

УДК 539.24:620.1

В.О. Старцев¹, Е.В. Николаев¹, А.М. Варданын¹, А.А. Нечаев¹

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ЦИАНЭФИРНОГО УГЛЕПЛАСТИКА

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-104-112

Исследованы внутренние напряжения в углепластике на основе углеродного наполнителя марки ВТкУ-2.200 и цианэфирного связующего марки ВСЦ-14, модифицированного частицами астралена. Проведены натурные и лабораторные климатические испытания углепластика. Определено влияние наномодификатора на его механические и физические свойства за 9 мес климатических испытаний: пределы прочности при сжатии и изгибе, температурный коэффициент линейного расширения, температура стеклования связующего и показатели внутренних напряжений. Выявлено возрастание внутренних напряжений при климатических воздействиях.

Ключевые слова: углепластик, наномодификаторы, внутренние напряжения, климатическое воздействие, доотверждение, механические свойства, термическое расширение.

V.O. Startsev¹, E.V. Nikolaev¹, A.M. Vardanyan¹, A.A. Nechaev¹

THE INFLUENCE OF CLIMATIC FACTORS ON RESIDUAL STRESSES IN NANOMODIFIED CYANATE ESTER-BASED CFRP

The residual stresses in carbon fiber reinforced plastic (CFRP), based on VTkU-2.200 carbon fiber and VSC-14 cyanate ester resin, modified by nanoscale additives (astralen) were studied. Natural exposure was performed in a moderately cold climate. The influence of nanoadditives on mechanical and physical CFRP's properties after 9 months of climatic testing was studied using the following properties: three-point bending strength, compression strength, coefficient of linear thermal expansion, glass transition temperature and residual stresses parameters. The increase of residual stresses after climatic testing was revealed.

Keywords: CFRP, nanoscale additives, residual stresses, climatic testing, resin post-cure, mechanical properties, thermal expansion.

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

Перспективным направлением в развитии полимерных композиционных материалов (ПКМ) является улучшение свойств благодаря модификации их полимерных матриц углеродными наночастицами [1, 2]. Однако в научно-технической литературе до настоящего времени не представлено экспериментально подтвержденных количественных индикаторов повышения климатической стабильности наноструктурированных полимерных матриц в составе ПКМ.

С этой целью во ФГУП «ВИАМ» проводится исследование работоспособности высокопрочных авиационных углепластиков на основе наномодифицированного цианэфирного связующего в открытых климатических условиях при имитации полетных циклов. Поставлена задача – сравнить старение углепластиков при обычном экспонировании в открытых климатических условиях умеренно холодного климата, типичного для большинства районов Российской Федерации, и при экспонировании с

наложением термоциклов, имитирующих режим взлета и посадки, с амплитудой 140–160 °С, аналогичной представленной в исследовании [3]. В работе [4] приведены первые сведения о влиянии массовой доли наномодификатора на свойства углепластиков. Определены механические показатели и характеристики влагопереноса образцов на ранней стадии климатического старения.

В данной работе проанализировано влияние климатических воздействий на изменение внутренних напряжений в углепластике, содержащем наномодификатор (астрален). Ранее в статьях [5–9] доказано значимое влияние внутренних напряжений на формирование микротрещин, их слияние и образование макроповреждений в объеме связующего или на границе с волокнами, ухудшающих механические свойства ПКМ.

Из работ [5–7] известно, что внутренние напряжения в ПКМ возникают вследствие различия значений температурного коэффициента линейного расширения $\bar{\alpha}$ (ТКЛР) компонентов. В системе «полимерная матрица–волоконистый наполнитель», где матрица (m) и наполнитель (f) адгезионно связаны между собой, внутренние напряжения при температуре T определяются соотношениями

$$\sigma_{mL}^T = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m} [(\alpha_f - \alpha_m)(T - T_0)],$$

$$\sigma_{fL}^T = -\frac{V_m}{V_f} \alpha_{mL},$$

где E – модуль упругости; V – объем; σ_L^T – температурные напряжения вдоль волокон; T_0 – температура отверждения.

Для однонаправленных ПКМ в волокнах доминирует напряжение сжатия, а в матрице – напряжение растяжения. Для приближенных оценок, учитывая соотношение модулей упругости армирующих волокон и полимерных матриц, а также их объемное содержание в типовых ПКМ, величину напряжений вдоль волокон можно определять упрощенным соотношением

$$\sigma_{mL} = -E_m \alpha_m \Delta T. \quad (1)$$

Данная величина составит 40–60 МПа для композитов, отвержденных при температурах 190–220 °С [9].

Изменение уровня внутренних напряжений в ПКМ под влиянием внешних воздействий экспериментально подтверждено в работах [10, 11].

В данном исследовании поставлена задача оценки изменения внутренних напряжений наномодифицированного углепластика при различных климатических воздействиях.

Материалы и методы

Для выполнения работы использовали разработанное во ФГУП «ВИАМ» цианэфирное растворное связующее марки ВСЦ-14 (ТУ 1-595-12-1097–2009) с добавками углеродных наночастиц (астраленов) в количестве 0,5; 3,0 % (по массе) и без них. Частицы имели размеры 80–150 нм. Плиты углепластиков изготовлены на основе углеродного наполнителя марки ВТкУ-2.200 производства ФГУП «ВИАМ» из волокон SYT45 производства КНР – аналога импортного наполнителя Porcher (арт. 3692) производства фирмы Porcher Ind.

Характеристики углеродного наполнителя марки ВТкУ-2.200:

Плетение	Саржевое
Количество нитей по основе/утку, нитей/см	5,0/5,0
Основа	3К
Уток	3К
Распределение нитей	50/50
Поверхностная плотность, г/м ²	200±10

Использовали ступенчатый режим формования наномодифицированного препрега с конечной температурой отверждения 230 °С и удельным давлением 0,6 МПа в течение 6 ч.

Климатические испытания углепластиков проводили в натуральных и лабораторных условиях. Прямое воздействие умеренно холодного климата Москвы определяли по ГОСТ 9.708–83. Применили два режима:

- экспонирование;
- экспонирование и термоциклирование (режим имитирует режим взлета и посадки).

Амплитуда термоциклов составляла 140–160 °С. Внешний вид стендов с экспонируемыми плитами углепластиков показан на рис. 1.

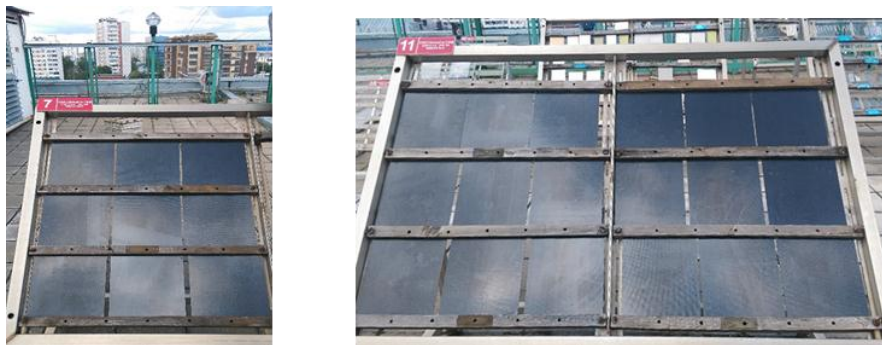


Рис. 1. Внешний вид стендов для натурной экспозиции плит углепластиков в условиях умеренно холодного климата Москвы

Для имитации 1 года пребывания углепластиков в условиях умеренно холодного климата Москвы использовали режим ускоренных испытаний, включающий:

- выдержку при положительной температуре +55 °С и относительной влажности воздуха 93 % в течение 7 сут (ГОСТ Р 51369–99);
- выдержку при отрицательной температуре –60 °С в течение 6 ч (ГОСТ 9.707–81);
- наложение перепадов температуры с переходом через 0 °С (ГОСТ 9.707–81) в количестве 56 циклов (в течение 112 ч);
- имитацию солнечного излучения (ГОСТ Р 51370–99) в течение 37 сут при интегральной плотности потока излучения 1120 Вт/м² и плотности потока излучения 65 Вт/м² в интервале длин волн 300–400 нм при температуре черного тела 70 °С.

Имитацию двух лет пребывания образцов на открытом воздухе осуществляли двукратным последовательным воздействием вышеперечисленных факторов.

Измерения относительного термического расширения и ТКЛР проводили на термомеханическом анализаторе ТМА 202 С. Для повышения достоверности результатов все измерения выполняли на 5 параллельных образцах углепластика каждой модификации в исходном состоянии и после каждого срока выдержки в климатических условиях.

Вертикальный держатель образца имеет цилиндрическую форму с диаметром основания 14 мм и выполнен из кварцевого стекла. Толкатель образца также выполнен из кварцевого стекла и представляет собой стержень с круглым профилем диаметром 4 мм. Образец помещали в держатель между неподвижной опорой и перемещающимся толкателем, осуществляющим передачу перемещения индуктивному датчику, размещенному в термостатируемой части конструкции. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару. Подготовили образцы углепластика размером 2×5×5 мм. Торцы образцов шлифовали до отклонения от плоскопараллельности не более 0,01 мм. Измеряли термическое расширение образцов в направлении, перпендикулярном плоскости армирования углепластиков.

Температурные зависимости динамического модуля упругости E' и динамического модуля потерь E'' углепластиков измеряли прибором динамического механического

анализа в диапазоне температур от 20 до 240 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин, частотой 1 Гц и амплитудой 10 мкм. Для повышения достоверности результатов измерения выполняли на 5 параллельных образцах углепластиков. Методические особенности дилатометрических и динамических механических измерений рассмотрены в работах [12, 13].

Для расчета внутренних напряжений в цианэфирной матрице углепластика использовали соотношение (1) при $E_m = 3,3$ ГПа и $T_0 = 230$ °С [14].

Результаты и обсуждение

Ранее в работе [4] измерены относительные коэффициенты сохраняемости механических свойств $k_R = R_t/R_0$, где R_t – пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ_t , E_t), сжатии (σ_c , E_c), изгибе (σ_b , E_b), межслойном сдвиге (τ , G), измеренные на различных этапах экспонирования; R_0 – исходные значения соответствующих показателей. Механические свойства углепластиков в исходном состоянии, измеренные при температурах 20 и 180 °С, показаны в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства исходных образцов углепластиков на основе углеродного наполнителя марки ВТкУ-2.200 и цианэфирного связующего марки ВСЦ-14

Содержание астралена в углепластике, % (по массе)	Температура испытания, °С	σ_t , МПа	E_t , ГПа	σ_c , МПа, по ГОСТ 25.602–80)	σ_b , МПа	E_b , ГПа	τ , МПа, по РД 50-675–88
		по ГОСТ 25.601–80			по ГОСТ 25.604–82		
Без астралена	20	860	70	643	1240	68	57
	180	890	70	460	991	64	45
0,5	20	880	70	625	1020	60	50
	180	990	80	525	802	60	38
3	20	930	70	618	836	57	46
	180	910	70	481	820	64	36

Данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют о повышении прочности и теплостойкости в присутствии наночастиц астралена. Выявлено влияние данных наночастиц на прочность при сдвиге, поскольку эта характеристика в наибольшей степени зависит от структурного состояния полимерной матрицы и межфазных границ полимерного композита. Установлено, что предел прочности при растяжении углепластика без введенных наночастиц астралена при температуре измерений 20 °С равен 860 МПа, при введении в состав углепластика 3 % (по массе) наномодификатора этот показатель возрастает до 930 МПа. При температуре измерений 180 °С наблюдается увеличение прочности при растяжении до 990 МПа при введении наночастиц в количестве 0,5 % (по массе). Введение 0,5 % (по массе) наномодификатора обеспечивает повышение модуля упругости при растяжении с 70 до 80 ГПа при температуре испытаний 180 °С. Предел прочности при сжатии при температуре испытаний 180 °С без наночастиц астралена составляет 460 МПа, а с его введением в количестве 0,5 % (по массе) увеличивается до 525 МПа. Однако при введении 3 % (по массе) наномодификатора наблюдается уменьшение предела прочности при сжатии и межслойном сдвиге, связанное с большей концентрацией и, как следствие, возможной неравномерностью распределения наночастиц в объеме материала. Сохранение прочностных характеристик при изгибе с повышением температуры с 20 до 180 °С при введении 3 % (по массе) астралена составляет 98 %.

После 6 мес экспонирования предел прочности при сжатии углепластика без астралена уменьшается, а с добавками наномодификатора возрастает [4]. После воздействия режима «экспонирование и термоциклирование», имитирующего режим взлета и посадки, этот показатель повышается [4].

Ускоренные испытания, имитирующие 12 и 24 мес климатического старения, несущественно уменьшили значение предела прочности при сжатии углепластиков без астралена и с его добавкой в количестве 3 % (по массе), но повысили значение данного показателя при содержании астралена 0,5 % (по массе) (рис. 2). Для всех вариантов углепластиков после имитационных испытаний и увлажнения прочность возрастает.

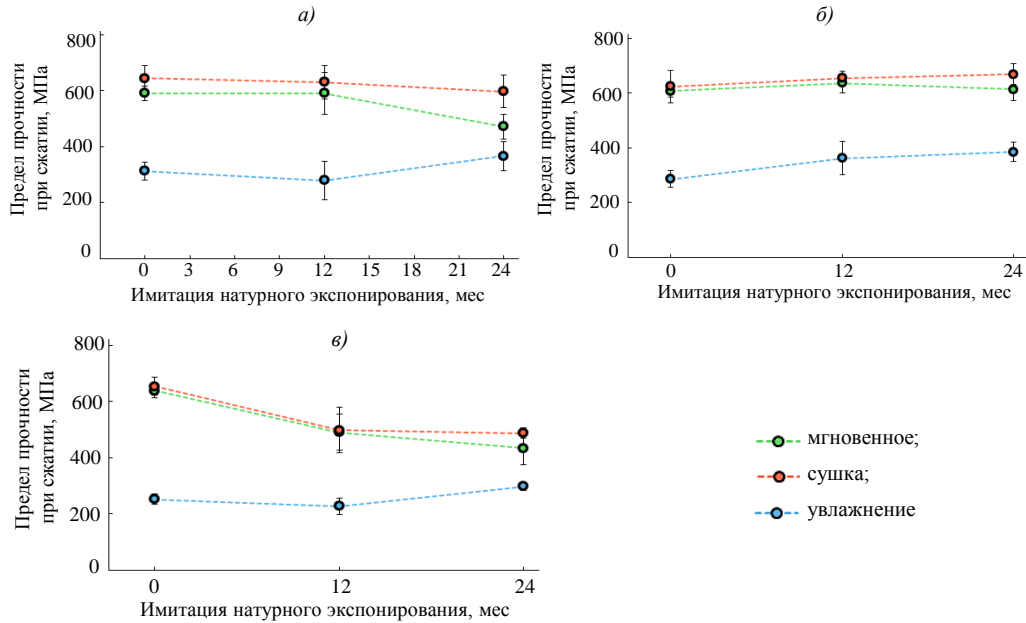


Рис. 2. Изменение предела прочности при сжатии при ускоренных лабораторных испытаниях, имитирующих 12 и 24 мес старения, образцов углепластика без наномодификатора (а) и с содержанием астралена в количестве 0,5 (б) и 3,0 % (по массе) (в)

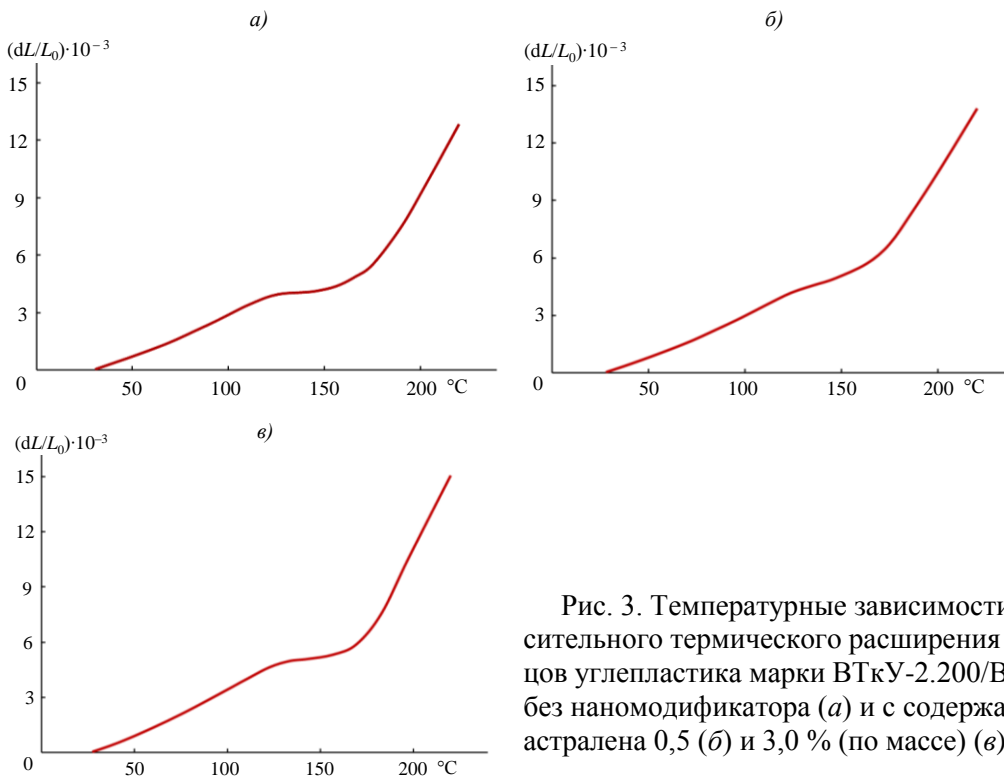


Рис. 3. Температурные зависимости относительного термического расширения образцов углепластика марки ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 без наномодификатора (а) и с содержанием астралена 0,5 (б) и 3,0 % (по массе) (в)

На рис. 3 представлены температурные зависимости относительного расширения образцов углепластиков трех составов.

По мере увеличения температуры в стеклообразном состоянии цианэфирной матрицы термическое расширение углепластиков монотонно возрастает. Рассчитанные средние значения ТКЛР ($\bar{\alpha}_{\text{ср}}$) в интервалах температур 20–50 и 20–100 °С представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние климатических испытаний на температурный коэффициент линейного расширения и температуру стеклования наномодифицированного углепластика

Условия климатических испытаний	Содержание астралена, % (по массе)	Длительность испытаний, мес	$\bar{\alpha}_{\text{ср}} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$, при температуре, °С		Температура стеклования, °С
			20–50	20–100	
В исходном состоянии	0	0	34,5	37,8	192,6
	0,5		36,7	40,9	191,8
	3		38,7	42,6	198,1
Экспонирование в открытых условиях умеренно холодного климата	0	3	31,1	34,6	202,9
		6	32,4	37,2	202,2
		9	36,0	40,6	196,6
	0,5	3	43,1	38,8	201,0
		6	37,6	41,3	202,5
		9	38,1	43,3	199,9
	3	3	39,4	42,2	202,0
		6	37,3	41,1	199,2
		9	42,2	40,0	203,4
Экспонирование в открытых условиях умеренно холодного климата с наложением термоциклов	0	3	35,1	27,6	209,4
		6	33,8	30,3	203,0
		9	40,5	44,7	204,3
	0,5	3	35,4	37,1	209,5
		6	37,1	41,7	203,3
		9	40,8	41,0	201,5
	3	3	38,8	43,1	208,7
		6	39,8	43,9	201,0
		9	40,2	44,2	207,2
Ускоренные имитационные испытания в лабораторных условиях	0	12 (имитация)	35,0	38,4	207,1
		24 (имитация)	40,3	45,5	200,5
	0,5	12 (имитация)	36,4	41,0	206,8
		24 (имитация)	37,5	42,5	206,4
	3	12 (имитация)	37,3	42,2	206,1
		24 (имитация)	39,9	44,3	201,4

На рис. 4 показан пример измерений зависимостей динамических модулей упругости и потерь образца исходного углепластика без добавки наномодификатора в интервале температур от 20 до 250 °С. Отчетливо виден переход цианэфирной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Значения температур стеклования, определенные аналогично представленным в работе [12], совпадали с точностью до ± 1 °С, что обеспечило надежность их достоверного определения. Полученные результаты показали, что добавка астралена в количестве 0,5 % (по массе) не вызвала изменения температуры стеклования T_c цианэфирной матрицы. Однако увеличение концентрации астралена до 3,0 % (по массе) повысило T_c на 5,5 °С (с 192,6 до 198,1 °С). Выдержка в открытых климатических условиях сопровождается повышением T_c , что является признаком доотверждения полимерной матрицы под воздействием температуры и влажности [15–17]. Углепластик без наномодификатора и с его содержанием в количестве 0,5 % (по массе) достигает максимальной

температуры стеклования 202,2–202,5 °С через 6 мес экспонирования. После этого в данных композициях проявляются первые признаки деструкции (T_c снижается на 3–7 °С). У углепластика с добавкой астралена 3,0 % (по массе) сохраняется или даже увеличивается устойчивость к пластифицирующему воздействию влаги, что указывает на повышение стабильности материала. При испытаниях, имитирующих 12 и 24 мес климатического старения, под действием пластифицирующего влияния влаги [15–17] достигается более высокий уровень доотверждения цианэфирной матрицы, выражающийся в повышении температуры стеклования до 206–207 °С.

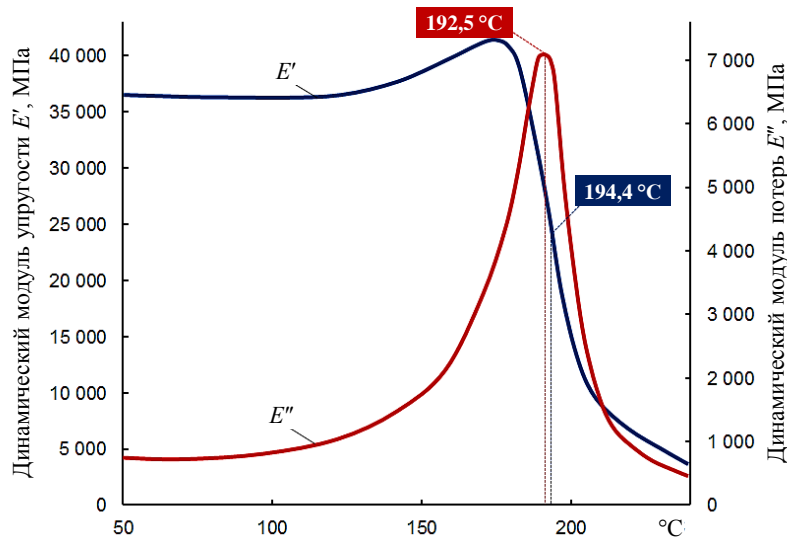


Рис. 4. Температурные зависимости динамических модулей упругости и потерь образца углепластика без добавления наномодификатора с указанием характеристических температур перехода цианэфирной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние

Доотверждение сопровождается возрастанием внутренних напряжений при климатических воздействиях, что следует из результатов, представленных в табл. 2. В исходном состоянии при отсутствии наномодификатора внутреннее напряжение в цианэфирной матрице вдоль волокон σ_{mL} составляет 26,2 МПа. Это значение получено из соотношения (1) с учетом значений E_m и T_0 , взятых из работы [14]. При содержании астралена 3,0 % (по массе) значение σ_{mL} возрастает на 12 %. После климатических воздействий внутренние напряжения повышаются, что следует из увеличения средних значений ТКЛР в интервалах температур 20–50 и 20–100 °С. Показатель σ_{mL} возрастает на 20 % и достигает 31,5 МПа после ускоренных испытаний, имитирующих 24 мес климатического старения.

Можно ожидать, что наномодификаторы, повышающие температуру стеклования, могут улучшать свойства и других ПКМ на основе цианэфирных полимерных матриц [18, 19] и углеродных наполнителей различных производителей [20].

Заключения

Полученные результаты имеют важное значение для интерпретации результатов климатических испытаний наномодифицированного цианэфирного углепластика. Добавка астралена стабилизирует механические свойства материала при воздействии различного рода климатических факторов. Использование добавки астралена в количестве 3,0 % (по массе) не обеспечивает существенного улучшения свойств материала по сравнению с добавлением 0,5 % (по массе). На начальных стадиях климатического

воздействия доминируют процессы доотверждения, активируемые атмосферной влагой и термоциклами. При этом внутренние напряжения в цианэфирной матрице возрастают на 10–20 %, что необходимо учитывать как значимый фактор влияния при длительных климатических воздействиях.

Благодарности

Авторы выражают благодарность инженеру ФГУП «ВИАМ» Н.Н. Воробьеву за измерение температуры стеклования и ТКЛР.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18029.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2012. № 3–4. С. 20–42.
2. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Старцев В.О., Голушко С.К., Валевин Е.О., Гуняева А.Г., Амелина Е.В. Влияние наномодификатора на климатическую стойкость углепластика на основе цианэфирного связующего // Материалы конф. «Климат-2020: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы». М.: ВИАМ, 2020. С. 134–149. URL: <https://conf.viam.ru/conf/338/proceedings> (дата обращения: 18.07.2021).
5. Hahn H.T. Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates // Journal of Composite Materials. 1976. Vol. 10. No. 4. P. 266–278.
6. Hancox N. Thermal effects on polymer matrix composites. Part 1. Thermal cycling // Materials & Design. 1998. Vol. 19. No. 3. P. 85–91.
7. Dutta P.K. Structural fiber composite materials for cold regions // Journal of Cold Regions Engineering. 1988. Vol. 2. No. 3. P. 124–134.
8. Awaja F., Zhang S., Tripathi M., Nikiforov A., Pugno N. Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair // Progress in Materials Science. 2016. Vol. 83. P. 536–573.
9. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата // Известия Алтайского государственного университета. 2020. № 1 (111). С. 41–51.
10. Harper B.D., Weitsman Y. On the effects of environmental conditioning on residual stresses in composite laminates // International Journal of Solids and Structures. 1985. No. 8. P. 907–926.
11. Startsev O.V., Polyakov V.V., Salita D.S., Lebedev M.P. Acoustic Emission at the Crack Tip during Cooling of a Moisture-Saturated Composite // Doklady Physical Chemistry. 2020. Vol. 493. No. 1. P. 91–94.
12. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis // Mechanics of Composite Materials. 2020. Vol. 56. No. 2. P. 227–240.
13. Перов Н.С., Старцев В.О., Чуцкова Е.Ю., Гуляев А.И., Абрамов Д.В. Свойства углепластика на основе полициануратного связующего после экспозиции в различных естественных и искусственных средах // Материаловедение. 2017. № 2. С. 3–9.

14. Долгова Е.В., Ахмадиева К.Р., Боков В.В и др. Цианэфирные связующие. Получение, свойства, применение // Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли: материалы Всерос. науч.-техн. конф. М.: ВИАМ, 2019. С. 42–52.
15. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite materials: 1. Aging mechanisms // Russian Metallurgy (Metally). 2011. No. 10. P. 993–1000.
16. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 12. С. 7–16.
17. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 2. Развитие методов исследования ранних стадий старения // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 1. С. 15–21.
18. 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.
19. 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.
20. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.