

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-39-43>

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ УГЛЕПЛАСТИКА, ОТФОРМОВАННЫХ МЕТОДОМ ИНФУЗИИ

© Евгений Алексеевич Вешкин*, Вячеслав Иванович Постнов,
Валентин Владимирович Семенычев,
Александр Александрович Баранников

Ульяновский научно-технологический центр «ВИАМ»; Россия, 432010, г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, д. 34;

*e-mail: untcviam@viam.ru

*Статья поступила 11 июля 2019 г. Поступила после доработки 23 декабря 2019 г.
Принята к публикации 25 декабря 2019 г.*

Традиционно применяемые методы оценки свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) в большинстве случаев дают обобщенную картину и лишь некоторые из них позволяют получить более детальную информацию. Представлены результаты исследования отформованных методом инфузии образцов углепластика. Микротвердость полимерной матрицы образцов толщиной около 8 мм оценивали на поперечных шлифах в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (боковой и торцевой поверхностях) при нагрузке на индентор микротвердомера 10 г (0,1 Н). Установлено, что величина микротвердости матрицы углепластика по толщине образца (от лицевой к его оборотной поверхности) меняется по параболическому закону с максимальными значениями в сердцевине и минимальными в подповерхностных зонах. Полученные графические зависимости изменения микротвердости по толщине в двух взаимно перпендикулярных плоскостях оказались подобны (коэффициенты объемной анизотропии практически совпадают). С помощью микроскопических исследований поперечных шлифов выявлена структура исследуемого углепластика, оценены толщины матрицы и слоев углеродного наполнителя, определены схемы выкладки и ориентации лент из углеродного наполнителя. Исследованы зоны, в которых определяли микротвердость матрицы. Изображения шлифов с отпечатками индентора свидетельствуют о том, что измерения проводили непосредственно на матрице, причем в зонах, свободных от наполнителя. Использование такой дифференциальной характеристики, как микротвердость, дает возможность оценить свойства матрицы в каждой конкретной структурной составляющей, что может быть полезно при контроле характеристик отформованных конструкций из ПКМ.

Ключевые слова: углепластик; матрица; наполнитель; микротвердость; экзотермические эффекты; дефекты формования.

STUDY OF THE PROPERTIES OF CARBON PLASTIC SAMPLES FORMED BY THE INFUSION METHOD

© Evgeny A. Veshkin*, Vyacheslav I. Postnov, Valentin V. Semenychev,
Alexander A. Barannikov

VIAM Ulyanovsk Science and Technology Centre, 34, ul. Vrachy Mikhaylova, g. Ulyanovsk, 432010, Russia;

*e-mail: untcviam@viam.ru

Received July 11, 2019. Revised December 23, 2019. Accepted December 25, 2019.

Traditional methods used for assessing the properties of polymer composite materials (PCM) in most cases present a generalized picture and only few of them provide more detailed information. We present the results of studying carbon fiber samples molded using the infusion method with a thickness of about 8 mm. The microhardness of the PCM matrix was measured on transverse sections in two mutually perpendicular planes, named side and end surfaces, load of a microhardness indenter being 10 g (0.1 N). The studies revealed that the microhardness of the carbon fiber matrix in depth from the front surface of the sample to opposite one varies according to a parabolic law with maximum values in the core and minimum values in the subsurface zones. Moreover, statistical calculations showed the significance of differences in the microhardness values measured in two mutually perpendicular planes. The obtained graphical dependences of the microhardness variation measured over the thickness of the samples in two mutually perpendicular planes are similar in shape, whereas the volume anisotropy coefficients are almost equal. Microscopic studies of transverse sections of the samples revealed the structure of the studied carbon fiber reinforced plastic, provided determination of the thickness of the matrix and layers of the carbon filler, as

well as the layout and orientation of the carbon filler tapes. The results of microscopic studies of zones in which the matrix microhardness was measured directly are also presented along with the obtained images of thin sections with indenter prints of the microhardness tester which indicate that the measurements were carried out directly on the matrix in areas free of the filler. The use of microhardness as a differential characteristic made it possible to evaluate the properties of the matrix in each specific structural component. The results can be used in assessing the properties of molded PCM structures.

Keywords: carbon fiber reinforced plastic (carbon plastic); matrix; filler; microhardness; exothermic effects; molding defects.

Введение

В настоящее время широкое распространение в авиационной промышленности получили полимерные композиционные материалы (ПКМ) [1]. Использование в ПКМ связующих нового поколения позволило обеспечить материалам упруго-прочностные характеристики, необходимые для повышения работоспособности конструкций [2].

