

# DOBÓR PROCESU KONDYCJONOWANIA PRÓBEK ZGODNIE Z WYMAGANIAMI KWALIFIKACJI KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH DO ZASTOSOWAŃ W KONSTRUKCJACH LOTNICZYCH

EWA KACZOROWSKA

Centrum Technologii Kompozytowych, Instytut Lotnictwa, Al. Krakowska 110/114, 02-256 Warszawa  
[ewa.kaczorowska@ilot.edu.pl](mailto:ewa.kaczorowska@ilot.edu.pl)

## Streszczenie

W artykule przedstawiono sposób kondycjonowania próbek według stosowanych na świecie regulacji dotyczących kwalifikacji kompozytowych materiałów lotniczych (FAA – Federalna Administracja Lotnictwa – Federal Aviation Administration, EASA – Europejska Agencja Bezpieczeństwa Lotniczego – European Aviation Safety Agency, MIL-HNBK – Podręcznik Wojskowy – Military Handbook). Przeprowadzono proces kondycjonowania próbek w komorze klimatycznej o zadanej temperaturze oraz wilgotności zgodnie z normą ASTM D5229. Przeprowadzono obliczenia w celu doboru parametrów klimatyzowania oraz dokonano weryfikacji stanu nasycenia próbek. Wykonane obliczenia zwróciły wartość współczynnika dyfuzji, dla badanych próbek wytworzonych w technologii bezautoklawowej z prepregu węglowo-epoksydowego CYTEC MTM46. Znajomość współczynnika dyfuzji pozwoliła zmniejszyć czas interwałowego ważenia o 30 %. Dokonano także selekcji rodzajów substancji chemicznych, które mogą mieć wpływ na trwałość materiału kompozytowego. Podsumowano i porównano stosowane procesy kondycjonowania według regulacji stosowanych do kwalifikacji materiałów lotniczych, oraz przeprowadzono proces klimatyzowania według normy ASTM D 5229.

Słowa kluczowe: kondycjonowanie, klimatyzowanie, kwalifikacja kompozytowych materiałów lotniczych

