

МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ УГЛЕПЛАСТИКА С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ

В.А. Юдин, В.И. Ивлев*, Н.Е. Фомин, А.Ф. Сигачев

Мордовский гос. университет имени Н. П. Огарева, Большевистская 68, Саранск, 430005, Россия

*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

Аннотация. В работе представлены результаты испытаний на растяжение образцов композитного материала на основе эпоксидной смолы с наполнением из углеткани, в том числе при циклическом изменении напряжения вплоть до разрушения образца. Определялись предел прочности, условный модуль упругости, потери на гистерезис. Показано, что характер зависимости модуля от механического напряжения определяется матрицей, тогда как численные значения прочностных характеристик зависят в основном от наполнителя. Зависимость потерь на гистерезис при механическом циклировании композита от числа циклов качественно одинакова с аналогичной зависимостью для чистой смолы.

1. Введение

Композиционные материалы, состоящие из углеродных волокон и полимерной матрицы (углепластики) были получены более полувека назад и нашли чрезвычайно широкое применение. Их свойства изучались разными методами и с разных позиций [1–4], однако многообразие самих материалов, широта областей использования и сложность спектра их свойств по-прежнему вызывают активный интерес к ним со стороны исследователей. К сожалению, особенности преимущественной области использования углепластиков делало информацию о результатах этих исследований малодоступной. Однако изучение и анализ физических процессов в углепластиках представляет интерес не только чисто практический, но и в общенаучном плане, особенно в сопоставлении с композиционными материалами других видов и классов.

В производстве изделий различного назначения, от бытовых до сложных конструкционных, используются углепластики на основе эпоксидных смол. Активному применению этих смол способствует возможность их модификации в широких пределах за счет различных добавок. Во многих случаях изделия из углепластиков работают в условиях больших механических напряжений, в том числе при циклически меняющихся напряжениях. В связи с этим целью настоящей работы является исследование механических свойств углепластика с матрицей из эпоксидной смолы ЭД-20, одной из наиболее популярных в настоящее время.

2. Материалы и методика исследования

Для получения полимерного композиционного материала в качестве матрицы была использована эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве наполнителя была выбрана углеткань марки СТ-3К.

Смола с отвердителем в соотношении 10:1 замешивалась небольшими порциями, при комнатной температуре 20 °С в течении 20 минут. Затем брался заранее раскроенный материал УВ и укладывался в подготовленную форму. Смолу наносили

на ткань с помощью шприца порциями $\sim 1,5$ мл на слой и прикатывали специальным валиком. Отвердевание образцов проходило в течение 24 часов при комнатной температуре. Получались образцы размером $5 \times 18 \times 100$ мм с 18 слоями углеткани.

Структуру образцов исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе Olympus GX – 71 и сканирующей электронной микроскопии на растровом микроскопе Phenom Pro X.

Рентгеноструктурный анализ показал, что затвердевшая смола в композите является аморфной.

Методом ДСК на приборе DSC823e системы STARe компании Mettler-Toledo определяли величину теплового эффекта при затвердевании полученного композита.

Исследование механических свойств образцов материала проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series [5]. Для крепления образца в разрывной машине использованы универсальные клиновидные захваты. Деформация образцов во всех экспериментах проводилась с постоянной скоростью 2 мм/мин. Удлинение определялось по ходу траверсы.

Управление процессом испытаний и обработка данных, получаемых на этой машине, производится с помощью программного обеспечения TRAPEZIUM X [6]. Измерения проводились с постоянной скоростью нагружения активного захвата 6 мм/мин. Определяли модуль упругости при увеличении и уменьшении растягивающего усилия до разрушения образца, а также работу деформации и гистерезисные потери при механическом циклировании в разных диапазонах напряжений. В программе TRAPEZIUM X *1 вычисляется фактически некоторый формальный модуль упругости, определяемый как тангенс угла наклона касательной к кривой деформации: $d\sigma / d\varepsilon = E$. В дальнейшем эту величину будем называть просто модулем.

3. Результаты испытаний и их обсуждение

На Рис. 1 показаны диаграммы напряжение – деформация, полученные при растяжении образцов композита и чистой смолы.