По мере все большего применения полимерных композиций в промышленности увеличиваются и объемы исследований их механических и физических свойств, а также технологических режимов и приемов изготовления [3 – 7].

Свойства современных ПКМ определяются не только составами полимерного связующего и армирующего наполнителя, хотя и они важны, но и технологическими процессами их формования (температурно-временными режимами, способами подвода тепла и охлаждения, степенью вакуумирования и др.) [8 – 11]. Вместе с тем математические методы исследования и моделирование процессов отверждения и получаемых свойств позволяют создавать ПКМ с заданными характеристиками [12 – 14].

Микротвердость — дифференциальный показатель, характеризующий свойства исследуемого материала в определенной структурной составляющей [15, 16]. Исследования показали, что экстремальные значения микротвердости приходится на середину высотного сечения отвержденного связующего, а характер ее изменения по толщине образца подчиняется параболической зависимости [17 – 19]. Поскольку процесс

полимеризации связующего в объеме происходит неравномерно, то вполне возможно проявление анизотропии свойств после его отверждения по толщине [20].

Цель работы — исследование образцов углепластика, отформованных методом инфузии, путем оценки микротвердости матрицы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях высотного сечения.

Методы, материалы, оборудование

Исследовали отформованные методом инфузии образцы углепластика (толщина — 8 мм) на основе расплавленного эпоксидного связующего PRISM EP2400 (производитель Solvey Group) и наполнителя в виде ленты из углеродного волокна Toray T700. Микротвердость матрицы ПКМ определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3М (ГОСТ 9450 – 76) (нагрузка на индентор — 10 г (0,1 Н)) в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (боковой и торцевой) (рис. 1).

Линии, по которым проводили измерения, располагались от лицевой поверхности образца на глубинах 0,5, 2, 4, 6 и 7,5 мм (симметрично относительно сердцевинной поверхности образца). Условно выделим следующие зоны: подповерхностные (глубина залегания — 0,5 и 7,5 мм); полусредние (2 и 6 мм); сердцевинную (глубина залегания — 4 мм). В каждой из зон делали по 12 уколов индентором. По средним значениям диагоналей полученных отпечатков рассчитывали значение микротвердости.

Микроскопические исследования шлифов проводили на металлографическом инвертированном микроскопе «Олимпус».

В качестве количественной характеристики анизотропии изменения микротвердости матрицы использовали безразмерный коэффициент объемной анизотропии (B), который определяли по формуле

$$B = (H_{\text{ис}} - H_{\text{уп}}) / H_{\text{ис}},$$

где $H_{\text{ис}}$, $H_{\text{уп}}$ — значения микротвердости в сердцевинной и подповерхностной (непосредственно под лицевой поверхностью) зонах высотного сечения образца.

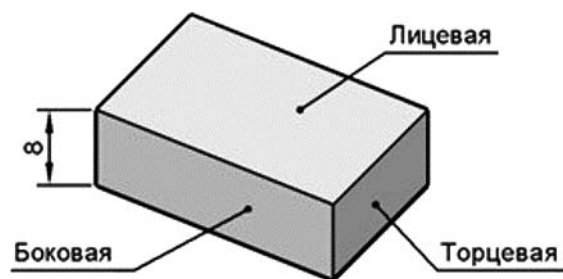


Рис. 1. Схема расположения плоскостей для определения микротвердости по толщине образца

Fig. 1. The arrangement of planes for measuring microhardness over the thickness of the sample

Статистическую обработку результатов измерения диагоналей отпечатков осуществляли стандартными методами [21].

Обсуждение результатов

Результаты измерений диагоналей отпечатков и значений микротвердости матрицы для торцевой и боковой плоскостей приведены в таблице. Видно, что разброс значений диагоналей отпечатков невелик (<1 мкм).

На рис. 2 приведены зависимости микротвердости матрицы от глубины залегания.

Видно, что кривые изменения микротвердости имеют параболическую форму. В подповерхностных и полусредних зонах (глубина залегания — 0,5, 7,5 и 2, 6 мм) разница между значениями микротвердости минимальна и составляет 7 – 8 МПа, а в сердцевинной части (глубина залегания — 4 мм) возрастает до 14 МПа. При этом коэффициент B для торцевой поверхности составляет 0,19, для боковой — 0,18.

