

АВИАЦИОННАЯ И РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА
AVIATION, ROCKET AND SPACE TECHNOLOGY

Цуй Сюй, Гусева Р. И., Ли Вэй, Чжан Линюни, Гао Юй
Cui Xu, R. I. Guseva, Li Wei, Zhang Lingyun, Gao Yu

**АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

**SURFACE ANALYSIS OF HIGH PERFORMANCFE CARBON FIBERS AND STUDY
ON THEIR MECHANICAL PROPERTIES**



Цуй Сюй¹ – доцент, магистр технических наук, зам. декана факультета аэрокосмической техники Шэньянского авиационного технического института, Китай. E-mail: cuixug@163.com.

Mr. Cui Xu – Assistant Professor, Master of Engineering, Deputy Head of the Faculty of Airspace Technology, Shenyang Aviation Technical Institute, China. E-mail: cuixug@163.com.



Гусева Роза Ивановна – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры "Технология самолетостроения", зам. декана самолетостроительного факультета Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре). E-mail: r_guseva@knastu.ru

Ms. R.I. Guseva – PhD in Engineering, Assistant Professor, Professor at the Department of Aviation Technology, Deputy Dean of the Aircraft Engineering Faculty, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Russia, Komsomolsk-on-Amur). E-mail: r_guseva@knastu.ru

Ли Вэй – доцент Шэньянского авиационного технического института, Китай. E-mail: msk-lw@hotmail.com.

Li Wei – Assistant Professor, Shenyang Aviation Technical Institute, China. E-mail: msk-lw@hotmail.com.

Чжан Линюни – профессор Шэньянского авиационного технического института, Китай. E-mail: zhangly79@163.com

Zhang Lingyun – Professor, Shenyang Aviation Technical Institute, China. E-mail: zhangly79@163.com

Гао Юй – доцент Шэньянского авиационного технического института, Китай. E-mail: gaoyu1971@163.com

Gao Yu – Assistant Professor, Shenyang Aviation Technical Institute, China. E-mail: gaoyu1971@163.com

Аннотация. Проведены оценка составов аппретов, наносимых на волокно, и оценка содержания азота, кислорода и углерода на поверхности раздела волокно-матрица. Оценены адгезионные свойства аппретов на основе эпоксидных связующих для полимерной матрицы и углеродного волокна T700, T800-12K, T800-6K. Результаты позволяют заключить, что от наносимого аппрета и состояния поверхности углеродных волокон в большой степени зависит прочность сцепления на границе волокно-связующее. Применяя обработку угольных волокон аппретами, добиваются повышения механических характеристик композиционных материалов.

Summary. The paper offers analysis of the composition of coupling agents coated upon fiber, and estimation of the content of Nitrogen, Oxygen and Carbon on the boundary surfaces "fiber - matrix". Adhesion properties of the epoxy coupling agents for polymer matrix and carbon fiber T700, T800-12K, T800-6K are estimated. The obtained results show that the applied coupling agent and the condition of the surface of the car-

1. Статья новаторского типа отдела образования провинции Ляо Нин Китая (2008T149) the Project is sponsored by "Liaoning BaiQianWan Talents Program" (2010921081)

2. Статья подготовлена при участии Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Россия)

bon fiber impact largely adhesion properties on the fiber-coupling boundary. By treatment of carbon fibers with coupling agents improved mechanical properties of composition materials can be obtained.

Ключевые слова: углеродные волокна, поверхности раздела, аппретирование, механические характеристики, адгезия.

Key words: carbon fibers, boundary surfaces, finishing, mechanical properties, adhesion.

Высокопрочные композиционные материалы с углеродным волокном (КМУ) на эпоксидной матрице (CF/EP) имеют высокую удельную прочность и удельный модуль упругости, отличаются стабильностью размеров, низким коэффициентом теплового расширения и рядом уникальных свойств, что позволяет широко использовать их в аэрокосмической технике, например, в твердых оболочках камер сгорания двигателя, в ракетах "Трайидент", Карлик", "Титан -4"(США); в ракетносителях "М5" (Япония); во французских ракетах "Ариан -5", в российских ракетах и космических аппаратах.

