

Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

Modern material technologies in aerospace industry



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



KONFERENCJA
RADY PARTNERÓW CZT AERONET
I KONFERENCJA ROCZNA
8 - 9 Grudnia 2014

ZB 6

Materiały kompozytowe o zwiększonej wytrzymałości i odporności termicznej z wykorzystaniem żywic polimerowych do zastosowań w lotnictwie

Composite materials of improved strength and thermal resistance with the use of polymeric resins applied in aviation

Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska, Politechnika Lubelska

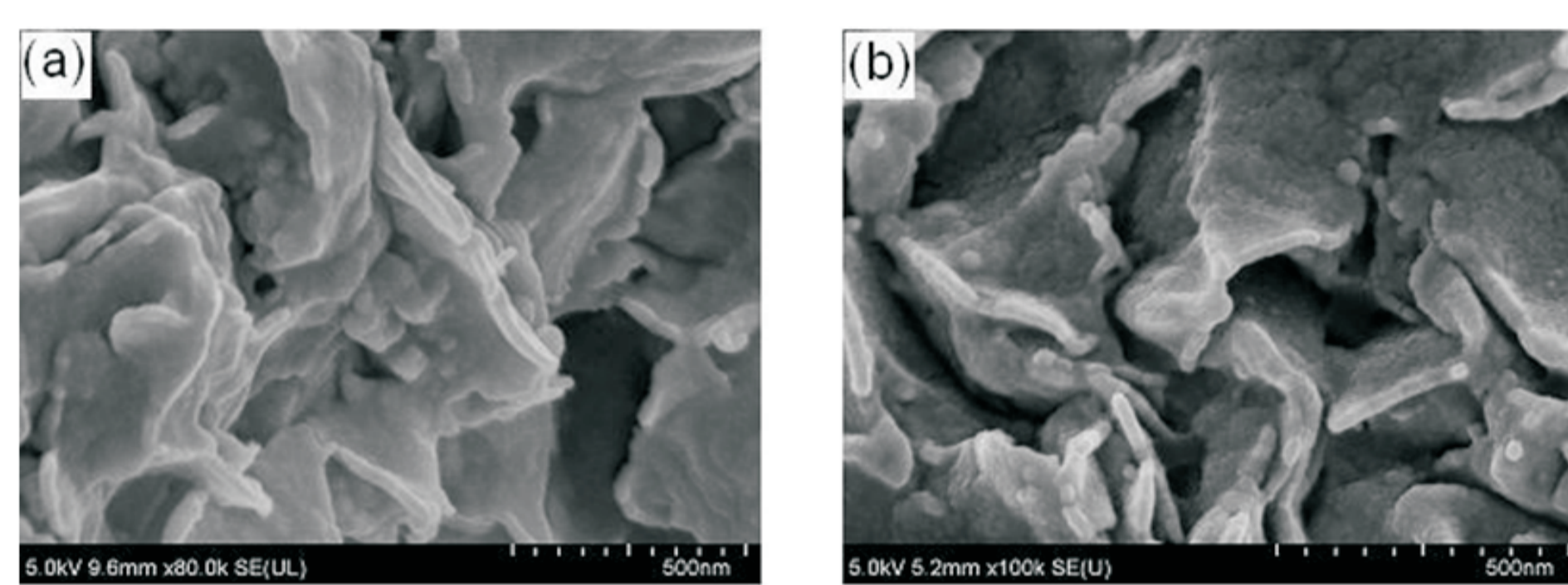
Wyniki badań Results

Analiza wpływu zawartości modyfikowanych bentonitów oraz innych dodatków na właściwości użytkowe usieciowanych kompozycji epoksydowych oraz laminatów na ich osnovach wzmocnionych włóknem węglowym i szklany

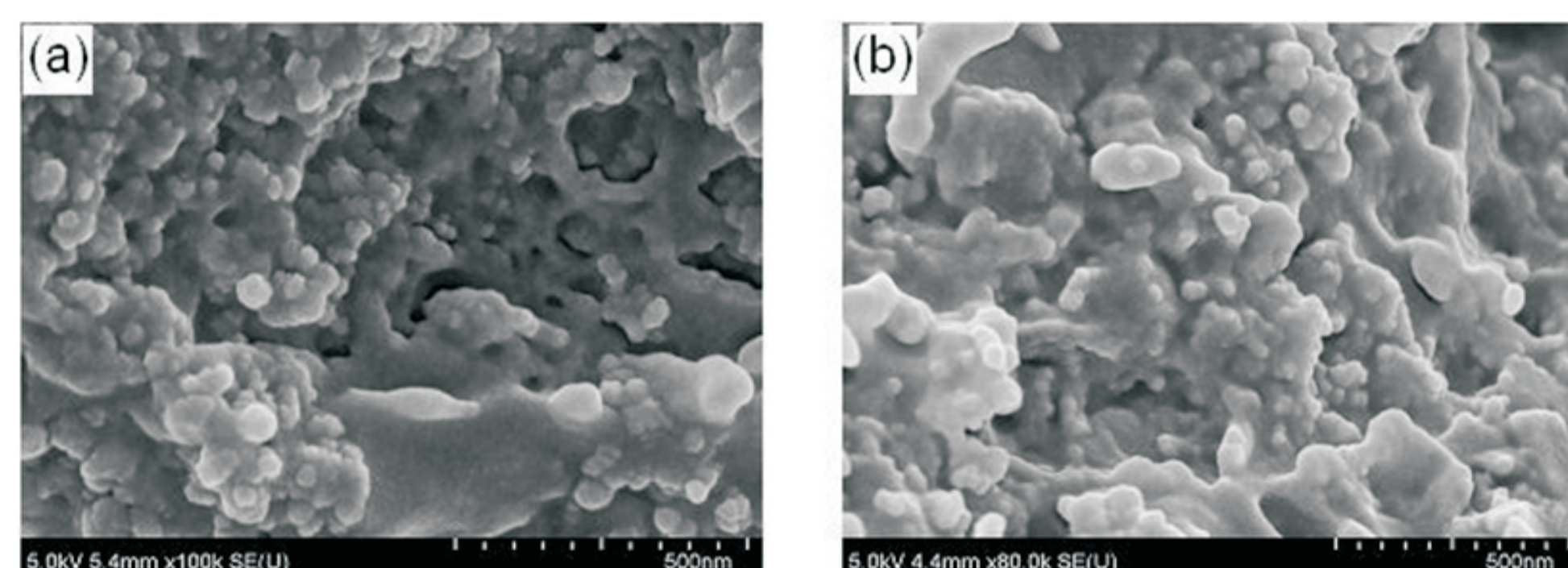
Analysis of the impact of the content of modified bentonite and other additives on the properties of crosslinked epoxy compositions and laminates for their matrixes reinforced with carbon fiber and glass.

