

Е.В. Николаев¹, В.Н. Кириллов¹, А.А. Скирта¹, Д.В. Гращенко¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛАГОПЕРЕНОСА И РАЗРАБОТКА СТАНДАРТА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ И ПРЕДЕЛЬНОГО ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Проведено исследование зависимости влагосодержания от геометрических размеров и схемы армирования образцов углепластика в процессе сорбции и десорбции влаги. Исследовано изменение физико-механических характеристик углепластика в зависимости от влагосодержания. Разработан стандарт по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки механических свойств углепластиков.

Ключевые слова: *влагоперенос, углепластик, равновесное влагосодержание, тепловлажностные испытания, сорбция, десорбция, диффузия, физико-механические характеристики.*

E.V. Nikolaev¹, V.N. Kirillov¹, A.A. Skirta¹, D.V. Grashchenkov¹

STUDY OF MOISTURE TRANSPORT RULES AND DEVELOPMENT OF A STANDARD ON MEASUREMENT OF THE DIFFUSION COEFFICIENT AND MOISTURE CONTENT LIMIT TO EVALUATE MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS

A dependence of moisture content on geometrical sizes and reinforcement pattern (0° and 90°) in carbon fiber reinforced plastics in the process of sorption and desorption of moisture was investigated. Authors studied the change of physical and mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics depending on moisture content. A standard on determination of the diffusion coefficient and maximum moisture content for evaluation of mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics was developed.

Keywords: *moisture transfer, carbon-fiber reinforced plastics, equilibrium moisture content, heat and moisture tests, sorption, desorption, diffusion, physical and mechanical characteristics.*

¹ Федеральное 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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) в последние годы приобретают все большую роль как основные конструкционные и функциональные материалы для авиационных, космических и машиностроительных изделий XXI века и используются взамен традиционных металлических сплавов [1–5]. В частности, применение в авиастроении перспективных ПКМ обеспечивает не только существенное снижение массы конструкции планера, но и повышение ресурса, живучести конструкции, снижение затрат на производство и эксплуатацию самолетов.

Однако при эксплуатации авиационной техники в различных климатических условиях, наиболее существенное влияние на ее техническое состояние оказывают процессы старения конструкционных полимерных материалов под воздействием факторов окружающей среды, что зачастую приводит к невозможности обеспечения сроков эксплуатации изделий до их морального износа. Среди многочисленных климати-

ческих факторов, воздействующих на материалы, наибольшее влияние на физико-механические характеристики ПКМ оказывает влага [6, 7], при этом с увеличением влагосодержания прочностные характеристики материалов уменьшаются.

При проведении квалификационных испытаний изучения физико-механических характеристик ПКМ от степени влагонасыщения образцы перед проведением прочностных испытаний выдерживают в термовлажностных камерах до равновесного влагосодержания. При этом, исходя из экономии материалов, используются стандартные образцы, размеры которых в соответствии с нормативной документацией (ГОСТ 25.601–80, ГОСТ 25.602–80, ГОСТ 25.603–82, ГОСТ 25.604–82) находятся в интервале от $4,5h \times 10 \times h$ мм до $250 \times 20 \times h$ мм (где h – толщина образца). Известно, что на влагосодержание в материале влияют геометрические размеры образцов, схема армирования, поврежденная кромка [8, 9], которая образуется при изготовлении образцов [10] в результате механической обработки материала. Режущий инструмент, используемый при изготовлении образцов для проведения прочностных испытаний, оставляет в кромке образца поврежденную зону, ширина которой зависит от типа наполнителя и используемой схемы армирования (рис. 1). Вследствие высокой прочности угольных волокон ширина поврежденной зоны образцов, зависящей от количества выходящих на торцы волокон, при использовании схемы армирования [0/90] больше, чем при схеме армирования [0/0] (рис. 2).