В научной литературе отмечается, что характеристики полимерных композитов зависят от типа наполнителя (волокна или ткани) и матрицы, но и наносимый аппрет на поверхности раздела "волокно – матрица" повышает эффективность свойств полимерного композита [1 - 3].

У полимерного композиционного материала между волокном и связующим образуются пограничные слои, которые обеспечивают более высокие физические и химические связи, и одновременно обеспечивается равномерное перераспределение напряжений между волокнами, предотвращая растрескивание аппрета и матрицы при высокой нагрузке [4].

Многочисленные результаты исследований по обработке поверхности углеродных волокон показывают, что с помощью химических или физических средств обработки увеличивается шероховатость поверхности волокна, улучшается прочность сцепления между волокном и матрицей. Но слишком высокая прочность сцепления может привести к концентрации напряжений на границе раздела и уменьшению вязкости разрушения углеродного волокна, так как оно является хрупким и чувствительным материалом к поверхностным повреждениям. Следовательно, лучший способ повысить сцепление между волокном и матрицей – получить аппрет высокой прочности и высокой вязкости.

Новейшей модификацией угольных композиционных материалов на сегодня являются КМУ с углеродными волокнами T800 и T1000 [5], которые созданы как модификации углеродных волокон T300 и T700.

Для анализа состояния поверхности после нанесения аппрета различных углеродных волокон в работе используется сканирующий электронный микроскоп SEM S-2700 (Япония), инфракрасный спектроскоп PE-983 (США), рентгеновский фотоэлектронный спектрометр (XPS)-PH15400 (США), испытательное оборудование GB-6058-85 (КНР) [6-8].

Проведение исследований

1. Определялись составы аппретов для различных углеродных волокон
2. Определялось содержание элементов на поверхностях углеродных волокон после нанесения аппретов.

Эксперименты проходили на углеродных волокнах японской компании "Торейка". В табл. 1 представлены характеристики углеродных волокон. Из таблицы следует, что волокно T1000-12K имеет самую большую прочность (6300 МПа) и самый высокий модуль упругости на растяжение (270 ГПа). Самое низкое значение прочности и модуля упругости зафиксировано у углеродного волокна T700-12K, соответственно прочность 4900 МПа и модуль упругости 230 ГПа.

Основные характеристики углеродных волокон

Углеродные волокна	Линейная плотность, г/км ⁻¹	Плотность, г/см ⁻³	Прочность на растяжение, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
T700-12K	810,0	1,80	4900	230
T800-6K	222,0	1,77	5010	265
T800-12K	455,0	1,78	5030	261
T1000-12K	493,3	1,80	6300	270

При исследовании аппретов на поверхностях углеродных волокон T700, T800-6K, T800-12K, T1000 использовался инфракрасный спектроскоп (ИК).

Результаты анализа показывают, что аппрет на поверхности углеродного волокна T700 содержит эпоксидную смолу E-51 и малеиновый ангидрид; аппрет на поверхности углеродных волокон T800, T1000 содержит эпоксидную смолу E-51 и фталиевый ангидрид.

С помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (XPS) исследовалось содержание отдельных элементов на поверхности углеродных волокон после нанесения аппрета. Интенсивность спектров XPS углеродных волокон (рис. 1) отражает содержание кислорода, азота и углерода на поверхностях углеродных волокон. Численные значения интенсивности спектров элементов приведены в табл. 2.

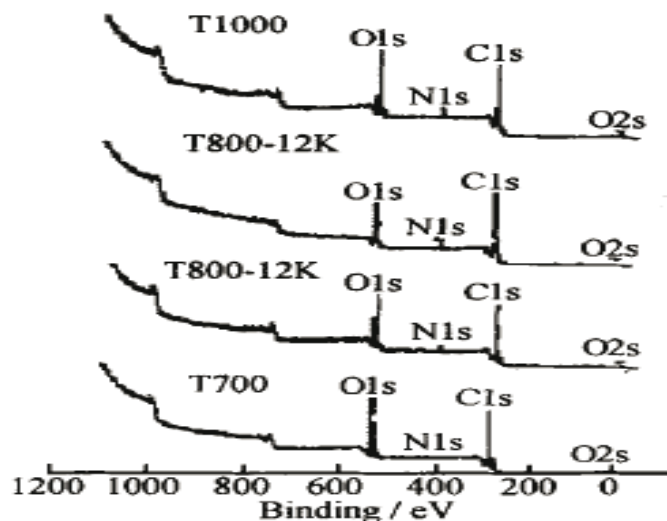


Рис. 1. Интенсивность спектр-элементов на поверхности углеродных волокон (XPS)

Таблица 2

Содержание элементов на поверхности различных углеродных волокон; %

Контролируемые вещества, %	Углеродные волокна			
	T700	T800-6K	T800-12K	T1000
Углерод C1s	76,58	74,20	72,87	78,48
Кислород O1s	23,42	22,09	23,22	18,57
Азот N1s	–	3,71	3,91	2,95

Анализ результатов

1. Анализ значений, приведенных в табл. 2, показывает:

- содержание азота на поверхности у всех волокон низкое, а у углеродных волокон T700 на поверхности вообще не содержится азота;

- у волокон T800-12K содержание углерода на поверхности ниже, чем у остальных, что говорит о невысокой жесткости и прочности волокна;

- у волокон T1000 содержание кислорода и азота на поверхности самое низкое. Это говорит о том, что поверхность волокна T1000 – самая прочная, не рыхлая, высокое содержание углерода на поверхности говорит, что волокно высокомодульное и жесткое.

Следует отметить, что:

- с увеличением содержания углерода на поверхности волокна прочность материала увеличивается;

- присутствие кислорода на поверхности волокна ухудшает механические характеристики материала, так как атомарный кислород внедряется в поверхностные слои волокна, рыхлит поверхность;

- присутствие азота на поверхности углеродных волокон незначительно, хотя азот повышает твердость и износостойкость поверхности металлов.

С помощью ЭВМ анализировали спектр углеродов C1s в различных волокнах. Выделена граница между поверхностно-активными атомами углерода (граница, где спектр C1s = 285eV) и пассивными атомами углерода (где спектр C1s > 285eV) (рис. 2). Концентрация между активными и пассивными группами углерода для различных волокон приведена в табл. 3.

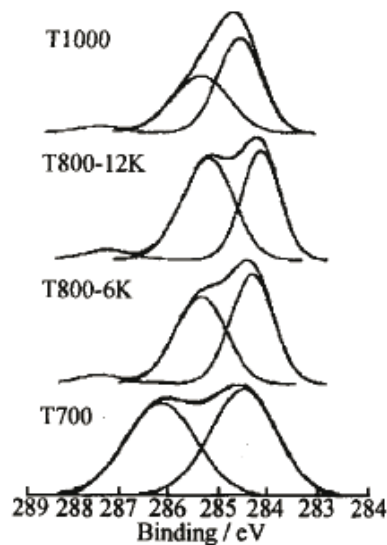


Рис. 2 Спектры углерода C1s на поверхностях углеродных волокон (XPS)

Таблица 3

Содержание углеродов в активных и пассивных группах

Материал	Содержание углерода, %	
	Активная группа	Пассивная группа
T700	52,48	47,52
T800-6K	50,11	49,89
T800-12K	43,01	56,99
T1000	54,81	45,19

Анализ значений, приведенных в табл. 3, показывает:

- что у волокон T700, T1000 химическая активность выше, чем у волокна T800-12K;
 - содержание активной группы углерода у волокна T800-12K самое низкое (только 43,01 %).

Кроме того, проводилось электронное сканирование физического состояния поверхности углеродных волокон T700, T800-6K, T800-12K, T1000 (с помощью микроскопа SEM) (рис. 3).

Анализировались диаметры волокон, состояние поверхности волокна, влияние состояния поверхности волокна на адгезионные качества "волокно – матрица".

Сканирование показало:

- диаметр у различных углеродных волокон различен;
- диаметр волокна T700 самый большой (Ø 7 микрон), диаметр волокна T800-12K самый маленький (Ø 5 – 6 микрон);
- поверхность волокна T800-6K – рыхлая;
- поверхность волокон T700 и T1000 самая гладкая;

- на поверхности волокна Т800 равномерно располагаются канавки по направлению волокон;
- диаметр волокна Т800-6К равен 8 микрон [9].

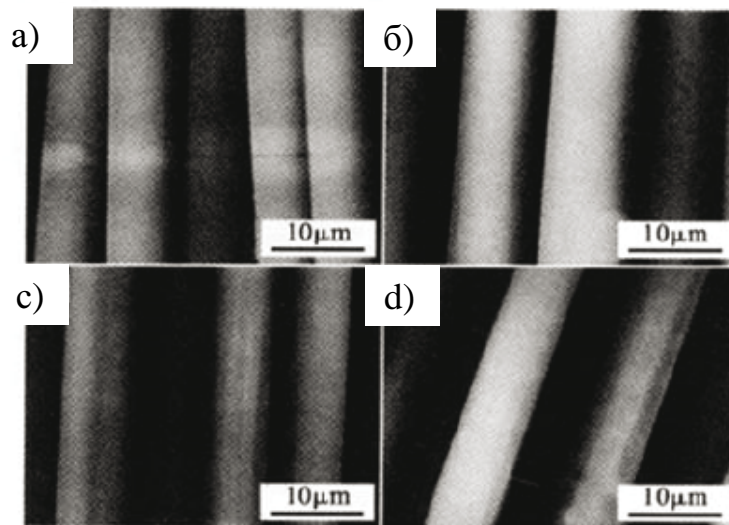


Рис. 3. Состояние поверхностей различных волокон:
a – T1000-12K; b – T700-12K; c – T800-12K; d – T800-6K

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu Renjie. Композиционный материал [М]. Город TianJing: издательство TianJing, 2000.
2. HUANG V D. Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and interfacial property of its carbon fiber composites [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62: 2153-2159.
3. PARK Soo Jin. Effect of fiber-polymer interactions on fracture toughness behavior of carbon fiber-resin forced epoxy matrix composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000,22: 287-291.
4. Zhang Qingde. Влияние прививки поверхности углеродного волокна с матрицей акриламида на свойство аппарата композитных материалов [J]. Журнал композитных материалов, 2001 (1) :50-54.
5. Zhao Jiaxiang, Углеродные волокна Торейки и анализ их композиций [J]. аэрокосмические материалы и технологии, 2000 (6) :53-56
6. SMILEY R J. AFM, SEM and XPS characterization of PAN-based carbon fibers in oxygen plasmas[J]. Journal of Material Science, 1993, (28), 3601-3611.
7. BOGOEVA-CACEVA G. The effect of surface treatment on the interfacial properties in carbon fiber/epoxy matrix composites [J]. Journal of Material Science, 1995, (30) : 3543 - 3546.
8. BOGOEVA-GACEVA G. Characterization of the surface and interphase of plasma-treated HM carbon fiber [J]. Composites Part (A), 1997, 28: 445 -452.
- 9 ZENG Hanmin, Yu Qiao, Peng Weizhou, Углеродные волокна и микроструктура композиционных материалов, [М] .Гуанчжоу. Чжуншаньский университет, 1996.