Przygotowano kompozycje epoksydowe z dodatkiem 1,5-3% modyfikowanych bentonitów za pomocą QPS (BSQPS) lub POSS1 (Bp1) i modyfikowanej nanokrzemionki (I-HS-P3) oraz handlowych antypirenow (polifosforan amonu APP, dipentaerytrytol DPER) tak aby całkowita ilość dodatków nie przekraczała 23% mas.

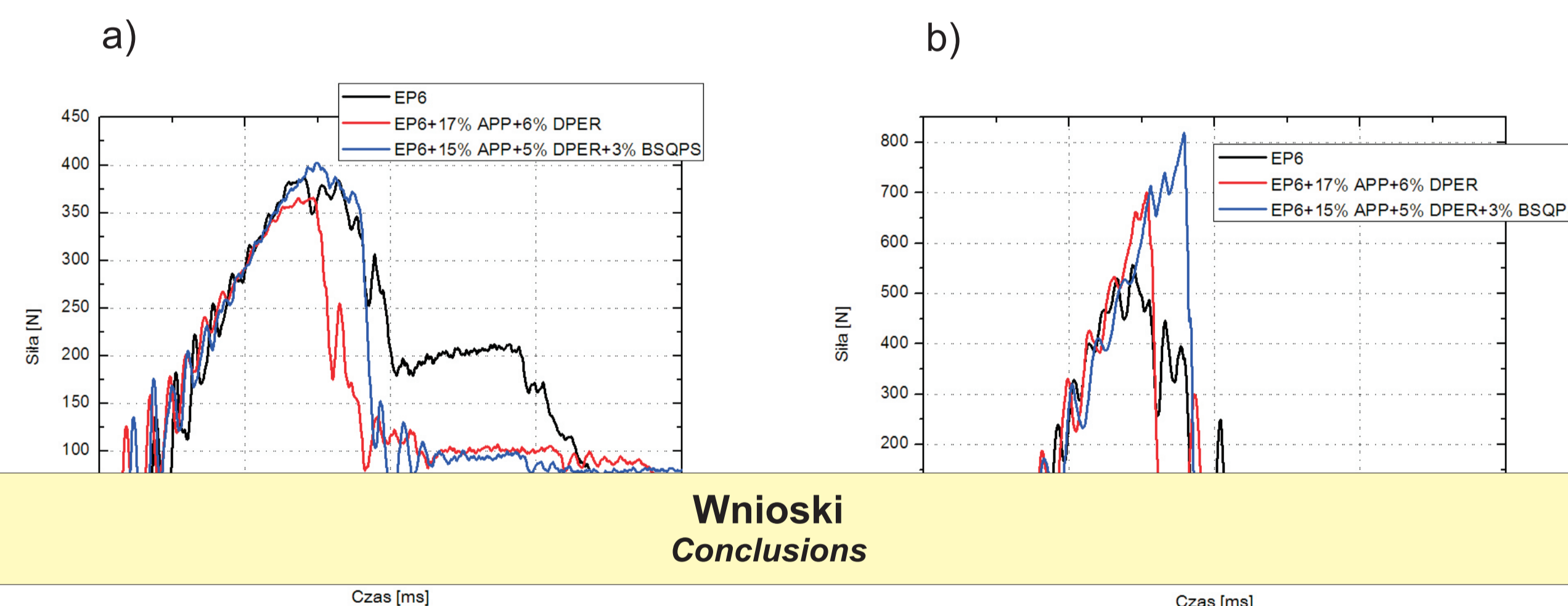
- Po każdorazowym dodaniu modyfikatora stosowano czterostopniową homogenizację, polegającą na:
 - wstępnym wymieszaniu za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego z prędkością obrotową 500 min⁻¹ w temperaturze pokojowej w czasie 20 min,
 - umieszczeniu na 30 min wstępnie wymieszanej kompozycji w myjce ultradźwiękowej podgrzanej do temperatury 50°C,
 - mieszaniu przez 30 min w szybkoobrotowym mikserze termostatowanym w temperaturze 50°C. Elementem homogenizującym było mieszadło turbinowe o prędkości obrotowej 10 000 min⁻¹,
 - końcowej homogenizacji w homogenizatorze szybkoobrotowym z przystawką do ucierania typu cylinder-cylinder o niewielkiej szczelinie 0,75 mm i prędkości obrotowej ruchomego cylindra równej 6000 min⁻¹. Czas trwania tej operacji wynosił 15 min.



Rys. 1. Mikrografie SEM kruchych przełomów: EP z dodatkiem 1,5% BP1 i 1,5% I-HS-P3 (EPBP1HSP3-3,0) (a) oraz EP z dodatkiem 2,25% POSS1 i 2,25% I-HS-P3 (EPBP1HSP3-4,5) (b)
Fig. 1. SEM microphotographs of brittle fractures: EP with addition of 1.5% BP1 i 1.5% I-HS-P3 (EPBP1HSP3-3.0) (a) and EP with addition of 2.25% POSS1 and 2.25% I-HS-P3 (EPBP1HSP3-4.5) (b)

