

КРОМОЧНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ДИФфуЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.А. Колесник

В настоящей работе изложены методы определения коэффициентов диффузии и равновесной концентрации влаги в полимерных композиционных материалах (ПКМ). Рассмотрены поправочные коэффициенты, применяемые для учета диффузии влаги через торцевые грани при определении диффузионных коэффициентов с использованием одномерного уравнения Фика. Представлено аналитическое решение для трехмерного уравнения Фика. Методы, базирующиеся на одномерном и трехмерном уравнениях Фика, были использованы для определения диффузионных параметров образцов из ПКМ. При расчетах было принято во внимание пространственное распределение волокон. Анализ показал неэффективность применения представленных поправочных коэффициентов. С другой стороны, использование трехмерного уравнения Фика позволяет определять коэффициент диффузии и предельную влагоемкость даже на начальном этапе экспозиции образцов, что свидетельствует о фиковском характере диффузии влаги.

Ключевые слова: *влагопоглощение, определение диффузионных параметров, закон Фика.*

THE EDGE EFFECT IN EXPERIMENTAL IDENTIFICATION OF FRP DIFFUSION PARAMETERS

K. Kolesnik

This paper presents methods for the identification of the parameters governing Fickian moisture diffusion in composite materials. Edge correction factors take water uptake through all 6 faces (2 broad and 4 smaller faces) into account for 1D Fickian diffusion. Solution for 3D Fickian diffusion is presented. Methods based on 1D and 3D Fickian diffusion were applied to experimental results obtained from CFRP samples. Spatial distribution of samples fibers was taken into account. The analysis shows that edge correction factors are not accurate enough. On the other hand, diffusion coefficients and saturation level can be identified from gravimetric curves even obtained from unsaturated samples using solution for 3D Fickian diffusion, consequently the observed diffusion of moisture in the composite is Fickian.

Keywords: *moisture absorption, identification of diffusion coefficients, Fick's law, CFRP.*

Введение

Повышенная влажность и температура оказывают значительное влияние на механические свойства конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) в процессе их эксплуатации. При оценке влияния климатических факторов на прочность и деформации композитных конструкций необходимо учитывать распределение влаги в материалах конструкции [1]. В свою очередь распределение влаги зависит от диффузионных параметров материала, которые определяются экспериментальным путем.

Определение диффузионных параметров, таких как коэффициенты диффузии и предельная влагоемкость, возможно различными способами. Ввиду простоты требуемого экспериментального оборудования зачастую используются методы, основанные на измерении влагосодержания образцов в процессе экспозиции при повышенной температуре и влажности воздуха. В работе [2] описана методика ускоренного определения диффузионных параметров с использованием тонких пластин из композиционных материалов на основе решения одномерного

уравнения Фика. При использовании толстых пластин для определения диффузионных свойств композиционных материалов, диффузия влаги через торцевые поверхности оказывает значительное влияние на динамику влагосодержания и должна учитываться. В работах [3, 4] предложены поправочные коэффициенты, учитывающие диффузию влаги через торцевые поверхности плоских образцов при использовании решения одномерного уравнения Фика.

Цель данной работы заключается в анализе применимости поправочных коэффициентов [3, 4] при определении диффузионных параметров, а также в разработке и применении методики определения диффузионных параметров ПКМ с использованием аналитического решения трехмерного уравнения Фика.

Постановка задачи

В настоящей работе, для определения диффузионных параметров, используются образцы из полимерного композиционного материала. Образцы представляют собой плоскопараллельные пластины с послойной укладкой монослоев, которые в процессе эксперимента помещаются во влажную среду. Для моделирования изменения пространственного распределения концентрации влаги по времени используется второй закон Фика, который в одномерном случае имеет вид [5]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где $c(x, t)$ – концентрация влаги в точке x в момент времени t ; D – коэффициент диффузии.

Модель диффузии включает начальное и граничные условия. Рассмотрим кинетику сорбции при следующих постоянных начальных и граничных условиях:

$$c(x, 0) = c_0; \quad (2)$$

$$c(0, t) = c(l, t) = M_\infty, \quad (3)$$

где l – толщина плоскопараллельной пластины; M_∞ – предельное влагопоглощение.

Предельное влагопоглощение материала M_∞ соответствует приросту массы влаги после завершения диффузионных процессов. Для кинетики одномерной диффузии получаем [5]:

$$M(t) = c_0 + (M_\infty - c_0) \times \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \bar{k}^2 D}{l^2} t\right) \right], \quad (4)$$

где $\bar{k} = 2k + 1$.

