

# Характеристика динамических механических свойств композитов, армированных углеродным волокном

Актуально для: Термоанализа, Линейного измерительного привода, ДМА, Композитов, Полимеров

Использование динамического механического анализатора компании Anton Paar для характеристики термомеханических свойств композитов, армированных углеродным волокном (КАУВ).



Это приводит к превращению жесткого, жесткого материала в мягкий, резиноподобный материал. Это преобразование приводит к изменению свойств материала, таких как тепловое расширение, теплоемкость и модуль упругости.

Во многих случаях  $T_g$  представляет собой верхнюю рабочую температуру, поскольку более высокие температуры ухудшают передачу нагрузки на волокна. Кроме того, склонность композитов к ползучести значительно возрастает в диапазоне около  $T_g$ .

Во многих случаях температуру стеклования высокосшитых реактопластов, таких как эпоксидная смола, можно измерить только с помощью ДМА, поскольку такие методы, как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) или термомеханический анализ (ТМА), недостаточно чувствительны [2]. Кроме того, ДМА является признанным методом исследования влияния ориентации волокон и взаимодействия волокон с матрицей в полимерных композитах [3].

В этом отчете о применении показано, как можно охарактеризовать термомеханические свойства двунаправленного композита углеродное волокно/эпоксидная матрица с помощью модульного компактного реометра (MCR) на воздушном подшипнике Anton Paar с дополнительным нижним линейным приводом и устройством трехточечного изгиба.

## 1 Введение

Динамический механический анализ (DMA) является основным аналитическим инструментом для исследования термомеханического поведения термореактивных материалов и композитных материалов, основанных на термореактивных материалах [1].

В этой статье показано, как термомеханические свойства двунаправленного композита из углеродного волокна/эпоксидной матрицы могут быть охарактеризованы с использованием модульного компактного реометра (MCR) компании Anton Paar с дополнительным нижним линейным приводом.

Из-за превосходного соотношения прочности и веса, армированные волокном композиты приобретают все большее значение и находят применение во многих отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая и автомобильная. Современные коммерческие самолеты, такие как Boeing 787, изготовлены из композитов более чем на 50% по общему весу.

При стекловании можно наблюдать значительное изменение механических свойств, таких как поглощение энергии, модуль упругости и твердость.

## 2 Материалы и методы

### 2.1 Материалы

Был испытан двунаправленный композит, армированный углеродным волокном, с эпоксидной матрицей.

### 2.2 Подготовка образца

Образцы вырезали из листа армированного углеродным волокном полимера толщиной 1,2 мм с помощью пилы для подготовки образцов. Требуется осторожное обращение, чтобы избежать чрезмерного

тепловыделения при резке и расщипывания композита. Чтобы исследовать влияние ориентации волокон, образцы разрезают либо под углом  $0^\circ$ , либо под углом  $45^\circ$  (рис. 1). Прямоугольные образцы вырезают длиной 45 мм.

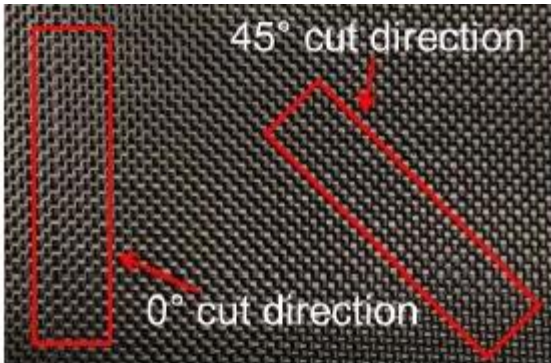


Рисунок 1: Подготовка образца

### 2.3 Метод испытания на трехточечный изгиб

В тесте с трехточечным изгибом (ТТИ) образец (прямоугольный стержень) изгибается между тремя свободными опорами (рис. 2). Иллюстрация способа показана на рисунке 3. Преимущество этой геометрии заключается в том, что отсутствует зажим образца, т. е. никакие эффекты зажима не будут влиять на результаты.



Рисунок 2: Трехточечная геометрия изгиба (расстояние опоры 40 мм)

Нижняя опора трехточечного изгиба доступна в трех разных размерах, каждая с различным расстоянием или свободной длиной изгиба (40, 20 и 10 мм). В этом отчете использовалась опора шириной 40 мм (ТТИ).



Рисунок 3: Схематическая иллюстрация трехточечного испытания на изгиб. Деформация образца увеличена.