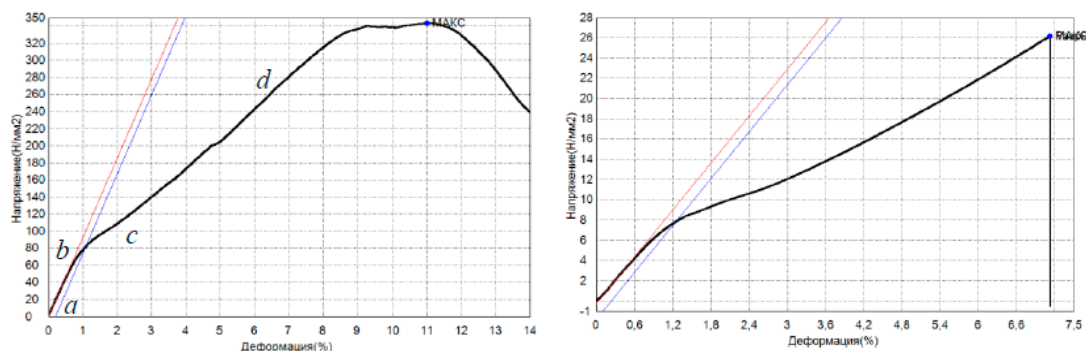


Рис. 1. Диаграммы напряжение – деформация при растяжении композита (слева) и смолы (справа).

Во-первых, естественным следствием введения углеткани в смолу является повышение прочности практически на порядок. Во-вторых, если смола разрушается хрупко при достижении некоторого фиксированного значения механического напряжения (предел прочности), композит разрушается постепенно, так что величина предела прочности становится не вполне определенной.

О характере разрушения композита можно судить по Рис. 2, на котором представлены фрактограммы места разрушения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. На фотографии видны разорванные нити углеткани и трещины в смоле.

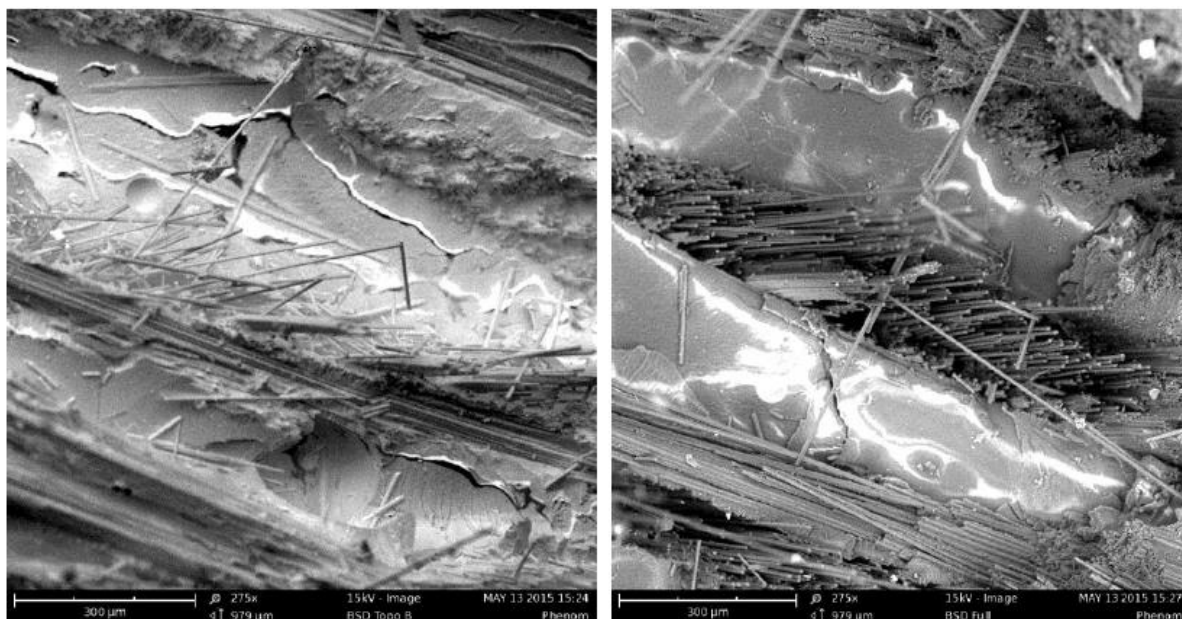


Рис. 2. Фрактограммы разрушения композита при испытании на растяжение.

Разрушение материала происходит как путем разрыва волокон, так и через образование продольных трещин в смоле и между волокнами.

В-третьих, нелинейный характер кривых говорит о том, что деформация образцов композита, как и деформация чистой смолы, не является чисто упругой. Испытания исходного углеволокна по аналогичной методике и в той же области механических напряжений показали, что зависимость между напряжением и деформацией для него имеет линейный характер практически вплоть до разрушения (Рис. 3), т. е. волокно деформируется упруго.

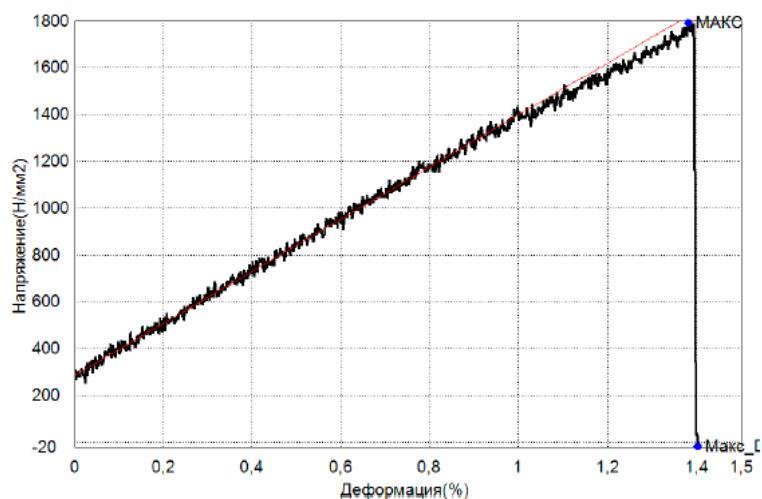


Рис. 3. Диаграмма растяжения углеволокна.

Из Рис. 1 видно, на кривой зависимости между напряжением и деформацией композита можно выделить несколько характерных участков. Практически прямолинейный участок *ab* (Рис. 1а) соответствует чисто упругой деформации, описываемой законом Гука. В т. *b* происходит резкое уменьшение наклона кривой, т. е. уменьшение модуля *E* (Рис. 4), что свидетельствует об изменении механизма деформации.

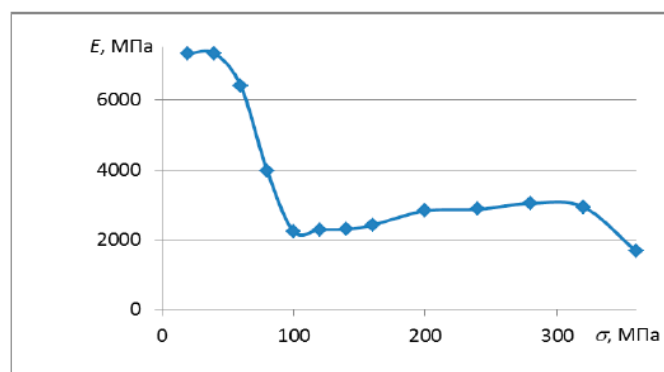


Рис. 4. Зависимость модуля от напряжения.

Соответствующее этой точке механическое напряжение играет роль «спускового механизма» – преодолевается некоторый потенциальный барьер и происходит достаточно быстрая перестройка структуры. Молекулы перестраиваются таким образом, что исчезают «стопоры», существовавшие в исходном материале, и не дававшие развиваться процессам, обуславливающим деформацию на следующем нелинейном участке *bc*. Возможно, что при действии механических напряжений на полимер сегменты его макромолекул приобретают определенную подвижность, следствием чего является ориентация макромолекул вдоль направления вытяжки [7].

На участке *bc* наклон зависимости $\sigma(\epsilon)$ увеличивается по мере растяжения, т. е. эффективный модуль E растет, что не характерно для простых веществ. Надо полагать, это связано с протекающими в полимерной матрице процессами перестройки ее внутримолекулярной структуры и последовательным выключением некоторых механизмов деформации. Непосредственно перед разрушением модуль снова уменьшается (Рис. 4). Скорее всего это обусловлено появлением дефектов типа микротрещин.

На Рис. 5 показана диаграмма деформации образца углепластика, полученная при циклическом изменении нагрузки (10 циклов нагружение – разгрузка). Максимальная нагрузка при циклировании выбиралась таким образом, чтобы не начинался процесс разрушения, поэтому на кривых нагружения в этом случае отсутствует участок с уменьшением модуля, предшествующий разрушению образца.