При проведении экспериментов образец исследуемого материала экспонируется при постоянных параметрах окружающей среды, таких как температура T и влажность RH воздуха. При этом реализуются постоянные граничные условия (3). Для реализации постоянного начального условия (2), перед проведением влагонасыщения образец должен быть высушен до стабилизации массы.

В процессе влагонасыщения образцы материала периодически взвешиваются. Относительный прирост массы образца $M_3(t)$ за счет сорбированной влаги при проведении эксперимента определяется следующим образом:

$$M_3(t) = \frac{m_3(t) - m_0}{m_0} \times 100\%, \quad (5)$$

где $m_3(t)$ – масса образца после экспозиции в течение t суток; m_0 – масса сухого образца.

Образцы, применяемые для определения диффузионных параметров, зачастую представляют собой тонкие плоскопараллельные пластины прямоугольной формы. Поэтому наибольшее распространение получила методика определения диффузионных параметров, основанная на решении одномерного уравнения Фика (1). Тогда коэффициент диффузии определяется по начальному наклону кривой приращения массы образца в координатах $(M(t), \sqrt{t})$ [2]:

$$D = \pi \left(\frac{l}{4M_\infty} \cdot \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2, \quad (6)$$

где M_1, M_2 – влагопоглощения в моменты времени t_1, t_2 , причем $M_1, M_2 < 0,5 M_\infty$.

При увеличении толщины экспериментальных образцов диффузия влаги через торцевые грани образцов начинает оказывать значительное влияние на кинетику сорбции. Поэтому возникает необходимость учета кромочного (торцевого) эффекта при определении диффузионных характеристик. Одним из путей применения одномерного уравнения Фика для определения диффузионных параметров, с учетом диффузии влаги через торцевые поверхности, является переход от коэффициента диффузии D к модифицированному коэффициенту диффузии или поправочному коэффициенту D_{SS} предложенному авторами *Shen* и *Springer* [3] (метод SS):

$$D_{SS} = D_z \left(1 + \frac{l}{\alpha} \sqrt{\frac{D_x}{D_z}} + \frac{l}{\beta} \sqrt{\frac{D_y}{D_z}} \right)^2, \quad (7)$$

где α, β, l – соответственно длина, ширина и толщина плоскопараллельной пластины в на-

правлениях X, Y, Z , причем $l < \alpha, l < \beta$; D_x, D_y, D_z – коэффициенты диффузии по направлениям X, Y и Z , соответственно.

В этой модели допускается, что диффузия протекает по трем направлениям независимо.

Авторами работ [4, 6] было получено иное приближенное выражение для модифицированного коэффициента диффузии (метод SSC):

$$D_{SSC} = D_z \left(1 + 0,54 \frac{l}{\alpha} \sqrt{\frac{D_x}{D_z}} + 0,54 \frac{l}{\beta} \sqrt{\frac{D_y}{D_z}} + 0,33 \frac{l^2}{\alpha\beta} \sqrt{\frac{D_x D_y}{D_z^2}} \right). \quad (8)$$

Модифицированный коэффициент диффузии D_{SSC} , в отличие от D_{SS} , учитывает взаимное влияние диффузионных потоков по различным направлениям [6]. При определении диффузионных коэффициентов с использованием методов SS и SSC коэффициент диффузии D определяется по экспериментальным данным (6); затем полученный коэффициент диффузии D подставляется либо в уравнение (7), либо в уравнение (8) вместо D_{SS} и D_{SSC} , соответственно. Получившееся уравнение включает три неизвестных коэффициента диффузии: D_x, D_y, D_z . Для определения всех коэффициентов необходимо учесть влияние укладки, например при помощи выражения [3, 7]:

$$D_0 = D \left(\cos^2 \theta \cdot (1 - v^f) + \sin^2 \theta \cdot \left(1 - 2 \sqrt{\frac{v^f}{\pi}} \right) \right), \quad (9)$$

где v^f – объемная доля волокна; θ – угол между волокном и направлением диффузии.

Выражение (9) отражает зависимость коэффициента диффузии от направления волокна. Другим подходом к определению неизвестных коэффициентов диффузии является использование при проведении эксперимента образцов с различными отношениями длин сторон.