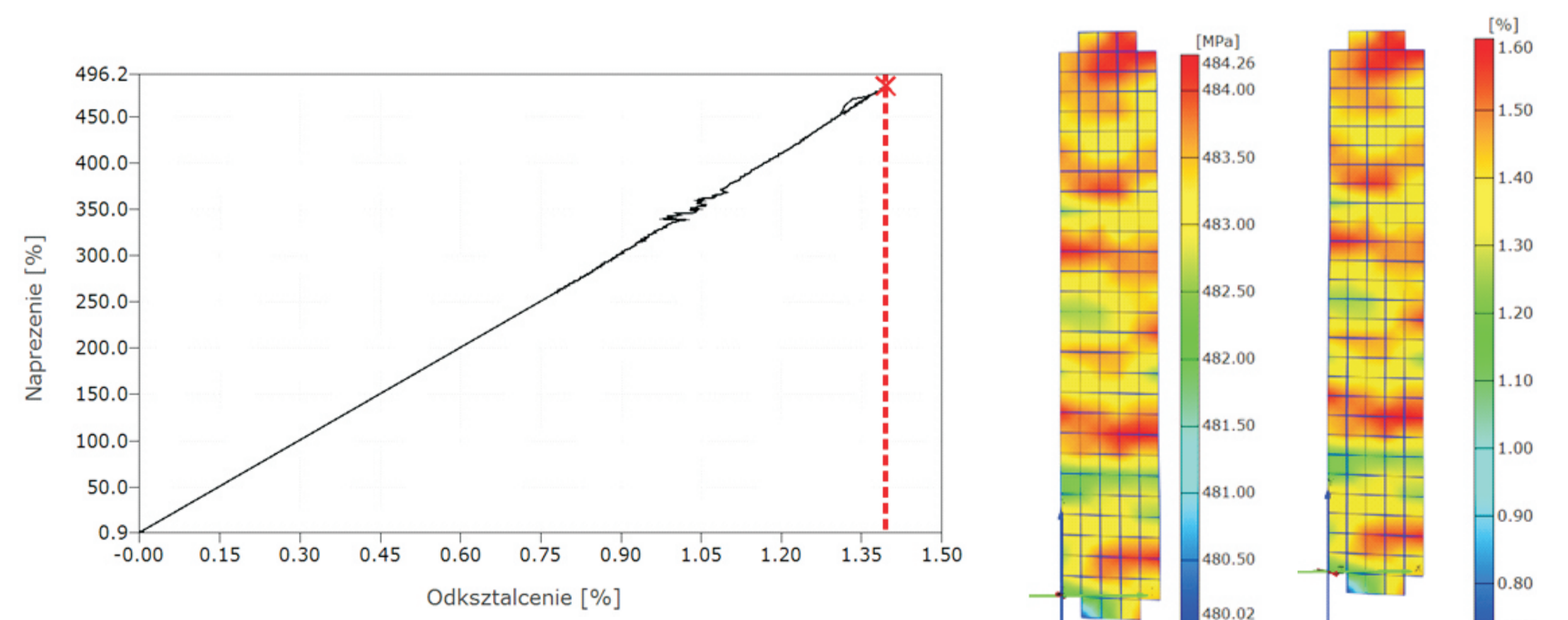


Rys. 2. Mikrografie SEM kruchych przełomów: EP z 3,0% dodatkiem I-HS-P3 (EPIHSP3-3,0) (a) oraz EP z 4,5% dodatkiem I-HS-P3 (EPIHSP3) (b)
Fig. 2. SEM microphotographs of brittle fractures: EP with 3.0% addition of I-HS-P3 (EPIHSP3-3.0) (a) and EP with 4.5% addition of I-HS-P3 (EPIHSP3) (b)

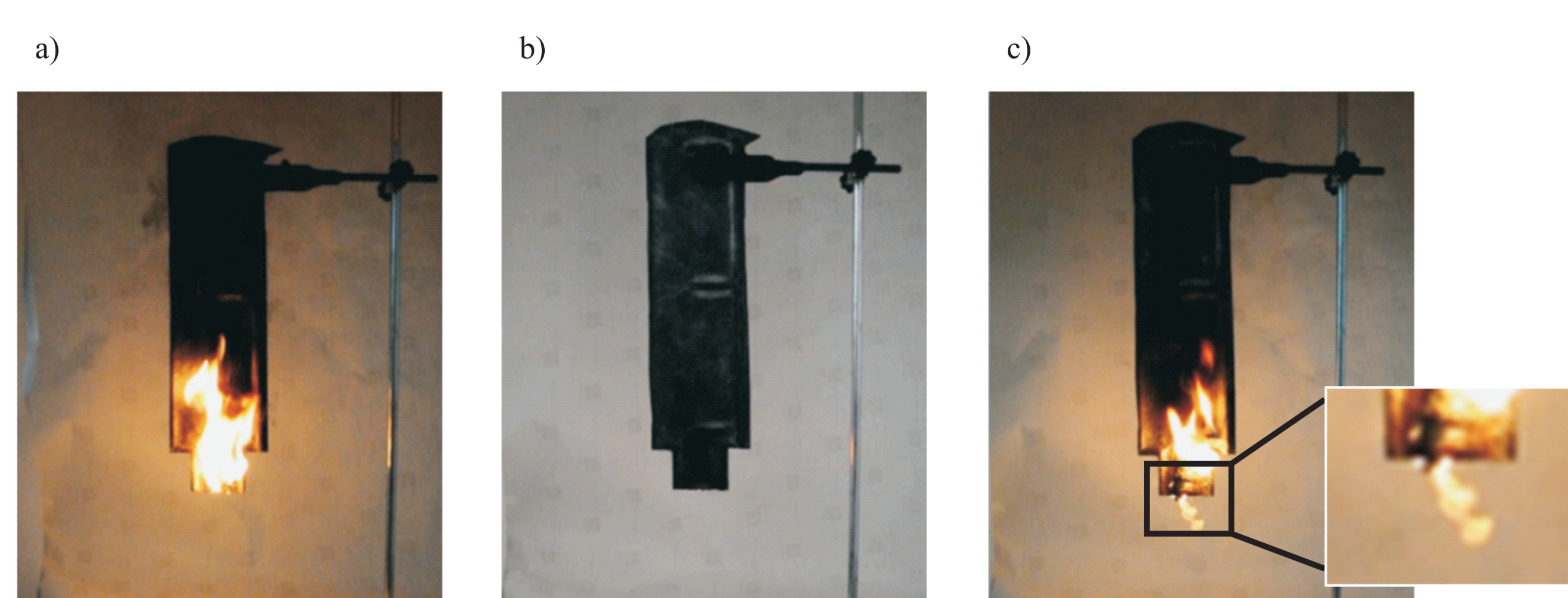


Wnioski Conclusions

Rys. 3. Krzywe zmian siły w czasie rejestrowane podczas udarowego złamania próbek laminatów na osnovie EP6 oraz EP6 z dodatkiem antypirenow: a) szklanych, b) węglowych
Fig. 3. Force curves as a function of time during impact fracture of laminates with matrix EP6 and EP6 containing flame retardant: a) glass, b) carbon