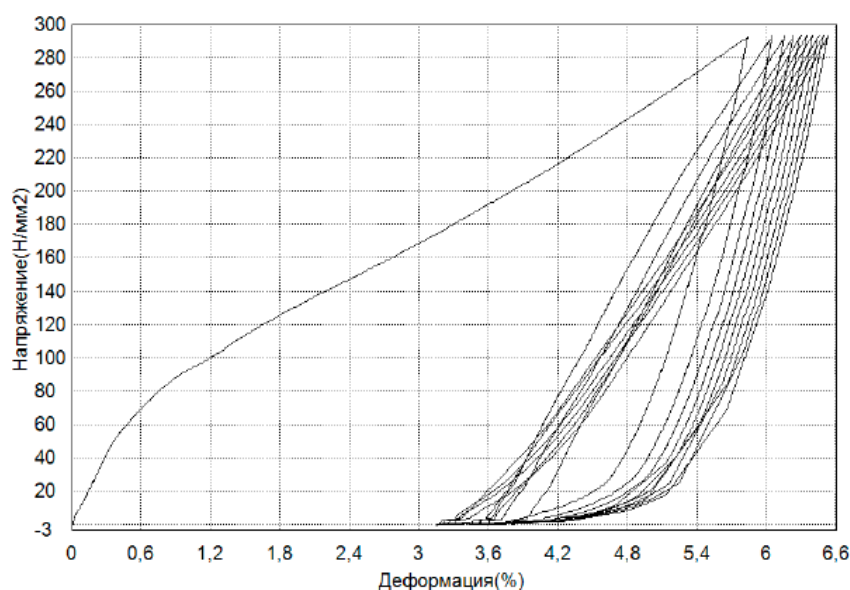


Рис. 5. Диаграмма напряжения деформации при циклическом испытании композита.

Отмеченные выше особенности кривой $\sigma(\varepsilon)$ видны лишь при первом нагружении. В частности, начальный прямолинейный участок ab кривой нагружения с большими значениями модуля упругости присутствует только в первом цикле при увеличении нагрузки.

Зависимость модуля от величины напряжения $E(\sigma)$ при циклировании представлена на Рис. 6. Обращают на себя внимание следующие особенности этих зависимостей.

Кривые нагружения во втором и последующих циклах имеют одинаковый характер, но существенно отличаются от кривой при первичном нагружении. Поэтому на Рис. 6 приведены данные только для первого нагружения и средние значения для последующих циклов. При повторных нагружениях эффективный модуль слабо зависит от напряжения, принимая максимальное значение при нагрузке, составляющей примерно половину от разрушающей нагрузки, далее снова уменьшается (кривая 2 на Рис. 6).

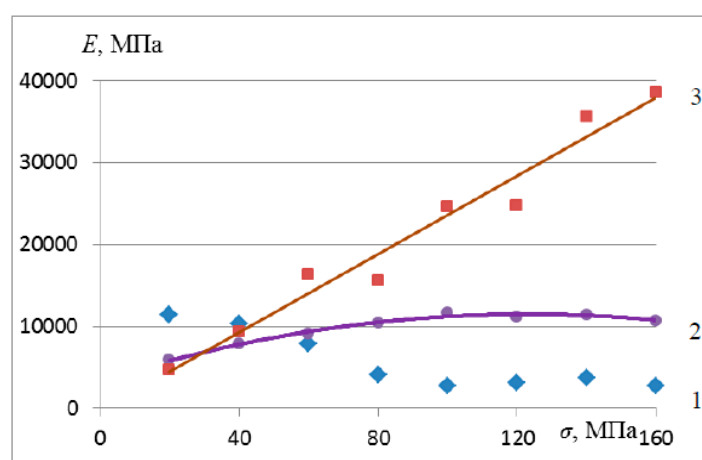


Рис. 6. Зависимость модуля от напряжения: 1 – первый цикл нагружения;
2 – среднее значения для последующих циклов нагружения;
3 – разгрузка образца.

Сплошные линии – полиномиальная аппроксимация экспериментальных данных.

Кривые разгрузки всех циклах практически одинаковы и, соответственно, модуль, определенный при уменьшении нагрузки, практически не зависит от числа циклов во всем диапазоне (Рис. 5). Поэтому на Рис. 6 приведены усредненные данные (кривая 3).

Значения эффективного модуля, полученные при уменьшении нагрузки (разгрузке), в любом цикле больше, чем при увеличении нагрузки. Следовательно, при нагружении всегда есть пластическая составляющая деформации. В то же время различие между этими значениями, найденное при малых нагрузках, невелико, тогда как при высоких нагрузках оно значительно (Рис. 6). Отсюда следует, что на начальных стадиях разгрузки в материале происходит значительная релаксация напряжений. При напряжениях, меньших примерно 20 МПа, становится превалирующей релаксация деформации (нижний участок кривых разгрузки на Рис. 5).

Рисунок 7 демонстрирует изменение потерь на гистерезис с ростом числа циклов. Работа деформирования при первом нагружении и потери на гистерезис в первом цикле максимальны. Следовательно, уже при первом нагружении в образце происходят существенные необратимые изменения. Затем потери на гистерезис постепенно уменьшаются с увеличением числа циклов. Отсюда может быть сделан вывод о том, что в ходе пластической деформации в материале происходят процессы перестройки структуры, приводящие к снижению пластичности.

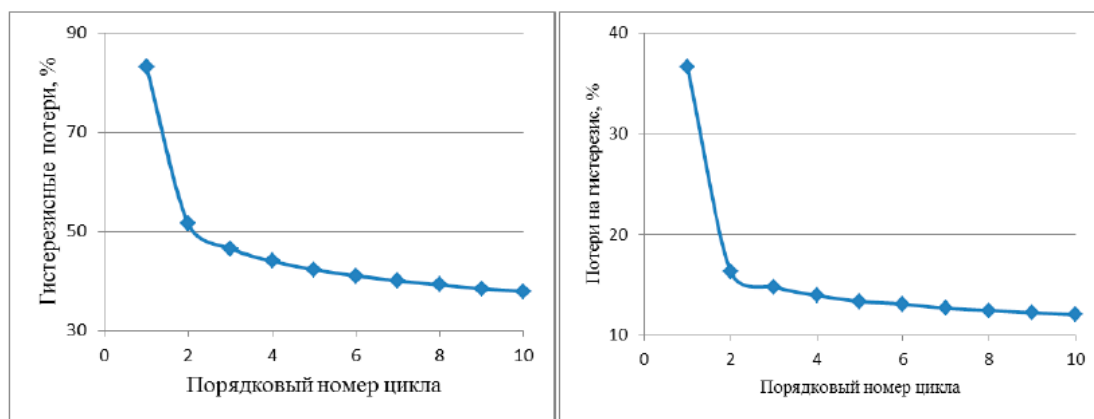


Рис. 7. Потери энергии на гистерезис при циклировании: слева – композит, справа – смола.

Характер изменения гистерезисных потерь с увеличением числа циклов в композите сопоставим с потерями в чистой смоле, но их величина в композите заметно больше (Рис. 7), что, естественно, связано с наличием межфазных границ и границ волокон ткани.

Хорошо известно, что такие свойства, как прочность и величина модуля упругости при испытании на растяжение определяются, в первую очередь, наполнителем. В работе [8] были приведены результаты проведенного нами исследования механических свойств (в том числе и при механическом циклировании) композитного материала на основе эпоксидной смолы с наполнением из стекловолокна. Качественное сходство результатов исследований углекомпозита с данными для стеклокомпозита, а также с соответствующими данными для твердой смолы [9], свидетельствует о том, что значительную роль в механизме деформации образцов композиционных материалов с волокнистыми наполнителями играют процессы в эпоксидной матрице. Преимущественное влияние смолы на некоторые механические свойства углекомпозитов (прочность при сдвиге, изгибе и поперечном растяжении, предельная деформация при поперечном растяжении и сжатии) отмечалось еще в сборнике [1].

В предыдущей нашей работе [10] было показано, что результаты исследования ползучести в твердой эпоксидной смоле могут быть интерпретированы в рамках модели логарифмической ползучести, разработанной для кристаллических твердых тел, и основанной на представлении о существовании «элементарного объема», который может подвергаться непрерывной деформации независимо от деформации соседнего элементарного объема [11]. Роль, которую играют в пластической деформации металлов дислокации, в полимерах могут играть боковые ветви полимерной молекулы, точнее, отсутствие какой-либо ветви на причитающемся ей месте. Тогда началу пластической деформации полимера (проявляющемуся в уменьшении эффективного модуля на послегуковом участке деформации) может соответствовать обрыв связей боковых ветвей молекулы с ее остовом, а последующее увеличение модуля может быть обусловлено торможением ветвей-«дислокаций» вблизи препятствий, например, узлов пространственной сетки.

В заключение отметим, что проведенное методом ДСК исследование показало, что величина теплового эффекта при затвердевании полученного композита оказалась практически равной соответствующей величине для чистой смолы (с учетом ее доли в композите). Этот факт можно интерпретировать в пользу отсутствия химического взаимодействия углеткани с эпоксидом.

4. Выводы

1. Диаграммы напряжение – деформация образцов углекомпозита при испытании на растяжение качественно схожи с соответствующими диаграммами чистой смолы при существенном количественном расхождении. Следовательно, пластическая составляющая деформации обусловлена в основном матрицей (смолой), тогда как прочностные характеристики определяются наполнителем (тканью).

2. Потери на гистерезис при низкочастотном механическом циклировании углепластика, как и при циклировании чистой смолы, уменьшаются с увеличением числа циклов, что свидетельствует о протекании процессов перестройки структуры, приводящих к снижению пластичности.

3. При анализе процессов, происходящих в эпоксидной смоле и композиционных материалах на ее основе в ходе деформации, можно использовать (с определенными ограничениями) модели, разработанные для кристаллических материалов.

Литература

- [1] *Углеродные волокна и углекомпозиты*. Под ред. Э. Фитцер (Мир, Москва, 1988).
- [2] Б.И. Молчанов, М.М. Гудимов, *Свойства углепластиков и области их применения* (<http://viam.ru/public/files/1996/1996-202215.pdf>).
- [3] *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология*. Под ред. А. А. Берлина (ЦОП «Профессия», СПб, 2011).
- [4] Модифицированные антифрикционные углепластики и их применение // *Вопросы материаловедения* **1(57)** (2009) 9-110.
- [5] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
- [6] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [7] С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян, *Полимерные композиционные материалы* (Издательский Дом «Интеллект», Долгопрудный, 2010).
- [8] Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев, В.А. Юдин, А.Ф. Сигачев // *Физика и химия обработки материалов* **2** (2015) 63.
- [9] Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев, В.А. Юдин, А.Ф. Сигачев, В сб.: *Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов*. Материалы международной научно-технической конференции. Под ред. С.М. Вдовина (изд-во Мордовского ун-та, Саранск. 2013), с. 50.
- [10] Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев, В.А. Юдин, А.Ф. Сигачев // *Materials Physics and Mechanics* **22** (2015) 78.
- [11] *Физическое металловедение*. Под ред. Р. Кана (Мир, Москва, 1968).

MECHANICAL TESTING OF CFRP WITH EPOXY MATRIX

V.A. Yudin, V.I. Ivlev*, N.E. Fomin, A.F. Sigachyov

Mordovia State University N.P. Ogareva, Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005, Russia

*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

Abstract. The results of tensile test samples of composite material based on epoxy resin content of carbon fabric, including the cyclic change of stress until the destruction of the sample. Defines the limits of strength, the effective elastic modulus, hysteresis loss. It was shown that the dependence of the module against mechanical stresses determined by the matrix, whereas the numerical value of the strength characteristics mostly depend on the filler. Mechanical cycling leads to a stabilization of the deformation characteristics of the material.

References

- [1] E. Pfitzer (Ed.), *Carbon fiber and uglekompozity* (Mir, Moscow, 1988). (In Russian).
- [2] B.I. Molchanov, M.M. Gudimov, *Properties of carbon plastics and their applications* (<http://viam.ru/public/files/1996/1996-202215.pdf>).
- [3] A.A. Berlin (Ed.), *Polymeric composites: structure, properties, technology* (CSC "Professiya", St. Petersburg, 2011). (In Russian).
- [4] The modified anti-friction carbon composites and their applications // *Problems of Materials Science* **1(57)** (2009) p. 9-110. (In Russian).
- [5] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
- [6] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [7] S.L. Bazhenov, A.A. Berlin, A.A. Kulkov, V.G. Oshmyan, *Polymeric composites* (Publishing House "Intellect", Dolgoprudny, 2010). (In Russian).
- [8] N.E. Fomin, V.I. Ivlev, V.A. Yudin, A.F. Sigachyov // *Physics and Chemistry of Materials Processing* **2** (2015) 63.
- [9] N.E. Fomin, V.I. Ivlev, V.A. Yudin, A.F. Sigachyov, In: *Developing effective aircraft, industrial equipment and building materials and study of their durability under the impact of various operational factors*. Proceedings of International Scientific and Engineering Conference, ed. by S.M. Vdovin (Publisher University of Mordovia, Saransk, 2013), p. S. 50. (In Russian).
- [10] N.E. Fomin, V.I. Ivlev, V.A. Yudin. A.F. Sigachyov // *Materials Physics and Mechanics* **22** (2015) 78.
- [11] R. Kahn (Ed.), *Physical Metallurgy* Vol. 3. (Mir, Moscow 1968). (In Russian).