

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С НАПОЛНЕНИЕМ ИЗ УГЛЕТКАНИ

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

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, г. Саранск, Россия

АННОТАЦИЯ

Проблемы физической (атомно-молекулярной) природы пластической деформации полимеров и композиционных материалов на их основе, несмотря на многочисленные исследования, до настоящего времени решены не полностью. В работе представлены результаты испытаний на растяжение образцов композитного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с наполнением из углеткани СТ-3К, в том числе при циклическом изменении напряжения вплоть до разрушения образца. Для получения дополнительной информации о состоянии образцов использованы рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Определялись предел прочности, условный модуль упругости, потери на гистерезис. Смола в композите имела аморфное строение. Величина теплового эффекта при отверждении композита пропорциональна доле смолы.

Показано, что разрушение композита происходит преимущественно хрупко, хотя всегда присутствует и пластическая составляющая. Прочностные характеристики композита, естественно, выше, чем у чистой отвержденной смолы. Однако, сложный нелинейный характер зависимости эффективного модуля композита от механического напряжения качественно одинаков с аналогичной зависимостью отвержденной смолы.

Величина потерь на гистерезис при механическом циклировании композита существенно выше, чем у чистой смолы, но зависимость потерь от числа циклов качественно одинакова с аналогичной зависимостью для чистой смолы. Небольшое число циклов растяжение-сжатие приводит к некоторой стабилизации как количественных параметров деформации, так и характера их зависимостей от напряжения и числа циклов.

Полученные результаты интерпретируются в пользу предположения о наличии некоторой аналогии механизмов деформирования полимерных материалов и кристаллических твердых тел.

Ключевые слова: эпоксидная смола; карбон; ползучесть; механические свойства; деформация

MECHANICAL PROPERTIES OF LAYERED COMPOSITE MATERIAL BASED ON EPOXY RESIN WITH A FILLING OF CARBON TEXTILE

Iudin V.A., Ivlev V.I., Fomin N.E., Sigachev A.F.

*National Research Mordovia State University named N.P. Ogarev,
Saransk, Russia*

ABSTRACT

Problems of physical (atomic and molecular) nature of the plastic deformation of polymers and composite materials based on them, despite numerous studies, has not yet been

fully resolved. The paper presents the results of the tensile test of composite specimens based on ED-20 epoxy resin with filling of CT-3K carbon textile including the cyclic variation of the mechanical stress up to the fracture of the specimen. For more information about the status of the specimens X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and differential scanning calorimetry have been used. We determined the tensile strength, effective modulus of elasticity, hysteresis loss. The resin in the composite had an amorphous structure. The magnitude of the thermal effect upon curing of the composite is proportional to resin fraction.

It is shown that the fracture of the composite is predominantly brittle, although plastic component is always present. The strength characteristics of the composite are naturally higher than that of pure cured resin. However, the complex non-linear nature of the dependence of the effective composite module from mechanical stress qualitatively identical to similar dependence of cured resin.

The magnitude of the hysteresis losses in mechanical cycling of the composite is significantly higher than that of pure resin but loss dependence on the number of cycles qualitatively identical with the similar dependence for pure resin. A small number of tension-compression cycles leads to a stabilization of quantitative parameters of deformation, and the nature of their dependency on the stress and the number of cycles.

The results are interpreted in favor of the assumption that there are some similar mechanisms of deformation of polymeric materials and crystalline solids.

Keywords: epoxy resin; carbon textile; creep; mechanical properties; deformation

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 углепластике 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.

1. 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.

Смолу с отвердителем в соотношении 10:1 замешивали небольшими порциями, при комнатной температуре 20°C в течение 20 минут. Затем брали заранее раскроенный материал УВ и укладывали в подготовленную форму. Смолу наносили на ткань с помощью шприца порциями ~ 1,5 мл на слой и прикатывали специальным валиком. Отвердевание образцов проходило в течение 24 часов при комнатной температуре. Получались образцы размером 5*18*100 мм с 18 слоями углеткани.

Структуру образцов исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе Olimpus 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 [5] определяли величину теплового эффекта при затвердевании полученного композита.

Исследование механических свойств образцов материала проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series [6]. Для крепления образца в разрывной машине использованы универсальные клиновидные захваты. Деформация образцов во всех экспериментах проводилось с постоянной скоростью 2 мм/мин. Удлинение определялось по ходу траверсы.

Управление процессом испытаний и обработка данных, получаемых на этой машине, производятся с помощью программного обеспечения TRAPEZIUM X [7]. 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 графическим дифференцированием вычисляется фактически некоторый формальный модуль, определяемый как тангенс угла наклона касательной к кривой деформации, т.е. $d\sigma / d\varepsilon = E$. В дальнейшем эту величину будем называть просто модулем.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

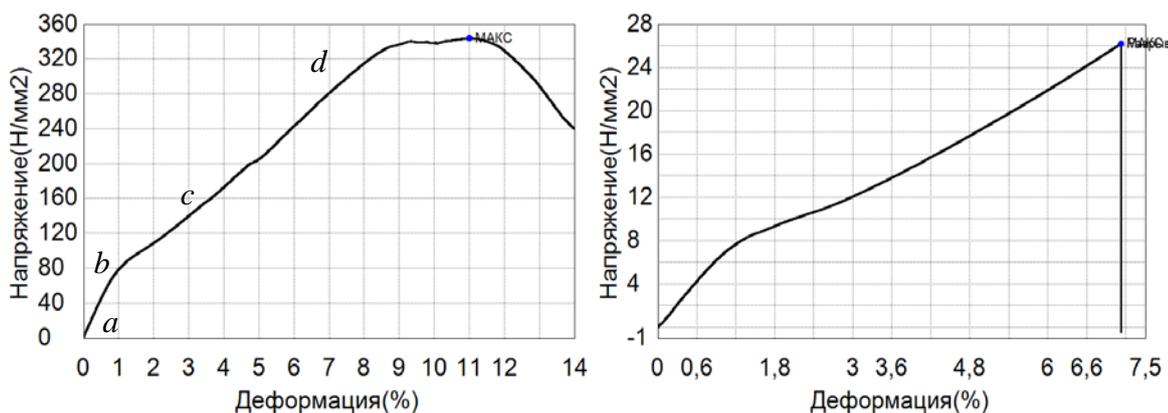


Рис.1. Диаграммы напряжение – деформация при растяжении композита (слева) и смолы (справа).

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

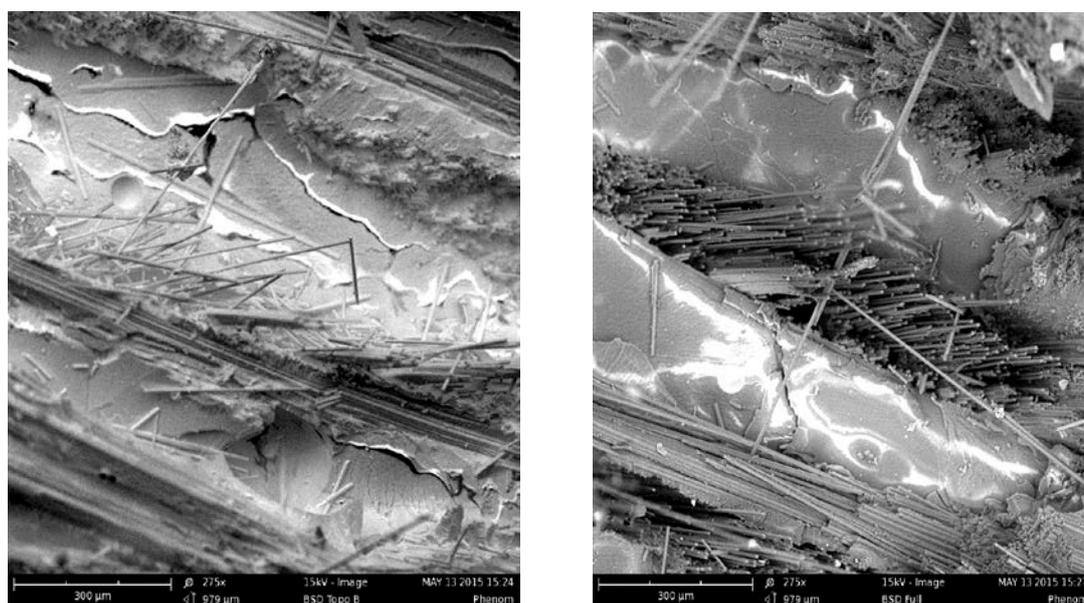


Рис. 2. Фрактограммы разрушения композита при испытании на растяжение.

