

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКА В РЕЗУЛЬТАТЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

А.Н. Блазнов¹, А.С. Кротов, В.Б. Маркин², В.В. Фирсов¹, М.Е. Журковский¹,
Н.В. Бычин¹, З.Г. Сакошев³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул

³Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск

Проведены исследования изменения свойств базальтопластика после выдержки в климатической камере при температуре 60 °С и влажности 100 % в течение 2-х месяцев. Механические свойства (прочность, предельную деформацию и модуль упругости) определяли методом продольного изгиба, температуру стеклования измеряли методом ТМА по ГОСТ 32618.2-2014, изменение состояния поверхности оценивали по специальной методике цифрового преобразования микрофотографий поверхности образцов в распределение градаций серого. Выявлено, что механические свойства и температура стеклования образцов после климатического старения повышаются. Это объясняется эффектом пластификации и доотверждением связующего при повышенной влажности и температуре. Результаты соответствуют данным других авторов. Выявлена корреляция между изменением состояния поверхности и изменением свойств образцов базальтопластика.

Ключевые слова: климатическое старение, полимерные композиционные материалы, базальтопластик, механические свойства, температура стеклования, состояние поверхности

ВВЕДЕНИЕ

К наиболее значимым эксплуатационным факторам воздействия на полимерные композиционные материалы (ПКМ) относятся: влажность, повышенные температуры, циклы нагрева и охлаждения и механические нагрузки [1]. На практике, чтобы избежать длительных трудоемких испытаний, прибегают к исследованиям влияния каждого фактора в отдельности, а результирующий коэффициент воздействия определяют путем перемножения частных коэффициентов [2].

Но как показывают натурные длительные испытания [2-6], одновременное влияние 2-х и более значимых факторов может привести к синергетическому эффекту, когда комплексное воздействие оказывается намного сильнее, чем сумма влияния всех факторов по отдельности.

Вследствие большой географической протяженности территория России охватывает большое разнообразие климатических поясов – от крайне холодного (Якутск, Крайний Север) до теплого влажного морского (Сочи, Геленджик). В предыдущих исследованиях установлено, что наименьшее деструктивное воздействие на композит оказывает холодный и умеренный климат, а наибольшее – теплый влажный. Выбор условий испытаний (температура 60 °С и влажность 100 %) обусловлен наихудшим сценарием эксплуатации ПКМ.

Цель исследований – оценить влияние повышенной влажности и температуры на физико-механические и термомеханические свойства образ-

цов ПКМ и сопоставить их с изменением поверхности при климатических испытаниях.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для испытаний были изготовлены на установке намотки по технологии, описанной в работе [7]. Сущность способа изготовления однонаправленных пластин [8] основана на плотной намотке (виток к витку) цилиндрической оболочки из пропитанного связующим ровинга на металлическую оправку, с последующим разрезанием, разверткой в лист, подпрессовкой и полимеризацией в форме изделия. Так было изготовлено три однонаправленных листовых образца базальтопластика (условное обозначение партий № 2-4).

Определили исходные механические свойства образцов методом продольного изгиба [2, 7].

Затем оставшиеся образцы от каждой партии были разбиты на 2 группы, предназначенные для климатических испытаний. Образцы первой группы выдерживали в ненагруженном состоянии при температуре 60 °С и влажности 100 % в климатической камере GRONLAND в течение 1 месяца, образцы второй группы – в течение 2-х месяцев, соответственно.

После экспонирования образцов определяли их механические свойства методом продольного изгиба, температуру стеклования методом термомеханического анализа (ТМА) по ГОСТ 32618.2-2014, оценивали изменение поверхности с помощью экспресс-анализа обработки микрофотографий [9] и сравнивали эти характеристики с исходными параметрами образцов до экспонирования.

Средние значения механических характеристик: прочности (σ , МПа), модуля упругости (E , МПа) и предельной деформации (ϵ %) образцов до и после климатического старения в камере приведены в таблице 1.

Типичные диаграммы нагружения образцов от партии 4 с разным временем старения приведены на рисунке 1.

Табл. 1. Результаты определения механических свойств

Группа образцов	№ партии	ϵ %	E , МПа	σ , МПа
Исходные	Партия 2	4,06	49002	1802
	Партия 3	4,01	49647	1788
	Партия 4	4,01	47488	1640
После 1 месяца старения	Партия 2	4,02	48718	1724
	Партия 3	3,45	50448	1537
	Партия 4	4,28	47270	1715
После 2 месяцев старения	Партия 2	3,93	54735	1780
	Партия 3	3,97	52101	1842
	Партия 4	4,17	53148	1901

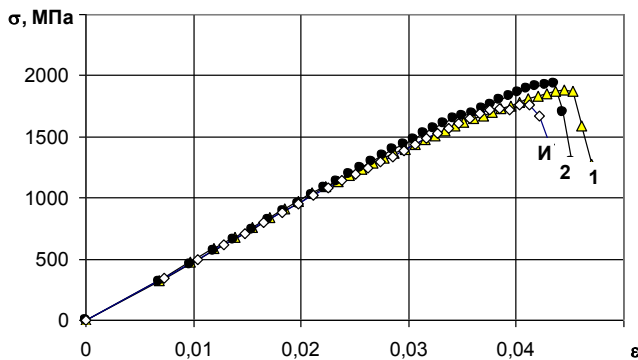
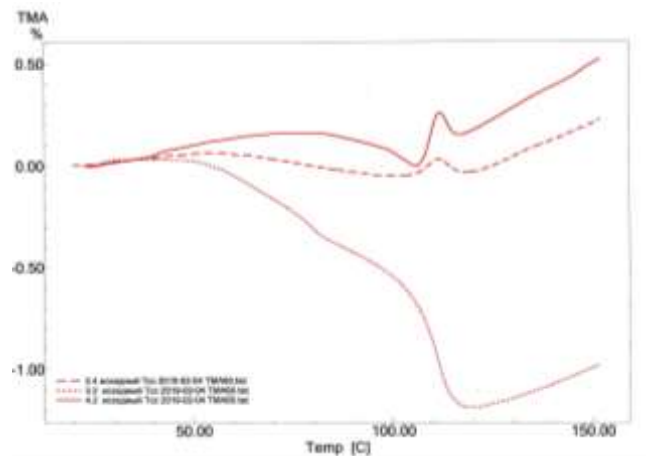
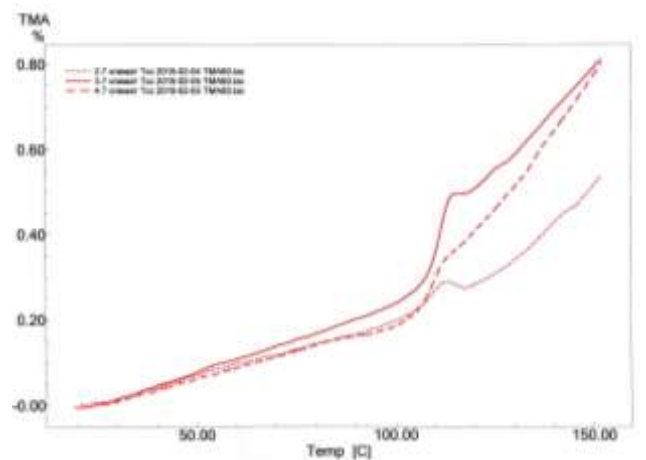


Рис. 1. Диаграммы нагружения образцов базальтопластика от партии 4: И – исходные; 1 – после 1 месяца старения; 2 – после 2 месяцев старения

По данным таблицы 1 и рисунка 1 можно заключить, что физико-механические свойства в течение 2-х месяцев старения изменяются незначительно и находятся в поле разбросов. После первого месяца старения модуль упругости не изменяется, для партии 2 и 4 отмечено повышение деформации (видимо сказывается эффект пластификации связующего парами воды). После второго месяца наблюдается общее повышение модуля упругости для всех образцов на 8-10 % от исходного значения, что можно объяснить дополнительной полимеризацией материала в температурно-влажностных условиях климатической камеры. Это же подтверждают ТМА-кривые образцов до и после старения (рисунок 2).