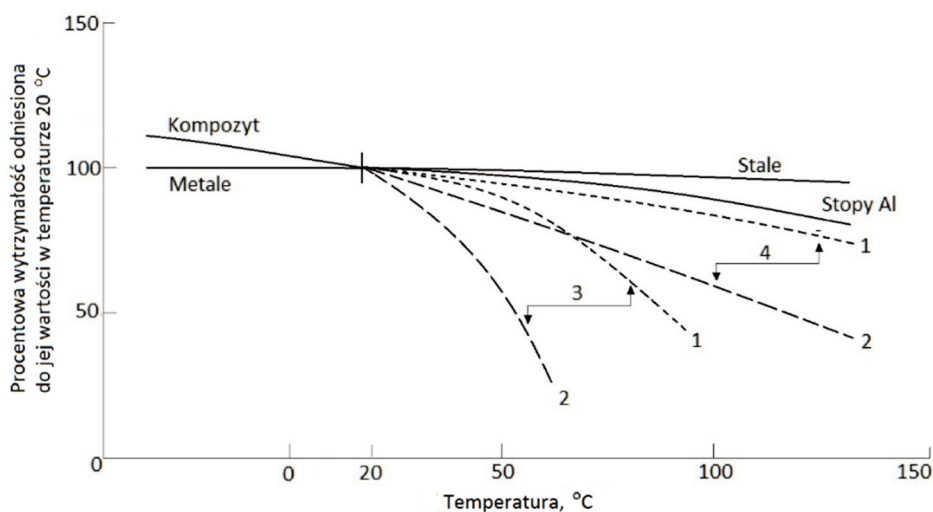
## 1. WSTĘP

Środowisko ma ogromny wpływ na trwałość materiałów. Wilgotność, temperatura, pierwiastki chemiczne oraz różnego rodzaju promieniowania (np. ultrafioletowe) wpływają niekorzystnie na strukturę materiałów powodując procesy korozyjne, a w materiałach polimerowych także takie zjawiska jak depolimeryzacja, czy degradacja [1]. W trakcie eksploatacji materiałów ich wytrzymałość na obciążenia mechaniczne oraz chemiczne może maleć ze względu na procesy zachodzące na ich powierzchni, takie jak korozja czy starzenie, lub w całej objętości np.: pęcznienie. Istotne zatem jest, aby określić wpływ czynników zewnętrznych na materiał. Należy zatem sprecyzować, w jakich warunkach dany materiał będzie pracował i na tej podstawie dokonać selekcji czynników, na działanie których należy wystawić próbki materiału przed badaniami lub

przeprowadzić odpowiednie symulacje. Proces kwalifikacji materiału stosowanego do wytwarzania struktur lotniczych składa się z szeregu testów. Bardzo istotne jest, aby określić wpływ środowiska na materiał kompozytowy, i z tego względu należy zasymulować warunki pracy przyszłej struktury lotniczej wykonanej z badanego materiału [2]. Każdy materiał kompozytowy przeznaczony do wytwarzania struktur lotniczych przed dopuszczeniem do obrotu handlowego musi uzyskać odpowiedni certyfikat [3]. Dokument taki zaświadcza, że dany materiał ma parametry zgodne z przedstawionymi przez dostawcę. Proces poprzedzający procedury certyfikacyjne to kwalifikacja materiału. W stosunku do materiałów o lotniczych zastosowaniach zostało wydanych kilka regulacji przez jednostki certyfikujące materiały oraz struktury lotnicze.

Podczas eksploatacji kompozyty są narażone na działanie czynników środowiskowych, które mogą wpływać na ich strukturę. Wpływ tych czynników na kompozyty CFRP odznacza się przede wszystkim pogorszeniem połączenia włókien z osnową ze względu na zmiany właściwości osnowy. Skutkuje to zapoczątkowaniem delaminacji, czyli rozwarstwień w strukturze. W podwyższonej temperaturze i wilgotności kompozyty te wykazują znaczne zmniejszenie wytrzymałości, np. w stosunku do metali (Rys. 1) [4].

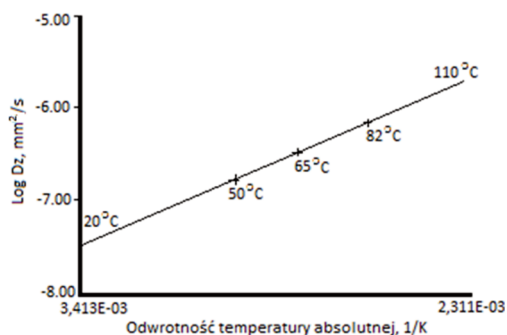
W celu określenia wpływu środowiska pracy na materiał kompozytowy należy się skupić na procesach zachodzących w polimerowej osnowie w kontakcie z czynnikami zewnętrznymi.



Rys. 1. Zależność wytrzymałości kompozytu polimerowego i metali w funkcji temperatury: środowisko: 1 – o normalnej wilgotności (30 %), 2 – o wysokiej wilgotności (60 %); temperatura utwardzania kompozytu: 3 – 90°C, 4 – 180°C [4]