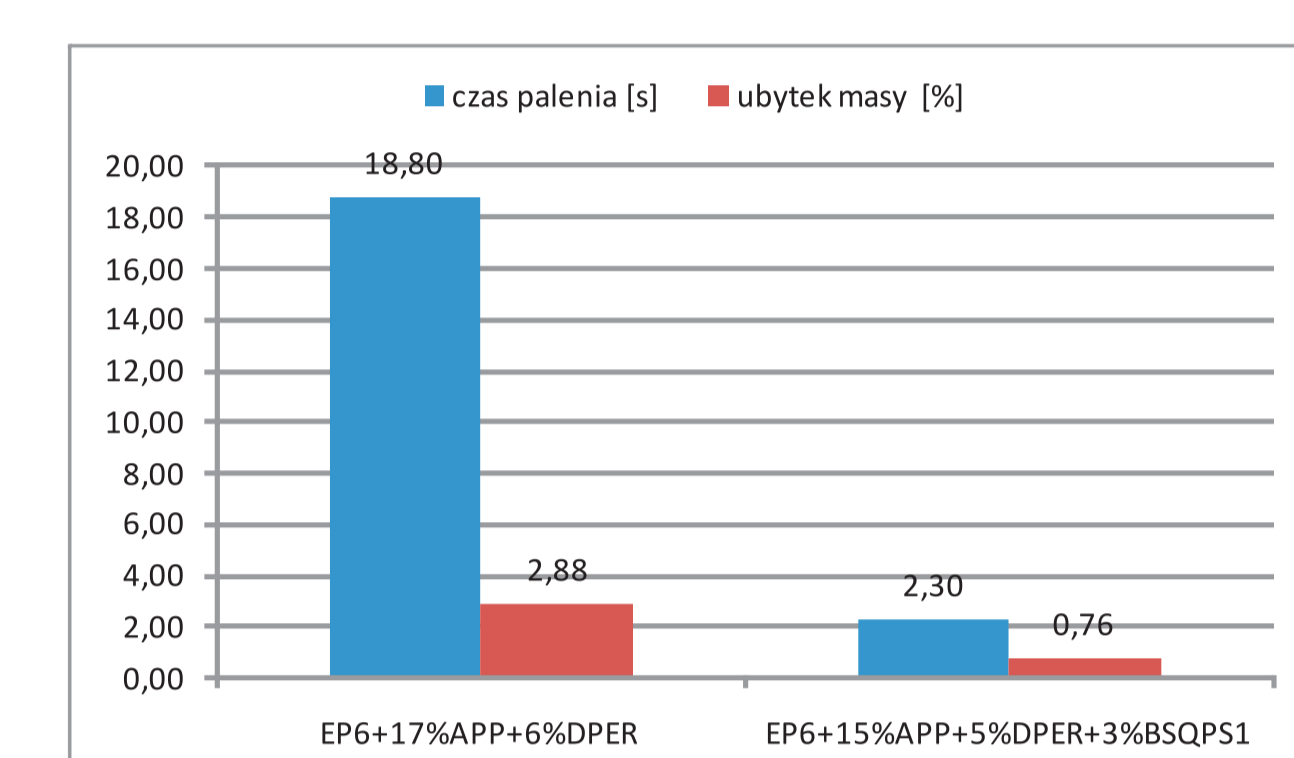


Rys. 4. Wykres naprężenie-odkształcenie oraz rozkład odkształceń i naprężeń przy maksymalnej sile podczas rozciągania laminatu węglowego z osnovą EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS (σ = 482,3 MPa, ε = 1,39%)
Fig. 4. Stress-strain relationship and stress and strain distribution at maximum tensile force for carbon fiber reinforced laminate EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS (σ = 482,3 MPa, ε = 1,39%)

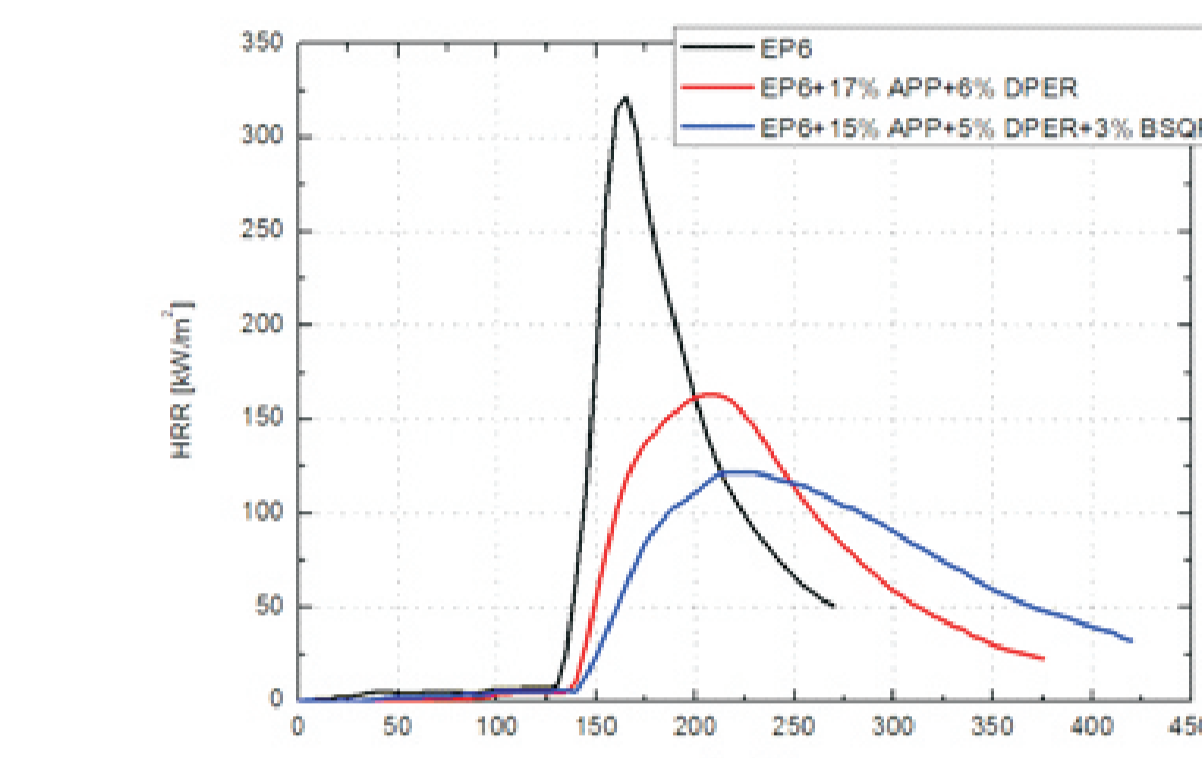


Rys. 5. Wygląd płyty kompozytowej wzmocnionej włóknem węglowym z osnovą: EP6+17%APP+6%DPER (a), EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS (b) po 10 s od momentu usunięcia palnika oraz efekt wydymywania obecny w laminacie z osnovą EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS (c)
Fig. 5. A composite plate reinforced with carbon fiber with matrix: EP6+17%APP+6%DPER (a), EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS (b) after 10 s since burner removal; the effect of outblowing the flame is seen (c)

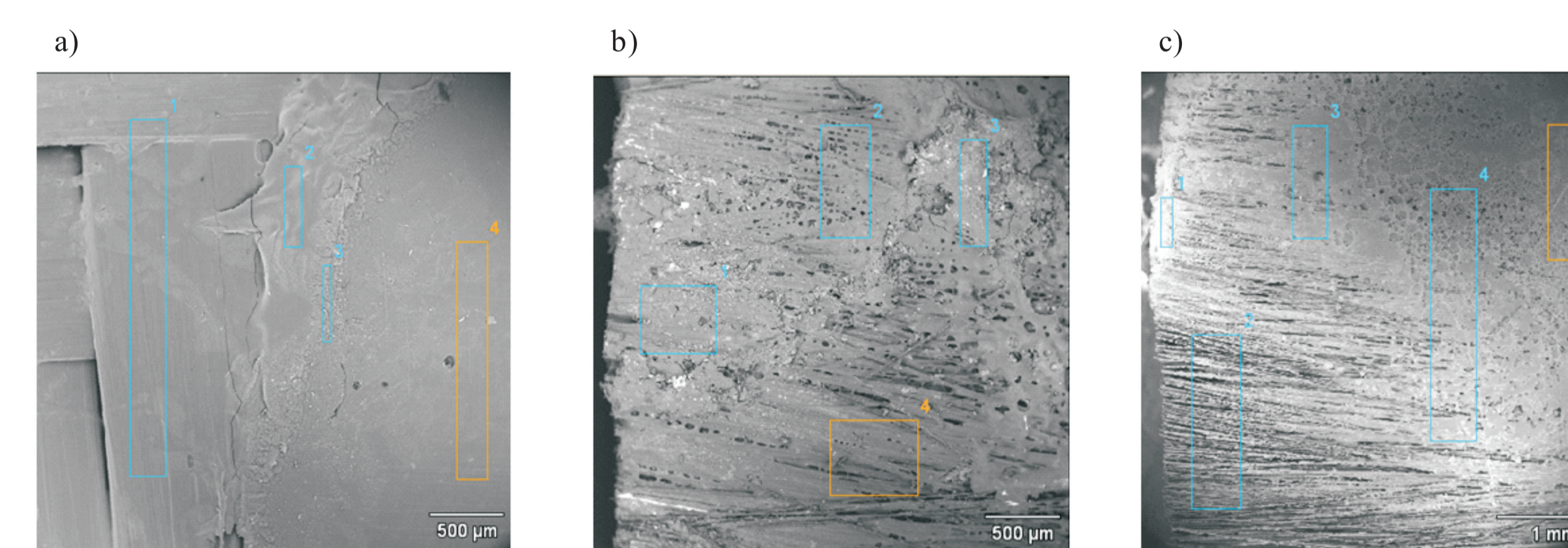
The effect of the amount of bentonites modified with quaternary phosphonium (QPS) salts and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) on the properties of laminates reinforced with carbon fabrics prepared using epoxy compositions was described. The content of modified bentonite was varied in the range 1.0-3.0 wt.%. Fire retardant additives (ammonium polyphosphate, dipentaerythritol) designated as APP and DPER were also added. The components were mixed using:
- high speed mixer with 50 mm turbine blades at 10 000 rpm for 15 min at 50 °C,
- homogenizer equipped with a grinding set rotating at 4500 rpm for 15 min. at room temperature,
- ultrasonic cleaner UL-903 for 15 min at room temperature.
The mechanical properties and flame resistance of prepared laminates for application in aircraft components were evaluated. It was found that the laminates prepared using epoxy resin containing modified bentonite and flame retardants had improved both the flame resistance and mechanical properties compared to those prepared with pristine EP6 resin.



Rys. 6. Wyniki badań palności laminatów węglowych wg testu UL-94
Fig. 6. The results of the UL-94 test for carbon reinforced laminates



Rys. 7. Przebieg zmian wydzielonego ciepła (HRR) oraz utraty masy (MLR) w funkcji czasu laminatów szklanych na osnovie: EP6 i EP6 z dodatkiem hybrydowych uniepalniaczy
Fig. 7. Time dependence of heat release rate (HRR) and mass lost rate (MLR) for glass reinforced laminates based on: EP6 and EP6 with hybrids flame retardants

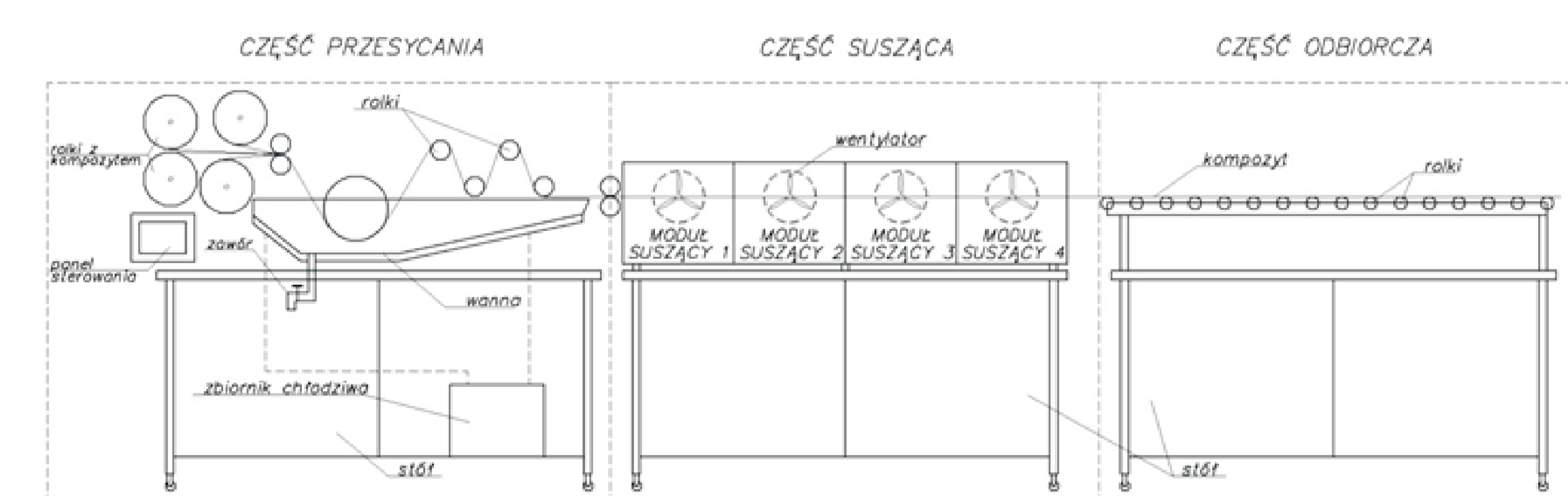


Rys. 8. Analiza SEM-EDS nadpalonych próbek laminatów węglowych z osnovą: a) EP6, b) EP6+17%APP+6%DPER, c) EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS
Fig. 8. SEM examination with X-ray analysis of partly burned carbon fiber laminates with matrices: a) EP6, b) EP6+17%APP+6%DPER, c) EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS

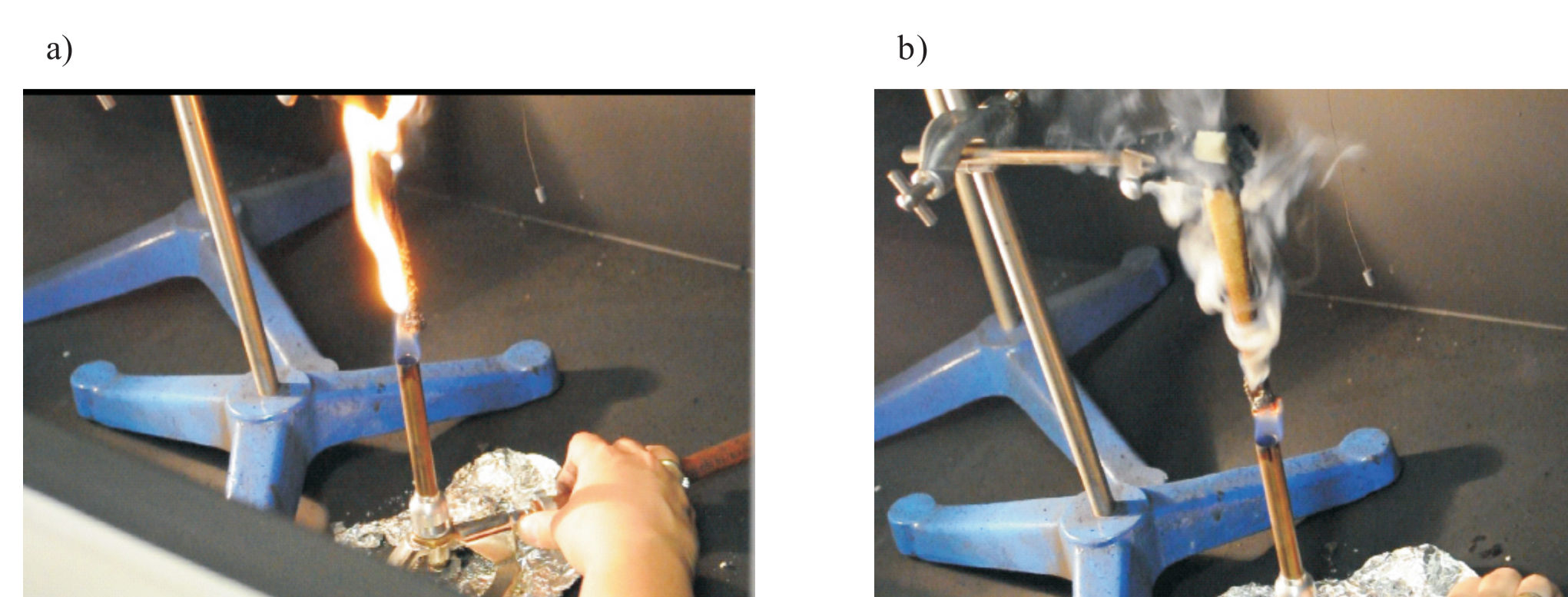
Tabela 1. Wyniki analizy elementarnej techniką EDS nadpalonych próbek laminatów węglowych z osnovą EP6 oraz kompozycji EP6+17%APP+6%DPER i EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS
Table 1. The results of elemental analysis EDS of partly burned laminates reinforced with carbon fabrics with matrices: EP6, EP6+17%APP+6%DPER i EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS

Symbol osnovy	Numer obszaru według	Zawartość pierwiastków [%]				
		C	N	O	Si	P
EP6	1	92,03	3,83	4,14	-	-
	2	89,31	4,89	5,80	-	-
	3	94,30	2,15	3,55	-	-
	4	91,89	3,12	4,99	-	-
EP6+17%APP+6%DPER	1	60,51	9,74	25,15	-	4,60
	2	78,81	-	17,64	-	3,55
	3	71,13	-	23,41	-	5,00
	4	88,59	-	9,83	-	1,58
EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS	1	57,51	11,37	25,28	0,33	5,38
	2	78,63	7,61	11,31	0,17	2,22
	3	81,07	-	15,45	0,38	3,05
	4	84,79	-	12,70	0,29	2,22
	5	72,94	-	21,50	0,28	5,28