При использовании измерительной системы ТТИ осцилляционные измерения должны выполняться с приложением дополнительной нагрузки, которая превышает амплитуду колебательной силы, как показано на рисунке 4. Статическое напряжение  $\sigma_{Static}$  накладывается на синусоидальное напряжение (с амплитудой  $\sigma_{Amplitude}$ ). Статическое напряжение  $\sigma_{Static}$  всегда должно быть больше, чем амплитуда напряжения  $\sigma_{Amplitude}$ , чтобы избежать потери контакта между образцом и измерительной системой. В качестве рекомендации для измерений трехточечного изгиба используемое статическое напряжение  $\sigma_{Static}$  должно составлять не менее 150 % амплитуды напряжения  $\sigma_{Amplitude}$ . Этого можно достичь, используя пропорциональный коэффициент статической силы  $\Phi$ , который определяет статическое напряжение, используемое во время измерения, по отношению к амплитуде напряжения.

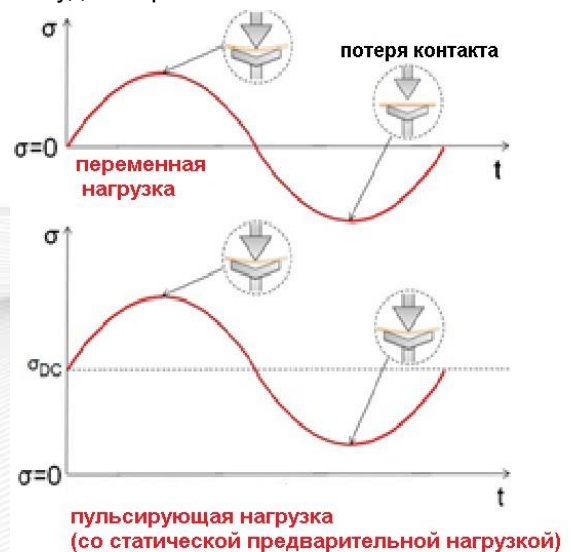


Рисунок 4: Амплитуда колебательного напряжения ( $\sigma_{Amplitude}$ ) с наложенным напряжением предварительной нагрузки ( $\sigma_{Static}$ ).  $\sigma_{Static}$  всегда должен быть больше, чем  $\sigma_{Amplitude}$ , чтобы избежать потери контакта между образцом и измерительной системой

## 2.4 Амплитудная развертка

Развертка амплитуды используется для определения подходящей амплитуды напряжения/деформации, которая находится в пределах линейного диапазона вязкоупругости (LVE). В этом диапазоне измеренные модули (вязкий и упругий) не зависят от величины приложенного напряжения/деформации. Это позволяет получать воспроизводимые результаты, когда амплитуда в этом диапазоне используется для последующих тестов, таких как тесты линейного изменения температуры или развертки по частоте.

В нашем испытании развертка по амплитуде выполнялась в диапазоне деформации от 0,0005% до 0,5% с коэффициентом статической силы  $\Phi$ , равным 200 %, при температуре 23 °C.

*Примечание: Линейный вязкоупругий диапазон может сильно зависеть от режима деформации и, как правило, не будет одинаковым для разных измерительных систем!*

Шаблон теста для амплитудной развертки с использованием трехточечной геометрией изгиба показано на рисунке 5. Амплитудные развертки обычно выполняются со стандартной частотой 1 Гц (как определено в ISO 6721).

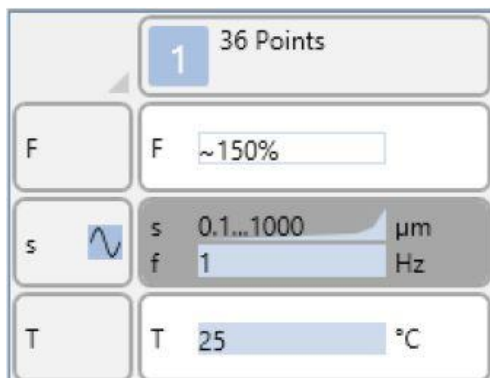


Рисунок 5: Амплитудная развертка

## 2.5 Сканирование по температуре

Для теста сканирование по температуре необходимо выбрать амплитуду значений напряжения в линейном вязкоупругом диапазоне. Таким образом, амплитудную развертку следует всегда выполнять заранее.

Для изменения температуры можно установить начальную и конечную температуру, щелкнув переменную «Температура» и открыв «Подробности» в нижней части экрана (рис. 6).

