

УДК 678.8:620.1

*В.А. Ефимов, А.К. Шведкова, Т.Г. Коренькова, В.Н. Кириллов*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И НАГРУЗОК В ЛАБОРАТОРНЫХ И НАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ**

*На примере углепластика и стеклопластика на основе эпоксидного связующего ВСЭ-20 проведено исследование влияния климатических факторов в процессе лабораторных тепловлажностных и натуральных климатических испытаний при статическом нагружении и в свободном состоянии на изменение остаточной прочности материала при изгибе, влагосодержания и структурных превращений в материале (области и температуры стеклования).*

**Ключевые слова:** углепластик, тепловлажностные испытания, натурные климатические испытания, прочность при статическом нагружении, влагосодержание, область и температура стеклования.

*Investigation of climatic factors influence (using carbon plastic and glassplastic on a base of VSE-20 epoxy binder as an example) on changing of bending residual strength, moisture content and structural transformation in the material (range and glass transition temperatures) at laboratory thermal moisture and field climatic tests at static loading and in unloaded conditions.*

**Key words:** carbonplastic, thermal moisture tests, strength at static loading, moisture content, range and glass transition temperature.

Обеспечение безопасной эксплуатации авиационной техники предъявляет высокие требования к надежности материалов, используемых в конструкциях, в которых с целью повышения энерговооруженности, снижения массы изделий все шире применяются современные полимерные композиционные материалы (ПКМ).

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

В частности, снижение деформационно-прочностных показателей материалов, в том числе вследствие пластификации влагой связующего, может достигать 30% и более, снижение температуры стеклования связующих: 25°C. Особенно остро проблема сохранения характеристик стоит при эксплуатации техники в районах с воздействием жестких климатических условий (тропический и морской климат).

Требования по надежности авиационной техники и обеспечению ресурса работоспособности конструкций отражены в Авиационных правилах (АП, Части 23, 25, параграфы 603, 613), согласно которым одним из важнейших критериев, по которым проводится выбор материалов, является их стойкость к воздействию климатических факторов.

Длительная работа материалов в конструкциях связана с накоплением в материалах необратимых повреждений [1]. Эти повреждения бывают как механического (воздействие механических нагрузок, накопление пластических деформаций, нарушение адгезии между наполнителем и полимерной матрицей, процессы растрескивания связующего и др.), так и физико-химического происхождения (адсорбция влаги, процессы доотверждения и деструкции полимерной матрицы и др.) [2].

Особый интерес представляет изучение закономерностей климатического старения материалов [3], особенно в напряженном состоянии. Опубликованные результаты работ в этом направлении имеют эпизодические и порой противоречивые данные.

Согласно работам [4, 5], воздействие эксплуатационных и климатических факторов снижает прочностные свойства ПКМ. Показано [6], что влияние растягивающей нагрузки на остаточную прочность стеклопластиков зависит от уровня нагрузки, условий экспонирования и от толщины нагруженных образцов. Экспериментально установлено [7], что в процессе климатического старения в теплом влажном климате происходит снижение прочности стеклотекстолита КАСТ-В в зависимости от уровня растягивающего напряжения и продолжительности экспонирования.

Синергизм, проявляющийся при воздействии влажной среды и механических нагрузок, обнаружен в работах [8, 9]. При моделировании совместного влияния климата и механических нагрузок

было показано [10], что долговечность элементов конструкции из ПКМ при совместном воздействии климата и механических нагрузок существенно зависит от уровня нагружения. При уровнях нагрузки  $>80\%$  от предельной, долговечность определяется только величиной нагрузки. Диапазон нагрузок от 60 до 80% является переходным, а при нагрузках  $<60\%$  долговечность обусловлена замедляющимся во времени процессом накопления повреждений от воздействия агрессивных климатических факторов.

В работе [11] при испытании углепластика в среде воды при температурах от 25 до 80°C в свободном состоянии и при растягивающей нагрузке 0,25 от разрушающей  $\sigma_b$  установлено, что вследствие возрастания свободного объема в напряженном состоянии возрастают предельное влагонасыщение и коэффициент диффузии.