а



б

Рис. 2. ТМА-кривые для образцов от партий 2-4 в исходном состоянии (а) и после климатического старения 1 месяц (б)

Из графиков рис.2 можно заключить, что после выдержки в климатической камере 1 месяц свойства образцов стабилизировались – в температурно-влажностных условиях произошло снятие внутренних напряжений. Температура стеклования в среднем повысилась от 115 °С до 120 °С, что свидетельствует о доотверждении связующего. Во второй месяц температура стеклования по данным ТМА практически не изменилась.

Этот эффект наблюдался в работах [10-12]. Авторы этих работ объясняют это явление каталитическим влиянием влаги на доотверждение эпоксидных полимеров. Суть эффекта: при пластификации влагой уменьшается эффективность межмолекулярного взаимодействия, активные группы приобретают большую подвижность, благодаря чему образуются дополнительные поперечные связи. После удаления влаги возрастает температура стеклования, модули упругости и прочность эпоксидных полимеров [10-12].

Микрофотографии поверхности образцов с увеличением в 100, 500, 1000, 2000 и 3000 крат от каждой партии были обработаны согласно методике, приведенной в работе [9]. Выбран масштаб увеличения 500,

который захватывает большую поверхность образца, и более точно описывает изменение поверхности в результате климатического воздействия. На рисунке 3 приведены итоги цифровой обработки изображений в виде кумулятивных функций распределения (CDF) по каждому образцу.

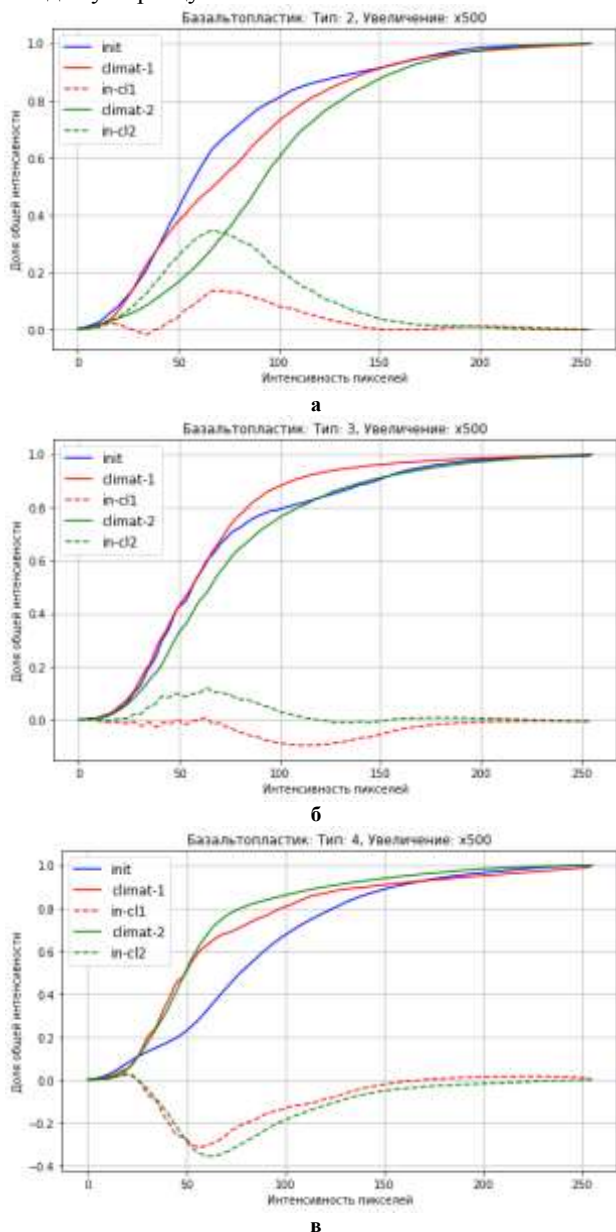


Рис. 3. Сравнение кумулятивной функции распределения (CDF) образцов от партий 2-4 (а-в): сплошные кривые – функция CDF исходных образцов (init), после одного месяца (climat-1), и после двух месяцев старения (climat-2); пунктирные кривые – разница функции CDF в исходном состоянии и после климатического старения

Из сравнения функций на рисунке 3 можно сделать заключение, что для партии 2 климатическое воздействие было более заметным во второй месяц экспонирования образцов, для партии 3 – климатическое воздействие несущественно, для партии 4 – кли-

матическое воздействие было в первый месяц экспонирования, во второй – незначительное.

Наряду с исследованием поверхности, оценка физико-механических и термомеханических параметров образцов выявила незначительное изменение свойств в результате климатического воздействия, в сторону улучшения этих свойств. Очевидно, время воздействия в течение 2-х месяцев при температуре 60 °С и влажности 100 % в климатической камере оказалось явно недостаточно, чтобы вызвать существенные деструктивные изменения поверхности и свойств образцов.

Выявлена качественная корреляция между изменением физико-механических, термомеханических свойств образцов и состоянием поверхности. Для более точной, количественной корреляции и определение знака этих изменений (улучшение / ухудшение), необходимо набрать достаточный статистический материал и продолжить исследования с увеличением времени экспонирования образцов и с учетом других значимых факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены исследования изменения физико-механических и термомеханических свойств базальтопластика в результате климатического старения в камере в течение двух месяцев при температуре 60 °С и влажности 100 %.

2. Установлено повышение механических свойств (прочности, предельной деформации и модуля упругости) и повышение температуры стеклования после климатического старения. Эти результаты согласуются с данными других авторов и объясняются эффектом пластификации эпоксидного связующего влагой.

3. Проведены исследования состояния поверхности образцов после климатического старения, установлена взаимосвязь между изменением свойств образцов и кумулятивной функцией распределения.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каблов Е.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, А.С. Кротов, В.Н. Кириллов // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 1. – С. 34-40.
2. Блазнов, А.Н. Методы механических испытаний композиционных стержней: монография / А.Н. Блазнов, В.Ф. Савин, Ю.П. Волков, А.Я. Рудольф, О.В. Старцев, В.Б. Тихонов; под ред. А.Н. Блазнова, В.Ф. Савина. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. – 314 с.
3. Кычкин А.К. Климатическая стойкость базальтокомпозитных арматур / А.К. Кычкин, В.В. Попов, А.А. Кычкин // Наука и образование. – 2017. – № 1 (85). – С. 71-74.
4. Федоров Ю.Ю. Влияние низких температур на поведение предварительно деформированного стеклопластика / Ю.Ю. Федоров, Ф.И. Бабенко // Пластические массы. – 2018. – № 1-2. – С. 9-11.

5. Старцев О.В. Исследование долговечности полимерных композиционных материалов при статических нагрузках / О.В. Старцев, А.Н. Блазнов, М.Г. Петров, Е.В. Атясова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. – № 6. – С. 9-20.

6. Блазнов А.Н. Исследование долговечности композитов под воздействием нагрузки и повышенной влажности / А.Н. Блазнов, Д.Е. Зимин, Е.Э. Анисимов, А.В. Синицин, М.Е. Журковский // Научно-технический вестник Поволжья. – 2018. – № 11. – С. 98-101.

7. Журковский М.Е. Исследование механических свойств наноточных гибридных полимерных композиционных материалов / М.Е. Журковский, З.Г. Сакошев, А.Н. Блазнов, Д.Е. Зимин, В.В. Фирсов, В.В. Самойленко, Н.Н. Ходакова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2018. – № 3(23). – С. 39-43.

8. Патент № 2597811 РФ. Способ определения механических характеристик полых трубчатых изделий из полимерных композиционных материалов / Самойленко В.В., Блазнов А.Н., Фирсов В.В., Зимин Д.Е., Ходакова Н.Н., Углова Т.К., заявитель и патентообладатель ИПХЭТ СО РАН – № 2015128703, заявл. 14.07.2015, опубл. 20.09.2016, – Бюл. № 26.

9. Блазнов А.Н. Экспресс-анализ микрофотографий образцов базальтопластика в исходном состоянии и после климатического старения / А.Н. Блазнов, А.С. Кротов, В.Б. Маркин, В.В. Фирсов, М.Е. Журковский, Н.В. Бычин, З.Г. Сакошев // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 3(27). – С. 108-115.

10. Старцев О.В. Структурные изменения в пластифицированном сетчатом эпоксидном полимере / О.В. Старцев, И.И. Перепечко, Л.Т. Старцева, Г.П. Машинская // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1983. – Т. 25. – № 6. – С. 457-461.

11. Startseva L.T. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic ageing / L.T. Startseva, S.V. Panin, O.V.

Startsev, A.S. Krotov // Doklady Physical Chemistry. – 2014. – Vol. 456. – No 1. – P. 77-81.

12. Startsev V.O. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers / V.O. Startsev, M.P. Lebedev, K.A. Khrulev, M.V. Molokov, A.S. Frolov, T.A. Nizina // Polymer Testing. – 2018. – V.65. – P.281-296.

Блазнов Алексей Николаевич – д.т.н., доцент, заведующий лабораторией материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305882, e-mail: blaznov74@mail.ru.

Кротов Анатолий Сергеевич – к.ф.-м.н., e-mail: askrotov@list.ru

Маркин Виктор Борисович – д.т.н., профессор, профессор кафедры современных специальных материалов АлтГТУ, тел. (3852)290896, e-mail: mvb1942@mail.ru

Фирсов Вячеслав Викторович – ведущий инженер лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Журковский Максим Евгеньевич – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: makhimik@mail.ru

Бычин Николай Валерьевич – старший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Сакошев Захар Германович – студент гр. АПХП-41 БТИ АлтГТУ, тел. (3854)305906, e-mail: fak1_00@mail.ru

CHANGE IN PHYSICOMECHANICAL AND THERMOMECHANICAL BEHAVIOR OF BASALT PLASTIC AS A RESULT OF WEATHERING

A.N. Blaznov¹, A.S. Krotov, V.B. Markin², V.V. Firsov¹, M.E. Zhurkovsky¹, N.V. Bychin¹, Z.G. Sakoshev³

¹ Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

² Polzunov Altai State Technical University (AltSTU), Barnaul

³ Biysk Technological Institute, Polzunov Altai State Technical University (BTI AltSTU), Biysk

The change in behavior of basalt fiber-reinforced plastic (BFRP) after being held in a climatic chamber at 60 °C and 100 % humidity for 2 months was investigated. Mechanical properties (strength, ultimate deformation, elastic modulus) were measured by the longitudinal bending technique; glass transition temperature was determined by TMA as per GOST 32618.2-2014; and the variation of the surface condition was evaluated by a special procedure of digital conversion of specimen surface micrographs into a grey-shade distribution histogram. The mechanical behavior and glass transition of the specimens after climatic ageing were found to increase. This is explained by the plasticization effect and post-curing of the binder at elevated humidity and temperature. The findings are on a par with the literature data. The correlation was found between the surface condition variation and behavior variation of the BFRP specimens.

Index terms: weathering, polymer composite materials, basalt fiber-reinforced plastic, mechanical behavior, glass transition, surface condition

REFERENCES

1. Kablov E.N. Climatic ageing of aviation composite materials. III. Significant ageing factors / E.N. Kablov, O.V. Startsev, A.S. Krotov, V.N. Kirillov // *Deformatsiya i Razrusheniye Materialov*. – 2011. – No. 1. – P. 34-40.
2. Blaznov, A.N. Mechanical test methods for composite rods: monograph / A.N. Blaznov, V.F. Savin, Yu.P. Volkov, A.Ya. Rudolf, O.V. Startsev, V.B. Tikhonov; Eds. A.N. Blaznov, V.F. Savin. – Biysk: AltSTU Press, 2011. – 314 p.
3. Kychkin A.K. Weathering resistance of basalt composite reinforcements / A.K. Kychkin, V.V. Popov, A.A. Kychkin Кычкин // *Science and Education*. – 2017. – No. 1 (85). – P. 71-74.
4. Federov Yu.Yu. Effect of low temperatures on behavior of pre-deformed glass fiber-reinforced plastic / Yu.Yu. Federov, F.I. Babenko // *Plasticheskie Massy*. – 2018. – № 1-2. – С. 9-11.
5. O.V. Startsev, A.N. Blaznov, M.G. Petrov and E.V. Atyasova. A Study of the Durability of Polymer Composites under Static Loads // *Polymer Science, Series D*, 2019, Vol. 12, No. 4, pp. 440–448. DOI: 10.1134/S1995421219040166
6. Blaznov A.N. Durability study of composites under load and elevated humidity / A.N. Blaznov, D.E. Zimin, Ye.E. Anisimov, A.V. Sinitin, M.E. Zhurkovsky // *Scientific and Technical Volga region Bulletin*. – 2018. – No.11. – P. 98-101.
7. Zhurkovsky M.E. Study of mechanical behavior of filament-wound hybrid polymer composite materials / M.E. Zhurkovsky, Z.G. Sakoshev, A.N. Blaznov, D.E. Zimin, V.V. Firsov, V.V. Samoilenko, N.N. Khodakova // *South-Siberian Scientific Bulletin*. – 2018. – No. 3(23). – P. 39-43.
8. RU Patent No. 2597811. A method for mechanical characterization of hollow tubular items made of polymer composite materials / Samoilenko V.V., Blaznov A.N., Firsov V.V., Zimin D.E., Khodakova N.N., Uglova T.K., applicant and patent-holder IPCET SB RAS – No. 2015128703, заявл. 14.07.2015, опублик. 20.09.2016, – Бюл. № 26.
9. Blaznov A.N. Quick analysis of micrographs of basalt plastic specimens before and after weathering / A.N. Blaznov, A.S. Krotov, V.B. Markin, V.V. Firsov, M.E. Zhurkovsky, N.V. Bychin, Z.G. Sakoshev // *South-Siberian Scientific Bulletin*. – 2019. – No. 3(27). – P. 108-115.
10. Startsev O.V. Structural variations in a plasticized reticulate epoxy polymer / O.V. Startsev, I.I. Perepechko, L.T. Startseva, G.P. Mashinskaya // *Polymer Science Series B*. – 1983. – V. 25. – No. 6. – P. 457-461.
11. Startseva L.T. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic ageing / L.T. Startseva, S.V. Panin, O.V. Startsev, A.S. Krotov // *Doklady Physical Chemistry*. – 2014. – Vol. 456. – No 1. – P. 77-81.
12. Startsev V.O. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers / V.O. Startsev, M.P. Lebedev, K.A. Khrulev, M.V. Molokov, A.S. Frolov, T.A. Nizina // *Polymer Testing*. – 2018. – V.65. – P.281-296.

Blaznov Alexey Nikolayevich – Dr. (Engin.), Assoc. Prof., Head of the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854)305882, e-mail: blaznov74@mail.ru.

Krotov Anatoly Sergeevich – Cand.Sci. (Phys.-Math.), e-mail: askrotov@list.ru

Markin Viktor Borisovich – Dr. (Engin.), Prof. At the Department of Advanced Special Materials, AltSTU, tel. (3852)290896, e-mail: mvb1942@mail.ru

Firsov Vyacheslav Viktorovich – Lead Engineer at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Zhurkovsky Maxim Evgenyevich – postgraduate, Junior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Bychin Nikolay Valeryevich – Senior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.

Sakoshev Zakhar Germanovich – undergraduate at APKhp-41 BTI AltSTU, tel. (3854)305906, e-mail: fak1_00@mail.ru