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, т. е. волокно деформируется упруго.

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.3), что свидетельствует об изменении механизма деформации. Необходимо иметь в виду, что положение отмеченных точек на рисунке достаточно условное, так как переход от одного участка кривой к другому происходит плавно. 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,

обусловливающим 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 [8].

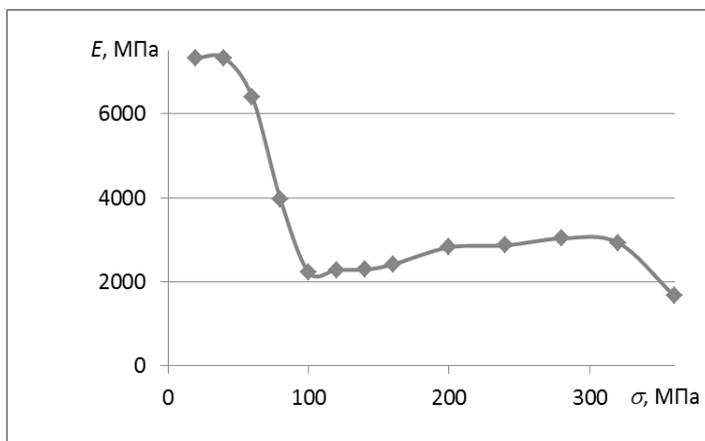


Рис.3. Зависимость модуля от напряжения.

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. 3). Скорее всего, это обусловлено появлением дефектов типа микротрещин.

На рис.4 показана диаграмма деформации образца углепластика, полученная при циклическом изменении нагрузки (10 циклов нагружение – разгрузка).

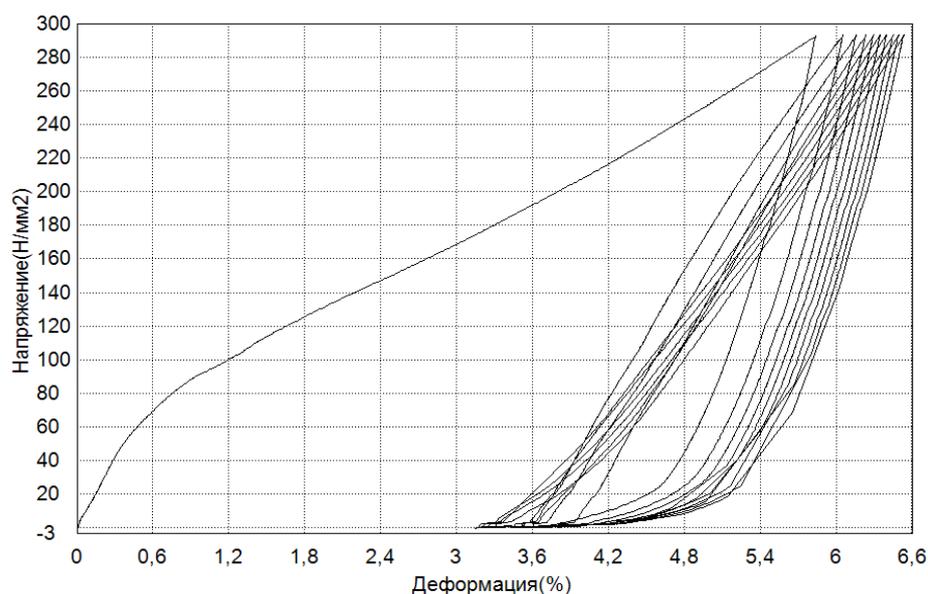


Рис.4. Диаграмма напряжение–деформация при циклическом испытании композита.

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.

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.5). 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.4.

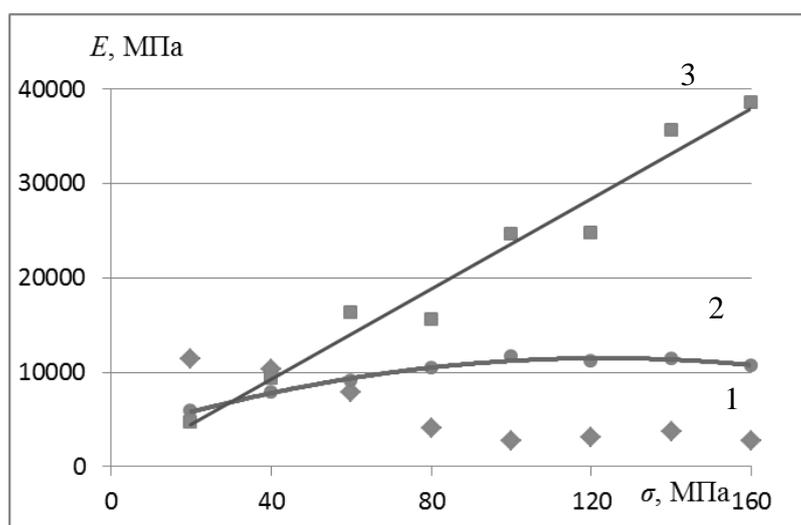


Рис.5. Зависимость модуля от напряжения: 1 – первый цикл нагружения; 2 – среднее значения для последующих циклов нагружения; 3 – разгрузка образца. Сплошные линии – полиномиальная аппроксимация экспериментальных данных.

Рис.6 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.

Характер изменения гистерезисных потерь с увеличением числа циклов в композите сопоставим с потерями в чистой смоле, но их величина в композите заметно больше, 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 [9] 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, 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 углекомполитов (прочность при сдвиге, изгибе и поперечном растяжении, предельная деформация при поперечном растяжении и сжатии) отмечалось еще в сборнике [1].

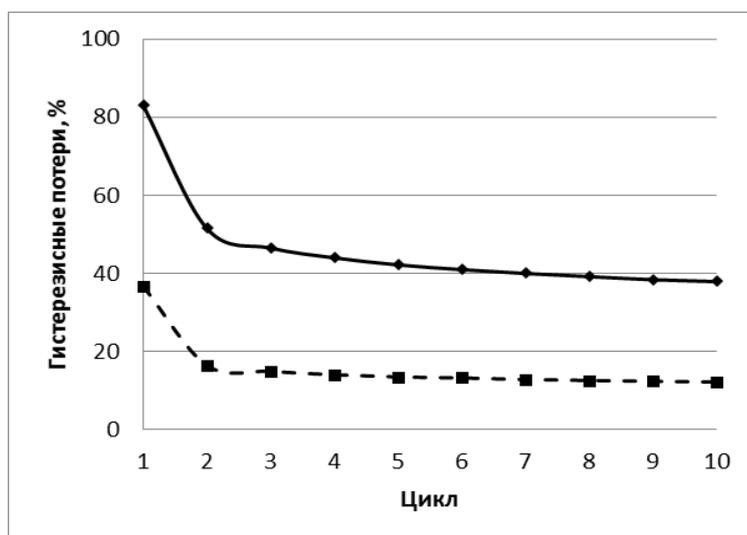


Рис.6. Потери энергии на гистерезис при циклировании: верху – композит, внизу – смола.