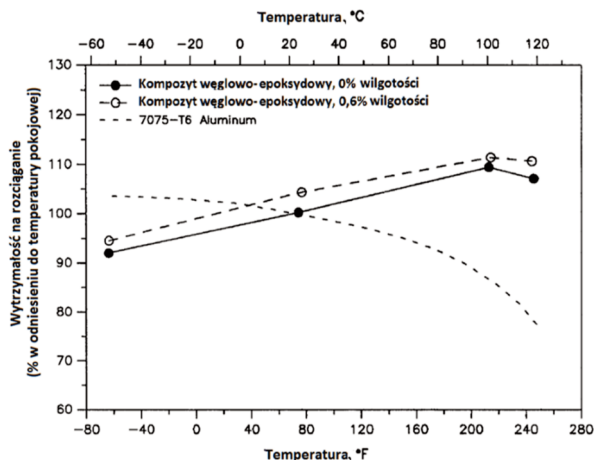
Degradacja materiałów polimerowych polega na częściowym rozpadzie makrocząsteczek na mniejsze fragmenty. Zmiany w budowie wewnętrznej kompozytu wpływają na właściwości materiału, a w niektórych przypadkach zdarza się, że w początkowej fazie degradacji następuje poprawa właściwości – w szczególności mechanicznych. Dzieje się tak za sprawą czynnika degradującego, który może powodować sieciowanie makrocząsteczek w osnowie polimerowej. W dalszej fazie nadmierne sieciowanie lub zmniejszenie masy cząsteczkowej wpływa na pogorszenie właściwości materiału polimerowego. Problemy wynikające z degradacji przekładają się na trwałość kompozytów - obniżenie bądź utrata adhezji między osnową a zbrojeniem. Można rozróżnić kilka rodzajów degradacji ze względu na czynnik ją wywołujący: mechaniczna, zmęczeniowa, cieplna, atmosferyczna, fotochemiczna, biologiczna, chemiczna, wysokoenergetycznego promieniowania [1, 5].

W procesach kwalifikacji materiałów kompozytowych do zastosowań lotniczych skupiono się na wpływie wilgoci i temperatury oraz czynników chemicznych. Długotrwałe oddziaływanie wysokiej temperatury na polimer może prowadzić do rozpadu wiązań w makrocząsteczkach, zarówno głównego łańcucha, jak i pęknięcia grup bocznych. Procesowi rozrywania łańcucha głównego towarzyszy zjawisko powstawania wolnych rodników. Zjawisko takie może również wystąpić na skutek długotrwałego działania wilgoci. Makrorodniki mogą ulegać depolimeryzacji, czyli rozpadowi na monomery, co prowadzi do zmniejszenia stopnia polimeryzacji. Wolne rodniki mają też tendencję do rekombinacji – wprowadza to najczęściej nieodwracalne zmiany w strukturze polimerów. Niekorzystnym zjawiskiem, w podwyższonej temperaturze i wilgotności, jest hydroliza, czyli przyjmowanie i oddawanie wody podczas reakcji chemicznej. Absorpcja wody prowadzi do pęcznienia materiału polimerowego, w którym to w momencie wysychania zaczynają powstawać naprężenia rozciągające zwiększające podatność na pęknięcie. Proces degradacji wynikający z kontaktu kompozytu z wodą oraz zmienną temperaturą (wynikającą z warunków atmosferycznych, pracy, czy wystawienia struktury na działanie promieni słonecznych) nazywany jest starzeniem [7]. Sztuczne starzenie jest stosowane w laboratoriach, aby zasymulować w przyspieszonym tempie procesy naturalnego rozkładu w warunkach atmosferycznych. W dokumentach FAA, EASA, MIL oraz normie ASTM D5229 określono parametry wyżej wymienionego procesu dla materiałów kompozytowych stosowanych na struktury lotnicze – temperatura  $71^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  oraz  $85\% \pm 5\%$  wilgotności. Wspomniane warunki wynikają z zależności Arrheniusa dla współczynnika dyfuzji (Rys. 2) [6, 7÷9].