Поскольку величины микротвердости в одноименных зонах взаимно перпендикулярных плоскостей отличаются незначительно, провели статистическую обработку результатов измерения диагоналей отпечатков индентора и рассчитали среднеквадратические отклонения для подповерхностных и сердцевинных зон. Установили, что микротвердость подповерхностной зоны в торцевой плоскости меняется от 214 до 216, а в боковой — от 208 до 209 МПа. В сердцевинной зоне торцевой плоскости интервал изменений составляет 265 – 268, в боковой — 252 – 254 МПа. Так как диапазоны не перекрывают друг друга, то полученные различия в значениях микротвердости взаимно перпендикулярных плоскостей следует считать значимыми, что свидетельствует о возможности наличия кристаллической составляющей в отвержденном связующем.

На рис. 3 приведены структуры образца с размерами слоев матрицы и наполнителя. Видно,

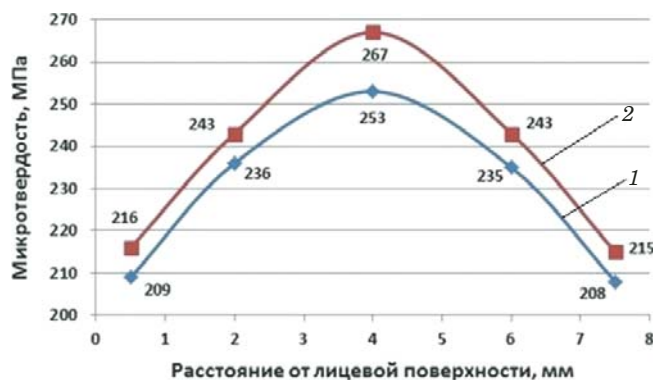


Рис. 2. Зависимости микротвердости матрицы от глубины залегания в боковой (1) и торцевой (2) плоскостях

Fig. 2. The dependences of the microhardness of the matrix on the depth of occurrence in the lateral (1) and end (2) planes

что слои наполнителя 1, 2 и 3 ориентированы перпендикулярно плоскости шлифа, параллельно ей или под углом соответственно. Между ними и над слоем параллельных плоскости шлифа волокон 2 располагаются слои матрицы 4 и 5. Прослеживаются отдельные участки 6, в которых отсутствует наполнитель, и область искривления угольной ленты 7.

На рис. 4 показаны отпечатки индентора в подповерхностной и сердцевинной зонах шлифа. Видно, что в подповерхностной зоне укол индентора 1 приходится непосредственно в матрицу 2 и не задевает наполнитель 3. Дефект формования (4) композита связан с разрывом углеленты. В сердцевинной области отпечатки индентора 1 фиксировали в матрице 2 между параллельными и перпендикулярными плоскости шлифа слоями наполнителя 3. Область нанесения укола составляла 40 – 50 мкм, что обеспечивалось малой (10 г) нагрузкой на индентор.

Результаты исследований для торцевой (числитель) и боковой (знаменатель) плоскостей образца

The results obtained for the end (in the numerator) and side (in the denominator) sample planes

Глубина, мм	Значение диагонали отпечатка, мкм						Среднее значение диагонали отпечатка, мкм	Микротвердость, МПа
0,5	29,16/29,47	29,15/29,45	28,45/29,76	29,06/29,79	30,07/29,46	28,06/29,21	29,03/29,49	216/209
2	27,02/27,41	27,09/27,95	27,33/27,94	27,33/27,94	27,34/27,63	27,63/27,94	27,36/27,77	243/236
4	25,82/26,42	26,12/26,73	25,81/27,03	25,51/26,72	26,42/27,03	26,42/27,03	26,11/26,81	267/253
6	27,33/27,94	27,39/27,96	27,02/27,96	27,04/27,63	27,33/27,95	27,33/27,69	27,35/28,80	243/235
7,5	28,84/29,76	29,16/29,45	29,16/29,26	29,15/29,45	29,45/29,77	29,16/29,76	29,08/29,54	215/208