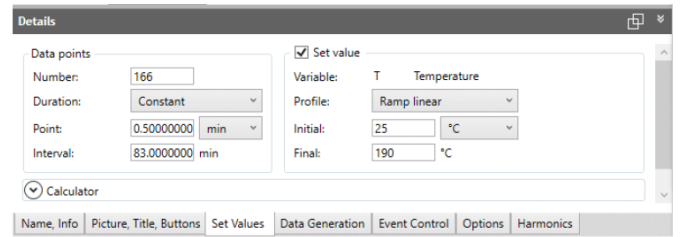
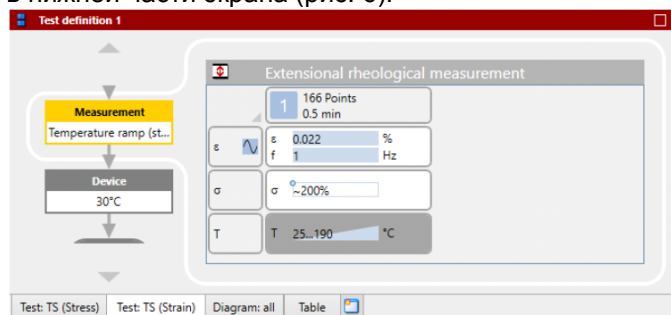


Рисунок 6: Подробная информация об изменении температуры во время измерения

Измените значения начальной и конечной температуры на температуры, соответствующие измерению. После установки пределов температуры необходимо настроить количество точек данных и продолжительность точек данных. Это можно сделать вручную или с помощью калькулятора, расположенного в окне «Details» под настройками температуры и количества точек (рис. 7). С помощью этого инструмента пользователь может установить скорость нагрева (или охлаждения) и плотность точек данных. После выбора нужных значений отображаются результирующая длительность измерения каждой точки и необходимое количество точек. При нажатии «Apply» рассчитанные значения применяются к настройкам измерения.

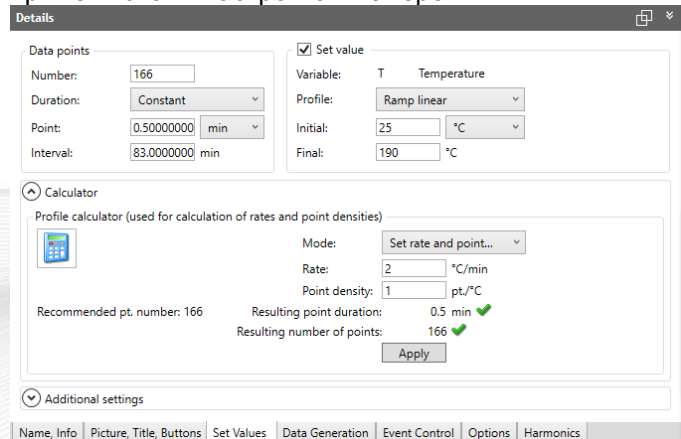


Рисунок 7: Калькулятор скорости нагрева/охлаждения в температурном сканировании

## 3 Результаты и Выводы

### 3.1 Амплитудная развертка

На рисунке 8 показаны измеренный модуль накопления  $E'$  (красный) и модуль потерь  $E''$  (синий) в зависимости от приложенной деформации растяжения композита в направлении 45°. В течение всего измерения почти постоянный модуль накопления ( $E'$ ) приблизительно 13 ГПа может быть определен даже для очень низких амплитуд деформации. Колебания, возникающие при измерении трехточечного изгиба, гораздо более очевидны на кривой модуля потерь ( $E''$ ). Некоторый шум может наблюдаться при малых деформациях. Этот шум может возникать, когда измерения находятся за границей минимальной силы, указанной в характеристиках инструмента, или он может быть

вызван влиянием свойств самого образца, например, трение между образцом и измерительной системой или неровная поверхность образца. При очень больших деформациях становится существенным относительное перемещение опор измерительной системы и образца. Это приводит к дополнительной диссипации энергии за счет трения, что выражается в увеличении модуля потерь. При деформации от 0,006% до 0,03% модуль потерь показывает лишь небольшую зависимость от амплитуды деформации (линейный диапазон вязкоупругости). Поэтому последующие испытания следует проводить с амплитудой деформации, лежащей в пределах этого линейного диапазона. Для сканирования по температуре в этом отчете была выбрана деформация 0,022%.

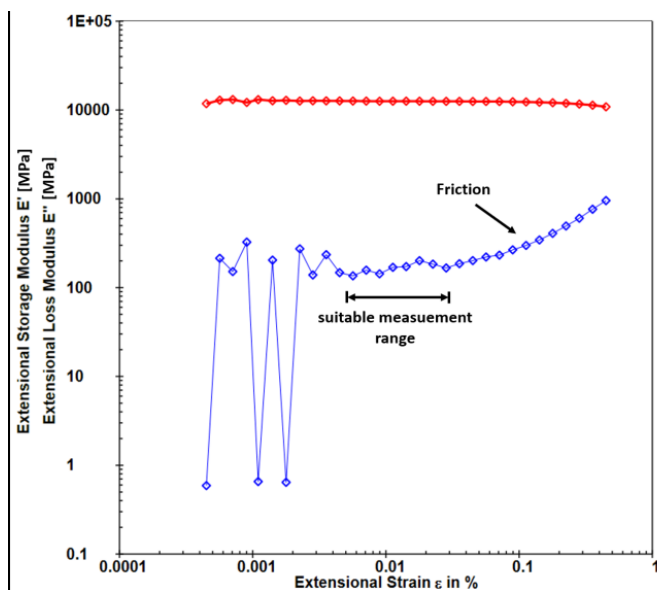


Рисунок 8: Амплитудная развертка КАУВ (угол направления 45°).

### 3.2 Сканирование по температуре

На рисунке 9 для сравнения показаны две термограммы ДМА одного и того же материала (КАУВ), направленных под разными углами (0° и 45°). Результаты для обоих образцов отражают типичное термическое поведение термореактивного материала (эпоксидной смолы) с переходом в стеклообразное состояние примерно при 100 °С. Однако из-за разной ориентации волокон в образцах могут наблюдаться значительные различия в результатах отдельных измерений. Интересно, что модуль упругости образца с ориентацией 0° примерно в 3 раза выше, чем модуль упругости образца с ориентацией 45° при температурах ниже температуры стеклования. Кроме того, модуль упругости с ориентацией волокна 45° демонстрирует большее падение при стекловании по сравнению с ориентацией волокна 0°. Максимум модуля потерь и коэффициента потерь имеют место при более высоких температурах для направления волокна 45°. Коэффициент диссипации также намного выше при T<sub>g</sub> для композита с направлением волокна 45°.

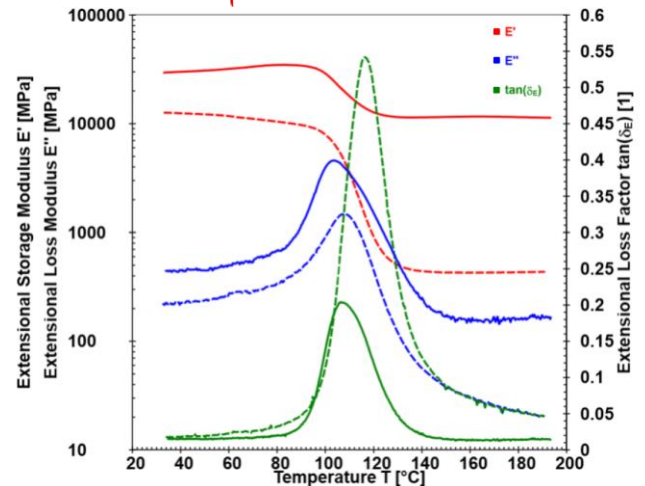


Рисунок 9: Термограмма ДМА, показывающая зависимость вязкоупругих свойств углепластика от направления волокон. (0°... прямая линия, 45°... пунктирная линия)

На Рисунке 10 реализован метод в RheoCompass для оценки температуры стеклования (ISO 11357), применяется к вышеупомянутому тесту. Результаты для обоих образцов отражают типичное термическое поведение термореактивной матрицы (эпоксидной смолы) при стекловании с температурой около 100 °С.

Вязкоупругие модули демонстрируют сильную зависимость от ориентации волокон. Направление 0° имеет приблизительно 3-кратный модуль накоплений в направлении 45°. Направление 0° проявляет гораздо более выраженное падение модуля при стекловании, т.е. остаточная жесткость, обусловленная выравниванием волокон, значительно ниже. Для направления 45° пики модуля потерь и движущей силы возникают при более высоких температурах. При T<sub>g</sub> затухание (tan δ) намного выше для направления 45°.

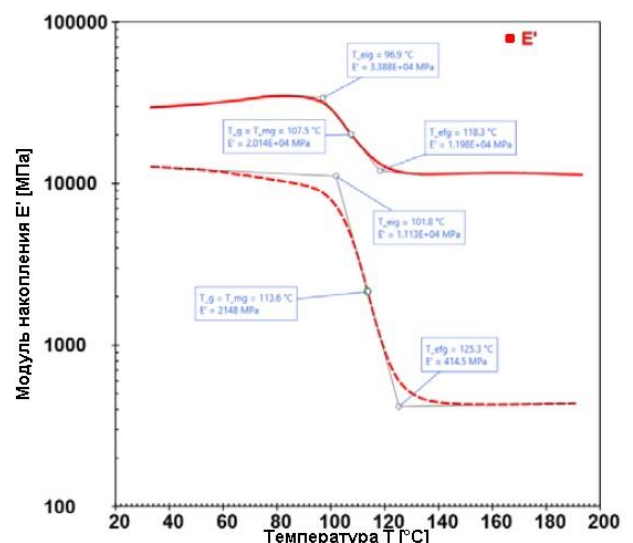


Рисунок 10: Температура стеклования T<sub>g</sub> (ISO 11357, метод шага E') для направления волокна 0° (сплошная линия) и 45° (пунктирная линия).

На рисунке 11 показаны две термограммы КАУВ, в направлении 0°. Один тест проводился с частотой 1 Гц (сплошная линия), а другой - с частотой 10 Гц (пунктирная линия).

Поскольку стеклование является кинетическим явлением, оно сильно зависит от частоты испытаний. Этот эффект обусловлен фундаментальной зависимостью между температурой и частотой испытаний молекулярных конформационных изменений в полимерах [1].

$T_g$  (пик  $E''$ ) сдвигается примерно на 20 °C из-за более высокой тестовой частоты.

- [3] M. Akay, "Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites." *Compos. Sci. Technol.*, vol.47, no. 4, pp. 419-423, 1993.

#### Contact Anton Paar GmbH

Tel: +43 316 257-0

[rheo-application@anton-paar.com](mailto:rheo-application@anton-paar.com)

anton-paar.com

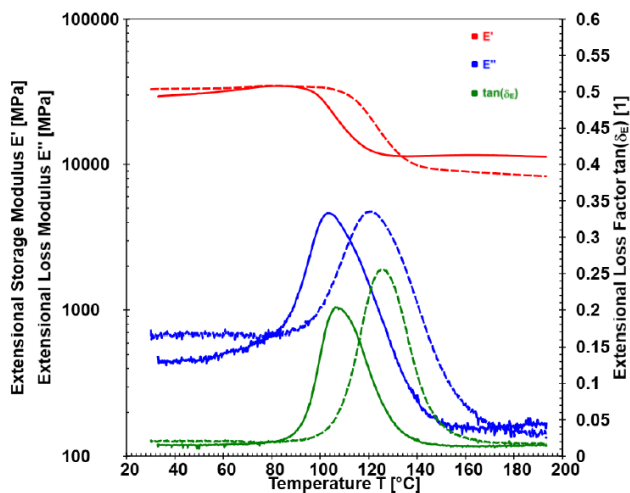


Рисунок 11: Термограмма DMA, показывающая зависимость вязкоупругих свойств углепластика от частоты (1 Гц... сплошная линия, 10 Гц... пунктирная линия)

## 4 Заключение

В докладе показано, как термомеханическое поведение композитов на основе термореактивных материалов может быть охарактеризовано с использованием реометров MCR производства Anton Paar с дополнительным нижним линейным приводом и геометрией трехточечного изгиба. Тест амплитудной развертки показал, что в широком диапазоне деформаций можно получить точную информацию о модуле накопления даже в субмикронном диапазоне. Более того, можно наблюдать сильное влияние ориентации волокон на вязкоупругие свойства. Кроме того, оказалось, что стеклование материала сильно зависит от частоты испытаний.

## 5 Литература

- [1] J. Pascault, H. Sautereau, I. National, J. Verdu, R. J. J. Williams and M. Plata, *Thermosetting Polymers*.
- [2] W. K. Goertzen and M. R. Kessler, "Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair." *Compos. Part B Eng.*, vol. 38, no. 1, pp. 1-9, 2007.