Циклические растягивающие нагрузки в процессе термовлажностного воздействия на углепластики приводят к увеличению максимального влагопоглощения  $W_{max}$  и уменьшению коэффициента диффузии [12].

Во всех этих работах не проводилось исследование влияния нагружения на изменение температуры и области стеклования материалов – крайне важных характеристик, определяющих изменения структуры полимерной матрицы и области работоспособности материала. Известно, что если в процессе эксплуатации температура материала узла изделия попадает в температурную область стеклования, то величина прочности может существенно снижаться [13].

#### **Исследование совместного влияния климатических факторов и нагрузок на температуру стеклования и механические свойства ПКМ в лабораторных и натуральных условиях**

Объектами исследований служили ПКМ на основе эпоксидного связующего марки ВСЭ-20 с повышенной деформативностью и прочностью, армированного углеродной лентой ЭЛУР-П (углепластик) и стеклотканью Т-10-80 (стеклопластик), предназначенные для изготовления деталей авиационного назначения, эксплуатирующихся при температурах до 120°C. Экспозиция образцов ПКМ осуществлялась в лабораторных условиях в климатической камере при повышенной температуре и относительной влажности в течение 60 сут, а также на атмосферном стенде в течение 1,5 лет в натуральных условиях промышленной зоны умеренного климата в г. Москве. Образцы представляли собой плоские образцы размером 10×80×2 мм для испытаний на изгиб, которые экспонировались одновременно в свободном (ненагруженном) состоянии и под нагрузкой в приспособлении, реализующем нагрузку от трехточечного статического изгиба с уровнем нагружения, равным 50% от разрушающей нагруз-

ки, а также стандартные образцы для определения прочности при сдвиге в свободном состоянии.

Предварительно были исследованы теплофизические свойства отвержденного связующего ВСЭ-20, температура стеклования ( $T_g$ ) которого составила 169°C, область стеклования – в интервале 163–185°C (по данным термического механического анализа – ТМА). Температура стеклования определялась по положению максимума на кривой температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) при нагревании образца в интервале температур 20–300°C со скоростью нагрева 5°C/мин. Исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГА) показали термическую устойчивость отвержденного связующего до температуры 308°C, потеря массы при которой составила 2,24%, интенсивная деструкция связующего начинается с температуры 368°C.

Проведены исследования механических и теплофизических свойств исследуемых ПКМ в исходном состоянии. Установлено, что у угле- и стеклопластика на связующем ВСЭ-20 прочность при статическом изгибе при комнатной (20°C) и рабочей температурах (120°C) практически не изменяется – сохранение свойств на уровне 95–98%; прочность при межслоевом сдвиге при 120°C у углепластика снижается на 23%, у стеклопластика – на 32% (по сравнению с прочностью при 20°C). У стеклопластика наблюдается более высокий разброс механических свойств. Методом ТМА показано, что для углепластика и стеклопластика  $T_g=160°C$ , при этом область стеклования у углепластика составляет 137–178°C (ширина интервала 41°C), у стеклопластика 128–178°C (ширина интервала 50°C). При нагревании у обоих материалов наблюдается усадка в области температуры стеклования. Полученные результаты могут свидетельствовать о различном характере отверждения связующего на поверхности углеродного и стеклянного наполнителей и различиях в структуре отвержденного связующего в межфазном слое.

#### **Лабораторные тепловлажностные испытания ПКМ\***

Для исследования стабильности свойств как отвержденного связующего ВСЭ-20, так и угле- и стеклопластика на его основе, проведены лабораторные испытания при воздействии повышенной температуры, влажности и механической нагрузки (статического изгиба). Объектами испытаний служили: для отвержденного связующего – отливка размером 5×5×40 мм, для ПКМ – стандартные образцы для испытаний на изгиб и межслоевой сдвиг.

Лабораторные испытания проводили в автоматической климатической камере при температуре (60±0,5)°C и относительной влажности (85±1)%.

\* Испытания выполнялись при участии Д.В. Абрамова.

Таблица 1

## Изменение прочностных свойств\* ПКМ после тепловлажностных испытаний образцов в свободном состоянии

Материал	Предельное влагопоглощение $W$ , %	Прочность при изгибе		Прочность при сдвиге	
		МПа			
		в исходном состоянии	после увлажнения	в исходном состоянии	после увлажнения
Углепластик	0,74	920	911 (99%)	64	61 (95%)
	0,74–0,76	884–953	819–916	57–68	60–68
Стеклопластик	0,66	640	619 (97%)	44	41 (93%)
	0,61–0,68	520–756	594–641	41–48	40–43

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 2

## Изменение температуры стеклования отвержденного связующего ВСЭ-20 и исследуемых ПКМ после тепловлажностных испытаний\* образцов в свободном состоянии

Материал	Предельное влагопоглощение $W$ , %	Температура стеклования $T_g$ , °С**	
		в исходном состоянии	после увлажнения
Связующее ВСЭ-20	2,01	169	132
	1,98–2,05	162–185 (23)	113–152 (39)
Углепластик	0,74	160	159
	0,74–0,76	137–178 (41)	128–172 (44)
Стеклопластик	0,66	160	155
	0,61–0,68	128–178 (50)	123–165 (42)

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

\*\* В знаменателе указан интервал области стеклования, в скобках – ширина интервала, °С.

Таблица 3

## Влияние нагрузки на влагопоглощение и прочность при изгибе стекло- и углепластика на связующем ВСЭ-20 после лабораторных тепловлажностных испытаний\*

Материал	Предельное влагопоглощение $W$ , %		Прочность при изгибе, МПа		
	в свободном состоянии	под нагрузкой	в исходном состоянии	после увлажнения	
				в свободном состоянии	под нагрузкой
Углепластик ВСЭ-20+ЭЛУР-П	0,74	0,68	920	911 (99%)	914 (99%)
	0,74–0,76	0,63–0,69	884–953	852–994	904–930
Стеклопластик ВСЭ-20+Т-10-80	0,66	0,57	640	619 (97%)	626 (98%)
	0,61–0,68	0,51–0,58	520–756	594–641	582–654

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные

Таблица 4

## Влияние нагрузки на влагопоглощение и температуру стеклования стекло- и углепластика на связующем ВСЭ-20 после лабораторных тепловлажностных испытаний\*

Материал	Предельное влагопоглощение $W$ , %		Температура стеклования $T_g$ , °С**		
	в свободном состоянии	под нагрузкой	в исходном состоянии	после увлажнения	
				в свободном состоянии	под нагрузкой
Углепластик ВСЭ-20+ЭЛУР-П	0,74	0,68	160	160	160
	0,74–0,76	0,63–0,69	137–178	128–172 (44)	140–180 (40)
Стеклопластик ВСЭ-20+Т-10-80	0,66	0,57	160	155	162
	0,61–0,68	0,51–0,58	128–178	123–165 (42)	140–177 (37)

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

\*\* В знаменателе указан интервал области стеклования, в скобках – ширина интервала, °С.

