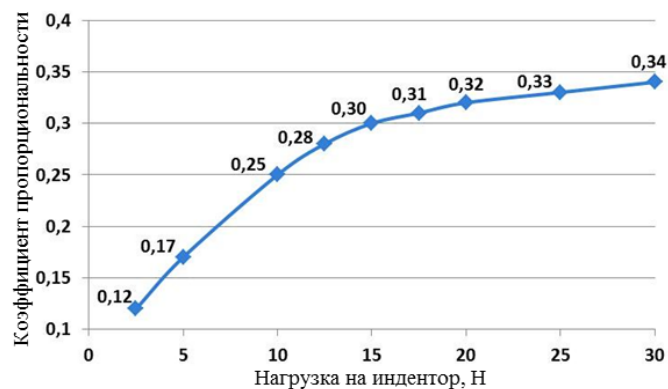


Рис. 4. Изменение коэффициента пропорциональности в зависимости от приложенной нагрузки на индентор

На рис. 5 изображена характерная склерометрическая бороздка: русло бороздки имеет ровные берега, ширина бороздки стабильная.

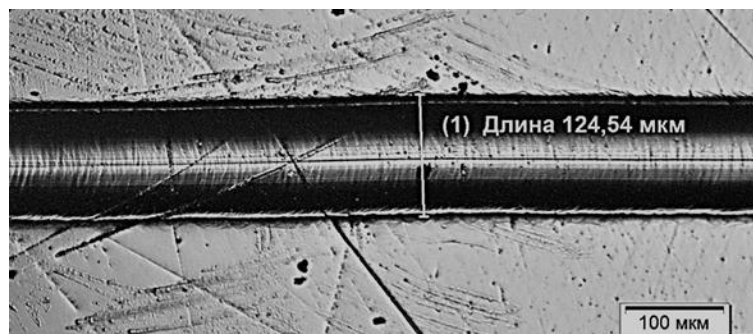


Рис. 5. Внешний вид характерной склерометрической бороздки

Вызывают интерес и результаты проведенных исследований по оценке величины микротвердости пластика, полученные на поперечных шлифах непосредственно у лицевой поверхности образца и под склерометрической бороздкой. Установлено, что в недеформированных зонах образца, отформованного по режиму при 100 °С в течение 158 мин, величина микротвердости пластика составила 171 МПа; под бороздкой, полученной при нагрузке на индентор, равной 20 Н, микротвердость составила 195 МПа,

а под бороздкой, полученной при нагрузке 30 Н, микротвердость составила 206 МПа, т. е. в зоне царапания пластика его микротвердость возрастает из-за его деформирования, причем чем бóльшая нагрузка приложена к индентору, тем больше полученные значения микротвердости в прилежащих к бороздке зонах.

Таким образом, проведенный комплекс исследований по оценке свойств образцов из связующего ЭДТ-69Н, отвержденного при разных режимах, позволил выявить ряд закономерностей изменения значений микротвердости и склерометрических характеристик пластика, связанных с режимами отверждения образцов. Следует отметить факт увеличения величины микротвердости лицевой поверхности образцов с повышением температуры их формования: увеличение температуры формования образцов со 100 до 150 °С приводит к росту величины микротвердости со 166 до 221 МПа. Аналогичную картину, но с обратным эффектом, наблюдают при изучении ширины и глубины склерометрических бороздок при различных нагрузках на индентор склерометра, полученных на пластиковых образцах с разными режимами отверждения. Понятно, что ширина и глубина склерометрических бороздок с повышением нагрузки на индентор увеличиваются, а повышение температуры формования образцов, а значит, и величины их микротвердости приведет к уменьшению этих величин склерометрии.

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

Заключения

Исследованы образцы из связующего ЭДТ-69Н, отвержденного при различных температурно-временных режимах, изучены микротвердость и шероховатость лицевой поверхности образцов и дан анализ геометрической формы склерометрических бороздок, полученных при различных нагрузках на индентор склерометра.