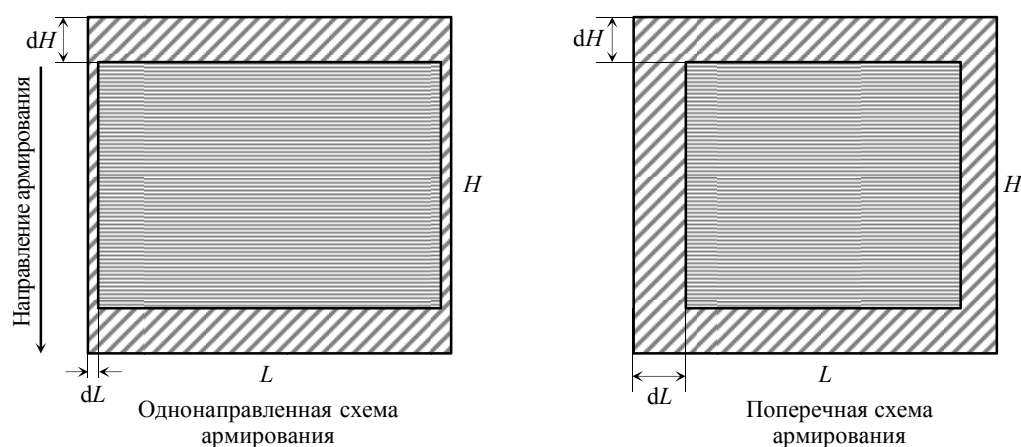


Рис. 1. Размер поврежденной кромки на образцах с различными схемами армирования: L и H – длины сторон образца; dL , dH – ширина поврежденной зоны по сторонам L или H , которая зависит от схемы армирования, метода изготовления и толщины образца

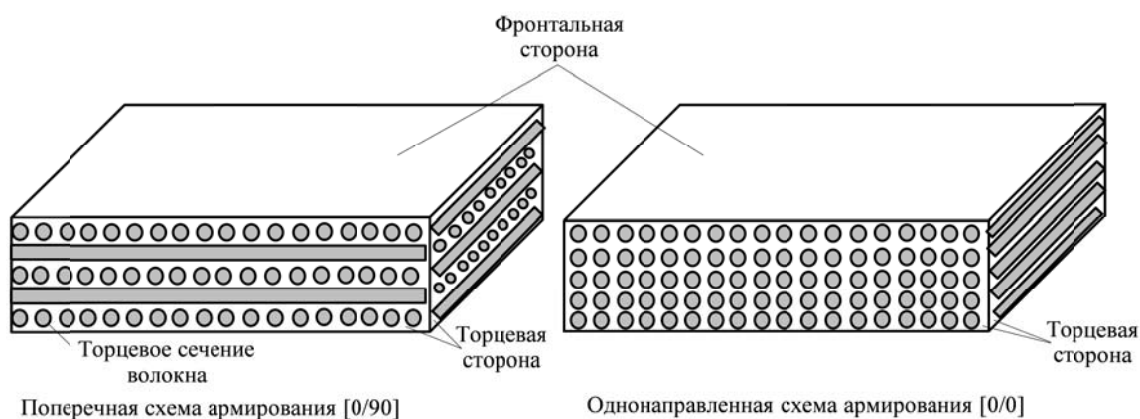


Рис. 2. Схемы армирования образцов углепластика, состоящего из пяти слоев

За счет диффузии влаги вдоль волокон, выходящих на боковые торцевые поверхности образца (торцевой эффект), величина влагонасыщения образца конечных размеров будет выше влагонасыщения образца в виде бесконечной пластины. Следовательно, определяемые прочностные характеристики на образцах конечных размеров

будут ниже аналогичных значений, полученных на образцах, вырезанных из бесконечной пластины. Для оценки влияния торцевой поверхности на влагосодержание в зависимости от геометрических размеров образцов взято отношение площадей фронтальной $S_{\text{фронт}}$ к торцевой $S_{\text{торц}}$ поверхности, т. е. $\hat{S}=S_{\text{фронт}}/S_{\text{торц}}$.

Отношение значений $S_{\text{фронт}}$ к $S_{\text{торц}}$ стандартных образцов, применяемых для механических испытаний ПКМ, находится в пределах от 2,36 до 9,25 в зависимости от определяемой характеристики. В связи с этим встал вопрос о проведении исследований закономерности влагопереноса в ПКМ с учетом анизотропии образцов (укладки наполнителя) в процессе ускоренных тепловлажностных испытаний, а также о разработке нормативного документа по расчету коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки его влияния на механические свойства материала.

Материал и методы исследования

Для проведения исследований взят новый перспективный углепластик ВКУ-25 на основе связующего ВСЭ-1212 и углеродного жгута НТС 40-12К с повышенными физико-механическими и деформационными характеристиками, теплостойкостью, технологическими и эксплуатационными свойствами. Пропитка жгута связующим осуществлялась послойно на автоматизированной линии Coatema BL-2800, благодаря этому удалось снизить коэффициент вариации свойств в углепластике ВКУ-25 с традиционных 15–30% до 3–7%.

Данный углепластик, обладающий высокими упруго-прочностными характеристиками (прочность при растяжении 2150–2300 МПа, прочность при сжатии 1300–1500 МПа, прочность при межслоевом сдвиге 110–120 МПа), рекомендован к применению в особо ответственных конструкциях.