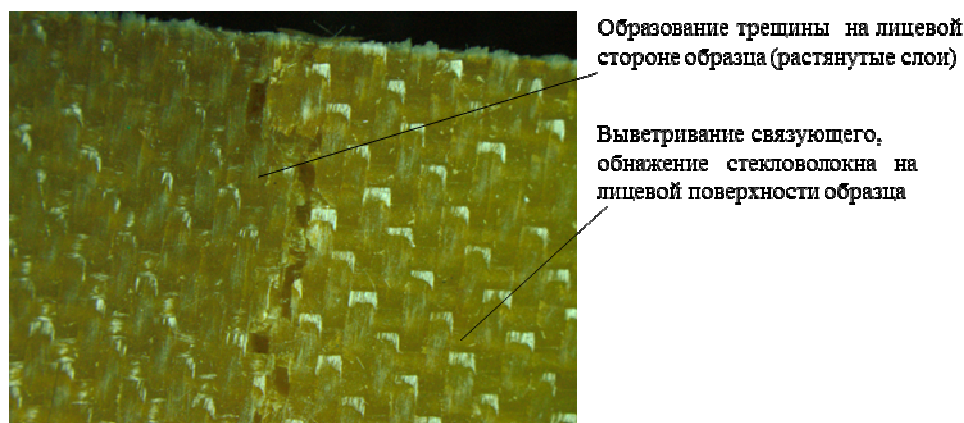


Рис. 1. Трещинообразование и выветривание связующего на лицевой стороне образца стеклопластика на связующем ВСЭ-20

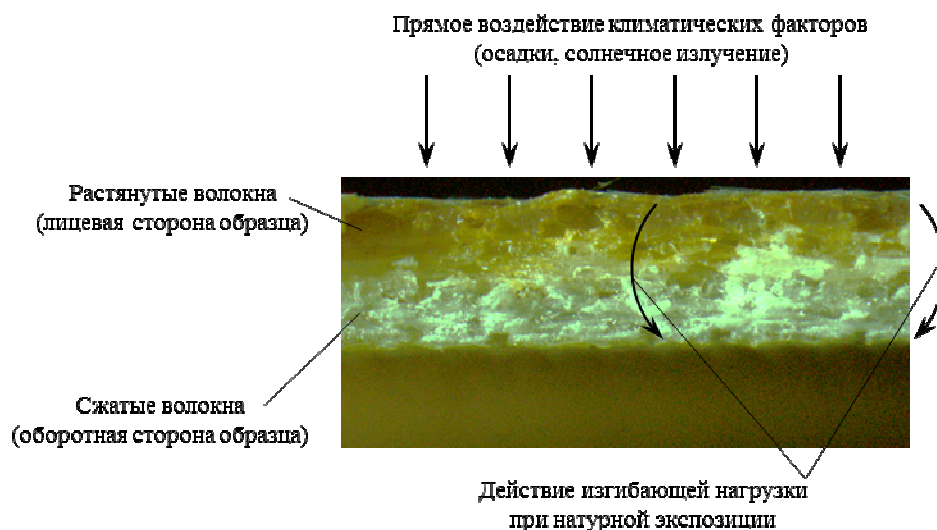


Рис. 2. Совместное воздействие факторов климата и нагрузки при экспозиции (показано поперечное сечение сломанного образца стеклопластика на связующем ВСЭ-20)

Отливки связующего ВСЭ-20 экспонировались в свободном состоянии, образцы ПКМ – в свободном состоянии и при изгибающей нагрузке. Нагружение образцов ПКМ осуществляли в специальных приспособлениях, реализующих трехточечный статический изгиб с заданным уровнем деформации, эквивалентным 50% разрушающей нагрузки при изгибе. Расчет деформаций проводился по величине модуля упругости при изгибе, измеренного в области упругой деформации.

Продолжительность лабораторных тепловлажностных испытаний устанавливалась в зависимости от времени достижения равновесного влагопоглощения образцами связующего и исследуемых ПКМ в свободном состоянии. Полученные результаты испытаний приведены в табл. 1–4.

Установлено, что в условиях испытаний влагопоглощение стеклопластика на основе связующего ВСЭ-20 на 10% ниже, чем у углепластика, что связано с большим содержанием связующего в

углепластике. После увлажнения образцов углепластика в свободном состоянии их прочность при статическом изгибе при комнатной (20°C) и рабочей температурах (120°C) практически не изменялась (сохранение свойств на уровне 95%), у стеклопластика прочность при изгибе при 120°C снизилась на 35%. У обоих материалов прочность при сдвиге при 20°C не изменилась, а при 120°C – снизилась на 35%.