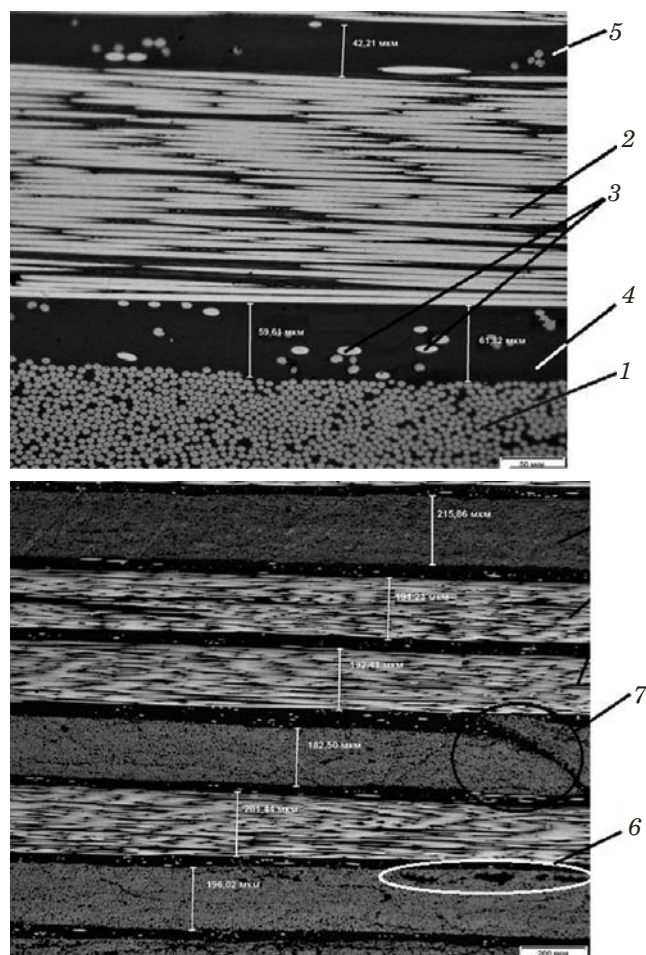


Рис. 3. Структуры образца углепластика при разном увеличении

Fig. 3. Structures of the carbon fiber reinforced plastic sample at different magnification

Закключение

Таким образом, проведенные исследования углепластика на основе расплавного эпоксидного связующего PRISM EP2400 и наполнителя в виде ленты из углеродного волокна Toray T700 выявили параболические зависимости изменения микротвердости матрицы по толщине образца во взаимно перпендикулярных плоскостях. При этом максимальные значения приходились на середину сечения, а минимальные — на подповерхностные зоны. Статистическая обработка результатов измерений диагоналей отпечатков подтвердила значимость полученных данных. Анизотропия свойств полимерной матрицы по толщине образца (коэффициент объемной анизотропии) составила 0,19 и 0,18 для торцевой и боковой плоскостей соответственно. Исследования структуры композита показали, что чередование слоев наполнителя и матрицы достаточно стабильное, хотя и имеют место отдельные структурные дефекты.

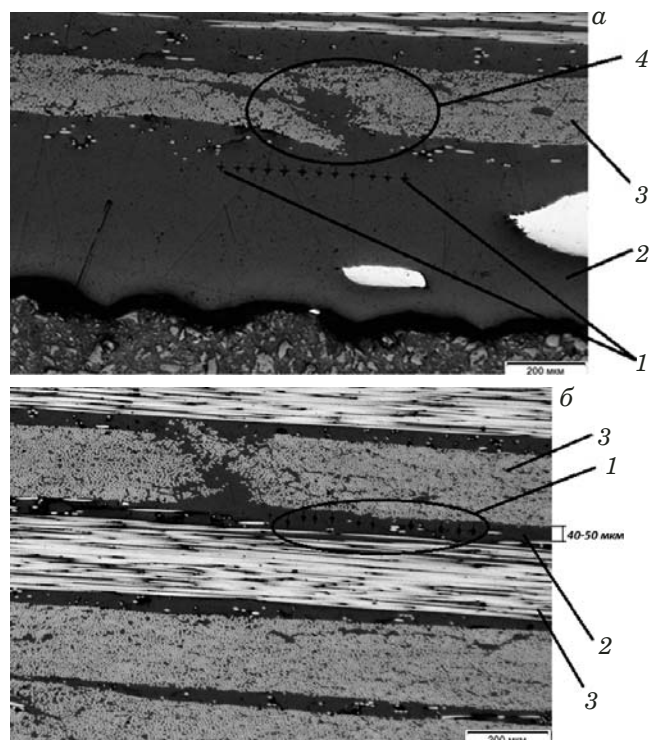


Рис. 4. Отпечатки индентора на матрице в подповерхностной (а) и сердцевинной (б) зонах

Fig. 4. Indenter prints on the matrix in the subsurface (a) and core (b) areas

Финансирование

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2 «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [22].

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. Раскутин А. Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов / Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 344 – 348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
3. Раскутин А. Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях / Авиационные материалы и технологии, 2017. № S. С. 349 – 367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
4. Гуляев И. Н., Гуляев Г. М., Раскутин А. Е. Полимерные композиционные материалы с функциями адаптации и диагностики состояния / Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 242 – 253.
5. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран» / Под ред. Е. Н. Каблова. — М.: Фонд «Наука и жизнь», 2013. — 128 с.
6. История авиационного материаловедения. ВИАМ — 80 лет: годы и люди / Под ред. Е. Н. Каблова. — М.: ВИАМ, 2012. — 520 с.
7. История авиационного материаловедения: ВИАМ — 75 лет поиска, творчества, открытий / Под ред. Е. Н. Каблова. — М.: Наука, 2007. — 343 с.

8. Платонов А. А., Коган Д. И., Душин М. И. Изготовление трехмерных ПКМ методом пропитки пленочным связующим. / Пластические массы. 2013. № 6. С. 56 – 61.
9. Мостовой А. С., Леденев А. Н. Модифицирование эпоксидных полимеров нанодисперсным кремнием / Физика и химия обработки материалов. 2017. № 4. С. 61 – 66.
10. Аристов В. М., Аристова Е. П. Влияние релаксационных явлений на физические свойства полимерных материалов / Пластические массы. 2017. № 5 – 6. С. 3 – 6.
11. Аристов В. М., Аристова Е. П. Влияние структурной неоднородности на физические свойства частично кристаллических полимеров / Пластические массы. 2016. № 3 – 4. С. 15 – 17.
12. Дубинский С. В., Севастьянов Ф. С., Сафонов А. А., Абаймов С. Г., Розин Н. В., Федулов Б. Н. Метод расчетного определения прочностных свойств конструкций с учетом образования микро- и макропор при вакуумной инфузии / Композиты и наноструктуры. 2016. Т. 8. № 3. С. 151 – 159.
13. Федулов Б. Н., Сафонов А. А., Кантор М. М., Ломов С. В. Моделирование отверждения термопластических композитов и оценка величин остаточных напряжений / Композиты и наноструктуры. 2017. Т. 9. № 2. С. 102 – 122.
14. Антюфеева 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.
15. Курицына А. Д. Применение метода микротвердости для определения некоторых свойств полимерных материалов. — М.: Наука, 1965. — 264 с.
16. Вешкин Е. А., Постнов В. И., Семенычев В. В., Крашенинникова Е. В. Исследование микротвердости и склерометрических характеристик связующего УП-2227Н, отвержденного при различных режимах / Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1. С. 39 – 45. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-39-45.
17. Вешкин Е. А., Постнов В. И., Семенычев В. В., Крашенинникова Е. В. Микротвердость и склерометрия, как критерии степени отверждения связующего ЭДТ-69Н / Материаловедение. 2018. № 10. С. 3 – 7. DOI: 10.301044/1684-579X-2018-0-10-3-7.
18. Вешкин Е. А., Постнов В. И., Семенычев В. В., Крашенинникова Е. В., Ершов В. В. Оценка кинетики отверждения полиэфирной смолы во времени стандартными и нестандартными методами / Пластические массы. 2018. № 11 – 12. С. 42 – 46.
19. Вешкин Е. А., Постнов В. И., Семенычев В. В., Крашенинникова Е. В. Анизотропные свойства отвержденных связующих / Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 8. С. 20 – 24. DOI: 10.31044/1813-7008-2018-0-8-20-24.
20. Калистратова Л. Ф., Егорова В. А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера / Материаловедение. 2019. № 1. С. 3 – 8.
21. Кенуй М. Г. Быстрые статистические вычисления. Упрощенные методы оценивания и проверки: справочник. — М.: Статистика, 1979. — 69 с.
22. 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.
4. Gulyaev I. N., Gunyaev G. M., Raskutin A. E. Polymer composite materials with functions of adaptation and state diagnostics / Aviat. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 242 – 253 [in Russian].
5. Kablov E. N. (ed.). Armor for Buran. Materials and technologies VIAM for the ISS “Energy-Buran”. — Moscow: Fond “Nauka i zhizn”, 2013. — 128 p. [in Russian].
6. Kablov E. N. (ed.). History of aeronautical materials science. VIAM — 80 years: years and people. — Moscow: VIAM, 2012. — 520 p. [in Russian].
7. Kablov E. N. (ed.). History of Aeronautical Materials Science: VIAM — 75 years of search, creativity, discoveries. — Moscow: Nauka, 2007. — 343 p. [in Russian].
8. Platonov A. A., Kogan D. I., Dushin M. I. Production of three-dimensional PCM by the method of impregnation with a film binder / Plast. Massy. 2013. N 6. P. 56 – 61 [in Russian].
9. Mostovoy A. S., Ledenev A. N. Modification of epoxy polymers with nanodispersed silicon / Fiz. Khim. Obrab. Mater. 2017. N 4. P. 61 – 66 [in Russian].
10. Aristov V. M., Aristova E. P. Influence of relaxation phenomena on the physical properties of polymeric materials / Plast. Massy. 2017. N 5 – 6. P. 3 – 6 [in Russian].
11. Aristov V. M., Aristova E. P. Effect of structural heterogeneity on the physical properties of partially crystalline polymers / Plast. Massy. 2016. N 3 – 4. P. 15 – 17 [in Russian].
12. Dubinsky S. V., Sevastyanov F. S., Safonov A. A., Abaimov S. G., Rozin N. V., Fedulov B. N. The method of calculating the determination of the strength properties of structures with regard to the formation of micro and macro pores with vacuum infusion / Kompoz. Nanostrukt. 2016. Vol. 8. N 3. P. 151 – 159 [in Russian].
13. Fedulov B. N., Safonov A. A., Kantor M. M., Lomov S. V. Simulation of thermoplastic composites calibration and evaluation of residual stress values / Kompoz. Nanostrukt. 2017. Vol. 9. N 2. P. 102 – 122 [in Russian].
14. Antyufeeva N. V., Aleksashin V. M., Stolyankov Yu. V. Modern methodological support of thermoanalytical studies of polymer composites and prepregs / Kompoz. Nanostrukt. 2014. Vol. 6. N 3. P. 176 – 184 [in Russian].
15. Kuritsyna A. D. Application of microhardness method to determine some properties of polymeric materials. — Moscow: Nauka, 1965. — 264 p. [in Russian].
16. Veshkin E. A., Postnov V. I., Semenychev V. V., Krashe-ninnikova E. V. The study of microhardness and sclerometric characteristics of the UP-2227N binder, hardened under various conditions / Aviat. Mater. Tekhnol. 2018. N 1. P. 39 – 45. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-39-45 [in Russian].
17. Veshkin E. A., Postnov V. I., Semenychev V. V., Krashe-ninnikova E. V. Microhardness and sclerometry, as criteria for the degree of curing of the binder EDT-69N / Materialovedenie. 2018. N 10. P. 3 – 7. DOI: 10.301044/1684-579X-2018-0-10-3-7 [in Russian].
18. Veshkin E. A., Postnov V. I., Semenychev V. V., Krashe-ninnikova E. V., Ershov V. V. Evaluation of the kinetics of curing of polyester resin in time by standard and non-standard methods / Plast. Massy. 2018. N 11 – 12. P. 42 – 46 [in Russian].
19. Veshkin E. A., Postnov V. I., Semenychev V. V., Krashe-ninnikova E. V. Anisotropic properties of hardened binders / Klei. Germetiki. Tekhnol. 2018. N 8. P. 20 – 24. DOI: 10.31044/1813-7008-2018-0-8-20-24 [in Russian].
20. Kalistratova L. F., Egorova V. A. The ordering of the amorphous phase as one of the characteristics of the supramolecular structure of the amorphous-crystalline polymer / Materialovedenie. 2019. N 1. P. 3 – 8 [in Russian].
21. Kenuy M. G. Fast statistical calculations. Simplified assessment and verification methods: reference book. — Moscow: Statistika, 1979. — 69 p. [in Russian].
22. Kablov E. N. Innovative developments of FSUE “VIAM” SSC RF for the implementation of the “Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period until 2030” / Aviat. Mater. Tekhnol. 2015. N 1(34). P. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33 [in Russian].

REFERENCES

1. Kablov E. N. Strategic directions of development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030 / Aviat. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 7 – 17 [in Russian].
2. Raskutin A. E. Development Strategy for Polymer Composite Materials / Aviat. Mater. Tekhnol. 2017. N S. P. 344 – 348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348 [in Russian].
3. Raskutin A. E. Russian polymer composite materials of a new generation, their development and implementation in promising developed structures / Aviat. Mater. Tekhnol. 2017. N S. P. 349 – 367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367 [in Russian].