

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

**ОЦЕНКА СВОЙСТВ АППРЕТОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВЯЗИ
МЕЖДУ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ И ВЫСОКОПРОЧНЫМ УГЛЕРОДНЫМ
ВОЛОКНОМ T800**

**EVALUATION OF THE FEATURE GEL COMPOSITION SURFACE ADHESION FOR
IMPROVING THE BOND GAINING FOR T800 AND RESIN MATRIX CARBON FIBER**



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

Ms. R.I. Gusseva – PhD in Engineering, Professor of the Department of Aircraft Building Technology, Vice-dead of the Department of Aricraft Engineering at Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Komsomolsk-on-Amur), e-mail: r_guseva@knastu.ru

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

Cui Xu² - Master of Engineering, Associate Professor, Vice-head of the Aero-space Department at the Sheng-Yang Technical Aviation Institute, China, E-mail: cuixug@163.com.

Чжан Линюни - профессор Шэньянского авиационного технического института. Китай. E-mail: ZhangLY79@163.com

Zhang Lingyun - Xian Linyuni – Professor, Sheng-Yang Technical Aviation Institute, China. e-mail: ZhangLY79@163.com

Гао Юй - доцент, Шэньянский авиационный технический институт, Китай
Gao Yui – Associate Professor, Sheng-Yang Technical Aviation Institute.

Аннотация: Проанализированы аппреты для углеродных волокон T800 с целью улучшения адгезионных свойств поверхности волокна перед введением в композиционный материал связующего. На основе проведенных экспериментов сравниваются сдвиговые прочностные свойства полимерных композиционных угольных материалов на основе волокон T800 (КМУ T800) с разными матричными материалами; проанализированы результаты исследований электронным микроскопом сканирования (SEM) сечений, полученных в результате разрушения от изгиба образцов КМУ T800. Испытания позволяют заключить, что аппрет E-51, наносимый на углеродное волокно T800, значительно повышает прочность на сдвиг КМУ T800 с применяемой матрицей TDE-85.

Summary: The gel composition for T800 carbon fiber is analyzed with the purpose of the fiber surface adhesion features improving before the bond adding in the composite. The interlaminar shear mechanical properties of the T800 carbon fiber composite materials under different resin matrix are also compared. Moreover, the scan results on T800 composite curved cross-section. Experiments show that the interlaminar shear strength of composite materials which are composed of TDE-85 complex matrix resin and T800 carbon fibre coated the E-51 epoxy resin, reaches 124 MPa. Furthermore, by scanning the composite curved cross-section,

1. Статья новаторского ряда отдела образования провинции Ляонин Китая (2008T149)
the Project is sponsored by "Liaoning BaiQianWan Talents Program" (2008921102)

2. This innovation paper has been submitted by the Education Department of Liaoning Province of China (2008T149). The Project is sponsored by "Liaoning BaiQianWan Talents Program" (2008921102)

Цуй Сюй, Гусева Р.И., Чжан Линюни, Гао Юй

ОЦЕНКА СВОЙСТВ АППРЕТОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВЯЗИ МЕЖДУ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ И ВЫСОКОПРОЧНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ T800

it is found that the T800 carbon fibers have been closely connected with resin matrix, and the interfacial bonding strength is high enough.

Ключевые слова: Углеродные волокна T800, КМУ, механические свойства на поверхности раздела волокно-связующее, сдвиговые прочности.

Keywords: T800 carbon fiber, CMC, composite materials, interfacial properties.

УДК 678.4

Угольные и углеродные полимерные композиционные материалы, применяемые в аэрокосмической области, обладают рядом уникальных свойств. Высокопрочные угольные волокна в комбинации с эпоксидными матрицами позволяют добиться ряда ценных свойств у КМУ, которые позволят снизить массу планера самолета до 26 % и более и увеличить выносливость и ресурс летательного аппарата.