В результате проведенных исследований установлено:

- в диапазоне температур 100–150 °С микротвердость отвержденных образцов из связующего ЭДТ-69Н с увеличением температуры формования повышалась со 166 до 221 МПа;
- с повышением температуры формования образцов величина шероховатости лицевой стороны образцов имеет тенденцию к снижению – с 0,7 до 0,5 мкм;
- геометрические характеристики склерометрических бороздок зависят как от нагрузки на индентор, так и от режимов формования образцов: с увеличением температуры формования ширина и глубина бороздок уменьшаются, а с повышением нагрузки на индентор эти величины увеличиваются;
- сила сопротивления царапанию зависит от приложенной к индентору нагрузки, а работа по формированию бороздки – от силы сопротивления; эти зависимости можно аппроксимировать прямыми линиями;
- зависимость коэффициента пропорциональности между касательной силой и нагрузкой от величины нагрузки можно в первом приближении описать степенной зависимостью.

Библиографический список

1. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
2. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // *Эксперт*. 2015. №28 (951). С. 48–51.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.

4. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
5. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
6. Мостовой А.С., Леденев А.Н. Модифицирование эпоксидных полимеров нанодисперсным кремнием // *Физика и химия обработки материалов*. 2017. №4. С. 61–66.
7. Аристов В.М., Аристова Е.П. Влияние структурной неоднородности на физические свойства частично кристаллических полимеров // *Пластические массы*. 2016. №3–4. С. 15–18. DOI: 10.35164/0554-2901-2016-3-4-15-18.
8. Платонов А.А., Коган Д.И., Душин М.И. Изготовление трехмерноразмерных ПКМ методом пропитки пленочным связующим // *Пластические массы*. 2013. №6. С. 56–61.
9. Лавров Н.А., Киёмов Ш.Н., Крыжановский В.К. Свойства ненаполненных эпоксидных полимеров // *Пластические массы*. 2019. №1–2. С. 37–39.
10. Вульф Б.К., Ромадин К.П. *Авиационное материаловедение*. М.: Машиностроение, 1967. 391 с.
11. Тагер А.А. *Физико-химия полимеров*. М.: Научный мир, 2007. 128 с.
12. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В. Оценка микротвердости образцов на основе связующего ВСТ-1210, отвержденного по различным режимам, как способ тестирования // *Материаловедение*. 2018. №6. С. 3–6.
13. ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Изд-во стандартов, 1993. 35 с.
14. Курицына А.Д. Применение метода микротвердости для определения некоторых свойств полимерных материалов // *Методы испытания на микротвердость*. М.: Наука, 1965. С. 255–260.
15. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Анизотропные свойства отвержденных связующих // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №8. С. 20–24. DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-8-20-24.
16. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Баранников А.А. Анизотропия свойств в высотном сечении образцов стеклопластиков, отформованных прессовым и автоклавным способами // *Композиты и наноструктуры*. 2019. Т. 11. №2 (42). С. 51–58.
17. Гадалов В.Н., Бредихина О.А., Камышников Ю.П., Скрипкина Ю.В., Шкодкин В.И., Квашнин Б.Н. Использование метода склерометрии для оценки металлов и сплавов с электрофизическими покрытиями // *Новые материалы и технологии в машиностроении: сб. науч. тр. Брянск: БГИТА, 2006. Вып. 6. С. 10–15.*
18. Белоус В.А., Лунев В.М., Павлов В.С., Турчина А.К. Количественное определение прочности сцепления тонких металлических пленок со стеклом // *Вопросы атомной науки и техники*. 2006. №4. С. 221–223.
19. Усеинов А.С., Кравчук К.С., Маслеников И.И. Индентирование. Измерение твердости и трещиностойкости покрытий // *Наноиндустрия*. 2013. №7 (45). С. 48–57.
20. Львова Н.А., Кравчук К.С., Широков И.А. Алгоритмы обработки изображений царапин в методе склерометрии // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. №8. С. 1570–1577.
21. 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: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.