Из панелей размером 400×400×1,56 мм изготовлены образцы различной геометрической формы (16 типов размерами от 10 до 100 мм) и анизотропией (схемы армирования: однонаправленная [0/0] и поперечная [0/90]). У исследуемых образцов отношение площадей поверхностей фронтальной $S_{\text{фронт}}$ к торцевой $S_{\text{торц}}$ ($\hat{S}=S_{\text{фронт}}/S_{\text{торц}}$) находится в пределах $3,2 < \hat{S} < 32$. Величина \hat{S} необходима для проведения анализа диффузии влаги в образец через торцевые и фронтальные поверхности.

Лабораторные тепловлажностные испытания (сорбция) образцов проводились до равновесного максимального влагосодержания в автоматических климатических камерах фирмы Climats при температуре 60°C и относительной влажности $\phi=85\%$ по ГОСТ 9.707. Сушка образцов (процесс десорбции) проводилась в сушильных шкафах СНОЛ при температуре 60°C по СТП 1-595-11-101-83. Изменение массы образцов контролировалось с помощью аналитических весов марки GR-300 с точностью до 10^{-4} г по ГОСТ 4650. Определение прочности при сжатии проводилось на испытательной машине Тиратест 2200 по ГОСТ 25.602-80, при сдвиге – по EN 2563 и при изгибе – по ГОСТ 25.604-82 на машине Тиратест 2300. Определение интервала и температуры растрекловывания проводилось с использованием прибора ТМА 202 С по ASTM E 228-85.

Влияние геометрических размеров и схемы армирования на влагосодержание

На рис. 3 приведена типовая зависимость влагосодержания от геометрических размеров (100×100 мм и 100×10 мм) и схемы армирования ([0/0] и [0/90]) в условиях сорбции ($\phi=85\%$, 60°C) и десорбции (при 60°C).

Установлено влияние схемы армирования на величину влагосодержания образцов. Так, у образцов с геометрическими размерами 100×10 мм со схемой армирования [0/90] влагосодержание выше, чем у образцов с армированием [0/0] с аналогичными геометрическими размерами. В течение 20 сут у образцов с геометрическими размерами 100×100 мм со схемой армирования [0/90] прирост влагосодержания выше, чем у образцов со схемой армирования [0/0]. После 20 сут сорбции влагосодержание образ-

цов начинает выравниваться и максимальное равновесное влагосодержание практически совпадает. Это можно объяснить тем, что у образцов со схемой армирования [0/90] размер поврежденной зоны больше, чем у образцов с армированием [0/0], так как при изготовлении образцов со схемой армирования [0/90] резка осуществляется во всех направлениях поперек волокна. Это связано с размером поврежденной кромки образцов при различной схеме армирования (см. рис. 1).

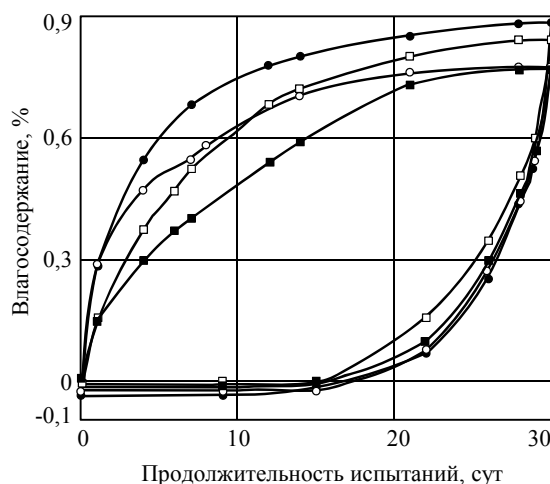


Рис. 3. Зависимость влагосодержания от геометрических размеров и схемы армирования [0/0] (100×10 мм (□) и 100×100 мм (■)); [0/90] (100×10 мм (●) и 100×100 мм (○))

В поврежденной зоне образуются микротрещины, которые распространяются вглубь матрицы от края образца вдоль армирующих волокон. Следовательно, основное направление проникновения влаги в материал проходит через поврежденную кромку вдоль волокна, вследствие этого значение влагосодержания у образцов со схемой армирования [0/90] выше, чем с армированием [0/0]. С увеличением геометрических размеров образца влияние поврежденной зоны на влагосодержание уменьшается.

Влияние торцевых поверхностей на влагосодержание

Для оценки влияния торцевой поверхности на влагосодержание проводилось исследование изменения влагосодержания от значения отношения фронтальных $S_{\text{фронт}}$ площадей к торцевым $S_{\text{торц}}$ ($\hat{S} = S_{\text{фронт}}/S_{\text{торц}}$). На рис. 4 приведена типовая зависимость равновесного влагосодержания от отношения площадей для образцов с геометрическими размерами 100×10 мм ($\hat{S}=5,8$), 100×25 мм ($\hat{S}=12,8$), 100×50 мм ($\hat{S}=21,4$) и 100×100 мм ($\hat{S}=32,1$) мм.

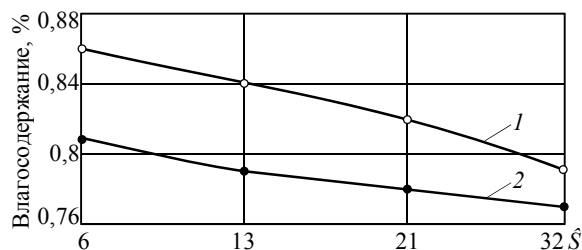


Рис. 4. Зависимость равновесного влагосодержания от отношения площадей \hat{S} при схемах армирования [0/0] (1) и [0/90] (2)

С увеличением отношения площадей (увеличение геометрических размеров) влагосодержание уменьшается, так как увеличивается соотношение \hat{S} . Таким образом,

для уменьшения влияния торцевого эффекта в процессе сорбции влаги следует использовать образцы, где $S_{\text{фронт}}$ значительно больше $S_{\text{торц}}$.

Влияние влагосодержания на физико-механические характеристики

Проведено исследование влияния влагосодержания на физико-механические характеристики. Испытания на определение прочности проводились на стандартных образцах размером: 50×10×2 мм – при изгибе, 125×10×2 мм – при сжатии, 20×10×2 мм – при сдвиге, а также 4×4×20 мм – для определения интервала и температуры расстекловывания. В таблице приведены значения прочности при изгибе, сжатии, сдвиге, интервал и температура расстекловывания при минимальном и максимальном равновесном влагосодержании.

Изменение физико-механических характеристик в зависимости от влагосодержания

Влагосодержание	Относительная прочность, %, при			Интервал расстекловывания, °С	Температура расстекловывания, °С
	изгибе	сжатии	сдвиге		
Максимальное (равновесное)	85	88	90	100–166	138
Минимальное (после сушки)	98	95	100	136–170	154

Наиболее сильно при максимальном равновесном влагосодержании изменяется прочность при изгибе, прочность при сжатии и сдвиге уменьшается на 10–12%, что объясняется пластифицирующим влиянием влаги на полимерную матрицу. После сушки прочность при сжатии восстановилась на 95% и прочность при сдвиге – на 100% от исходного значения.

Температура расстекловывания уменьшается с 157°С в исходном состоянии до 138°С при максимальном равновесном влагосодержании, интервал расстекловывания расширяется с 130–162°С до 100–166°С.

После процесса сушки интервал расстекловывания сужается и смещается в зону более высоких температур – до 136–170°С, температура расстекловывания восстанавливается.

Полученные результаты свидетельствуют, что изменение прочности, интервала и температуры стеклования связано с процессом пластификации влагой полимерной матрицы [11, 12]. Это также подтверждается тем, что после процесса сушки материал практически полностью восстанавливает свои свойства до исходных значений.

Разработка стандарта по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания

На основе результатов исследования процесса сорбции и десорбции влаги в углепластике разработан стандарт предприятия. Стандарт организации регламентирует необходимое оборудование, средства измерений, геометрические размеры образцов и порядок проведения испытаний для определения коэффициента диффузии и предельного влагосодержания образцов углепластика.

Для расчета коэффициента диффузии используется прямолинейный участок кинетической кривой, получаемый на стадии десорбции. Коэффициент диффузии рассчитывают по уравнению (ASTMD 5229/D 5229M):

$$D_t = \pi \left(\frac{h}{4M_m} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2, \quad (1)$$

где h – толщина образца, мм; M_m – равновесное влагосодержание, %; M_1 и M_2 – исходное и конечное влагосодержание на линейном участке кинетической кривой, г; $\sqrt{t_2}$ и $\sqrt{t_1}$ – значения времени линейного участка кинетической кривой.