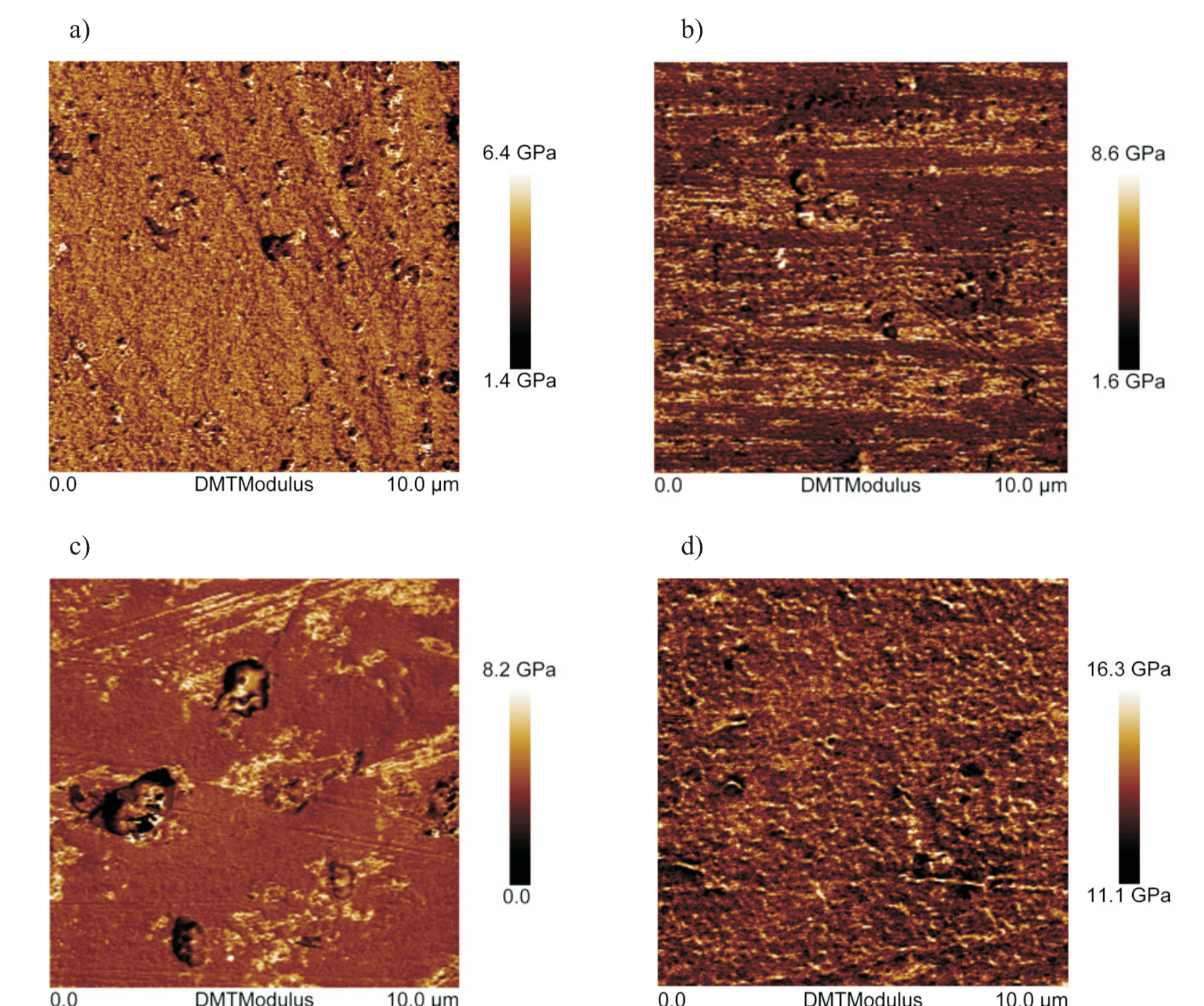
Opracowanie założeń technologicznych do urządzenia laboratoryjnego do wytwarzania maty kompozytowej „Prepreg”



Uniepalnianie sztywnej pianki poliuretanowej z dodatkiem: 8% A1, 4% A2, 2% A3 i 1% A4.



Rys. 9. Oznaczanie palności wg normy UL-94: a) nemodyfikowanych sztywnych pianek poliuretanowych, b) uniepalnianych pianek poliuretanowych
Fig. 9. Determination of flammability according UL-94 test: a) unmodified rigid polyurethane foams, b) flame retardant polyurethane foams



Rys. 10. Zdjęcia AFM uzyskane techniką QNM powierzchni próbek nienapełnionej EP6 (a) oraz kompozytów: EP6 + 3% BSQPS1 (b), EP6+17%APP+6%DPER (c), EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS (d)
Fig. 10. AMF microphotographs made using QNM technique of surface of unfilled epoxy resin (a) and composites: EP6 + 3% BSQPS1 (b), EP6+17%APP+6%DPER (c), EP6+15%APP+5%DPER+3%BSQPS (d)

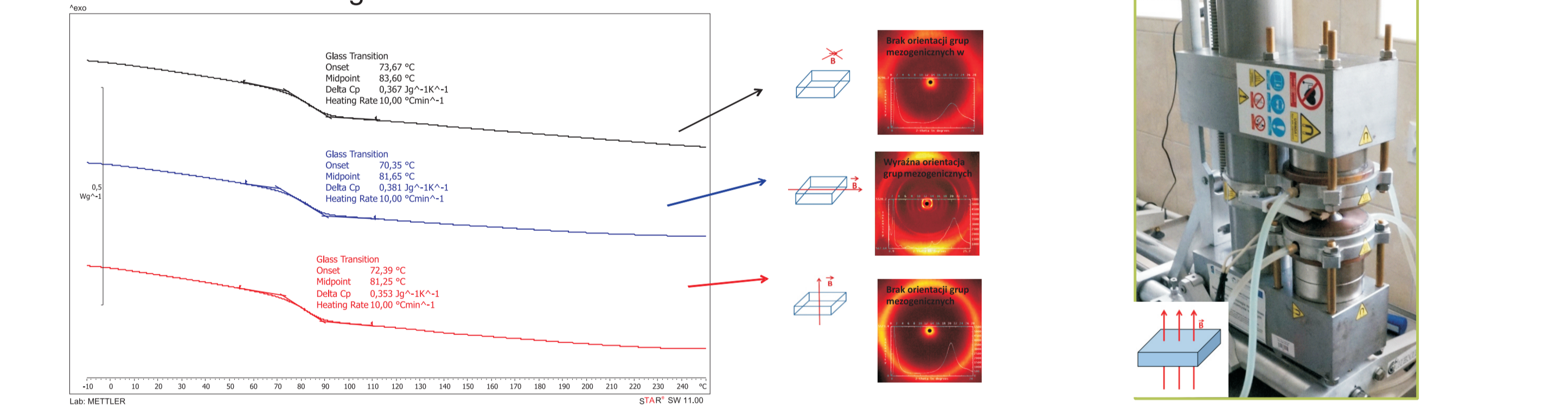
Synteza nanokompozytów z napełniaczami węglowymi z możliwością sterowania morfologią i właściwościami termomechanicznymi

Synthesis of nanocomposites using carbon fillers with the possibility of altering the morphology and thermomechanical properties

Utwardzanie kompozycji MU22/DDM/SV2000 w polu magnetycznym
Curing of MU22/DDM/SV2000 composition in magnetic field (Urządzenie RTM-1; REMEL. S.C. Nowy Targ, Poland)

Składniki kompozycji:
The components of the composition:
• ciekłokrystaliczna żywica epoksydowa Mu22
• amina DDM (utwardzacz)
• napełniacz węglowy SV2000 - antrycył modyfikowany termicznie w 2000°C o strukturze grfitopodobnej

Właściwości termiczne utwardzonych kompozycji MU22/DDM/SV2000 – analiza DSC i SAXS/WAXS
The thermal properties of the cured compositions MU22/DDM/SV2000 – DSC i SAXS/WAXS analysis



- Zastosowanie bentonitów BSQPS i BP1 oraz hybrydowych uniepalniaczy do otrzymania kompozycji epoksydowych jako osnovy polimerowej w kompozytach z włóknem węglowym doprowadziło do poprawy podstawowych właściwości wytrzymałościowych laminatów.
- Zastąpienie części handlowych antypirenow przez 3% BSQPS pozwoliło na uzyskanie efektu synergicznego i uzyskania klasy palności V-0 wg normy UL-94 laminatów węglowych.
- Dodatek hybrydowych uniepalniaczy do osnovy epoksydowej wpłynął na zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła (HRR) laminatów węglowych.
- Utwardzanie w polu magnetycznym pozwala na sterowanie morfologią ciekłokrystalicznych kompozytów epoksydowych

Wskaźniki

- Publikacje w czasopiśmie i patenty**
- M. Oleksy, K. Szwarz-Rzepka, M. Heneczkowski, R. Oliwa, T. Jesionowski, Epoxy Resin Composite Based on Functional Hybrid Fillers, Materials, 2014, 7, 6064-6091.
 - M. Oleksy, M. Heneczkowski, R. Oliwa, M. Budzik, T. Dziubek, O. Markowska, K. Szwarz-Rzepka, T. Jesionowski, Hybrid composites with epoxy resin matrix manufactured with vacuum casting technology (Rapid Communication), Polimery, 2014, 59(9), 677-681.
 - M. Oleksy, Technologia Rapid Prototyping hybrydowych nanokompozytów polimerowych stosowanych na koła zębate. Oficyna wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2014, ISBN 978-83-7199-957-7.
 - EP14461559.8 - A method of modification of a bentonite and a method of application of modified bentonite to polymer resins (Sposób modyfikowania bentonitu metodą na sucho przeznaczoną do napełniania żywic polimerowych); data zgłoszenia 12.08.2014 jako zgłoszenie do Europejskiego Urzędu Patentowego (w dniu 31.01.2014 zgłoszono do Polskiego UP pod numerem P.407020)
 - EP 2628766 (A1), Florjańczyk Z., Łokaj K., Dębowski M., Galina H., Oleksy M., Heneczkowski M.: Methods of Preparing Modifiers for Liquid Epoxy Resins and Reducing Flammability Thereof (decyzja Europejskiego Urzędu Patentowego o przyznaniu patentu z dnia 21.08.2013)
 - P.409729 - Sposób otrzymywania uniepalnionej kompozycji małącząsteczkowej żywicy epoksydowej; data zgłoszenia 07.10.2014
- Wystąpienia konferencyjne w II półroczu 2014 r.**
- M. Oleksy, M. Heneczkowski, R. Oliwa, G. Budzik, T. Jesionowski, Epoxy Resin composite Based on Functional Hybrid Fillers, 9th AIRTEC 2014, International Congress, Frankfurt, Niemcy, 28-30.10.2014.
 - H. Galina, P. Ostlyńska, B. Mosses-Leszczak, Aliphatic epoxy elastomers, 22nd Polymer Networks Group Meeting (PNG) and the 10th Gel Symposium, Tokyo, Japan, 10-14.11.2014.
 - B. Mosses-Leszczak, B. Strachota, A. Strachota, R.E. Śliwa, The effect of magnetic field on the morphology and thermomechanical properties of liquid crystalline epoxy composites with anisotropic fillers; 22nd Polymer Networks Group Meeting (PNG) and the 10th Gel Symposium, Tokyo, Japan, 10-14.11.2014.
 - M. Oleksy, G. Budzik, Metodyka wytwarzania kół zębatych w formach silikonowych z kompozytów opartych na żywicach polimerowych, XXI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna Koła Zębate, Wista 25.11-27.11.2014.

- Prace inż., mgr, dr, hab. – obronione w II półroczu 2014 r.:**
- magisterskie obronione**
- Karolina Skawińska, Uniepalnianie kompozytów polimerowe, opiekun: dr hab. inż. Maciej Heneczkowski, prof. PRZ, data obrony: 14.07.2014.
 - inż. Anna Szumiercz, Ocena wpływu pola magnetycznego na przebieg reakcji utwardzania kompozycji z ciekłokrystaliczną matrycą epoksydową, opiekun: dr inż. Beata Mosses-Leszczak, data obrony: 2014-07-10.
 - inż. Dariusz Stec, Dobór warunków utwardzania kompozycji ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej w obecności pola magnetycznego, opiekun: dr inż. Beata Mosses-Leszczak, data obrony: 2014-07-10.
 - inż. Dagmara Depa, Synteza hybrydowych polimerów nieorganiczno-organicznych o potencjalnych właściwościach biokompatybilnych, opiekun: dr inż. Beata Mosses-Leszczak, data obrony: 2014-07-10.
 - inż. Anna Rzeźnik, Hybrydowe kompozyty żywicy chemoutwardzalnych, opiekun: dr inż. Mariusz Oleksy, data obrony: 2014-07-04.
 - inż. Sobotczyk Magdalena, Hybrydowe kompozyty żywicy epoksydowej, opiekun: dr inż. Mariusz Oleksy, data obrony: 2014-07-04.
- inżynierskie planowane na 2015 r.**
- Kinga Labno, Modyfikowane mieszaniki polimerowe, opiekun: dr hab. inż. Maciej Heneczkowski, prof. PRZ
 - Edyta Niemczyk, Porowate kompozycje polimerowe o zmniejszonej palności, opiekun: dr hab. inż. Maciej Heneczkowski, prof. PRZ
 - Sabina Lemiech, Określenie wpływu pola magnetycznego na morfologię kompozycji ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej, opiekun: dr inż. Beata Mosses-Leszczak
- doktorskie planowane na 2015 r.**
- mgr inż. Rafał Oliwa: Kompozyty epoksydowe do zastosowań w lotnictwie, promotor: dr hab. inż. Maciej Heneczkowski prof. PRZ – przewodni otwarty w 2011 r.
- habilitacyjne planowane na 2015 r.**
- M. Oleksy, Technologia Rapid Prototyping hybrydowych nanokompozytów polimerowych stosowanych na elementy maszyn, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej,