

Оценка структурных дефектов углеродных волокон и полимерных композиционных материалов на их основе 77-30569/281952

11, ноябрь 2011

Миронов Ю.М., Храповицкая Ю.В. Макеев М.О. Нелюб В.А.,
Бородулин А.С., Чуднов И.В., Буянов И.А.

УДК 629.7.07

МГТУ им. Н.Э. Баумана

yury.mironov@gmail.com

1crom@mail.ru

mstislavik@mail.ru

mail@emtc.ru

asb@emtc.ru

chudnovi@yandex.ru

iab@emtc.ru

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) достаточно давно используются в силовых конструкциях многих типов самолетов, как в России, так и зарубежном при изготовлении несущих панелей крыльев оперения и фюзеляжей; при производстве обшивок трехслойных панелей различных типов антенн, работающих в космосе; лопаток турбин, сопловых блоков, носовых обтекателей и многих других изделий.

Полимерные композиционные материалы состоят из полимерного связующего и волоконного наполнителя. Углеродные волокна (УВ) в настоящее время достаточно широко используются в качестве наполнителя, вследствие своих перспективных свойств. УВ представляют собой пучок моноволокон, количество которых в зависимости от марки УВ, может изменяться в очень широких пределах, от нескольких тысяч до десятка тысяч штук. Каждая монополь представляет собой нанопористое твердое вещество, которое обладает уникальными электрофизическими свойствами, что открывает новые области их применения, например, в качестве сенсорных датчиков при диагностировании конструкций в режиме реального времени [1].

Углеродные волокна получают при нагревании целлюлозных (полиакрилонитрильных и других типов) волокон. Это сложный процесс, выполняемый в несколько этапов. На первом этапе происходит окисление при температурах 200 – 325 °С при котором происходит основная потеря массы и усадка волокна. На втором этапе

проводят карбонизацию при температурах 1000 – 1500 °С. Затем при температурах 2500 – 2800 °С проводят графитизацию. В зависимости от того, на какой стадии был прерван процесс производства, получают либо карбонизированные волокна, которые отличаются высокой прочностью, либо графитизированные волокна с высоким модулем упругости (табл. 1). Упрощенно модель структуры углеродного волокна может быть представлена в виде последовательно чередующихся блоков кристаллитов, которые соединены между собой аморфными участками [2].

Таблица 1

Свойства углеродных волокон на основе ПАН-волокна

Свойства	Карбонизированные волокна	Графитизированные волокна
Плотность, кг/м ³	1760	1940
Разрушающее напряжение при растяжении, ГПа	2,45 – 3,16	1,76 – 2, 28
Модуль упругости при растяжении, ГПа	250 – 295	350 – 420
Относительное удлинение при разрыве, %	0,8 – 1,3	0,15 – 0,4
Коэффициент линейного термического расширения ($\alpha \cdot 10^{-7}$), К ⁻¹ при температуре °С: 30 150	 - 10,3·10 ⁻⁷ - 9,78·10 ⁻⁷	 - 8,5·10 ⁻⁷ - 6,4·10 ⁻⁷
Удельное электрическое сопротивление. Ом·см	(50 – 150)·10 ⁻⁷	

Структурные исследования проводили с использованием растрового и электронного микроскопа Phenom. Структура УВ формируется на стадии карбонизации и графитизации в результате протекания физических и химических процессов. Процесс образования наноструктуры углеродного волокна состоит из двух этапов: на первом имеет место образование из макромолекул наноструктурных образований – микрофибрилл. На втором этапе, по мере увеличения температуры, макромолекула постепенно из скрученной превращается в линейную и увеличивается диаметр микрофибрилл. Это происходит за счет того, что постепенно все имеющиеся в

структуре материала функциональные группы разлагаются с образованием аморфных углеродных цепочек. Между микрофибриллами имеются поры, которые неизбежно возникают из-за усадки углеродного волокна, которая имеет место на всех этапах его окисления (рис. 1). По мере повышения температуры и увеличения времени выдержки число ковалентных связей, которыми соединяются соседние микрофибриллы постепенно увеличивается.

Таким образом, структура графитизированного углеродного волокна является анизотропной и представляет сконденсированные между собой кристаллиты и аморфные участки, состоящие из атомов углерода (рис. 1) эти участки имеют соответственно темные и светлые цвета). Для используемых углеродных волокон характерно наноструктурированное аксиально-кольцевое строение по отношению к оси волокна. В центре волокна расположены области, характеризующиеся наибольшей концентрацией напряжений. По краям волокна имеются области с радиальной ориентацией. Жаростойкие включения существенно отличаются от основной структуры волокна.

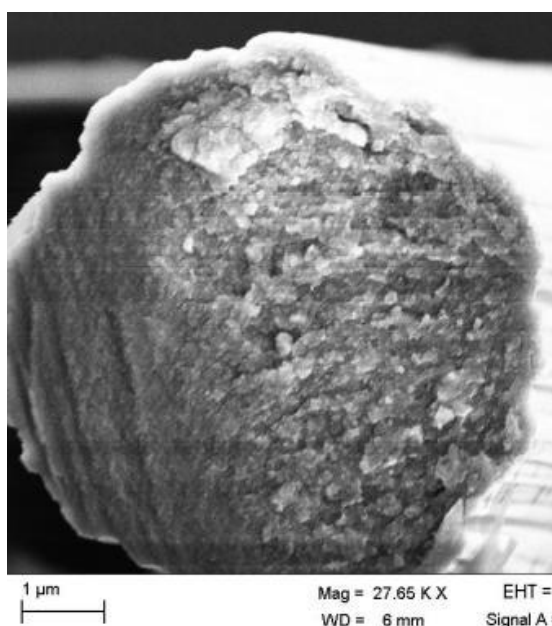


Рис. 1. Структура мононити УВ

В результате проведенных исследований установлено, что карбонизированные углеродные волокна содержат большое количество примесей, которые представляют собой не полностью удаленные коксовые частицы органического полимера. Эти примеси оказывают существенное влияние на электрофизические свойства углеродных волокон и по этой причине карбонизированные волокна не могут быть использованы в качестве сенсоров при диагностировании металлоконструкций [3].

Графитизированные углеродные волокна содержат существенно меньшее количество примесей и именно по этой причине обладают более стабильными электрофизическими свойствами. В продольном направлении, т.е. параллельно оси волокна, углеродные моноволокна имеют хорошо ориентированную и похожую структуру, что связано с особенностями расположения графитовых слоев.

Диаметры мононитей УВ в одной партии близки друг к другу и составляют около 10,5 мкм (рис. 2). Точный размер мононити УВ определен непосредственно в микропластике (см. рис. 3, б).

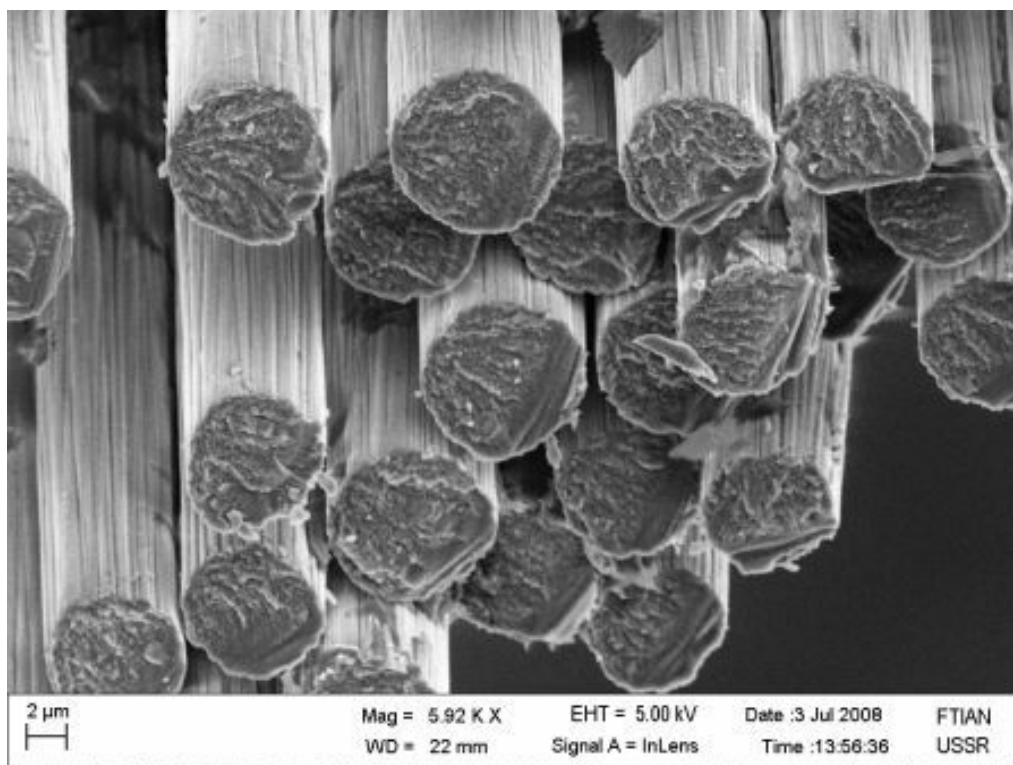


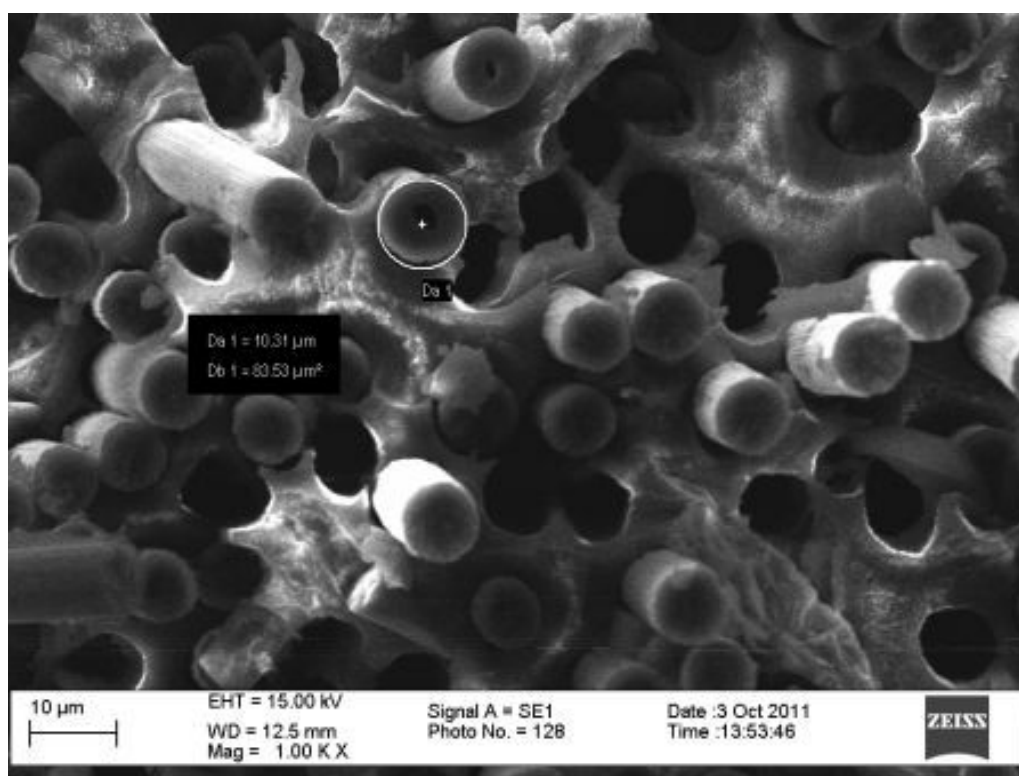
Рис. 2. УВ, состоящее из большого количества мононитей

Для дальнейших исследований, с использованием УВ марки УКН-2500 и эпоксидного связующего на основе эпоксидиановой смолы и аминного отвердителя (табл. 2) были изготовлены образцы микропластиков, которые после полного отверждения при 20 °С в течение 24 часов были испытаны на разрыв, а поверхности разрушения исследованы на электронном микроскопе. Целью этих исследований было определение характера разрушения, на основании которого возможно было бы прогнозировать долговечность.

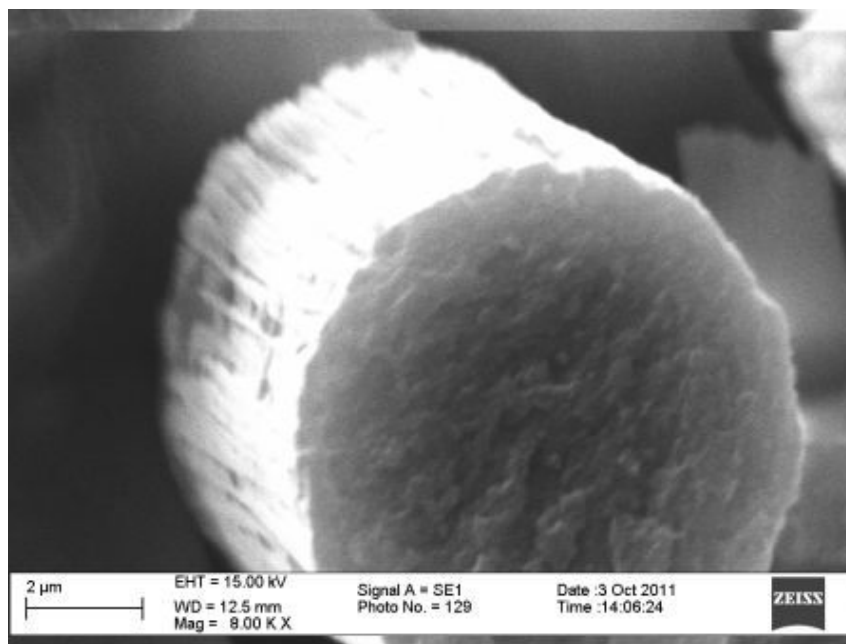
Свойства микроуглепластика на основе эпоксидного связующего

	Свойства
Относительное удлинение, %	0,5
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	1640
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	1610
Электрическое сопротивление, Ом	52,4

Проведенный структурный анализ показал (рис. 3), что имеет место адгезионный характер разрушения, т.е. разрыв происходит четко по поверхности межфазной границы полимерная матрица – углеродное волокно. Характер разрушения упругий, а черные участки на фото обозначают те места, где имел место вырыв мононити вместе со связующим.



a)



б)

Рис. 3. Фото поверхности разрушения микроуглепластика (а) и мононити (б)

На основании результатов структурных исследований УВ можно предположить, что загрязнения на поверхности мононитей, представляющие собой частицы кокса, полностью не удаленные в процессе графитизации, не позволяют получить прочное сцепление волокна и полимерной матрицы и при нагрузках имеет место отслоение матрицы от волокна.

В качестве рекомендаций по увеличению величины адгезионной прочности можно предложить использовать специальные аппреты, которыми необходимо обработать поверхность УВ перед нанесением на него слоя связующего.

В качестве другой рекомендации, которая также позволит увеличить прочность адгезионного взаимодействия УВ и эпоксидного связующего, следует использовать при пропитке УВ связующее с меньшей вязкостью, что позволит существенно уменьшить толщину слоя связующего между двумя соседними мононитами. Для уменьшения вязкости могут быть использованы два различных способа. Первый – использование растворителя, второй – нагрев связующего перед пропиткой. При первом способе будут получены микроуглепластики с минимальной толщиной слоя связующего, однако они будут содержать дополнительные поры, которые будут образовываться при улетучивании растворителя в процессе отверждения. Второй способ позволит получать безпористые композиты, однако толщина слоя связующего будет выше, чем при использовании растворной технологии.

Полученные структуры поверхностей показывают, что данное связующее не обладает релаксационными свойствами и на субмикроуровне, вероятнее всего, имеет место его множественное растрескивание. Далее на микроуровне происходит быстрое формирование участков, где имеет место накопление дефектов, что приводит к тому, что при их определенной концентрации будет иметь место образование магистральной трещины, которая, как правило, в хрупких материалах развивается с высокой скоростью и быстро прорастает, причем при своем развитии эта трещина способна далее перерезать соседние моноволокна.

Таким образом, проведенные структурные исследования углеродных волокон и микропластиков на их основе показало, что использованное УВ марки УКН-2500 имеет большое количество исходных дефектов в виде загрязнений по всей их длине, что в итоге приводит к хрупкому и адгезионному разрушению микроуглепластиков. Использование данных УВ при изготовлении ответственных деталей из углепластиков потребует дополнительных мер, позволяющих повысить величину адгезионной прочности на межфазной границе.

Работа выполнена в рамках государственного контракта No. 16.518.11.7081 ФЦП <<Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы>>.

Литература

1. Костиков В.И. Конструкционные материалы на основе углерода в современной технике – Челябинск: Сборник научных трудов «Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции». – 2005, с.8-11
2. Зорин В.А., Баурова Н.И. Влияние внешних факторов на точность диагностирования дорожно-строительных машин с использованием углеродных волокон // Строительные и дорожные машины. –2009. №1, с. 50-51.
3. Баурова, Н.И. Диагностирование и ремонт машин с применение полимерных материалов / Монография. – М.: ТехПолиграфЦентр, 2008. – 280 с.

Structural defect estimation of carbon fibers and polymer composites based on these fibers

77-30569/281952

11, November 2011

**Mironov Yu.M., Hrapovickaya Yu.V., Makeev M.O., Nelyub V.A.,
Borodulin A.S., Chudnov I.V., Buyanov I.A.**

Bauman Moscow State Technical University

yury.mironov@gmail.com

1crom@mail.ru

mstislavik@mail.ru

mail@emtc.ru

asb@emtc.ru

chudnovi@yandex.ru

iab@emtc.ru

The results of structural survey of carbon fibers and epoxy micro carbon fiber composite were presented in this article. Attempt to determine damage mechanism of micro carbon fiber composite while in long operation was made, based upon the obtained results.

Publications with keywords: [microstructure](#), [carbon plastic](#), [carbon fibre](#), [epoxy binder](#)

Publications with words: [microstructure](#), [carbon plastic](#), [carbon fibre](#), [epoxy binder](#)

Reference

1. Kostikov V.I., in: Collection of scientific works "Modern problems of production and exploitation of carbon products", 2005, pp. 8-11
2. Zorin V.A., Baurova N.I., Stroitel'nye i dorozhnye mashiny 1 (2009) 50-51.
3. Baurova, N.I., Diagnosis and repair of machines with application of polymeric materials, Moscow, TekhPoligrafTsentr, 2008, 280 p.