Расчет предельного влагосодержания материала W^∞ без учета поврежденной кромки проводится с подстановкой коэффициента диффузии D_i в уравнение:

$$W^\infty = 1 - \exp\left(-7,3 \cdot \left(\frac{D_i}{h^2}\right)^{0,75}\right). \quad (2)$$

Таким образом, можно рассчитать предельное влагосодержание материала при его влагонасыщении через фронтальную поверхность, т. е. имитацию влагонасыщения материала в составе элемента конструкции (бесконечная или полубесконечная пластина).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
3. Орлов М.Р. Стратегические направления развития испытательного центра ФГУП «ВИАМ» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 387–393.
4. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М. Алексей Тихонович Туманов – инициатор создания композитов /В сб. тезисов докладов межотраслевой науч.-технич. конф. «Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении». М.: ВИАМ. 2009. С. 6–9.
5. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути их решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–423.
6. Кириллов В.Н., Ефимов В.А. Проблемы исследования климатической стойкости авиационных неметаллических материалов /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007. М.: ВИАМ. 2007. С. 379–388.
7. Yoshino Sugito, Winkelmann C., La Saponara V. Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance //Composites Science and Technology. 2010. V. 70. №5. P. 829–839.
8. Mikols W.J., Seferis J.C., Apicella A., Nicolais L. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies //Polym. Compos. 1982. V. 3. №3. P. 118–124.
9. Старцев О.В., Кузнецов А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Сенаторова О.Г. Моделирование влагопереноса в слоистых пластиках и стеклопластиках //Физическая мезомеханика. 2002. Т. 5. №2. С. 109–114.
10. Старцев О.В., Филистович Д.В., Кузнецов А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Дементьева Л.А. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде //Перспективные материалы. 2004. №1. С. 20–26.
11. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1971. Т. 2. С. 627–633.
12. Mishra G., Mohapatra S.R., Behera P.R., Dash B., Mohanty U.K., Ray B.C. Environmental stability of GFRP laminated composites: an emphasis on mechanical behavior //Aircraft Eng. and Aerosp. Technol. 2010. V. 82. №4. P. 258–266.

REFERENS LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Grashhenkov D.V., Chursova L.V. Strategija razvitija kompozicionnyh i funkcional'nyh materialov [Strategy of development of composite and functional materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–242.
3. Orlov M.R. Strategicheskie napravlenija razvitija ispytatel'nogo centra FGUP «VIAM» [Strategic directions of development of the test center Federal State Unitary Enterprise VIAM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 387–393.
4. Kablov E.N., Gunjaev G.M. Aleksej Tihonovich Tumanov – iniciator sozdanija kompozitov [Alexey Tikhonovich Tumanov – the initiator of creation of composites] /V sb. tezisov dokladov mezhotraslevoj nauch.-tehnič. konf. «Kompozicionnye materialy v aviakosmicheskom materialovedenii». M.: VIAM. 2009. S. 6–9.
5. Kirillov V.N., Starcev O.V., Efimov V.A. Klimaticheskaja stojkost' i povrezhdaemost' polimernyh kompozicionnyh materialov, problemy i puti ih reshenija [Climate firmness and damageability of polymeric composite materials, problems and ways of their decision] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 412–423.
6. Kirillov V.N., Efimov V.A. Problemy issledovanija klimaticheskaj stojkosti aviacionnyh nemetallicheskih materialov [Problems of research of climatic firmness of aviation nonmetallic materials] /V sb. 75 let. Aviacionnye materialy. Izbrannye trudy «VIAM» 1932–2007. M.: VIAM. 2007. S. 379–388.
7. Yoshino Sugito, Winkelmann C., La Saponara V. Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance //Composites Science and Technology. 2010. V. 70. №5. P. 829–839.
8. Mikols W.J., Seferis J.C., Apicella A., Nicolais L. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies //Polym. Compos. 1982. V. 3. №3. P. 118–124.
9. Starcev O.V., Kuznecov A.A., Krotov A.S., Anihovskaja L.I., Senatorova O.G. Modelirovanie vlagoperenosa v sloistyh plastikah i stekloplastikah [Moisture transfer modeling in layered plasticity and fibreglasses] //Fizicheskaja mezomehanika. 2002. T. 5. №2. S. 109–114.
10. Starcev O.V., Filistovich D.V., Kuznecov A.A., Krotov A.S., Anihovskaja L.I., Dement'eva L.A. Deformiruemost' listovyh stekloplastikov na osnove kleevykh prepregov pri sdvigovyh nagruzkah vo vlazhnoj srede [Deformability of sheet fibreglasses on the basis of glue prepregs at shift loadings in the damp environment] //Perspektivnye materialy. 2004. №1. S. 20–26.
11. Kargin V.A. Jenciklopedija polimerov. M.: Sovetskaja jenciklopedija [Encyclopedia of polymers]. 1971. T. 2. S. 627–633.
12. Mishra G., Mohapatra S.R., Behera P.R., Dash B., Mohanty U.K., Ray B.C. Environmental stability of GFRP laminated composites: an emphasis on mechanical behavior //Aircraft Eng. and Aerosp. Technol. 2010. V. 82. №4. P. 258–266.