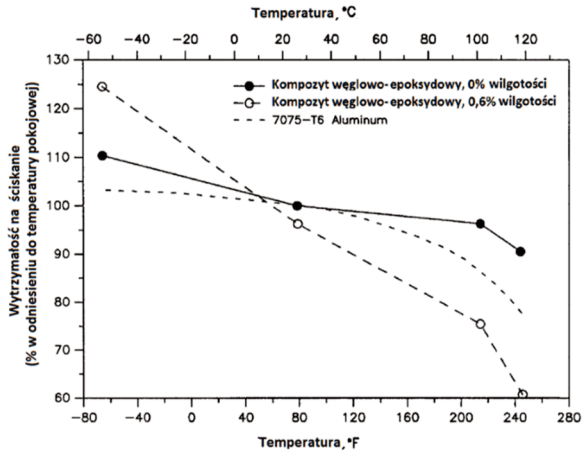
Rys. 2. Zależność Arrheniusa – współczynnika dyfuzji (log Dz) w funkcji temperatury, dla kompozytu węglowo-epoksydowego [7]

Właściwości mechaniczne kompozytu ulegają zmianie pod wpływem temperatury oraz stopnia jego nasycenia. Na rysunku 3 porównano wytrzymałość na rozciąganie kompozytu suchego (0% wilgotności) oraz nasyconego do 0,6% wilgotności. Wytrzymałość na rozciąganie rośnie wraz ze wzrostem temperatury aż do  $100^{\circ}\text{C}$ , a potem spada.



Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów i stopu aluminium w funkcji temperatury [7]

Wraz ze wzrostem temperatury znacznie bardziej spada wytrzymałość, na obciążenia ściskające, suchego materiału niż mokrego (Rys. 4).



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów i stopu aluminium w funkcji temperatury [7]

Projektując strukturę lotniczą, należy zwrócić uwagę na czynniki chemiczne, z jakimi będzie miała ona styczność. Wszystkie stosowane płyny na lotniskach, w tym do konserwacji samolotów, muszą spełniać standardy MIL-STD. MIL-HNBK jednoznacznie wskazuje na określone płyny, których działaniu musi zostać poddany kompozytowy materiał do zastosowań lotniczych w ramach testów kwalifikacyjnych i certyfikujących:

1. Paliwo lotnicze (JP-4) – zgodne ze specyfikacją MIL-T-5624;
2. Płyn hydrauliczny (Tri-N-butyl phosphate ester);
3. Rozpuszczalnik (Methyl Ethyl Ketone).

Należy wystawić badany materiał także na działanie innych płynów stosowanych podczas eksploatacji struktur lotniczych, takich jak: płyny odladzające na bazie glikolu propylenowego oraz mocznika, antyoblodzeniowe na bazie zasadowej oraz glikolu propylenowego, inhibitory korozji. Istotnym środowiskiem, którego wpływ należy sprawdzić jest słona woda. W celu sprawdzenia wpływu wyżej wymienionych środowisk na kwalifikowany materiał wykonuje się testy na ścinanie krótkiej belki po wcześniejszej ekspozycji próbek w wybranych płynach [7÷9].

## 2. WYNIKI BADAŃ

Regulacje prawne, dotyczące kwalifikacji materiałów kompozytowych na struktury lotnicze, w sprawie kondycjonowania próbek odnoszą się do normy ASTM D5229/D5229M oraz MIL-HNDB-17-1F. Norma ASTM D5229 to podstawa do opracowania procedur dotyczących klimatyzowania próbek wytworzonych z CFRP. Norma ta zawiera podstawowe wymagania dotyczące procesu suszenia oraz wymuszonego starzenia. Na jej podstawie można określić czas interwałowego ważenia próbek klimatyzowanych w celu określenia stopnia nasycenia. Gdy nie jest znany współczynnik dyfuzji dla danego materiału, czas ten wynosi 7 dni. Próbki można uznać za nasycone, gdy różnice zmiany masy pomiędzy interwałowymi ważeniami są mniejsze niż 0,020 %. Współczynnik dyfuzji można obliczyć na podstawie wcześniejszych pomiarów masy. Na tej podstawie do późniejszych próbek z tego samego materiału można wyliczyć indywidualny interwałowy czas między ważeniami.

