

Практическое применение термического анализа при разработке и исследовании полимерных композиционных материалов

Practical application of thermal analysis in the development and study of polymer composites

Н.В. АНТЮФЕЕВА, А.В. СЛАВИН, В.А. БОЛЬШАКОВ

N.V. ANTYUFEEVA, A.V. SLAVIN, V.A. BOLSHAKOV

ФГУП «ВИАМ»
ant2361@mail.ru

Современные многофункциональные термоаналитические комплексы, оснащенные вычислительной техникой, по своей сути являются мобильными лабораториями. Они способны решать самые разнообразные материаловедческие и технологические задачи как в прикладных научных исследованиях, так и при контроле качества продукции, поставляемой производственным предприятиям. На примере экспериментальных данных, полученных при исследовании процессов отверждения термореактивных полуфабрикатов (препрегов) полимерных композиционных материалов (ПКМ), показаны методические возможности современных приборов для термического анализа, позволяющих исследовать и прогнозировать изменение технологических свойств препрегов в широком интервале температур.

Modern multifunctional thermoanalytical complexes equipped with computers are inherently mobile laboratories. They are able to solve a wide variety of problems in materials science and technology, both in applied research and in the quality control of products supplied to manufacturing enterprises. Using the example of experimental data obtained in the study of the curing processes of thermosetting semi-finished products (prepregs) of polymer composite materials (PCM), the methodological possibilities of modern devices for thermal analysis are shown. They allow investigating and predicting changes in the technological properties of prepregs in a wide temperature range.

Ключевые слова: термический анализ, полимерные композиты, препреги, методики.

Keywords: thermal analysis, glass fiber reinforced plastic, analysis methodology, matrix curing degree.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-25-27

Введение

На протяжении целого ряда лет происходит непрерывный рост объёма применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделиях авиационной и космической техники [1]. Совершенствование и широкое распространение современного оборудования, предназначенного для экспериментальных исследований в области материаловедения, стало серьёзным стимулом для широкого внедрения инструментальных методов анализа в процессы разработки и контроля качества исходных компонентов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ начиная с 60-х годов прошлого века. В то же время, распространение компьютерной техники значительно упростило выполнение вычислительных задач при обработке экспериментальных данных.

Качество и эксплуатационная надежность изделий из композиционных материалов зависят от свойств препрегов и углепластиков, используемых для их изготовления. В авиационной промышленности в прежнее время, а зачастую и сейчас, основными критериями качества готовой продукции традиционно служили и служат показатели эксплуатационных свойств: конструкционных (прочность, жесткость, твердость) и специальных (теплофизические, электро- и радиофизические и др.) [2–4]. В настоящее время, при создании сложной современной техники, выдвигаются повышенные требования к применяемым материалам. Усложняются составы и рецептуры исходных компонентов и полуфабрикатов. В этой ситуации возникает необходимость тщательного и при этом оперативного контроля и надёжного прогнозирования их свойств не только по конечным показателям, но и на всех этапах технологической цепочки: от исходных компонентов к полуфабрикату и к готовому изделию [5, 6]. Это значит, что специалистам-технологам необходимы показатели, характеризующие ход процесса превращения полуфабриката в готовый к эксплуатации материал. На фоне ускоренного развития экспериментальной и вычислительной техники одним из наиболее эффективных средств, позволяющих исследовать свойства материалов и процессов, протекающих в них при изменении температуры, являются методы термического анализа [7–9]. Продаваемые в настоящее время ведущими мировыми компаниями

и постоянно совершенствующиеся исследовательские комплексы выполняют функции термоаналитических мини-лабораторий и широко используются как при разработке новых материалов, так и для контроля их качества при промышленном производстве изделий в различных областях техники [10–12].

В наше время сокращение времени и снижение стоимости разработки новой продукции имеет первостепенное значение для всех отраслей промышленности. Помимо удовлетворения непрерывно растущих требований к максимальным нагрузкам новых конструкционных элементов, большое значение придается обеспечению их долговечности. Поэтому разработчикам необходимо не только оценивать механические и термические свойства используемых материалов, но и оптимизировать их для получения нужных характеристик, изменения состав материала и параметры производственного процесса [13–15].

В статье приводятся результаты экспериментальных и расчетных исследований, выполненных в рамках реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.», комплексного научного направления №2 «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» [16].

Объекты и методы исследования

Преимущества лопастей из ПКМ по сравнению с металлическими общеизвестны: ресурс и срок службы лопастей с лонжеронами из металлических сплавов ограничен по условиям усталостной прочности и коррозионной стойкости (1000 часов, 5 лет). Ресурс и срок службы лопастей из композиционных материалов значительно выше. Так, на ОАО МВЗ им. М.Л. Миля эксплуатируются лопасти с лонжеронами из стеклопластика марки ВПС-18 на связующем ЭДТ-10П свыше 20 лет с налетом более 20 тыс. часов.

Опыт эксплуатации вертолетов с лонжеронами несущих лопастей из стеклопластика ВПС-18 в странах с тропическим климатом показал наличие такого явления, как значительный «стояночный свес» лопастей, вызываемый изменением упруго-прочных свойств материала при естественном нагреве, что, очевидно, свя-

зано с недостаточной теплостойкостью связующего ЭДТ-10П в стеклопластике ВПС-18.

Разработан односторонний стеклопластик конструкционного назначения ВПС-31 на основе стеклянного ровинга РВМПН-1200-14 и расплавного эпоксидного связующего ВСР-3М, получаемый методом намотки или выкладки препрега с последующим формированием в автоклаве или прессе. Все исходные компоненты стеклопластика ВПС-31 выпускаются отечественной промышленностью. Преимущества стеклопластика ВПС-31 перед материалом аналогичного назначения ВПС-18 следующие:

- Повышенная температура эксплуатации (100°C вместо 80°C);
- Повышенная жизнеспособность препрега (90 суток вместо 5–7), что позволяет стабилизировать процесс производства крупногабаритных изделий авиационной техники вне зависимости от цикла намотки-выкладки, а также организовать централизованные поставки препрегов предприятиям отрасли;
- Повышенный предел выносливости при осевом растяжении на базе 107 циклов (500 МПа вместо 250 МПа);
- Более низкое водопоглощение (0,25% вместо 0,42%).

Препрег производится по расплавной технологии, которая является экологически более чистой и пожаробезопасной по сравнению с традиционной растворной технологией.

Стеклопластик ВПС-31 рекомендуется в качестве конструкционного материала для изготовления методом намотки или выкладки силовых элементов летательных аппаратов, а также высоконагруженных изделий авиационной техники, работающих при знакопеременных нагрузках.

Материал может эксплуатироваться в диапазоне температур от -60 до 100°C длительно и до 120°C – 2000 ч. Ориентировочный срок эксплуатации и хранения – 10 лет.

В настоящей работе предпринята попытка сравнительной оценки изменения жесткости (модуля упругости при изгибе) при динамическом нагреве образцов стеклопластиков ВПС-31 и ВПС-18 с реальной ориентацией армирующего наполнителя, имеющей место в конструкции лонжерона лопасти вертолета.

Использование методов термического анализа позволяет при минимальных затратах времени и средств всесторонне исследовать разрабатываемый материал, определить его эксплуатационные характеристики [17–19].

Исследование образцов проводили на модульных приборах термоаналитического комплекса швейцарской фирмы Mettler Toledo: термомеханическом анализаторе TMA/SDTA 840e (рис. 1) и динамическом механическом анализаторе DMA 861e (рис. 3).



Рис. 1. Модуль TMA/SDTA 840e с установленным приспособлением для трехточечного изгиба с незакрепленными концами.

Измерительные модули подключены к персональному компьютеру, что позволяет задавать условия эксперимента, проводить и автоматически записывать результаты в режиме реального времени, а по окончании экспериментального цикла обрабатывать их.

Модульный прибор TMA/SDTA 840e позволяет исследовать реологические свойства и деформационную теплостойкость материала.

Термоанализатор DMA 861e представляет семейство модульных приборов термического анализа STAR^e, которые пользуются заслуженной популярностью благодаря своим отличным техниче-

ским характеристикам, применению новейших технологий измерений и простоте эксплуатации.

Этот прибор представляет особый интерес для изучения механических свойств – жесткости, демпфирования, гистерезисного поведения при создании новых материалов для аэрокосмической отрасли, значительно расширяет возможности изучения их свойств. Высокая скорость и точность измерений делают прибор незаменимым для разработки новых материалов, контроля качества и анализа причин разрушения.

Оценочную деформационную теплостойкость стеклопластиков определяли методом ТМА при воздействии динамической нагрузки в следующих условиях:

- скорость нагрева 5 °C/мин;
- рабочий интервал температур: начальная + 25° величина нагрузки 0,3–0,8 Н;
- частота нагружения 1 Гц.

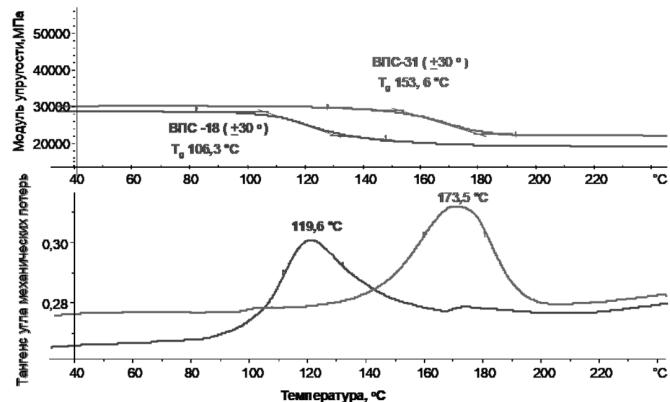


Рис. 2. Термомеханические кривые. Определение температуры стеклования стеклопластиков ВПС-18 и ВПС-31 с ориентацией наполнителя ±30°.



Рис. 3. Модуль DMA 861e с установленным зажимом для трехточечного изгиба с незакрепленными концами.

Результаты испытаний

Испытания образцов методом DMA проводили при воздействии динамической нагрузки в следующих условиях:

- скорость нагрева 3°C/мин;
- рабочий интервал температур: от +25 до +250°C;
- динамическую сдвиговую нагрузку прикладывали с частотой 10 Гц;
- значение амплитуды силы при испытаниях задавали равным 5 Н;
- величина амплитуды смещения составляла 100 мкм;
- испытания проводятся в статической воздушной среде.

Таблица 1. Значения температуры стеклования полимерной матрицы и модуля упругости в стеклопластиках ВПС-18 и ВПС-31.

Наименование стеклопластика	Temperatura стеклования, °C		Modulus uprugosti, GPa	
	Orientaliya napolniteliya		Orientaliya napolniteliya	
	0°	±30°	0°	±30°
ВПС-18	121,1	114,7	50,1	27,5
ВПС-31	160,5	158,1	52,3	27,4

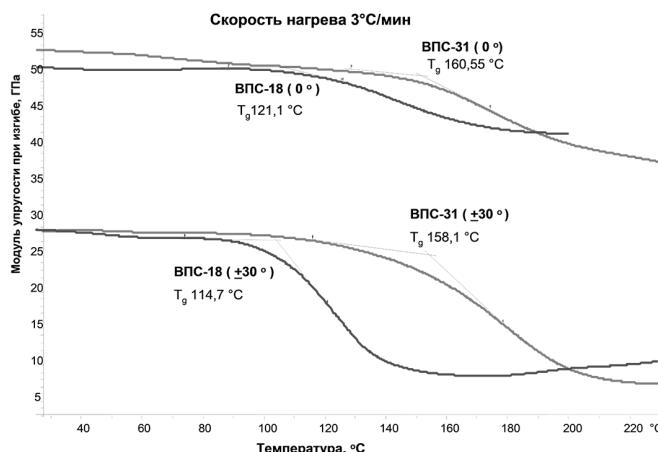


Рис. 4. Термодинамические кривые. Температурная зависимость модуля упругости пластиков ВПС-18 и ВПС-31 с разной ориентацией наполнителя.

Математически обработанные экспериментальные кривые приведены на рис. 4.

Выводы

Как показали испытания, проведенные методами ТМА и ДМА, стеклопластики с одинаковой ориентацией наполнителя имеют практически одинаковые модули упругости, но пластик ВПС-31 обладает более высокой теплостойкостью (рис. 2, 4). Это подтверждает возможность замены материала ВПС-18 в лопастях вертолета на стеклопластик ВПС-31.

Литература

- Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
- Раскутин А.Е., Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.11.2017).
- Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. Конструкционные полимерные углероданокомпозиты – новое направление материаловедения // Все материалы. 2012. №12. С. 2–9.
- Гуняев Г.М., Кривонос В.В., Румянцев А.Ф., Железина Г.Ф. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов // Конверсия в машиностроении. 2004. №4 (65). С. 65–69.
- Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. №4(65). С.65–69.
- Антиофеева Н.В., Алексашин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков // Приложение к журналу «Все материалы. Энциклопедический справочник». 2012. №4. С. 18–27.
- Антиофеева Н.В., Столянков Ю.В., Исходжанова И.В. Исследование и оценка свойств полимерных композиционных материалов по методикам, гармонизированным с международными стандартами // Конструкции из полимерных композиционных материалов. 2013. №3. С. 41–45.
- Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18. 2016.
- Cabeza L.F, Castell A, Barreneche C, de Gracia A, Fernandez A. I. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. Renewable & Sustainable Energy Reviews 2011. №2, P. 12–25.
- Cabeza L.F, Castell A, Medrano M, Martorell I, Perez G, Fernandez A.I. Experimental study on the performance of insulation materials in Mediterranean construction. Energy & Buildings 2010; №42(5). P. 630–636.
- Mehling H, Cabeza L.F. Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; Berlin (Germany), 2008. ISBN: 978-3-540-68556-2. P. 63–72.
- Fernandez A.I, Cabeza L.F, Barreneche C, Chimenos J.M, Espiell F, Segarra M, Solé C. Waste removal of EAFD by means of its stabilization integrating it into a building material. User Com 2014. №32, P. 5–11.
- METTLER TOLEDO Collected Applications Handbook, Volume №1. P. 21–27.
- METTLER TOLEDO Collected Applications Handbook. Volume №2. P. 34–40.
- Ni Jing, Elastomer seals: Creep behavior and glass transition by TMA, User Com №28, P. 13–16.
- Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1(34). С. 3–33. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
- Антиофеева Н.В., Комарова О.А., Павловский К.А., Алексашин В.М. Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11ТР // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.11.2017).
- Антиофеева Н.В., Алексашин В.М., Столянков Ю.В. Современное методическое обеспечение термоаналитических исследований полимерных композитов и препрегов // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. № 3. С. 176–184.
- Антиофеева Н.В., Алексашин В.М. Применение методов термического анализа для определения показателей технологических и эксплуатационных свойств материалов// Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 1. С. 55–64.