В 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 послеугуковском 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Диаграммы напряжение – деформация образцов углекомполита 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. Фитцер Э., Дифендорф Р., Калнин И. *Углеродные волокна и углекомпози́ты*. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
2. Молчанов Б.И., Гудимов М.М. *Свойства углепластиков и области их применения*. Электронный ресурс: <http://viam.ru/public/files/1996/1996-202215.pdf>
3. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология* / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 560 с.
4. *Модифицированные антифрикционные углепластики и их применение* // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 1(57). – С.9-110.
5. *Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)*. Электронный ресурс: http://ru.mt.com/ru/ru/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DSC.tabs.models-and-specs.html.
6. *Autograph AG-X Series*. Электронный ресурс: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>.
7. *Trapezium X Materials Testing Software*. Электронный ресурс: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>.
8. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. *Полимерные композиционные материалы*. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
9. Фомин Н.Е., Ивлев В.И., Юдин В.А., Сигачев А.Ф. *Механические свойства композиционного материала с эпоксидной основой и наполнителем из стекловолокна при циклировании* // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – №2. – С.63-67.
10. Фомин Н.Е., Ивлев В.И., Юдин В.А., Сигачев А.Ф. *Ползучесть твердой эпоксидной смолы* // Materials Physics and Mechanics. – 2015. – Vol.22. – P.78-85.
11. *Физическое металловедение*. Вып.3. / Под ред. Р. Кана. – М.: Мир, 1968. – 484 с.

REFERENCES

1. Fitzer E., Difendorf R., Kalnin I. *Uglerodnye volokna i uglekompozity [Carbon fibers and carbon composites]*. Moskva: Mir, 1988, 336 p.

2. Molchanov B.I., Gudimov M.M.. *Svoistva ugleplastikov i oblasti ikh primeneniia* [Properties of carbon fiber plastics and their applications]. Elektronnyi resurs: <http://viam.ru/public/files/1996/1996-202215.pdf>.
3. *Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoistva, tekhnologiia*. [Polymeric composites: structure, properties, technology] / Pod red. A.A.Berlina, SPb.: TsOP «Professia», 2011, 560 p.
4. *Modifitsirovannye antifriktsionnye ugleplastiki i ikh primeneniie* [The modified anti-friction carbon composites and their applications]. Voprosy materialovedeniia, 2009, No.1(57), Pp.9-110.
5. *Differentsial'naiia skaniruiushchaia kalorimetriia (DSK)*. Elektronnyi resurs: http://ru.mt.com/ru/ru/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DSC.tabs.models-and-specs.html.
6. *Autograph AG-X Series*. Elektronnyi resurs: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>.
7. *Trapezium X Materials Testing Software*. Elektronnyi resurs: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>.
8. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kul'kov A.A., Oshmian V.G. *Polimernye kompozitsionnye materialy* [Polymer composite materials]. Dolgoprudnyi: Izdatel'skii Dom «Intellect», 2010, 352 p.
9. Fomin N.E., Ivlev V.I., Yudin V.A. , Sigachev A.F. *Mekhanicheskie svoistva kompozitsionnogo materiala s epoksidnoi osnovoi i napolnitelem iz steklovolokna pri tsiklirovanii* [Mechanical properties of the composite material with epoxy fiberglass filler during cycling]. Fizika i khimiia obrabotki materialov, 2015, No.2, Pp.63-67.
10. Fomin N.E., Ivlev V.I., Yudin V.A., Sigachev A.F. *Polzuchest' tverdoi epoksidnoi smoly* [Creep of solid epoxy resin]. Materials Physics and Mechanics, 2015, Vol.22, Pp.78-85.
11. *Fizicheskoe metallovedenie* [Physical metallurgy] / Pod red. R.Kana, Moskva: Mir, 1968, 484 p.

Поступила в редакцию 4 марта 2016 года

Сведения об авторах:

Юдин Вячеслав Александрович – к.ф.-м.н., доц., Кафедра физики твердого тела, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им.Н.П.Огарева, г. Саранск, Россия; e-mail: uva210@mail.ru

Ивлев Виктор Иванович – к.ф.-м.н., проф., Кафедра физики твердого тела, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им.Н.П.Огарева, г. Саранск, Россия; e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

Фомин Николай Егорович – к.ф.-м.н., проф., зав. каф., Кафедра физики твердого тела, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им.Н.П.Огарева, г. Саранск, Россия

Сигачев Александр Федорович – инж., Кафедра физики твердого тела, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им.Н.П.Огарева, г. Саранск, Россия