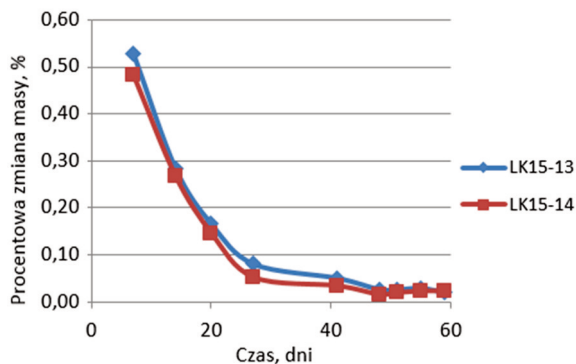
Do badań wykorzystano próbki wykonane z jednokierunkowego preimpregantu węglowo-epoksydowego MTM46/HTS40(12k)-150-35%RW o układzie warstw [0/90/0/90/02/45/-452/452/-452/45/02/90/0/90/0] w technologii bezautoklawowej. W tabeli 1 zestawiono wymiary próbek świadków, na których były wykonywane pomiary masy.

Tab. 1. Zestawienie grubości próbek [opracowanie własne, 2015]

Oznaczenie próbki	Grubość [mm]	Szerokość [mm]	Długość [mm]	Masa początkowa [g]
LK15-13	2,976	25,70	76,43	8,92258
LK15-14	2,764	25,74	76,40	8,41326

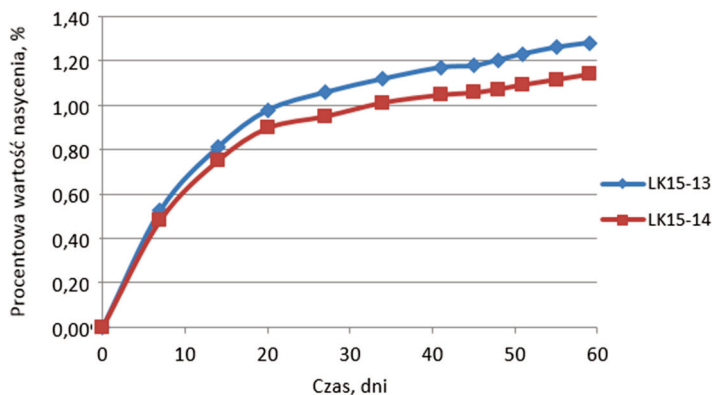
Próbki były klimatyzowane w warunkach zgodnych z FAA, EASA oraz MIL-HNDB-17-1F: w temperaturze 71°C i wilgotności 85 %.

Na podstawie normy ASTM D5229 materiał jest w pełni nasycony, gdy zmiana masy pomiędzy cyklicznymi ważeniami jest mniejsza niż 0,02 % (Rys. 5). Na rysunku 5 przedstawiono różnicę procentową nasycenia próbek pomiędzy kolejnymi ważeniami.



Rys. 5. Zmiana masy próbek pomiędzy ważeniami [opracowanie własne, 2015]

Na podstawie wykresu (Rys. 6) można wykonać szereg obliczeń dla kondycjonowanego materiału kompozytowego, aby usprawnić proces jego kondycjonowania.



Rys. 6. Przyrost masy próbek [opracowanie własne, 2015]

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

gdzie:  $D_z$  – współczynnik dyfuzji,  $h$  – grubość, mm,  $M_m$  – efektywna wartość nasycenia, %,  $M_1 - M_2$  – różnica nasyceń w początkowym zakresie liniowym,  $\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}$  – różnica pierwiastków czasów odpowiadającym nasyceniu  $M_2, M_1, \sqrt{s}^{-1}$ .