Для аналитического описания пространственной диффузии, с учетом диффузии через торцевые поверхности, необходимо использовать второй закон Фика для трехмерного случая [5]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right). \quad (10)$$

Рассмотрим кинетику сорбции для пространственной диффузии в параллелепипеде с геометрическими размерами α, β, l . В случае постоянных коэффициентов диффузии, а также постоянного начального условия (2) и условия

постоянной концентрации влаги M_∞ на границе образца, получаем:

$$M(t) = M_\infty + (c_0 - M_\infty) \times \frac{512}{\pi^6} \sum_{k,n,m=0}^{\infty} \frac{\exp \left(-t\pi^2 \left[D_x \frac{\bar{k}^2}{\alpha^2} + D_y \frac{\bar{n}^2}{\beta^2} + D_z \frac{\bar{m}^2}{l^2} \right] \right)}{\bar{k}^2 \bar{n}^2 \bar{m}^2}, \quad (11)$$

$$\bar{n} = 2n + 1, \quad \bar{m} = 2m + 1.$$

В настоящей работе для определения коэффициентов диффузии и предельной влагоемкости предлагается метод, основанный на минимизации суммарного среднеквадратичного отклонения (метод МСО):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_s(t) - M(t))^2}, \quad (12)$$

где N – количество экспериментальных значений; $M_s(t)$ – экспериментальное значение массы образца в момент времени t (5); $M(t)$ – значение массы образца в соответствии с выражением (11) с использованием (9).

Поиск неизвестных параметров модели, таких как коэффициенты диффузии, предельная влагоемкость, осуществляется при помощи специально разработанной компьютерной программы. В процессе расчета неизвестные параметры варьируются для достижения минимального суммарного среднеквадратичного отклонения σ .

Методика эксперимента

Для экспериментальных исследований использовались образцы из углепластика на основе связующего марки *CYCOM 977-2* и наполнителя марки *TENAX® IMS* с геометрическими размерами: $\alpha = 150$ мм, $\beta = 100$ мм, $l = 6,9$ мм. Образцы были изготовлены по препреговой технологии с последующим автоклавным формованием и укладкой монослоев в плоскости XY : $(-45/0/45/0/0/90/0/0/45/0/-45)_3$, где направление укладки волокна отсчитывается от оси X . Перед началом влагонасыщения образцы были подвергнуты сушке в сушильном шкафу *Binder VD-53* при постоянной температуре $T = 70$ °С. Для достижения максимальной эффективности сушки сушильный шкаф вакуумировался. На следующем этапе образцы были помещены в климатическую камеру *Climats EXCAL 7723-NA*, в которой они экспонировались при постоянной повышенной температуре $T = 70$ °С и постоянной повышенной влажности

воздуха $RH = 85\%$. С целью измерений массы в процессе влагонасыщения и сушки, образцы периодически извлекались для взвешивания с использованием аналитических весов *VIBRA AF-R220CE*, цена деления шкалы – 0,1 мг.

Результаты исследований и их обсуждение

Перед проведением расчетов были определены соотношения между коэффициентами диффузии в главных осях. На первом шаге были получены соотношения для каждого монослоя с использованием соотношения (9). Соотношения для пакета (т.е. образца в целом) были получены с использованием значений в каждом монослое и правила смеси. В итоге были получены следующие соотношения: $D_x / D_z = 2,58$, $D_y / D_z = 1,59$, которые иллюстрируют простой физический смысл: волокно в большей степени препятствует распространению влаги в поперечном направлении, нежели в продольном.

Для определения диффузионных коэффициентов были использованы данные, полученные на протяжении 282 дней влагонасыщения в климатической камере. Результаты расчетов диффузионных параметров различными методами (MCO, SS, SSC) представлены в табл. 1 (столбцы 1–4). На рисунке 1 показана экспериментальная зависимость приращения массы образца № 23 от длительности влагонасыщения, а также сорбционные кривые, построенные на основе диффузионных коэффициентов из табл. 1. Как показал анализ сорбционных кривых (см. рис. 1), методы SS и SSC малоэффективны для определения диффузионных характеристик.

Для проверки надежности различных методов были проведены расчеты по ускоренному

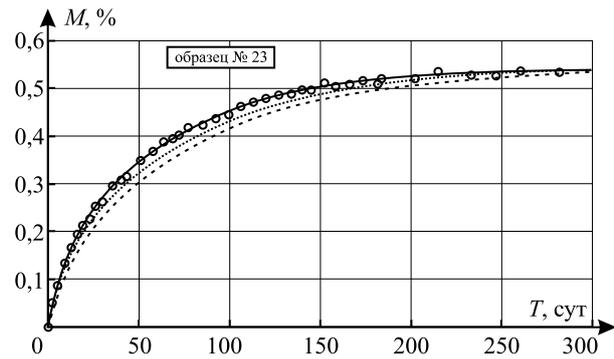


Рис. 1. Зависимость относительного прироста массы образца от продолжительности экспозиции и сорбционные кривые, построенные на основе диффузионных коэффициентов, полученных различными методами:

○ – экспериментальные данные; --- SS; SSC; — MCO

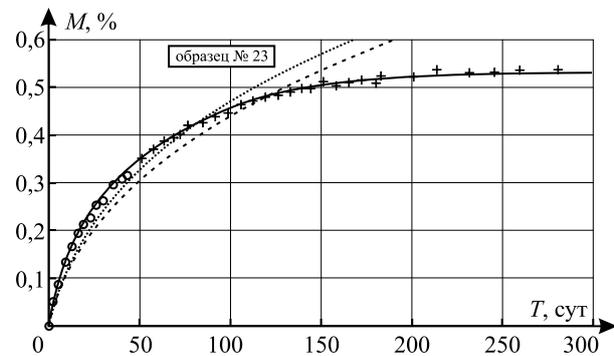


Рис. 2. Прогнозирование кинетики сорбции различными методами на основе экспериментальных данных, полученных на протяжении 43 суток:

○ – экспериментальные данные; + – тестовые данные; --- SS; SSC; — MCO

Таблица 1

Результаты расчета диффузионных параметров материала на основе данных, полученных регулярным и ускоренным методами

Параметры	Результаты по данным регулярного метода (282 суток)			Результаты по данным ускоренного метода (43 суток)		
	MCO	SS	SSC	MCO	SS	SSC
$M_{\infty}, \%$	0,539	0,543	0,543	0,534	0,862	0,862
$D_x, \text{мм}^2/\text{сут.}$	0,192	0,146	0,166	0,197	0,061	0,069
$D_y, \text{мм}^2/\text{сут.}$	0,118	0,090	0,102	0,122	0,037	0,043
$D_z, \text{мм}^2/\text{сут.}$	0,074	0,056	0,064	0,076	0,023	0,027

определению диффузионных характеристик по начальному этапу экспозиции (см. табл. 1, столбцы 5–7). На рисунке 2 представлен прогноз сорбционных кривых, построенных на основе экспериментальных данных, полученных в течение 43 суток. Тестовые данные приведены для верификации методики. Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод МСО, по сравнению с методами SSC и SS, позволяет более эффективно определять диффузионные параметры материалов, как с использованием всех экспериментальных данных, так и с использованием лишь начального участка. Все рассмотренные методы базируются на втором законе Фика. Успех применения метода МСО даже на начальном этапе экспозиции свидетельствует о фиковском характере диффузии.

Заключение

Как показали исследования, диффузионные процессы в рассмотренном углепластике подчиняются второму закону Фика. Использование одномерного уравнения Фика и поправочных коэффициентов не позволяет корректно определять диффузионные свойства толстых образцов. При этом аналитическое решение трехмерного уравнения Фика позволяет эффективно определять диффузионные параметры толстых образцов даже по начальному этапу влагонасыщения.

Список литературы

1. Замула Г.Н., Трунин Ю.П. Некоторые проблемы прочности и весового совершенства конструкций из композиционных материалов // Труды ЦАГИ. 2007. С. 31–45.
2. Кутыинов В.Ф., Шевалдин В.Н. Методика ускоренного экспериментального определения коэффициента диффузии и равновесной концентрации влаги композиционных материалов // Ученые записки ЦАГИ. 2001. Выпуск № 1–2. Т. XXXII. С. 141–150.
3. Shen C.H., Springer G.S. Moisture absorption and desorption of composite materials // J. Comp. Mat. 1976. Vol. 10. P. 2–10.
4. Starink M.J., Starink L.M.P., Chambers A.R. Moisture uptake in monolithic and composite materials: edge correction for rectangular samples // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37. P. 287–294.
5. Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford, UK: Univ. press, 1975. – 414 p.
6. Arnold J.C., Alston S.M., Korkees F. An assessment of methods to determine the directional moisture diffusion coefficients of composite materials // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2013. Vol. 55. P. 120–128.
7. Hydroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments / HS Choi, KJ Ahn, JD Nam, HJ Chun // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2001. Vol. 32. Issue 5. P. 709–720.

Материал поступил в редакцию 31.05.16

**КОЛЕСНИК
Кирилл Александрович**

E-mail: kirill3754@gmail.com
Тел.: (916) 735-49-03

Инженер Центрального аэрогидродинамического института имени профессора Н.Е. Жуковского (ЦАГИ). Студент 6 курса Московского физико-технического института МФТИ (ГУ). Сфера научных интересов: прочность летательных аппаратов.