

Г.О. Сіренко, Ю.Д. Пахомов

Наукове обґрунтування модельної ситуації руйнування вуглецевих волокон та утворення тріщин у матриці

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53*

Досліджено величини запасеної енергії перед розривом промислових вуглецевих волокон, вуглецевих волокон з гранично-досяженою структурою і монокристалу графіту та встановлено їх залежність від фізико-механічних властивостей досліджуваних зразків. Показано вплив запасеної енергії у волокні перед розривом на процеси розвитку та розповсюдження тріщин у композиційному полімерному матеріалі. Знайдено оптимальні фізико-механічні характеристики волокна, що гальмують розвиток та розповсюдження тріщин.

Ключові слова: карбонові волокна, композиційний полімерний матеріал, запасена енергія, руйнування матриці, ефективна довжина волокна.

Стаття постуила до редакції 30.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Вуглецеві волокна (ВВ) мають велику радіальну і осьову гетерогенність і дуже чутливі до різного роду поверхневих і об'ємних дефектів. Відносна уздовженість вуглецевих волокон під час розтягування знаходиться в межах 0,3-3,5% (меншим температурам кінцевої термообробки відповідає більша уздовженість). Частково карбонізовані і деякі карбонізовані органічні волокна мають відносну уздовженість до 8%.

Крихкість таких матеріалів приводить до варіації або розкиданості властивостей за елементами об'єму та за зразками з такого матеріалу внаслідок випадкових локальних збурювальних напруг і випадкового розподілу неоднорідностей в об'ємі волокон [1]. Це відбивається на високих значеннях коефіцієнтів варіації механічних показників властивостей у жмуті, за площами поперечних перерізів та за довжинами волокон. Ця гетерогенність пов'язана з неоднорідністю і власне технології вихідних волокон і додатково збільшується під час термообробки. Властивості ВВ багато у чому залежать від коливання параметрів технологічного процесу і відрізняються для різних партій однієї марки як за середніми показниками, так і за дисперсією [2]. Розподіл міцності ВВ за елементами об'єму, в жмуті та між партіями підпорядковується ймовірному закону Вейбулла [2], а для окремих волокон – закону Гавса [3;4]. Розподіл модуля

пружності ВВ підпорядковується нормальному або Вейбулла законам [3].

Міцність ВВ типу високо модульних (НМ) і високоміцних (НТ) різних марок коливається в межах від $2,25 \pm 0,12$ до $3,05 \pm 0,35$ ГПа, а модуль пружності - від 210 ± 15 до 415 ± 35 ГПа [2]. Коливання механічних властивостей різних марок ВВ, які визначаються за однією методикою випробувань, знаходяться в межах від $1,56 \pm 0,64$ до $3,24 \pm 0,94$ ГПа для міцності, від 204 ± 53 до 585 ± 140 ГПа - для модуля пружності, від $0,36 \pm 0,12$ до $1,4 \pm 0,2\%$ для відносного уздовження під час розтягування і від $21,9 \pm 4,19$ до $62,1 \pm 23,9$ мкм - для площі поперечного перерізу [5]. Коефіцієнти варіації міцності однієї партії ВВ знаходяться в межах 12-53%, модуля пружності – 8-30%, відносного уздовження під час розриву – 14-39%, площі поперечного перерізу – 9-40% [2;3;6;7]

Міцність (σ_B) і модуль пружності (E_B) ВВ під час випробувань залежать від їх базової довжини та площі поперечного перерізу [6]. Під час збільшення довжини ВВ від 5 до 50 мм міцність зменшується на 33%, від 5 до 100 мкм - на 50% [8] Під час зміни площі поперечного перерізу ВВ від 15-20 до 150 - 200 мкм міцність зменшується від 4,5 - 4,9 до 0,6 ГПа, а модуль пружності - від 480 до 100 ГПа [6].