Температура стеклования пластиков после увлажнения практически не изменяется (составляет 155–159°C) по сравнению с исходным значением (160°C). При этом ненаполненная отвержденная матрица ВСЭ-20 чувствительна к воздействию влаги, при равновесном влагопоглощении 2,01% ее температура стеклования снижается со 169 до 132°C и расширяется интервал области стеклования с 23 до 39°C. Полученные результаты исследований показали, что для увлажненных ПКМ на связующем ВСЭ-20 снижение прочности

Таблица 5

**Изменение прочности при изгибе образцов исследуемых ПКМ  
после лабораторных и натуральных испытаний (в свободном состоянии)\***

Материал	Прочность при изгибе, МПа				
	в исходном состоянии	после экспозиции (свободное состояние)			
		в лабораторных условиях при 60°C, φ=85% в течение 60 сут	на атмосферном стенде (г. Москва)		
			6 мес (весна–лето)	1 год (весна–зима)	1,5 года (весна–лето)
Углепластик ВСЭ-20+ЭЛУР-П	920	911 (99%)	1116 (118%)	1100 (120%)	1090 (119%)
	884–953	819–916	1060–1120	1050–1120	927–1270
Стеклотекстолит ВСЭ-20+Т-10-80	640	619 (97%)	715 (108%)	760 (118%)	739 (116%)
	520–756	594–641	703–729	720–770	706–781

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 6

**Совместное воздействие факторов климата и нагрузки на изменение прочности при изгибе образцов исследуемых ПКМ после лабораторных и натуральных испытаний (под нагрузкой)\***

Материал	Прочность при изгибе, МПа				
	в исходном состоянии	после экспозиции (под нагрузкой)			
		в лабораторных условиях при 60°C, φ=85% в течение 60 сут	на атмосферном стенде (г. Москва)		
			6 мес (весна–лето)	1 год (весна–зима)	1,5 года (весна–лето)
Углепластик ВСЭ-20+ЭЛУР-П	920	914 (99%)	1060 (115%)	1100 (120%)	990 (106%)
	884–953	904–930	872–1120	905–1160	955–1030
Стеклотекстолит ВСЭ-20+Т-10-80	640	626 (98%)	Разрушение образцов	–	–
	520–756	582–654			

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

при сдвиге при повышенной температуре (120°C) может быть связано с повышением структурной неоднородности матрицы и дефектности пограничного слоя связующее/наполнитель.

В табл. 3 и 4 показано совместное воздействие климатических факторов и статического механического (изгибающего) нагружения на прочность и структуру исследуемых ПКМ на основе связующего ВСЭ-20.

Как видно из данных табл. 3 и 4, приложение изгибающей нагрузки снижает влагопоглощение угле- и стеклопластика на величину ~10% (по сравнению с ненагруженными образцами) и не оказывает влияния на прочность при изгибе и температуру стеклования исследуемых ПКМ.

#### **Натурные климатические испытания ПКМ**

Исследования совместного влияния климатических факторов и нагрузок в натуральных условиях промышленной зоны умеренного климата (г. Москва, атмосферный стенд) проводили при экспозиции образцов в свободном и нагруженном состоянии в течение 6 мес, 1 и 1,5 лет.

Через 6 мес экспозиции (весна–лето) наблюдались трещины и разрушение нагруженных образцов стеклопластика, температура стеклования при этом повысилась на 12°C и интервал области стеклования расширился на 12°C. Общий вид об-

разцов стеклопластика представлен на рис. 1 и 2.

Повышение температуры стеклования стеклопластика с 160 до 172°C приводит к необратимому увеличению жесткости связующего и потере его деформационных свойств, что вызывает возникновение микротрещин и разрушение образцов стеклопластика под нагрузкой. По-видимому, в данном случае нагрузка в 50% от разрушающей является слишком большой.

Через 1 год экспозиции у углепластика произошло увеличение прочности при изгибе соответственно на 18% – для образцов в свободном состоянии и на 15% – под нагрузкой, увеличилась также прочность при межслоевом сдвиге; однако температура стеклования не изменилась по сравнению с исходной (160°C). Одной из причин этого эффекта может являться релаксация внутренних напряжений. Экспозиция образцов сопровождалась уносом массы и эрозией поверхности стекло- и углепластика.

После экспозиции исследуемых ПКМ в течение 1,5 лет установлено, что:

– для углепластика прочность при изгибе для образцов в *свободном* состоянии составила 116–120% (при 20 и 120°C) и *под нагрузкой* 108% (при 20°C) по сравнению с исходным значением. Прочность при сдвиге также выше исходной на 9–12% (при 20 и 120°C);

– для образцов стеклопластика в свободном состоянии прочность при изгибе составила 112–118% при комнатной и рабочей температурах (20 и 120°C), прочность при сдвиге повысилась на 14–17% (при 20 и 120°C).

Температура стеклования углепластика в свободном и нагруженном состоянии практически не изменилась по сравнению с исходным значением, температура начала и конца области стеклования составила 144–171°C, для образцов стеклопластика в свободном состоянии температура стеклования понизилась на 10°C, температура начала и конца области стеклования составила 142–162°C.

Обобщенные результаты изменения прочност-

ных характеристик исследуемых ПКМ после лабораторных и натуральных испытаний приведены в табл. 5 и 6.

Анализ и сопоставление результатов лабораторных тепловлажностных и натуральных испытаний позволяет сделать вывод о том, что в указанных условиях испытаний процессы, протекающие в исследуемых ПКМ, различны. Совместное воздействие повышенной температуры, влажности и нагрузки в лабораторных условиях не вызвало трещинообразования образцов, в то время как после экспозиции в натуральных условиях (на атмосферном стенде) наблюдались поверхностная эрозия и разрушение образцов стеклопластика.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Болотин В.В. Прогнозирование ресурса машин и конструкций. М.: Машиностроение. 1984. 312 с.
2. Вапиров Ю.М., Кириллов В.Н., Кривонос В.В. Закономерности изменения свойств полимерных композитов конструкционного назначения при длительном климатическом старении в свободном и нагруженном состояниях // В сб. докладов VI научной конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон-2006». Ч. II. М. 2006. С. 103–108.
3. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 412–423.
4. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Матвеевкова Т.Е., Коренькова Т.Г. Влияние последовательного воздействия климатических и эксплуатационных факторов на свойства полимерных композиционных материалов // В сб. докладов 5-й научной конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон-2004». М. 2004. С. 155–158.
5. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41–45.
6. Панферов К.В., Романенков И.Г., Абашидзе Г.С., Никитин В.Н., Львов Б.С., Шпаловская Б.И. Атмосферостойкость стеклопластиков, находящихся под нагрузкой // Пластические массы. 1968. №6. С. 32–33.
7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. 2011. №1. С. 34–40.
8. Helbling C., Karbhari V.M., Durability Assessment of Combined Environmental Exposure and Bending // In.: Proc. of 7-th Int. Symp. on Fiber Reinforced Polym. Reinf. Concrete Structures (FRPRCS-7). New Orleans, Louisiana, USA. 2005. P. 1397–1418.
9. Roylance D., Royslance M. Weathering of Fiber Reinforced Epoxy Composites // Polym. Eng. And Sci. 1978. V. 18. №4. P. 249–254.
10. Булманис В.Н., Ярцев В.А., Кривонос В.В. Работоспособность конструкций из полимерных композитов при воздействии статических нагрузок и климатических факторов // Механика композиционных материалов. 1987. №5. С. 915–920.
11. Kim R.H., Broutman L.J. Effect of Moisture and Stress on the Degradation of Graphite Fiber Reinforced Epoxies // In.: Deform. Yield and Fract. Polym., 4-th Int. Conf., Cambridge. London. 1979. P. 231–235.
12. Edward R., Long Jr. Moisture Diffusion Parameter Characteristics for Epoxy Composites and Neat Resins // In.: NASA Technical Paper 1474. 1979. 31 p.
13. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Вапиров Ю.М. Особенности влияния внешних факторов на свойства ПКМ при ускоренных и натуральных климатических испытаниях // В сб. докладов 7-й научной конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон-2008». Ч. I. М. 2008. С. 237–335.