Новейшей модификацией угольных композиционных материалов на сегодня является КМУ T800, армированный углеродным волокном T800, взамен углеродных волокон T300 и T700 [2]. Матричные системы и аппреты для углеродных волокон T300 и T700 достаточно хорошо изучены, в то время как для КМУ T800 недостаточно накоплено статистического материала [3].

Унифицированный диаметр угольного волокна T800 меньше, чем у волокон T300 и T700, поверхность волокна жестче, что в целом приводит к плохому смачиванию волокна связующим и его высокой поверхностной инертности [4, 5]. Поэтому имеющиеся матричные материалы нельзя использовать для формования высокопрочных изделий из КМУ T800.

Некоторые источники показывают, что прочность КМУ T800 с имеющимися матричными материалами и аппретами даже меньше прочности КМУ T700 и T300 [6].

Механические свойства КМУ значительно зависят от поверхностных свойств волокон и средств связи между волокнами и матрицей. Исследования, проводимые Го Хуйлин [7] и его коллегами, показали, что углеродные волокна T800 имеют более гладкую поверхность вдоль оси волокна, чем у углеродных волокон T300.

Чэнь Вэймин [8] и его коллеги изучали матрицы для углеродных волокон T800 и доказали, что аппреты, матричные материалы, разбавители значительно влияют на свойства поверхности волокон КМУ T800.

Исследования показывают, что механические характеристики КМУ зависят от трёх главных факторов: прочности и упругости применяемого волокна, прочности и химической стабильности связующего-матрицы, а также от прочности связи между волокном и матрицей на поверхности раздела. Установлено, что состояние поверхности раздела между волокнами и матрицами оказывает важное значение и влияет на механические свойства КМУ [9-13].

Лучшими КМУ следует считать материалы, которые обработаны аппретирующими добавками, которые повышают когезионные и адгезионные свойства поверхности раздела волокно-матрица, имеют хорошее физико-химическое сцепление. Такие материалы хорошо передают и воспринимают нагрузки, обладают высоким сопротивлением против растрескивания поверхности раздела при высоких нагрузках [10].

В настоящей работе проводятся исследования механических свойств волокон T800, связующих для этих волокон и аппретирующих добавок для КМУ T800 с целью улучшения свойств КМУ T800 и применения КМУ T800 на летательном аппарате.

Изготовление образцов

В работе использовались следующие компоненты:

- матричные материалы: три марки связующих - 5405, 5228 и TDE-85, в которые добавляются отвердители и разбавители в регламентированных соотношениях;
- углеродные волокна - Торейка T800H (12K), T700, T300 (США);
- аппрет E-51.

В табл. 1 представлены основные параметры углеродных волокон.

Аппреты на углеродные волокна T800 наносят на заводе-изготовителе: волокна помещают в закрытый герметичный обогреваемый реактор, нагревают до температуры 100 °С в растворе ацетона и кислоты, выдерживают в течение 24 ч, промывают дистиллированной водой.

Таблица 1

Основные параметры углеродных волокон

Углеродные волокна	Унифицированный диаметр, мкм	Прочность на растяжение, ГПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предельные разрушения, %
T300B-3000-40B	7	3,5	230	1,70
T700SC-12000-50C	7	4,9	230	2,10
T800HB-12000-40B	5	5,5	294	1,90

Формование плоских образцов матричных материалов проводят после смешивания связующего и отвердителя в соотношении 10:1, разлива смеси по плоским штампам. Отверждение образцов проводят при нормальном давлении в термопечи по режимам:

- температура отверждения 70 °С, время отверждения - 1 ч;
- температура отверждения 80 °С, время отверждения - 2 ч;
- температура отверждения 100 °С, время отверждения - 2 ч;
- температура отверждения 150 °С, время отверждения - 4 ч.

Перед формованием КМУТ800 углеродные волокна T800 пропитывают связующим, затем проводят укладку волокон, разглаживание волокон для ориентации волокон вдоль оси, предварительное натяжение однонаправленных волокон, отверждение образцов КМУ. Содержание углеродных волокон T800 – 60 %.

Испытания и анализ испытаний

В результате проведенных экспериментов:

1 Проанализирован состав поверхности раздела КМУ T800 с помощью инфракрасного спектрографа Spectrum100 В FTIR американской компании PE.

2 Измерена вязкость матричных материалов вискозиметром NDJ-8S.

3 С помощью универсального оборудования измерены прочностные характеристики связующих в соответствии с государственным стандартом GB2568-1995.

4 Измерена прочность на сдвиг однонаправленных плоских образцов для КМУ T800 с разными матричными материалами в соответствии с государственными стандартами.

5 Просканированы электронным микроскопом (тип S-250) и обработаны результаты сканирования разрушенных сечений КМУ T800, полученных от изгиба.

Анализ составов аппретов для углеродных волокон T800

Поверхностные аппретов для углеродных волокон улучшают адгезионные свойства поверхности раздела КМ [12]. Для формирования высоких свойств КМ [7] необходимо проанализировать состояние поверхностных оболочек для углеродных волокон T800. Для анализа составов аппретов и связующего использовано современное оборудование с установкой FT-IR.

На рис. 1 представлен сравнительный анализ для углеродных волокон T800 с нанесенным аппретом E-51 и с раствором эпоксифенольного связующего A(DGEBA). По оси абсцисс отложена частота колебаний связующего, по оси ординат - световая пропускательность аппретов.

Полученные результаты позволяют заключить, что поверхностная оболочка для углеродных волокон T800 с аппретом E-51 – самая лучшая для повышения адгезионных свойств волокна к матрице.

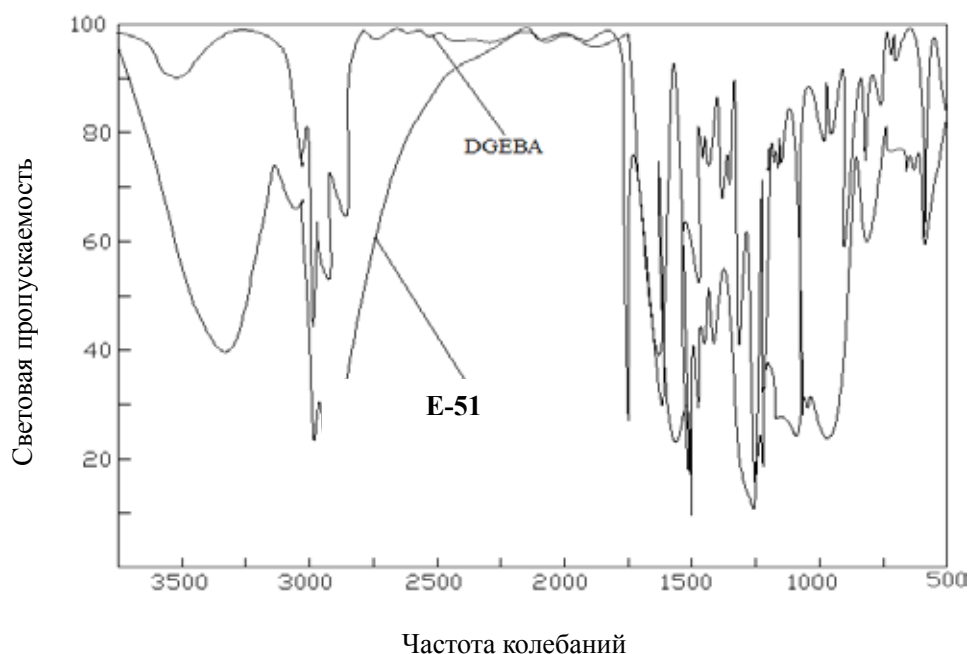


Рис. 1. Сравнительные кривые разных аппретов в зависимости от частоты колебаний и светопрозрачности связующих

Анализ механических свойств КМУ T800

В табл. 2 представлены обработанные результаты эксперимента - механические характеристики для различных матричных материалов и КМУ T800, а также представлены для сравнения значения прочности на сдвиг КМУ T300 и КМУ T700.

Из табл. 2 видно, что прочность на растяжение связующего (матрицы) TDE-85 самая высокая (более 100 МПа), в то время как прочность на растяжение других матриц в пределах 84,0 – 86,0 МПа.

В опытах на сдвиг сдвиговая прочность КМУ T800 с матрицей TDE-85 самая высокая (124 МПа), это выше сдвиговых прочностей КМУ T300 и КМУ T700. Сдвиговая прочность КМУ T800 с матрицами 5228 больше 100 МПа; а сдвиговая прочность КМУ T800 с матрицами 5405 еще ниже (90,3 МПа).

Анализируя приведенные данные табл. 2, можно отметить, что в зависимости от типа связующего прочность на сдвиг у КМУ Т800 резко изменяется и имеет большее значение при связующем TDE-85, в то время как для материалов КМУ Т300 и КМУ 700 можно отметить слабое влияние типа связующих на сдвиговую прочность.

Таблица 2

Механические свойства разных матричных материалов и КМУ

Типы матричных материалов	Прочность на растяжение, ГПа	Предельные разрушения, %	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Сдвиговая прочность, МПа		
				T300	T700	T800
5405	84,7	3,8	3,1	-	83,9	90,3
5228	86,0	3,4	3,5	82,6	87,1	101,0
TDE-85	101,0	4,1	3,5	89,0	92,0	124,0

Анализ сечений образцов КМУ Т800, разрушенных от изгиба

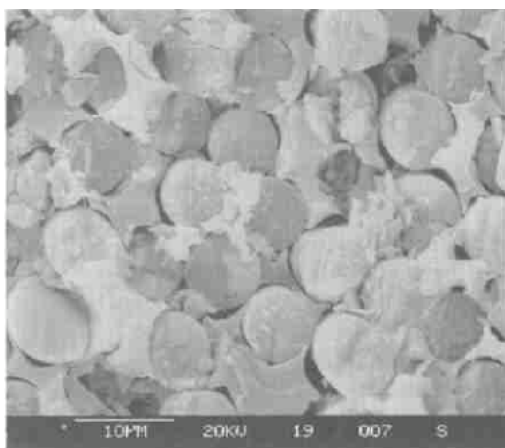
С помощью электронного микроскопа сканирования (SEM) проведено исследование плотности в сечениях образцов КМУ Т800, разрушенных под действием сил изгиба. Фотографии срезов показывают неоднозначность влияния разных матричных материалов на свойства поверхности раздела КМУ Т800.

На рис. 2, а показано место разрушения в сечении для КМУ Т800 с матрицей 5405. Ясно видно, что в сечении имеются пустоты, зазоры между волокном и матрицей, рыхлость структуры поверхностной оболочки.

На рис. 2, б представлено аналогичное сечение КМУ Т800 с матрицей TDE-85. В сечении сколы практически отсутствуют, поверхность разрушения ровная, без пустот, склеивание между волокнами и матрицей отличное.

Анализ экспериментальных данных показывает, что плотность и структура связи между волокном Т800 и матрицей 5405 недостаточная для получения высоких характеристик; разрушение в сечении наступает по границам раздела, что приводит к возникновению рыхлости поверхности за счет плохого сцепления связи матрица-волокно.

а)



б)

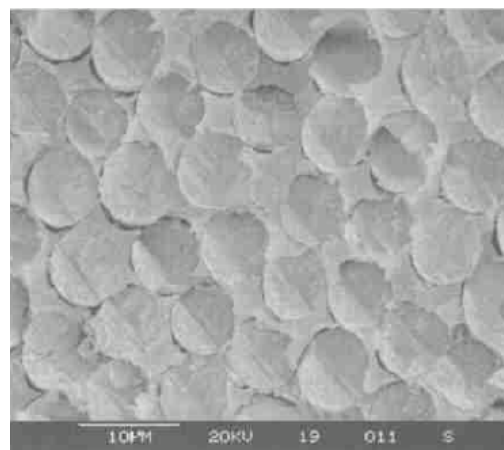


Рис. 2. Сечения образцов из КМУ Т800 с использованием:
а - КМУ 5405/Т800; б - КМУ TDE-85/Т800 (электронный микроскоп сканирования)

Поверхность раздела у КМУ T800 с матрицей TDE-85 - плотная, структура без трещин, пустот, адгезия хорошая, что позволяет связующему передавать и распределять нагрузку более равномерно на все волокна, что в конечном итоге увеличивает прочность КМУ T800 и улучшает его свойства.

Выводы

Результаты исследований сечений образцов КМУ T800 с матрицей TDE-85, разрушенных от изгиба, показывают, что если поверхность раздела будет обработана специальным аппретом, то прочность сцепления волокон с матрицей значительно будет выше и даже превзойдет когезионную прочность матрицы.

1. Матричные материалы с применяемыми аппретом оказывают большое влияние на свойства КМУ T800.

2. Поверхностная оболочка, создаваемая аппретом E-51, является самой лучшей для углеродных волокон T800 при соединении с эпоксидным связующим TDE-85 и обеспечивает высокую прочность поверхностной адгезии волокна-матрицы. Прочность на растяжение КМУ T800 с аппретом E-51 и матрицей TDE-85 имеет самое высокое значение.

3. Сдвиговая прочность составляет 124 МПа для КМУ T800 с матрицей TDE-85 и аппретом E-51, что выше сдвиговой прочности для КМУ T800 с другими матрицами (5405 и 5228).

4. Анализ сечений образцов при разрушении от изгиба для КМУ T800 с матрицей TDE-85 показывает, что адгезионные свойства поверхности раздела отличные, нет пустот, трещин между волокном и матрицей. У КМУ T800 с матрицей 5405 структура поверхностного раздела между волокном и матрицей рыхлая, что ведет к плохой адгезии между волокном и матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные материалы, Т. 6. Поверхности раздела в полимерных композитах / под ред. Э. Плюдемана: М. : Мир, 1978. – 296 с.
2. WANG Xiao-jie, Liang Guo-zheng. High-performance carbon fiber surface analysis and mechanical properties. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006 (4) :119-122
3. Jian-Wen Bao, Bang-Ming Tang, Shen Baohua .5228/T800 study the mechanical properties of composite materials. *Fiber composite materials*, 1997 (4): 28-31.
4. Bogoeva-Gaceva G, Mader E, Haussler L, et al. Character-ization of the surface and interphase of plasma-treated HM carbon fibers. *Composite Part A*, 1997, 28(5):445-452.
5. Hughess J D H. The carbon fiber/epoxy interface; A review. *Composite Science and Technology*, 1991, 41(2) 147-159.
6. Lee J, Soutis C. Thickness effect on the compressive strength of T800/924C carbon fibre-epoxy laminates. *Composites Part A*, 2005, 36(2):213-227.
7. Guo HL, Zhong WH, Zhang ZG, Zhang BY, Yi XS, Characterization and analysis on several carbon fibers. *Acta Material Composite Sinica*, 2001; 18:38-42.
8. Chen WM, Wang CZ, Zhou TY, Yang XP, High-performance resin matrix for T800 carbon fiber composite. *Acta Material Composite Sinica*, 2006; 23:29-35
9. Wu Renjie. *Composites*. Tianjin: Tianjin University Press, 2000.
10. HUANG Y D. Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and interfacial property of its carbon fiber composites. *Composites Science and Technology*, 2002, 62: 2153-2159.
11. PARK Soo Jin. Effect of fiber-polymer interactions on fracture toughness behavior of carbon fiber-resinforced epoxy matrix composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 22: 287-291.
12. ZHANG De-qing. Carbon fiber (CF) grafted on the surface of polyimide (PMR-15)-based composite material properties of the interface. *Journal of Composite Materials*, 2001 (1): 50-54.
13. CHEN W M, YU Y H, LI P, et al. *Compos. Sci. Techol.* , 2007, 67(11-12): 2261-2270.