

Влияние электрофизических воздействий на прочность при изгибе отвержденного монослоя, армированного непрерывным углеродным волокном

Influence of electrophysical impacts on the flexural strength of a cured monolayer reinforced with continuous carbon fiber

И.В. ЗЛОБИНА^{1,2}, Н.В. БЕКРЕНЕВ¹, А.С. ЕГОРОВ², Т.М. АЛУКАЕВ¹

I.V. ZLOBINA^{1,2}, N.V. BEKRENEV¹, A.S. EGOROV², T.M. ALUKAEV¹

¹ СГТУ имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

¹ Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

² National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

irinka_7_@mail.ru

Исследовано влияние ультразвуковой и СВЧ обработки монослоя, сформированного путем трехмерной печати из препрегов, армированных непрерывным углеродным волокном, на его прочность при трехточечном изгибе.

Получены эмпирические зависимости «деформация–напряжение», исследована микроструктура. Наибольшая эффективность электрофизической обработки (увеличение на 54–72%) отмечается для образцов, подвергнутых воздействию СВЧ-поля в интервале деформаций 0,5–1,3 мм.

Ключевые слова: аддитивные технологии, композиционные материалы, трехточечный изгиб, ультразвук, СВЧ-поле.

The effect of ultrasonic and microwave treatment of a monolayer formed by three-dimensional printing from prepreps reinforced with continuous carbon fiber on its three-point bending strength has been investigated.

Empirical strain–stress relationships were obtained and the microstructure was investigated. The highest efficiency of electrophysical treatment (increase by 54–72%) is observed for specimens exposed to microwave field in the deformation range of 0.5–1.3 mm.

Keywords: additive technologies, composite materials, microwave field, three-point bending, ultrasound

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-21-25

Постановка проблемы

Среди трендовых направлений совершенствования технологии FDM выделяется технология и оборудование печати изделий композиционными материалами. Введение в структуру объекта трехмерной печати армирующего наполнителя способствует значительному повышению физико-механических характеристик изделия. При этом армирующий наполнитель для наибольшей эффективности реализации своих функциональных свойств и облегчения прохождения через печатающую головку экструдера принтера представляет собой жгут из волокон. В этом случае большое значение имеет равномерная пропитка жгута связующим для формирования препрега с целью обеспечения совместной работы всех волокон при восприятии внешней нагрузки.

В настоящее время прогнозируется увеличение доли термопластичных полимеров в качестве связующего ПКМ. Однако их отличает плохая совместимость с армирующими материалами, особенно с волокнами. Поэтому в процессе изготовления препрега в его структуре возникают пустоты, волокна оказываются не полностью пропитанными связующим, что приводит к снижению физико-механических характеристик конечного изделия и значительно понижает эффективность упрочнения объектов трехмерной печати жгутами из непрерывных волокон, консолидированных термопластом. Реактопласты более совместимы с большинством армирующих волокон и хорошо пропитывают ткани и жгуты из них. Но применение реактопластов в аддитивных технологиях невозможно из-за особенностей технологии FDM, предполагающей расплавление филамента (связующего) в процессе печати. Одним из решений данной проблемы является технология соэкструзии, предложенная отечественной компанией Anisoprint, согласно которой жгут из непрерывных волокон предварительно пропитывают термоактивной смолой, а затем покрывают внешним слоем термопластичного полимера, который в процессе печати обеспечивает консолидацию отдельных нитей в слои, а последних – в изделие [1]. Тем не

менее, для этой технологии характерен существенный недостаток, заключающийся в разнородности теплофизических и механических свойств термореактивного связующего для жгута и термопластичного – для формируемого изделия, что снижает адгезию между слоями, а также может привести к возникновению внутренних напряжений в процессе охлаждения при выходе из фильеры печатающей головки и на платформе построения в составе монослоя и деструкции связующего в жгутах при определенной температуре эксплуатации [2–5].

В ходе многочисленных исследований по повышению физико-механических свойств ПКМ, в том числе сформированных с использованием аддитивных технологий, установлено, что наиболее эффективным методом в этом направлении является физическая модификация [6–10].

Известные методы физической модификации реализуются путем воздействия на тех этапах технологического цикла, когда связующее находится в неотвержденном состоянии, что вызывает вероятность негативного влияния на качество изделий последующих технологических операций формирования изделий и последующей их обработки, таких как сварка, механическая обработка. Из данных литературных источников видно, что мало внимания уделяется воздействию на отвержденные ПКМ. Не изучалось влияние ультразвука и СВЧ излучения на сформированные путем трехмерной печати монослои термопластичного полимера и композитов на его основе.

В СГТУ имени Ю.А. Гагарина в 2015–2023 годах выполнены экспериментальные исследования по оценке влияния СВЧ обработки при частоте излучения 2450 МГц на прочностные характеристики отвержденных угле-, стекло- и органопластиков при статическом и динамическом нагружении. Установлено, что СВЧ воздействие на окончательно сформованные образцы армированного углеродными волокнами ПКМ при использовании рациональных режимов обеспечивает увеличение напряжений межслоевого сдвига

на 16–18%, модуля упругости – на 14–20%. При этом отмечается возможность диэлектрического нагрева материала до 50–70°C [11, 12]. Возможность получения определенных эффектов при СВЧ воздействии на отвержденные ПКМ подтверждена исследованиями отечественных и зарубежных ученых [13–19]. