

На правах рукописи



Валевин Евгений Олегович

**ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА
ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНОЙ МАТРИЦЫ**

Специальность 05.16.09 «Материаловедение (Машиностроение)»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре «Технологии композиционных материалов, конструкций и микросистем» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» и в лаборатории «Климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности материалов» федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бухаров Сергей Викторович

Официальные оппоненты: **Далинкевич Андрей Александрович**
доктор химических наук, АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», главный научный сотрудник

Косолапов Алексей Федорович
кандидат технических наук, Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Стеклопластик», Научно-производственный комплекс «Композит», директор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научно-исследовательский институт Военно-воздушных сил» Министерства обороны Российской Федерации

Защита диссертации состоится «14» декабря 2017 г. в 15:30 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.125.15, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, Россия, г. Москва, ул. Оршанская, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского авиационного института (национального исследовательского университета) http://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=83930.

Автореферат разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Скворцова С.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Для вертолетных двигателей третьего поколения с целью повышения их весовой эффективности ставится задача по замене рабочего колеса центробежного компрессора (РКЦК), выполненного из титанового сплава, на РКЦК из ПКМ. Для перспективного вертолетного двигателя разрабатываемого ОАО «Климов» ФГУП «ЦИАМ» определен облик РКЦК из углепластика на рабочую температуру свыше 300 °С. Рабочее колесо центробежного компрессора из ПКМ должно эксплуатироваться в широком диапазоне климатических условий при температурах окружающей среды от -60°C до +60°C (+300°C рабочая температура), а также при повышенной температуре и влажности (в тропических условиях). В ФГУП «ВИАМ» разработано термостойкое связующее нового класса марки ВСН-31 на основе фталонитрила и углепластики на его основе марок ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН предназначенные для изготовления РКЦК для перспективных вертолетных двигателей.

В процессе хранения авиационной техники (базирования на аэродроме) на изделия и конструкции из ПКМ воздействуют факторы окружающей среды. Для изделий всеклиматического исполнения (изделия, предназначенные для эксплуатации во всех макроклиматических районах на суше и на море, кроме климатического района с антарктическим холодным климатом), к которым относится авиационная техника, основными внешними воздействующими факторами климата являются повышенная влажность и температура.

Исследования влияния повышенной влажности на термостойкие полимерные матрицы, в частности на фталонитрильные, практически не проводились, а имеющиеся данные по изменению свойств данных материалов зачастую отрывочны и не дают достаточных сведений о поведении термостойких ПКМ на их основе в условиях повышенной влажности.

Таким образом, актуальной задачей является исследование изменения свойств и структуры нового класса полимерной матрицы на основе фталонитрильного связующего и термостойких углепластиков на его основе при воздействии повышенной температуры и относительной влажности.

Объектами исследования в настоящей работе были образцы ненаполненной фталонитрильной термостойкой матрицы полученные отверждением нового связующего марки ВСН-31 и образцы углепластиков на основе данного связующего марок ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН, разработанные во ФГУП «ВИАМ».

Цель работы

Диссертация посвящена исследованию воздействия повышенной температуры и относительной влажности на свойства и структуру термостойких углепластиков конструкционного назначения на основе фталонитрильного связующего, предназначенного для изготовления РКЦК перспективного вертолетного двигателя.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Анализ условий эксплуатации, выбор и обоснование режимов тепловлажностных испытаний. Проведение исследований по воздействию тепловлажностных факторов на фталонитрильную матрицу и углепластики на её основе. Определение характера кинетики сорбции влаги, определение параметров сорбции влаги – коэффициента диффузии и равновесного влагопоглощения ненаполненной фталонитрильной матрицы и углепластиков на её основе. Анализ и сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными для отвержденных полимерных связующих различной химической природы и ПКМ на их основе.

2) Исследование влияния сорбированной влаги на изменение температурной области эксплуатации отвержденного фталонитрильного связующего и углепластиков, включая исследование релаксационного поведения и изменение температуры начала термоокислительной деструкции.

3) Исследование влияния повышенной влажности и температуры на изменение основных механических свойств термостойких углепластиков на основе фталонитрильного связующего.

4) Исследование теплового старения углепластиков и его влияния на стабильность свойств в условиях повышенной влажности.

Научная новизна работы

1. Впервые проведены исследования влияния тепловлажностного воздействия на свойства фталонитрильной матрицы и термостойких углепластиков на её основе.

2. Установлено влияние термообработки в инертной среде на значение равновесного влагопоглощения фталонитрильной матрицы и термостабильность углепластиков на её основе.

3. Установлено, что фталонитрильная матрица и углепластики на её основе обладают низкими значениями влагопоглощения, по сравнению с широко распространенными полимерными матрицами другой химической природы и ПКМ конструкционного назначения на их основе.

4. Установлено влияние сорбированной влаги на прочностные свойства и значения рабочих температур углепластиков на основе фталонитрильной матрицы.

5. Выявлено усиление влияния тепловлажностного воздействия на свойства термостойких углепластиков на основе фталонитрильного связующего после наработки теплового ресурса.

Достоверность

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных аналитических методов и сертифицированного оборудования для проведения исследований и большим объемом выполненных экспериментов.

Практическая значимость результатов работы:

– получены экспериментальные данные о стойкости отвержденного ненаполненного фталонитрильного связующего и углепластиков на его основе

к воздействию повышенной влажности и температуры в предполагаемых условиях эксплуатации;

– по результатам исследования влияния условий термообработки на значение равновесного влагопоглощения и термостабильность углепластиков на основе фталонитрильной матрицы были даны рекомендации для внесения в технологическую документацию на указанные материалы;

– результаты исследований конструкционных углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН на основе термостойкого фталонитрильного связующего внесены в комплект действующей нормативной документации на указанные материалы (дополнения №1 и №2 к паспорту №1887 на углепластик ВКУ-38).

Личный вклад соискателя состоит в анализе влияния сорбированной влаги на полимерные материалы, и в частности на термостойкие матрицы и ПКМ, в непосредственном выполнении и участии в исследованиях сорбционного поведения, изменении термических и механических свойств объектов исследования после тепловлажностного воздействия и последующем анализе полученных результатов, сопоставлением с данными для широко распространенных полимерных матриц для ПКМ конструкционного назначения, выявлении основных причин изменений свойств исследуемых материалов и формулировании теоретических предпосылок к дальнейшим исследованиям.

Апробация работы

Основные положения работы и её отдельные результаты были представлены на 6 международных и 3 всероссийских научно-технических конференциях:

- Всероссийская научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии – НМТ-2012». Москва, 20-22 ноября 2012 г.
- Международная молодежная научная конференция «Гагаринские чтения» Москва 2013 г., 2014 г., 2015 г., 2016 г., 2017 г.
- Всероссийская научно-техническая конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «Фундаментальные исследования в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и конструкций в различных климатических условиях и природных средах с целью обеспечения безопасной эксплуатации сложных технических систем». 25-26 июля 2013 г. ГЦКИ ВИАМ им Г.В. Акимова, г. Геленджик.
- II Всероссийская научно-техническая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях: проблемы и перспективы» 16-17 июля 2015 г., г. Геленджик.
- 15-ая Международная конференция «Авиация и космонавтика – 2016», 14-18 ноября 2016 г.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 130 страницах печатного текста и состоит из 4 глав, введения, заключения и списка литературы.

Глава 1. Литературный обзор

В ходе анализа научно-технической литературы по теме диссертации было выявлено, что в последнее время в связи с применением ПКМ в узлах конструкций с рабочей температурой свыше 200 °С распространение получил новый перспективный класс гетероциклических полимерных связующих на основе тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот с рабочей температурой выше 300 °С. Расплав данного связующего обладает низкой вязкостью, что позволяет получать монолитные бездефектные ПКМ, по сравнению с материалами на основе полиимидной матрицы. Представителем данного класса материалов является разработанное в ФГУП «ВИАМ» связующее ВСН-31 и углепластики на его основе.

Полимерные композиционные материалы подвержены воздействию климатических факторов при хранении или эксплуатации конструкций и узлов из них. Наиболее значимые изменения свойств полимерных материалов вызывает воздействие повышенной влажности и температуры. Наиболее полно изучено воздействие данных факторов климата на ПКМ на основе эпоксидных матриц, в связи с широким использованием данных материалов в машиностроении. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на фталонитрильную матрицу и ПКМ на её основе в настоящее время не проводилось, что говорит об актуальности данной работы, а также способствовало выбору цели и задач данной диссертационной работы.

Химические и физические превращения протекающие при эксплуатации изделий из ПКМ при рабочих температурах 300-400 °С приводят к изменениям свойств материалов, увеличению их дефектности. Эти процессы связывают с тепловым старением материала, которое в свою очередь может приводить к развитию процессов, связанных с повышением влагопоглощения, что отрицательно влияет на основные эксплуатационные свойства материала. Определение взаимосвязи величины наработки при повышенной температуре в условиях эксплуатации и чувствительности ПКМ к воздействию наземных тепловлажностных условий является актуальной задачей, особенно для изделий ответственного назначения. Наличие подобных экспериментальных данных на этапе разработки рецептуры нового термостойкого фталонитрильного связующего и отработки технологии изготовления ПКМ и изделий из него позволит в значительной мере повысить эффективность исследований, сократить время разработок и испытаний, снизить расходы, повысить надежность изделий.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследований были рассмотрены отвержденное ненаполненное фталонитрильное связующее марки ВСН-31 и конструкционные углепластики на его основе с различными углеродными наполнителями: марок ВКУ-38ТР (на основе равнопрочной углеродной ткани) и ВКУ-38ЖН (на основе углеродного жгута).

Фталонитрильные связующие представляют собой новый перспективный класс термостойких связующих (температура стеклования до 450°С),

используемых для создания ПКМ конструкционного назначения. Полимерное фталонитрильное связующее марки ВСН-31, предназначено для создания термостойких ПКМ конструкционного назначения и представляет собой смесь порошкообразных продуктов – тетранитрила ароматической тетракарбоновой кислоты 4,4'-(м-фенилендиокси)дифталонитрила и аминного отвердителя. Связующее представляет собой мелкодисперсный однородный порошок от светло-жёлтого до светло-коричневого цвета с размером частиц до 500 мкм и насыпной плотностью 0,650 - 0,700 г/см³. Как было ранее установлено в исследованиях, отверждение фталонитрильных связующих происходит преимущественно по нитрильным ($-C\equiv N-$) группам, в результате чего образуется пространственная трехмерная сетка.

Образцы отливок для исследования свойств ненаполненной матрицы на основе связующего ВСН-31 (ТУ 1-595-12-1376-2013, разработка ФГУП «ВИАМ», патент РФ) получали путем его отверждения в форме с последующей термической обработкой при температуре 350 °С. Отверждение связующего происходит по ступенчатому режиму с конечной температурой 350°С и протекает без выделения летучих продуктов, что позволяет получать монолитную практически безпористую полимерную матрицу. Плотность образцов отвержденного ненаполненного связующего ВСН-31 составляет $1,317\pm 0,003$ г/см³.

Исследуемый углепластик марки ВКУ-38ТР представляет собой ПКМ на основе термостойкого термореактивного связующего марки ВСН-31 и равнопрочной ткани УТ-900И на основе среднемодульного углеродного волокна (ТУ 1916-001-45680943-10). Углепластик марки ВКУ-38ЖН представляет собой ПКМ на основе термостойкого термореактивного связующего марки ВСН-31 и высокомодульного графитизированного жгута ЖГВ-430-12к (ТУ 1916013-45680943-201).

Углепластик марки ВКУ-38ТР был получен в виде плит по технологии поперечной вакуумной пропитки сухого пакета ткани расплавом связующего, а углепластик марки ВКУ-38ЖН был получен в виде плит по технологии «мокрой» намотки с последующим прессовым формованием по ступенчатому режиму с конечной температурой формования (300±5) °С и последующей термообработкой при температуре (350±5) °С. На стадии исследований термообработка образцов ненаполненной матрицы и углепластиков проводилась как на воздухе, так и в инертной среде.

Таблица 1 – Характеристики свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН.

<i>Показатели свойств</i>	<i>ВКУ-38ТР</i>	<i>ВКУ-38ЖН</i>
Плотность, кг/м ³	1570 ± 10	1590 ± 10
Толщина монослоя, мм	0,210 ± 0,020	0,255 ± 0,025
Содержание матрицы, %	32-36	30-34
Пористость, %	0,5-0,9	0,5-0,8
Рабочая температура, °С	300	300

При проведении тепловлажностных испытаний были выбраны значения температур 20, 40 и 60 °С. Повышенные температуры при тепловлажностных испытаниях позволяют интенсифицировать процессы сорбции, но не приводят к процессам, которые не должны протекать в ожидаемых условиях эксплуатации. Значения относительной влажности при проведении тепловлажностных испытаний составляли 85% и 98%, как наиболее распространенные и максимальные значения в реальных климатических условиях. Приведенные значения факторов для тепловлажностных режимов испытаний нашли широкое отражение в целом ряде работ, посвящённых исследованию влияния климатических факторов на свойства ПКМ.

Продолжительность экспозиции объектов исследований в тепловлажностных условиях испытаний определялась временем достижения их равновесного влагопоглощения, т.е. такого состояния образца, при котором периодическое взвешивание за последние 72 ч дает изменение массы, составляющее не более 5 % от полного изменения массы за всю продолжительность экспозиции.

В проведенных исследованиях сорбции объектами испытаний являлись образцы отвержденного ненаполненного связующего размерами 40x10x3мм и образцы углепластиков размерами 50x50x2мм с незащищенными торцами, вырезанные из отформованных плит.

Взвешивание объектов осуществлялось на аналитических весах марки GR-300 (Япония) с диапазоном измерений от 0 до 350 г, цена деления 0,0001 г, класс точности I, ГОСТ Р 53228.

Перед началом испытаний образцы кондиционировали по ГОСТ 12423 в течение 88 ч при (23 ± 2) °С и относительной влажности (50 ± 5) % в условиях, исключающих воздействие света. При кондиционировании производили контроль массы образцов.

Исследования изменения релаксационного поведения при нагреве проводились методом термического механического анализа (ТМА) на установке ТМА 202 С фирмы «Netzsch» (Германия). Измерения проводились в среде гелия со скоростью потока 70 мл/мин при скорости нагрева 5 К/мин, нагрузка на образец составляла 2 сН. Для исследований были использованы образцы размером 4×4×2 мм.

ТМА для углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН проводился в условиях расширения в направлении, поперечном армированию углеродными волокнами (по матрице) с целью снижения влияния теплового расширения волокон.

Исследования термоокислительной стабильности образцов отвержденного фталонитрильного связующего ВСН-31 и углепластиков на его основе проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе синхронного термического анализа STA 449 в соответствии со стандартами ISO 11357, ISO 11358, DIN 51006. В приборе реализован совмещенный метод, который позволяет одновременно проводить ТГА и дифференциальный термический анализ (ДТА). Исследования проводили в диапазоне температур от 20 до 600 °С в воздушной среде при скорости нагрева

10 К/мин, скорость продувки составляла 70 мл/мин. Использовались образцы массой 0,1-0,15 г.

Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе PhenomG2 Pro при ускоряющем напряжении 5 кВ при увеличениях $\times 1500$, $\times 5000$ и $\times 20000$.

Исследование химического взаимодействия сорбированной воды с фталонитрильной матрицей проводилось методом ИК-спектроскопии (метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)) на ИК Фурье-спектрометре «Tensor 27» фирмы BRUKER. Исследовались образцы ненаполненной фталонитрильной матрицы размерами 5x5 мм. Измерения проводились в диапазоне 600-4000 см^{-1} со спектральным разрешением 4 см^{-1} .

Изменение механических свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН оценивали при температуре 20 °С по показателям прочности и модуля упругости при статическом изгибе на стандартных образцах размером 90x10x2 мм, прочности при межслоевом сдвиге на стандартных образцах размером 42x6x6 мм и прочности при сжатии на стандартных образцах размером 126x9,8x2 мм. За результат испытаний принимали среднее арифметическое значение измерений не менее 5 образцов от каждой партии.

Механические испытания углепластиков проводили по ГОСТ 25602-80 (сжатие), ГОСТ 25604-82 (статический изгиб), РД-50-675-88 (межслоевой сдвиг) на установке LFM-100 (Швейцария), все испытательное оборудование и средства измерений метрологически аттестованы в системе ГОСТ Р и имеют действующие сертификаты о поверке (калибровке).

Глава 3. Исследование ненаполненной фталонитрильной матрицы на основе связующего ВСН-31

Исследования структуры образцов фталонитрильной матрицы термообработанной в присутствии кислорода воздуха проведенные методом растровой микроскопии показали микроструктурную неоднородность фталонитрильной матрицы, выражающуюся в наличии структурных образований с различной плотностью. Соотношение объемов матрицы с низкой и высокой плотностью составляет примерно 1:1. Дальнейшими исследованиями было показано, что отверждение связующего с последующей термообработкой в инертной среде приводит к повышению объемной доли более плотных образований до значений 62,4%, т.е. соотношение объемов с меньшей плотностью к высокой возрастает до 1:1,5 на величину до 25%. Кроме того, было сделано предположение, что сорбция влаги в отвержденном связующем происходит по структурным образованиям, характеризующимся меньшей объемной плотностью, что нашло свое экспериментальное подтверждение (рисунок 1).

По указанным в главе 2 режимам были проведены тепловлажностные исследования образцов отвержденного связующего ВСН-31. По результатам был экспериментально получен ряд кинетических сорбционных кривых (рисунок 2) и рассчитаны значения коэффициентов диффузии на начальном этапе сорбции.

В результате исследований влияния повышенной влажности было установлено, что равновесное влагопоглощение фталонитрильной матрицы после воздействия различных тепловлажностных условий составляет от 0,33 до 0,80%, что в 2-5 раз меньше по сравнению с другими полимерными связующими (1,6-4,4%), в том числе с температурами стеклования выше 200 °С (таблица 2).

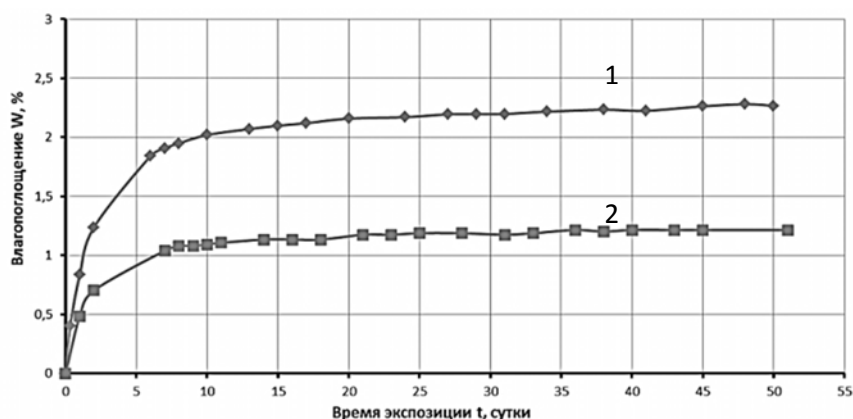


Рисунок 1 – Кривая сорбции влаги образцов фталонитрильной матрицы, термообработанной на воздухе (1) и в среде азота (2).

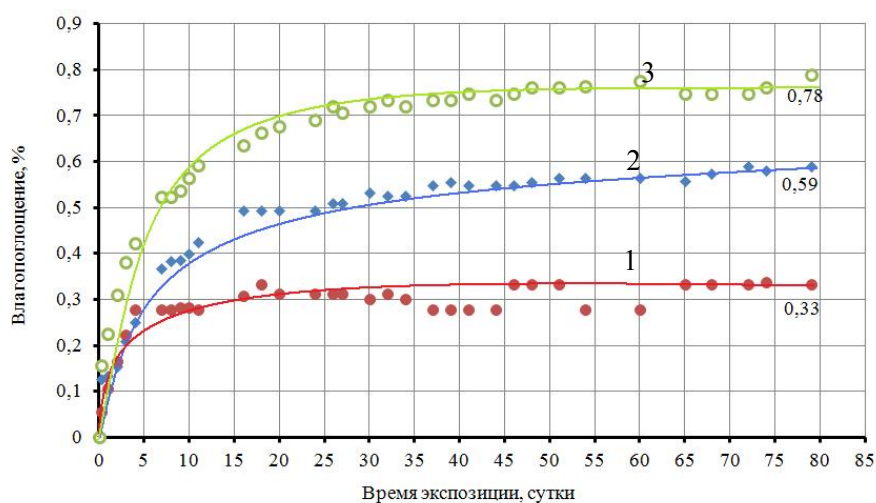


Рисунок 2 – Кинетика влагопоглощения образцами фталонитрильной матрицы.
 1 – 20 °С, φ=98% (W=0,33%); 2 – 60 °С, φ=85% (W=0,59%);
 3 – 60 °С, φ=98% (W=0,78%).

Для расчетов значений коэффициентов диффузии было использовано уравнение для случая псевдонормального характера кривой сорбции влаги ПКМ, вывод которого представлены Чалых А.Е. и применение рассмотрено в работах Игони́на Н.Г. Используемое уравнение имеет вид:

$$D=0,04939 h^2/t_{1/2} \quad (1)$$

где h - толщина образца, $t_{1/2}$ – время достижения половины от значения равновесного влагопоглощения.

Таблица 2 – Параметры сорбции и свойства полимерных матриц различной химической природы после воздействия повышенной температуры 60 °С и влажности 85%.

<i>Отвержденное связующее</i>	<i>Равновесное влагопоглощение, %</i>	<i>Время достижения равновесного влагопоглощения, сутки</i>
<i>эпоксидные</i>		
ВСЭ-1212	2,9-3,2	60-90
ВСЭ-17	3,2	90
ВСЭ-22	1,7	60
<i>изоциануратное</i>		
ВСИ-23	2,3-2,8	15
<i>имидные</i>		
БМИ-связующие***	3,3-4,4	-
РМР-15***	1,6	-
<i>фталонитрильное</i>		
ВСН-31	0,6-0,8	15-20

*** Водопоглощение для сравнения (условия: 70 °С, в воде, 14суток).

Полученные величины коэффициентов диффузии имеют значения порядка 10^{-8} см²/с, что позволяет предположить диффузионный характер влагопереноса, а также косвенно свидетельствуют об отсутствии макродефектов (поры, трещины и пр.) в образцах отвержденной фталонитрильной матрицы после отверждения и поглощения влаги. Отсутствие макродефектов было подтверждено в дальнейшем при исследовании структуры отвержденного связующего методами растровой микроскопии.

На кривой относительного удлинения образцов после увлажнения до состояния равновесного влагопоглощения (рисунок 3 кривая 2) появляется выраженный перегиб в диапазоне температур от 275 °С до 300 °С. Дальнейший ход кривой при температурах выше 300 °С параллелен кривой, полученной для исходных образцов. Таким образом, можно предположить идентичность процесса теплового расширения образцов в исходном состоянии и после увлажнения, за исключением диапазона температур 275-300 °С.

Минимум на кривой относительного удлинения при нагреве может быть связан с прохождением релаксационных процессов, которые вызваны частичной пластификацией структуры связующего и релаксацией диффузионных напряжений, вследствие возникновения градиента концентрации влаги в процессе сорбции воды при тепловлажностных испытаниях. Изменение характера кривой также может быть связано с наличием дополнительных (вторичных) релаксационных переходов (β , γ , δ), обусловленных замораживанием мелкомасштабных форм внутримолекулярного теплового движения.

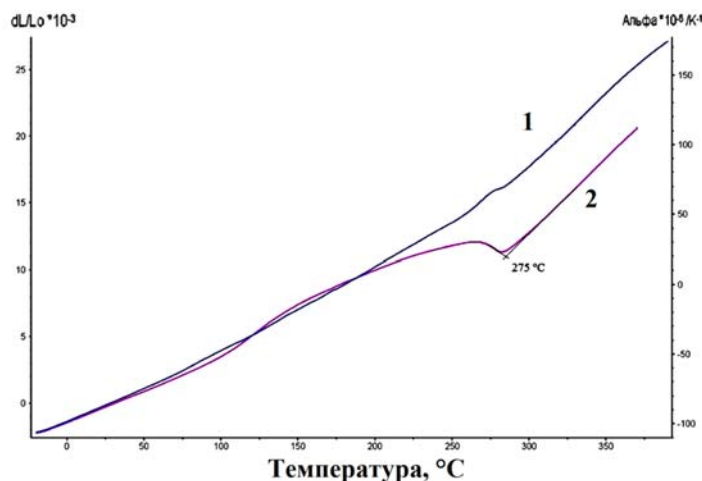


Рисунок 3 – Кривые ТМА образцов фталонитрильной матрицы в исходном состоянии (1) и после воздействия повышенной температуры и влажности (2).

Экспериментально было показано, что влияние сорбированной воды на релаксационное поведение образцов отвержденного фталонитрильного связующего имеет обратимый характер, что было подтверждено методами термического анализа (ТМА) образцов после десорбции влаги. Характер кривых относительного удлинения и температуры релаксационных переходов возвращаются к первоначальному виду и значениям.

По результатам исследований методами термического анализа (совмещенного ТГА и ДТА) была показана высокая стойкость и стабильность фталонитрильного связующего к термоокислительной деструкции. Температура начала термоокислительной деструкции практически не изменяется после воздействия повышенной влажности и составляет соответственно 508 °C в исходном состоянии и 488 °C после увлажнения до равновесного влагопоглощения (рисунок 4).

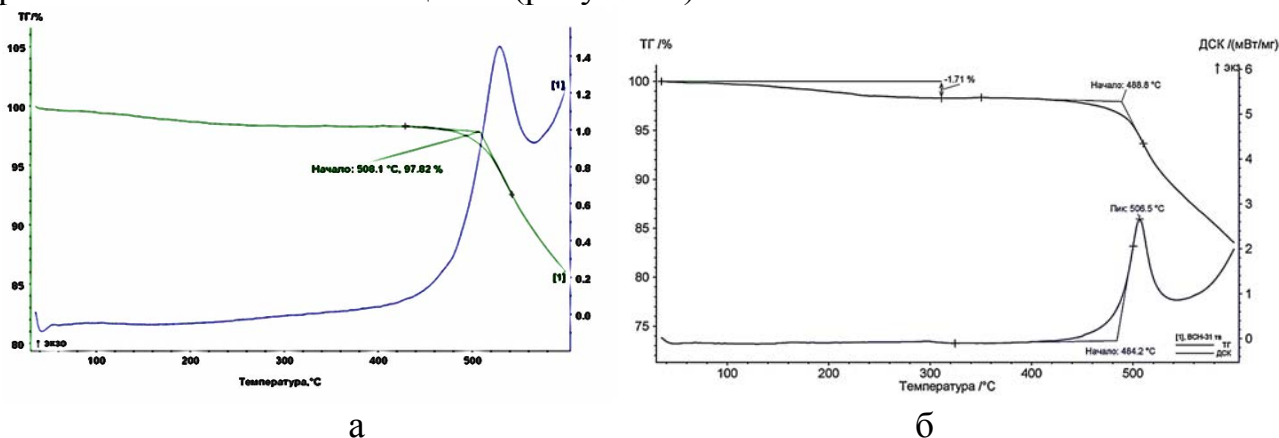


Рисунок 4 – Кривые термического анализа совмещенным методом ТГА+ДСК фталонитрильной матрицы (а - в исходном состоянии, б – после увлажнения до состояния равновесного влагопоглощения).

Отсутствие химического взаимодействия отвержденного фталонитрильного связующего с сорбированной водой подтверждается также

результатами исследований, проведенных методом ИК-спектроскопии (рисунок 5).

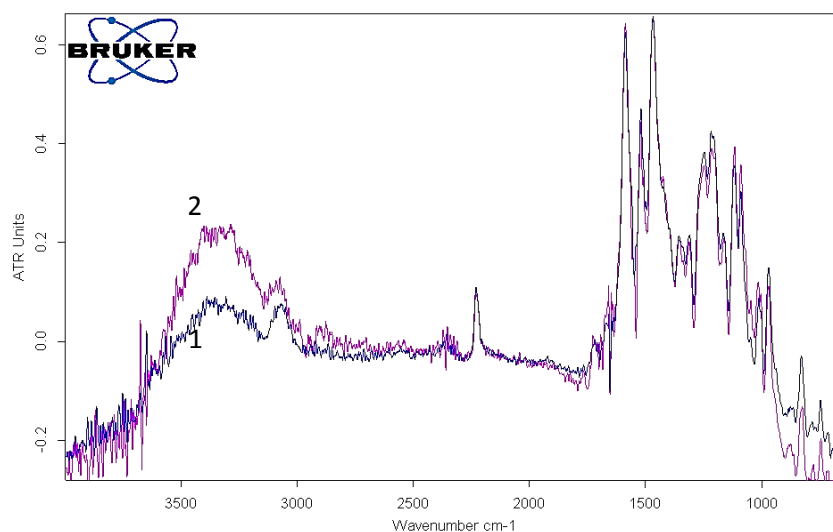


Рисунок 5 – ИК-спектры образцов фталонитрильной матрицы в исходном состоянии (1) и в состоянии равновесного влагопоглощения (2).

При анализе ИК-спектров образцов установлено, что сорбция воды в процессе экспозиции в тепловлажностных условиях приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения воды (ОН-групп) без образования дополнительных пиков (групп) или изменения интенсивности поглощения других групп (CN, CO и т.д.), что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия с водой и образования новых групп.

Результаты комплекса проведенных исследований и испытаний позволяют обоснованно рекомендовать фталонитрильное связующее марки ВНС-31 для разработки термостойких ПКМ (работоспособных свыше 200 °С), предназначенных для эксплуатации в условиях с повышенной влажностью.

Глава 4 Исследование стойкости углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН на основе фталонитрильного связующего к воздействию повышенной температуры и влажности

Были получены экспериментальные данные по сорбции влаги в исследуемых углепластиках в различных условиях тепловлажностного воздействия, проведены расчеты значений параметров сорбции – равновесного влагопоглощения и коэффициентов диффузии (рисунок 6 и 7).

Анализ полученных зависимостей сорбции влаги образцами углепластиков показал, что значения их равновесного влагопоглощения определяются условиями увлажнения и имеют величину от 0,86 до 1,10% для ВКУ-38ТР и от 0,59 до 0,66 % для ВКУ-38ЖН. Таким образом, показано, что тип наполнителя в углепластике влияет на величину равновесного влагопоглощения, которое на 20-40% выше при армировании равнопрочной тканью по сравнению со жгутом. Полученные значения равновесного влагопоглощения углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38 не превышают соответствующих значений для современных

углепластиков на основе связующих различной природы, в том числе с рабочими температурами выше 200 °С.

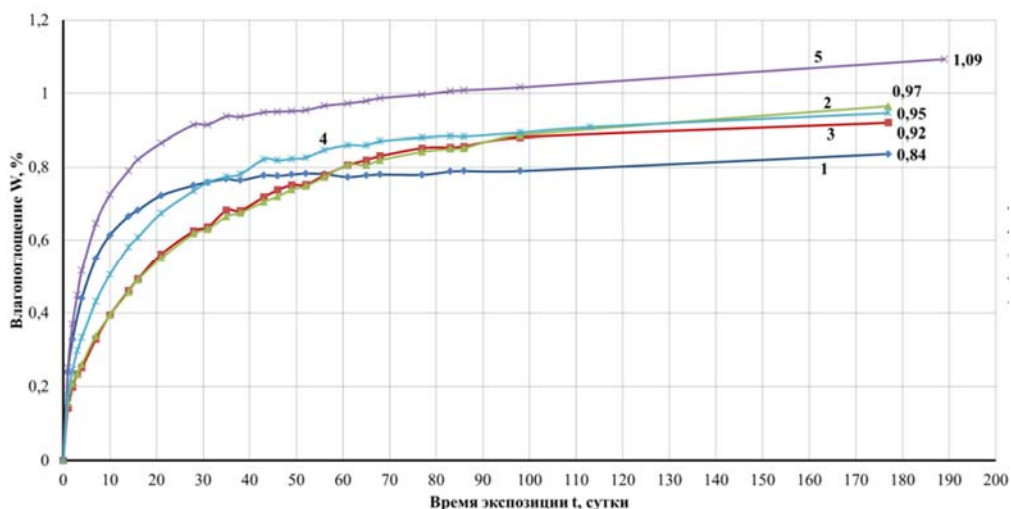


Рисунок 6 – Кинетика влагопоглощения углепластика ВКУ-38ТР
 1 – 60 °С, φ=85%; 2 – 20 °С, вода; 3 – 20 °С, φ=98%;
 4 – 40 °С, φ=98%; 5 – 60 °С, φ=98%.

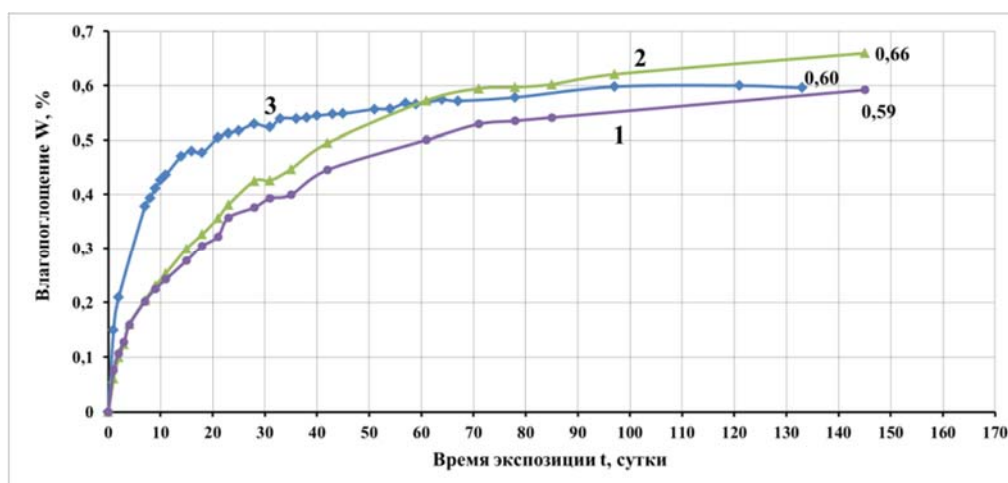


Рисунок 7 – Кинетика влагопоглощения углепластика ВКУ-38ЖН
 1 – 20 °С, вода; 2 – 20 °С, φ=98%; 3 – 60 °С, φ=85%.

Анализ влияния тепловлажностного воздействия на исследуемые углепластики, проведенный методом растровой электронной микроскопии (рисунок 8 и 9) показал, что тепловлажностное воздействие в цикле увлажнения-сушка (сорбция-десорбция) не приводит к изменению структуры матрицы и границы раздела волокно-матрица, а также не приводит к возникновению дополнительных микродефектов.

На рисунке 10 приведен обобщенный вид кривых изменения относительного удлинения (dL/L) при нагреве в процессе проведения ТМА-анализа углепластиков в исходном состоянии и в состоянии равновесного влагопоглощения.

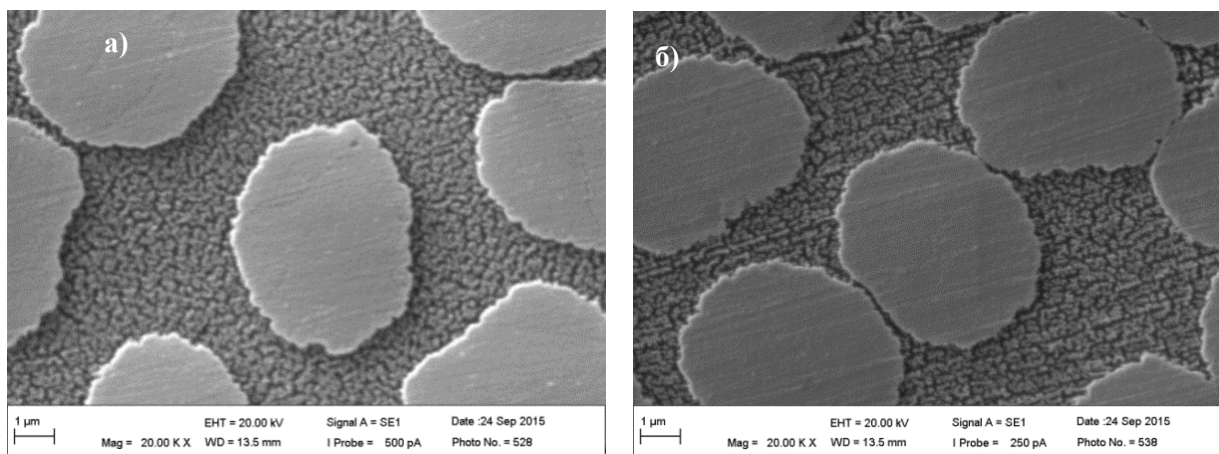


Рисунок 8 – Микрофотографии углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии (а) и после цикла увлажнения-сушки (б). Увеличение $\times 20000$.

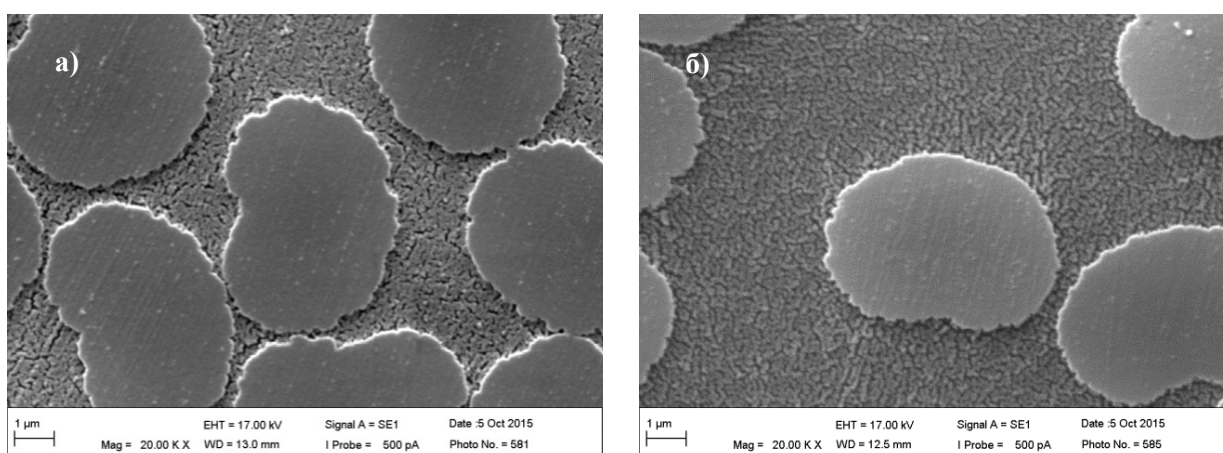


Рисунок 9 – Микрофотографии углепластика ВКУ-38ЖН в исходном состоянии (а) и после цикла увлажнения-сушки (б). Увеличение $\times 20000$.

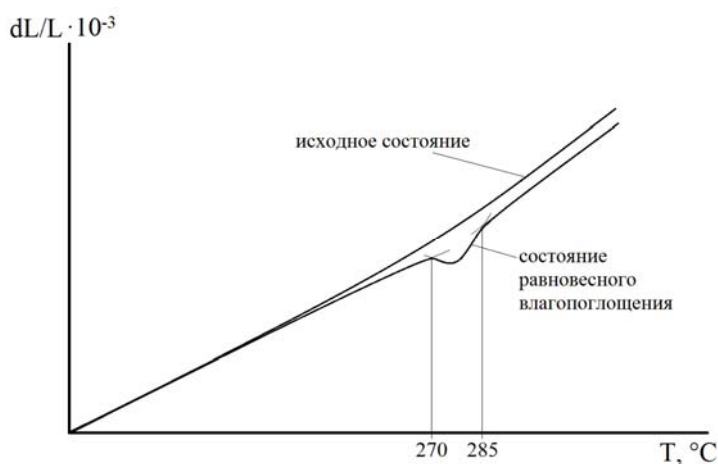


Рисунок 10 – Обобщенный вид кривых изменения относительного удлинения при ТМА анализе для углепластика в исходном состоянии и после экспозиции в тепловлажностных условиях до состояния равновесного влагопоглощения.

Было установлено, что кривые относительного удлинения образцов углепластиков в исходном состоянии в интервале температур от 20 до 350°C

идентичны, что доказывает идентичность состояния отвержденной матрицы в обоих углепластиках. Кривые имеют монотонный характер без выраженных перегибов и экстремумов, что свидетельствует об отсутствии изменений в характере теплового расширения полимерной матрицы в процессе нагрева и, следовательно, об отсутствии релаксационных переходов в данном температурном интервале.

Как следует из результатов ТМА-анализа образцов углепластиков в состоянии равновесного влагопоглощения, в характере кривой относительного удлинения при нагреве по сравнению с исходными образцами наблюдались изменения, которые проявились в возникновении перегибов.

Так для увлажненных образцов углепластика ВКУ-38ТР, выраженный перегиб на кривой относительного удлинения появился в диапазоне температур 270-280 °С, причем независимо от условий тепловлажностного воздействия. При дальнейшем нагреве до температуры выше 300 °С наблюдалась параллельность кривых относительного удлинения образцов в исходном состоянии и после увлажнения, что предполагает идентичность их характера расширения в данном диапазоне.

По данным проведенного ТМА-анализа увлажненных образцов углепластика ВКУ-38ЖН было установлено, что на кривой относительного удлинения при нагреве появился менее выраженный перегиб в диапазоне температур 280-300 °С.

В главе 3 было показано, что изменения на кривой относительного удлинения при нагреве образцов ненаполненного отвержденного фталонитрильного связующего в состоянии равновесного влагопоглощения происходят в диапазоне температур 270-300 °С. В этом же диапазоне температур проявляется изменение в релаксационном поведении исследуемых углепластиков на его основе, что позволяет предполагать идентичность протекающих в них процессов, а именно релаксации напряжений (термических и диффузионных) и пластификации линейных участков макроцепи (линейного полиимина).

Для исследуемых углепластиков были проведены исследования изменения механических свойств после экспозиции в тепловлажностных условиях. В таблице 3 представлены относительные изменения значений прочностных характеристик углепластика ВКУ-38ТР после тепловлажностного воздействия до состояния равновесного влагопоглощения.

Установлено, что после тепловлажностного воздействия до состояния равновесного влагопоглощения $W=0,83\%$ в условиях экспозиции 20°С и 98% наиболее чувствительной характеристикой является предел прочности при статическом изгибе (69% при повышенной температуре испытаний 330 °С), модуль упругости при статическом изгибе снижается до значения 93%. Отмечено, что при температуре 20 °С пределы прочности при статическом изгибе и межслоевом сдвиге несколько повышаются (до 105%), что возможно обусловлено явлениями пластификации и релаксацией напряжений.

В состоянии равновесного влагопоглощения $W=0,86\%$ в условиях 40 °С, 98% наблюдается повышение всех исследуемых характеристик до 105-110%

при температуре испытаний 20 °С. При повышенной температуре испытаний 300 °С наибольшее снижение наблюдается для предела прочности при изгибе (до 72%).

Таблица 3 – Температурная зависимость характеристик упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-38ТР в состоянии равновесного влагопоглощения после тепловлажностного воздействия в различных условиях.

Наименование характеристики	T _{исп} °С	Исходное значение	Параметры тепловлажностного воздействия			
			T = 20 °С, RH = 98%	T = 40 °С, RH = 98%	T = 60 °С, φ = 85%	T = 60 °С, φ = 98%
			отн. изменение свойств, %	отн. изменение свойств, %	отн. изменение свойств, %	отн. изменение свойств, %
Предел прочности при статическом изгибе, σ _{ви} , МПа	20	670	105	107	101	101
	300	580	90	72	88	62
	330	580	69	79	78	57
Модуль упругости при статическом изгибе, E _{ви} , ГПа	20	77	96	105	100	101
	300	72	99	105	100	100
	330	72	93	105	97	94
Предел прочности при межслоевом сдвиге, τ ₁₃ , МПа	20	39	105	110	103	108
	300	31	90	97	97	94
	330	27	100	96	96	100

Из приведенных в таблице 4.2 данных видно, что для углепластика ВКУ-38ТР в состоянии равновесного влагопоглощения W=0,83% после тепловлажностного воздействия в условиях 60°С и 85% отн. влажности предел прочности при изгибе снижается до значений 88 и 78% от исходных значений соответственно при температурах испытаний 300 и 330°С. Предел прочности при межслоевом сдвиге для углепластика после увлажнения несколько повышается при температуре испытаний 20°С (103%), при температуре испытаний 330 °С он незначительно снижается (96%).

После тепловлажностного воздействия до состояния равновесного влагопоглощения W=0,97% в условиях 60°С, 98% наиболее значительные изменения произошли с показателем предела прочности при статическом изгибе - при повышенной температуре испытаний равной 300-330°С снижение составило соответственно до 62-57% от исходного значения. Необходимо отметить повышение предела прочности при межслоевом сдвиге после тепловлажностного воздействия до 108% при температуре испытаний 20 °С.

Изменения механических свойств углепластика ВКУ-38ТР после тепловлажностного воздействия наблюдаются наиболее существенно при испытании на статический изгиб, независимо от условий экспозиции и значений равновесного влагопоглощения, что связано со сложной схемой распределения напряжений в образце при данном виде нагружения, а также с процессами пластификации и

релаксации напряжений в образцах углепластика при сорбции воды, обнаруженных методом ТМА, как на ненаполненной фталонитрильной матрице, так и на углепластика на её основе.

В таблице 4 представлены относительные изменения значений прочностных характеристик углепластика ВКУ-38ЖН после тепловлажностного воздействия до состояния равновесного влагопоглощения.

Таблица 4 – Температурная зависимость характеристик упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-38ЖН в состоянии равновесного влагопоглощения после тепловлажностного воздействия в условиях $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 98\%$ и $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 85\%$.

Наименование характеристики	Исходное значение	$T_{исп}$ $^{\circ}\text{C}$	Параметры тепловлажностного воздействия	
			$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 98\%$	$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 85\%$
			Отн. изменение свойств, %	Отн. изменение свойств, %
Предел прочности при сжатии, $\sigma_{-в}$, МПа	680	20	101	92
	670	200	99	81
	600	300	95	87
	580	330	91	83
Предел прочности при межслоевом сдвиге, τ_{13} , МПа	41	20	100	95
	39	200	92	85
	32	300	87	90
	31	330	90	74

Исследования теплового старения были проведены на образцах углепластика с термообработкой на воздухе и в инертной среде. Условия теплового старения при форсированных режимах были определены по результатам предварительного термического анализа методом ТМА. Кинетические кривые изменения массы при тепловом старении образцов углепластика ВКУ-38ТР при воздействии температур 350, 375 и 400 $^{\circ}\text{C}$ представлены на рисунке 11.

Для описания процесса теплового старения и расчета его параметров, были использованы зависимости типа уравнения Аррениуса для полученных монотонных процессов потери массы образцов при нагреве. В результате расчетов было показано, что в диапазоне температур 350–375 $^{\circ}\text{C}$ значение кажущейся энергии активации процесса потери массы образцов углепластика после термообработки в среде азота выше, чем на воздухе $E_{ср. азот}$ (53,9 кДж/моль) $> E_{ср. возд}$ (47,8 кДж/моль).

Установлено, что с повышением температуры старения преимущество термообработки в среде азота уменьшается, и в диапазоне температур от 375 до 400 $^{\circ}\text{C}$ различия в энергии активации становятся незначительными.

Таким образом, при температурах эксплуатации до 350 $^{\circ}\text{C}$ термообработка в инертной среде дает положительный эффект в части повышения термостабильности углепластика на основе фталонитрильной матрицы.

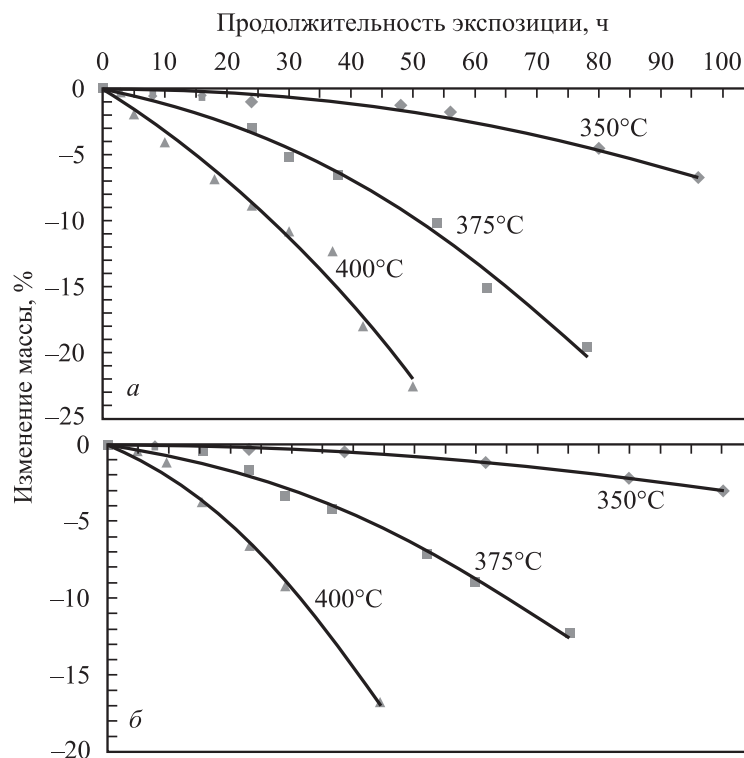


Рисунок 11 – Потеря массы образцов углепластика, термообработанного на воздухе (а) и в инертной среде (б).

Учитывая данный факт, дальнейшие исследования теплового старения были проведены на образцах углепластика ВКУ-38ТР с термообработкой в инертной среде.

С использованием полученного значения средней энергии активации был проведен расчет значения ожидаемой потери массы при температурах старения 300, 330 и 350°C и построены расчетные кинетические кривые при указанных температурах (рисунок 13).

На рис. 2 приведены сравнительные кривые потери массы, полученные расчетным и экспериментальным путем.

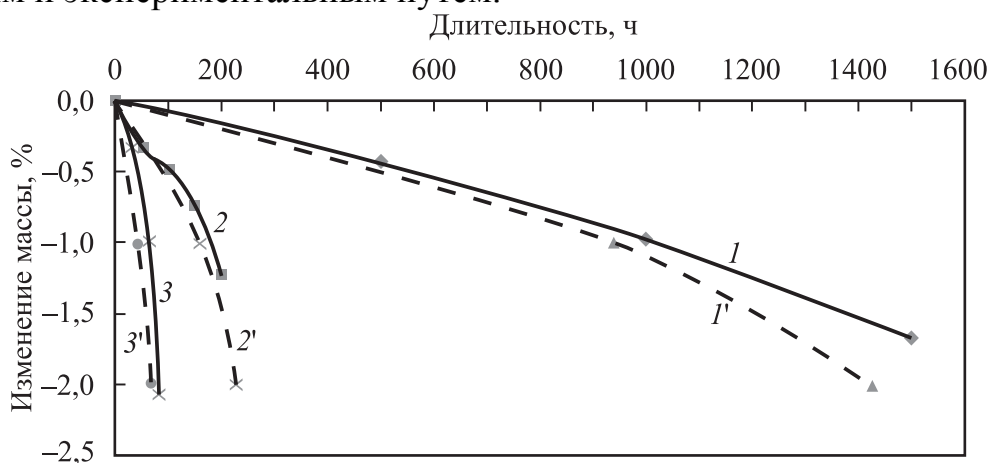


Рисунок 13 – Экспериментальные (1–3) и расчетные (1'–3') значения потери массы образцов углепластика при температурах 300 (1 и 1'), 330 (2 и 2') и 350°C (3 и 3').

Из приведенных данных (рисунок 13) видно, что экспериментальные и расчетные значения потери массы в интервале температур 300-350 °С имеют удовлетворительное совпадение, что может рассматриваться как допустимость использования зависимости Аррениуса для описания процесса, который в этом случае рассматривается как активационный процесс.

Одновременно с исследованиями потери массы проводилось тепловое старение углепластика, в процессе которого определялось изменение его прочностных свойств, результаты представлены в таблице 5.

Экспериментально было показано, что потеря массы образца углепластиков на основе фталонитрильного связующего на величину 1–1,5% приблизительно соответствует сохранению прочностных характеристик (в частности прочности при изгибе и прочности при сдвиге) на уровне 70–80% от исходного значения. Полученная зависимость наблюдается при различных температурах теплового старения.

Таблица 5 – Кинетика изменения прочностных свойств и массы углепластика ВКУ-38ТР после теплового старения.

Температура теплового старения, °С	Время экспозиции, ч	Температура испытаний, °С	Отн. изменение свойств, % от исходного		Изменение массы, %
			предел прочности при статическом изгибе	предел прочности при межслоевом сдвиге	
200	2000	20	100	100	0
		200	100	100	
300	500	20	92	92	-0,43
		300	88	100	
	1000	20	92	82	-0,97
		300	88	87	
	1500	20	75	79	-1,67
		300	83	90	
330	50	20	100	92	-0,33
		330	91	100	
	100	20	96	85	-0,48
		330	91	100	
	150	20	83	84	-0,73
		330	78	100	
	200	20	74	74	-1,22
		330	76	89	
350	30	20	–	78	-0,33
	60	20	–	68	-0,99
	90	20	–	48	-2,06

Таким образом, имея кинетическую кривую взаимосвязи потери массы и соответствующего изменения характеристик прочности можно осуществлять прогнозирование изменения прочностных свойств по результатам кратковременных теплофизических испытаний. Такой подход позволяет использовать этот полуэмпирический метод в качестве экспресс-метода оценки

механических свойств материала в процессе эксплуатации, что особенно важно при переходе к эксплуатации изделий по техническому состоянию.

Специфической особенностью эксплуатации изделий авиационной техники является цикличность воздействия факторов эксплуатации. В связи с этим процесс истощения теплового ресурса происходит на фоне периодического воздействия климатических факторов, включающих совместное воздействие повышенной температуры и влажности.

В этом случае возникает задача оценки стабильности свойств ПКМ, которая имеет две стороны: с одной стороны материал в процессе эксплуатации при повышенной температуре накапливает повреждения и становится более чувствительным к воздействию наземных тепловлажностных условий, и с другой стороны, воздействие тепловлажностных условий приводит к увеличению влагопоглощения, снижению T_c , определяющей температурную область эксплуатации, и как следствие, к снижению величины остаточной наработки при повышенной температуре после наземной стоянки в течение срока службы.

С этой целью были проведены исследования изменения влагопоглощения углепластиков после их теплового старения. Были получены кинетические кривые влагопоглощения углепластика ВКУ-38ТР в условиях тепловлажностного воздействия при температуре 60 °С и влажности 85%, предварительно состаренных при температуре 300 °С в течение 1000 часов и при температуре 330 °С в течение 200 ч.

Экспериментально показано, что предварительное тепловое старение образцов углепластика при 300 и 330 °С приводит к увеличению его влагопоглощения в условиях испытаний приблизительно в 2-3 раза и составляет 1,5-1,8% против 0,65% для образцов без теплового воздействия. Данное увеличение влагопоглощения связано с увеличением дефектности поверхности материала, вызванное уносом полимерной матрицы при тепловом старении, и облегчением диффузии влаги вглубь материала, а также образовании на поверхности продуктов окисления, являющихся активными центрами адсорбции молекул воды.

Таким образом, показано существенное влияние наработки материала при повышенной температуре на его влагопоглощение в тепловлажностных условиях. Это дает основания предполагать о повышении дефектности материала и снижении его механической прочности, а также понижении интервала рабочих температур эксплуатации. Это направление исследований взаимного влияния факторов эксплуатации на стабильность свойств конструкционных ПКМ с учетом воздействия факторов окружающей среды имеет большую значимость.

Заключение

Результаты выполненных исследований позволили сформулировать следующие выводы:

1. Проведен анализ условий эксплуатации разработанных термостойких углепластиков на основе фталонитрильной матрицы,

осуществлен обоснованный выбор режимов тепловлажностных испытаний. Получены экспериментальные данные по сорбции влаги образцами фталонитрильной матрицы и углепластиков на ее основе в различных условиях тепловлажностного воздействия. Установлено, что значения равновесного влагопоглощения для исследованных углепластиков определяются условиями тепловлажностного воздействия и составляют для ВКУ-38ТР от 0,86 до 1,10%, а для ВКУ-38ЖН - от 0,59 до 0,66 %, и определяется условиями тепловлажностного воздействия. Показано, что во всех исследованных условиях тепловлажностного воздействия влагоперенос в углепластиках ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН также, как и для ненаполненной фталонитрильной матрицы соответствует диффузионному механизму (коэффициенты диффузии влаги порядка 10^{-8} - 10^{-9} см²/с).

2. Исследованиями релаксационного поведения методом ТМА показано, что кривые относительного удлинения объектов исследования в интервале температур от 20 до 350 °С при нагреве практически идентичны, как в исходном состоянии так и в состоянии равновесного влагопоглощения, что позволяет предполагать идентичность протекающих в них процессов, а именно релаксации напряжений (термических и диффузионных) и пластификации.

3. Анализ влияния тепловлажностного воздействия на исследуемые углепластики, проведенный методом растровой электронной микроскопии показал, что тепловлажностное воздействие в цикле увлажнение-сушка (сорбция-десорбция) не приводит к изменению структуры матрицы, границы раздела волокно-матрица и возникновению микродефектов.

4. Исследованиями влияния повышенной влажности и температуры на изменение основных механических свойств термостойких углепластиков на основе фталонитрильной матрицы было показано, что при температуре испытаний 20 °С для углепластика ВКУ-38ТР в состоянии равновесного влагопоглощения наблюдается частичная пластификация и релаксация напряжений, что характеризуется незначительным повышением прочности при межслоевом сдвиге на 5-10 % и подтверждается результатами ТМА-анализа. Определены наиболее чувствительные характеристики для углепластика ВКУ-38ТР при повышенной температуре испытаний 300-330 °С – предел прочности при изгибе, снижение которого составляет до значений 57-88% от исходного значения, а для углепластика ВКУ-38ЖН - это пределы прочности при сжатии и при межслоевом сдвиге, которые составляют 83 и 74% соответственно при температуре испытаний 330 °С. Указанные изменения могут быть связаны с тепловым старением матрицы и ослаблением взаимодействия на границе раздела.

5. Установлено, что экспериментально полученные кинетические кривые изменения массы образцов фталонитрильной матрицы и углепластиков на её основе удовлетворительно описываются зависимостью Аррениуса, вследствие чего процесс теплового старения может рассматриваться как имеющий активационную природу.

6. Показано, что термообработка образцов в среде азота влияет на величину кажущейся энергии активации процесса потери массы при нагреве

образцов исследованных углепластиков и, как следствие, на их термостабильность, а также влияет на значение равновесного влагопоглощения. При тепловом старении до температуры 350 °С термообработка в инертной среде дает положительный эффект в части повышения термостабильности углепластика на основе фталонитрильной матрицы, при дальнейшем повышении температуры старения до 400 °С поведение материала с термообработкой в инертной среде аналогично поведению материала с термообработкой на воздухе.

7. Проведены исследования влияния теплового старения углепластика на стабильность свойств в условиях повышенной влажности. Показано существенное влияние наработки при повышенной температуре на влагопоглощение в тепловлажностных условиях. Предварительное тепловое старение образцов углепластика при 300 и 330 °С приводит к увеличению его влагопоглощения в условиях испытаний в 2,3-3,0 раза и составляет 1,5-1,8% против 0,65% для образцов без теплового воздействия. Это дает основание предполагать о повышении дефектности материала и снижении его механической прочности, а также понижении интервала рабочих температур эксплуатации.

Научные труды, опубликованные в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

- 1) Валевин Е.О., Бухаров С.В., Кириллов В.Н., Мелёхина М.И., Мараховский П.С. Исследование влагостойкости конструкционных стеклопластиков при лабораторных тепловлажностных испытаниях // Пластические массы. 2014. №1–2. С. 26–30.
- 2) Валевин Е.О., Зеленина И.В., Мараховский П.С., Гуляев А.И., Бухаров С.В. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на фталонитрильную матрицу // Материаловедение 2015, №9. С. 15–20.
- 3) Валевин Е.О., Зеленина И.В., Шведкова А.К., Гуляев И.Н. Тепловое старение термостойких углепластиков // Вопросы материаловедения, 2015, № 4(84). С. 91–99.
- 4) Гуляев И.Н., Зеленина И.В., Валевин Е.О., Шведкова А.К. Исследование влияния повышенной температуры и влажности на свойства термостойких углепластиков // Конструкции из композиционных материалов 2015, №3(139). С. 55–61.
- 5) Валевин Е.О., Шведкова А.К., Бухаров С.В. Роль тепловлажностных испытаний при разработке новых полимерных композиционных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2016, Т. 82, №2 с. 28–32.