I. Експериментальні передумови руйнування вуглецевих волокон

Методи механічних випробувань ВВ на сьогодні, ще недостатньо відпрацьовані, і тому властивості тонких і крихких матеріалів, якими є ВВ, залежать від способу отримання зразків. Як правило, дослідження міцності ВВ проводять па базі 10 мм, Але при зміні довжини ВВ від 1 до 70 мм міцність зменшується від $3,89 \pm 1,2$ до $1,86 \pm 0,69$ ГПа за коефіцієнтів варіації - від 26,3 до 39,1% [2].

Враховуючи, що під час динамічного контакту зразків полімерних композитів з металевими контртілами деформується і зношується шар зразка менше 50-200 мкм, то необхідно знати величини міцності, модуля пружності та інших фізико-механічних властивостей ВВ для бази, яка в першому наближенні дорівнює ефективній довжині волокна (10-20 величин середнього діаметра волокна $d_l = 4-12,5$ мкм, тобто $l_B = 40-250$ мкм). Екстраполяцією кривої $\sigma_B = \exp [f(l_B)]$ до $l_B \rightarrow 0$, знайдено, що міцність ВВ дорівнює 7 ГПа [8]. У лабораторних умовах отримані ВВ з середньою міцністю 6,9 ГПа [2]. а при легуванні 0,2 - 0,3% бора отримали ВВ із середнім 900 ГПа і максимальним 1070 ГПа модулем пружності [9].

Теоретичне значення міцності гексагональної ґратки графіту дорівнює 120 -136 ГПа, а модуля пружності – 934 - 1020 ГПа [10]. Гранично досяжна міцність такої шаруватої структури дорівнює 99-115 ГПа [10]. За даними [7] гранично досяжна міцність ВВ діаметром 4 мкм дорівнює 24 ГПа, модуль пружності 1070 ГПа. Для монокристалів графіту отримані значення міцності 20 - 24,5 ГПа і модуля пружності 570 - 1000 ГПа [3;10]. Гранична міцність ВВ реалізується за 0,3 - 1,5%-ої деформації [11;12].

II. Теоретична частина та результати розрахунків

Можна прогнозувати, що поверхневому руйнуванню під час тертя та зношування передують накопичення пошкоджень у матриці та волокні полімерного композиту, які безпосередньо знаходяться у поверхневому контактному шарі і будуть визначальними. Цей процес пов'язують з вивільненням енергії пружної деформації [13]. Цієї енергії може виявитися достатньо для ініціювання катастрофічного макроруйнування.

Величина запасеної енергії перед розривом

волокон визначається за [13] так:

$$X = \frac{S_B^2}{2E_B} \cdot \frac{ps_B^2}{4} \quad (1)$$

Залежність запасеної енергії перед розривом вуглецевих волокон від їх довжини l_B показана на рис.1. На рис.1 приведені також розрахункові дані для монокристалу графіту і вуглецевого волокна з гранично досяжною структурою.

З наведених даних видно, що величина ζ залежить від співвідношення міцносних і пружних властивостей волокна. Величина ζ збільшується для досконалих графітованих структур, є мінімальною для волокон типу високоміцних (НТ) та низькомодульних (ЛМ) і зменшується при зменшенні довжини волокна. Незалежно від величини запасеної енергії у волокні перед розривом, на утворення тріщин у матриці витрачається однакова кількість енергії [13].

Енергія розвитку і розповсюдження тріщин визначається за [13] так:

$$X^* = g_{ef} F_{TP} \quad (2)$$

де γ_{ef} – ефективна поверхнева енергія ($\gamma_{ef} = 10^2$ Дж/м²) [14]; F_{TP} – площа тріщини.

На рис. 2 показана залежність енергії розповсюдження тріщини ζ^* у матриці від питомої запасеної енергії перед розривом вуглецевого волокна ($\sigma_B^2/2E_B$) для різних волокон. Із рис.2 видно, що енергія розвитку і розповсюдження тріщини (площа тріщини) в матриці пропорційна енергії ($\sigma_B^2/2E_B$), а не величині пружного скорочення вуглецевого волокна після розриву σ_B/E_B .

Із цього витікає, що більша частина запасеної енергії у волокні йде на розвиток і розповсюдження тріщини у матриці і волокні, та на руйнування самого вуглецевого волокна. За допомогою рис. 2 виявлені чотири типи вуглецевих волокон: 1 - частково карбонізовані; 2,3,4 - із специфічними співвідношеннями міцносних і пружних властивостей за певних діаметрі і довжині волокна. Приймавши рівність (1) та (2), знаходимо, що пружна енергія вивільнюється із об'єму з довжиною волокна l_B^* [13]:

$$l_B^* = \frac{8g_{ef} F_{TP} E_B}{ps_B \cdot d_B^2} \quad (3)$$

В'язке гальмування розвитку та розповсюдження тріщини знаходимо при $\sigma_B/2E_B \rightarrow 0$, яке залежить від довжини волокна: за $l_B^* = 100$ мкм $\zeta_O^* = 0,012$ мкДж; за $l_B^* = 500$ мкм $\zeta_O^* = 0,055$ мкДж, а $l_B^* = (4-40)d_B$, що

Таблиця 1

Ефективна довжина вуглецевого волокна

Волокно	Довжина вихідного волокна		Критична довжина волокна, мкм [13]
	100 мкм	500 мкм	
	Ефективна довжина волокна, мкм		
Карбонізоване ($T_k = 1123K$) LM УТМ-8 із ГЦ	42	212	12-21
Графітоване ($T_k = 2673K$) LM ТГН-2м із ГЦ	73	365	20-36
Графітоване ($T_k = 2673K$) НМ ВМН-4 із ПАН	47	238	14-24

можна зіставити з ефективною і критичною довжиною волокна (табл.1).

Оскільки опір руйнуванню вуглецевих волокон залежить від довжини, то, приймаючи гіпотезу про руйнування композиту шляхом послідовного дроблення армуючих елементів на відрізки, які при цьому весь час зменшуються, з підвищенням рівня напруження, знайдемо l_{ef} з урахуванням забезпечення опору руйнуванню композиту відповідно $K_l = 0,95$ частки міцності безперервних волокон та коефіцієнта В, який враховує

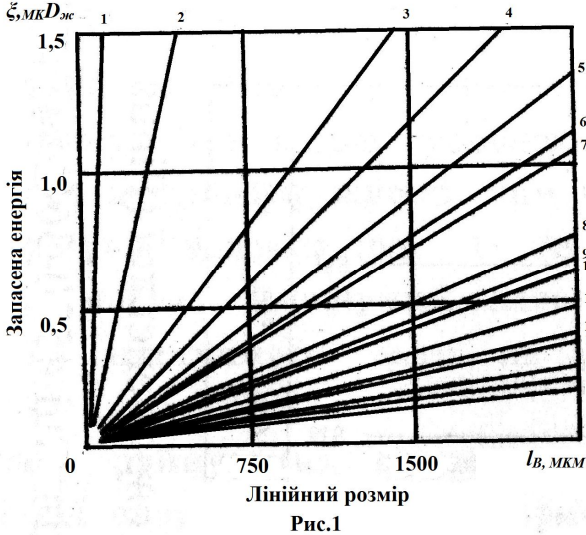


Рис. 1. Залежність запасеної енергії перед розривом монокристалу графіту і вуглецевого волокна від лінійного розміру частинки графіту і вуглецевого волокна: 1 – гексагональна гратка графіту (теоретичні дані); 2 – ВВ з гранично досяжною структурою; 3 – 16 – різні типи промислових вуглецевих волокон.

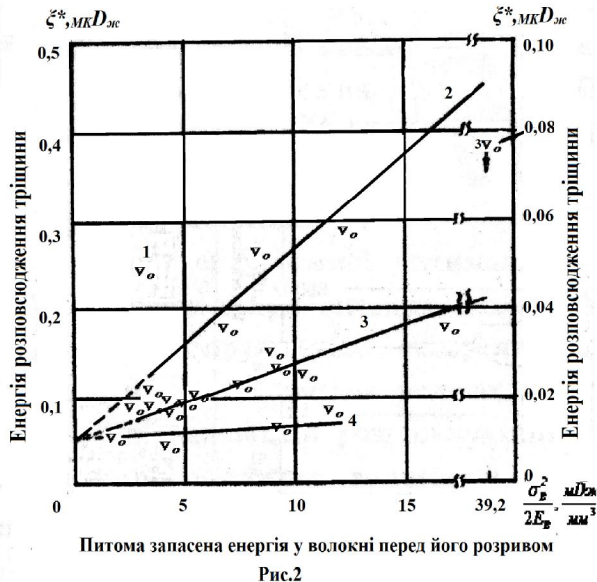


Рис. 2. Залежність енергії розвитку і розповсюдження тріщини у полімерній матриці, ініційованої розривом вуглецевих волокон довжиною $\sigma_B = 500$ мкм (∇ , ліва ордината) та $\sigma_B = 100$ мкм (o, права ордината) від питомої запасеної енергії у волокні перед його розривом: 1 - частково

карбонізоване волокно; 2,3,4 групи вуглецевих волокон.

Розподіл пружних напруг на кінцях волокон ($B=0,5$ [15]):

$$l_{ef} = \frac{(l-B) \cdot l_{KP}}{(l-K_l) \cdot K_x} \quad (4)$$

де K_ξ – коефіцієнт, який враховує частку запасеної енергії у волокні перед розривом, яка йде на розвиток і розповсюдження: тріщини у матриці ($K_\xi = 0,95$).

Виходячи з цих даних і, враховуючи, що $l_{ef} = 12-30$ мкм [16], згідно [12], в односпрямованих карбопластиках більшою мірою реалізується міцності (95%) і пружні (92%) властивості ВВ типу НТ, ніж НМ (40-70% міцносних і 94% пружних властивостей), знаходимо для ВВ типу НТ за σ_B : $l_{KP} = 10$ мкм; $l_{ef} = 126-316$ мкм; те ж саме для ВВ типу НТ за E_B : $l_{KP} = 6,254$ мкм; $l_{ef} = 79-198$ мкм; для ВВ типу НМ за σ_B : $l_{KP} = 0,83-1,67$ мкм; $l_{ef} = 12-53$ мкм; те ж саме для ВВ типу НМ за E_B : $l_{KP} = 8,33$ мкм; $l_{ef} = 105-263$ мкм.

Таким чином, ефективна довжина вуглецевих волокон, яку можна використати в односпрямованих карбопластиках антифрикційного призначення, лежить в межах 12 - 316 мкм.

Як руйнування волокна, так і утворення і розвиток тріщин відбувається шляхом вибуху. Тут грає роль густина, потужність і спрямованість вивільнення енергії у локальному об'ємі (не обов'язково у дефектному). Чим більше упорядкована структура волокна і більше його модуль пружності, тим більша енергія вивільнюється під час розриву волокна (рис. 1). Акти руйнування волокон і матриці носять ймовірний характер, причому ймовірність кожного наступного акту не залежить від попереднього.

Кінцевий розмір руйнування визначається не тільки величиною вивільненої енергії пружної деформації ВВ, але й енергоємністю системи, її здатністю вирівнювати велику локальну деформацію та здатністю до дисипації та поглинання цієї енергії, не допускаючи не тільки концентрації статичних напружень, але й квазидинамічного перенавантаження системи. Поглинання системою вивільненої енергії може йти шляхом пластичної деформації, утворенням субмікротріщин в матриці, а також відшаруванням волокна від матриці.

Можна показати, що шляхами досягнення енергоємної оптимальної системи полімерного композиту є попереднє руйнування волокон при високих механічних енергіях (швидкостях деформації і напруженнях), створення щільнопакованої структури з широким розподілом волокон за довжинами (закон розподілу повинен відповідати розподілу міцності волокон у жмуті та розподілу за ділянками волокна і розподілу під час механічного руйнування), модифікація волокна шарами матеріалу з високою пластичністю.

Висновки

1. Результати розрахунків запасеної енергії перед розривом промислових вуглецевих волокон, вуглецевих волокон з гранично-досяженою структурою та монокристалу графіту показали, що величина цієї енергії залежить від довжини, співвідношення міцносних і пружних властивостей волокна: величина цієї енергії збільшується для досконалих графітових структур, високомодульних графітованих волокон і є мінімальною для високоміцних і низькомодульних карбонізованих волокон.

2. Розрахунками показано, що більша частина запасеної енергії у волокні перед розривом йде на розвиток і розповсюдження тріщини у матриці і волокні, та на руйнування вуглецевого волокна. За цією ознакою виявлено чотири типи вуглецевих волокон: частковокарбонізовані та три із

специфічними співвідношеннями міцносних і пружних властивостей за певних діаметрах і довжинах.

3. Показано, що в'язке гальмування розвитку і розповсюдження тріщин збільшується із зменшенням довжини волокна, яку можна зіставити з ефективною і критичною довжиною. За середніми величинами міцності і модуля пружності розрахована ефективна (12-316 мкм) і критична (0,83-10 мкм) довжини волокна. Показано, що ефективна довжина волокна залежить від довжини вихідного волокна і лежить в межах 42-365 мкм за вихідної довжини 100 - 500 мкм.

Сіренко Г.О. – академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;
Пахомов Ю.Д. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] Л. Браутмап, Р. Крока, Композиционные материалы. Разрушение и усталость, 5, 486 (Мир, 1978).
- [2] Г.С. Петелиной, И. Л. Светловой, С.З. Бокштэйна, Волокнистые композиционные материалы, 284 (Мир, 1967).
- [3] Т. Исикава, Углеродные волокна, 8(9), 543 (Хемэн, 1970).
- [4] А.А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, 376 (Химия, 1974).
- [5] Т.Кунио, Волокнистые материалы для армирования пластмасс. Углеродное волокно, 29(5), 29-34 (1981).
- [6] Л.П. Кобец, Исследование стабильности физико-механических свойств углеродных волокон 3, 430 (Механика полимеров, 1975).
- [7] JUL Кобец, Наследование стабильности физико-механических свойств углеродных волокон, 6, 1005 (Механика полимеров, 1975).
- [8] А.А. Конкин, Н.Ф. Коннова, Механические и физико-химические свойства углеродных волокон, 23(3), 259 (1978).
- [9] А.С.Фиалков, В.Л.Михайлова, Н.В. Полякова, Е.Д. Гурвич, Влияние бора на формирование структуры высокомолекулярных углеродных волокон, 3, 533-535 (Механика полимеров, 1973).
- [10] К.Е. Перепелкии, Сравнительная оценка теоретической, предельно достижимой прочности и жесткости ориентированных слоистых структур, 2, 73-78 (Физико-химическая механика материалов, 1972).
- [11] В.Я. Варшавский, Композиционные материалы на основе углеродных волокон, Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники, 9, 161-208 (ВИНИТИ, 1977).
- [12] Д.М. Карнинос, В.И. Олейник, Полимеры и композиционные материалы на их основе в технике, 180 (Киев, Наукова думка, 1981).
- [13] А.М. Лексовский, А.Абдуманов. Р.М. Ахунов, Влияние освобождаемой энергии упругой деформации разрываемых волокон и энергоемкости системы на развитие разрушения композитных материалов, 6, 1004-1010 (Механика композитных материалов, 1984).
- [14] R.J. Young The mechanical properties of epoxy resins. –2nd Effect of plastic deformation upon crack propagation II, 15, 1823-1831 (1980).
- [15] М.С. Лонге-Хиггине, Статистическая геометрия случайных поверхностей, Гидродинамическая неустойчивость, 124-167 (Мир, 1964).
- [16] Х.Т. Кортен, Разрушение армированных пластиков, 340 (Мир, 1967).

H.O. Sirenko, Yu.D. Pakhomov

Scientific Rationale for the Model Situation of Destruction of Carbon Fibers and Crack Formation in the Matrix

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
Tel. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53

By results of researches where found depends of stored energy before rupture of various types of carbon fibers, and found their dependence on physical and mechanical properties of samples. Displaying influence of stored energy in the fiber before rupture on the processes of propagation of cracks in composite polymer materials. Were found optimal physical and mechanical properties of fibers, that impede processes of propagation of cracks.

Keywords: carbon fibers, composite polymer material, stored energy, destruction of the matrix, effective length of fiber.