Na podstawie wzoru 1 obliczono współczynnik dyfuzji dla badanych próbek kompozytowych (MTM46/ HTS40(12k)-150-35%RW) i wyniósł on  $4,15 \cdot 10^{-7} \text{mm}^2/\text{s}$ . Wykorzystując obliczony współczynnik dyfuzji można wykonać dalsze obliczenia, które przyczynią się do usprawnienia procesu kondycjonowania.

$$t = \frac{h^2}{D_z} \left[ \frac{-1}{7,3} \ln \left( 1 - \frac{M(t) - M_b}{M_m - M_b} \right) \right]^{4/3} \quad (2)$$

gdzie:  $t$  – minimalny czas interwałowego ważenia, s;  $D_z$  – współczynnik dyfuzji,  $h$  – grubość, mm,  $M_m$  – efektywna wartość nasycenia, %;  $M_b$  – początkowa wartość nasycenia próbki, %.

Dzięki wykonanym obliczeniom według wzoru 2 określono minimalny czas pomiędzy ważeniami, po osiągnięciu efektywnego poziomu nasycenia materiału, który dla badanych próbek wynosi 452137 s (5 dni).

### 3. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego oraz wykonanych obliczeń dla badań eksperymentalnych sformułowano następujące wnioski:

1. Selekcji parametrów kondycjonowania próbek z kompozytów polimerowych należy wykonać na podstawie dokumentów wydanych przez jednostki certyfikujące materiały kompozytowe do zastosowań lotniczych oraz założone warunki pracy docelowej konstrukcji kompozytu.
2. Proces starzenia próbek przeprowadzony w ściśle określonych warunkach, przez jednostki certyfikujące materiały kompozytowe do zastosowań lotniczych oraz normę ASTM D5229, daje nasycenie próbek węglowo-epoksydowych po 60 dniach.
3. Proces klimatyzowania w określonej temperaturze i wilgotności można usprawnić poprzez wykonanie obliczeń według wzorów z normy ASTM D5229. Obliczenia te można wykonać jedynie po przeprowadzeniu procesu kondycjonowania na próbce testowej, która determinuje czas pomiędzy cyklicznymi ważeniami oraz współczynnik dyfuzji.
4. Przeprowadzone testy pozwoliły na wykonanie obliczeń, dzięki którym usprawniono proces klimatyzowania próbek (czas interwałowego ważenia został skrócony o 30 %).

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] Rojek M., 2011, Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej. Open Access Library, vol. 2, Gliwice.
- [2] Wiśniowski w., 2008, "Research of the dynamic properties of structures the models of interpretation", Journal of KONES, Vol. 15, pp. 561-565.
- [3] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W. i Thomalla J., 2000, *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa.
- [4] Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D. i Wojciechowski S., 2003, *Kompozyty*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- [5] Saechtling H., 2000, *Tworzywa sztuczne – poradnik*, WNT, Warszawa.
- [6] ASTM D5229/D5229M-14, 2014, Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
- [7] Composite Materials Handbook, 2002, *Volume 1. Polymer matrix composites guidelines for characterization of structural materials*, Department of Defense Handbook.
- [8] European Aviation Safety Agency, 2010, *AMC 20-29 Composite Aircraft Structure*.
- [9] Federal Aviation Administration, 2001, *Material Qualification and Equivalency for polymer Matrix Composite Material Systems*.

## **SELECTION OF SAMPLES CONDITIONING PROCESS IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF QUALIFICATION POLYMER MATRIX COMPOSITES FOR USE IN AIRCRAFT CONSTRUCTION**

**Abstract**

Kind of the samples conditioning, used on the world according to the regulations of the qualifications of composite aerospace materials (FAA – Federal Aviation Administration, EASA – European Aviation Safety Agency, MIL-HNBK – Military Handbook), is presented in this article. The process of conditioning the samples in a climate chamber set temperature and humidity in accordance with the ASTM D5229 was carried out. Calculations were carried out in order to select the parameters of conditioning and a verification of the saturation of the samples. Types of chemicals that may affect the durability of the composite material have also been selected. The processes of conditioning according to the regulations applicable to the qualification of aerospace materials and conditioning process according to the ASTM D 5229 were summarized and compared.

Keywords: samples conditioning, qualifications of materials, composite, aerospace.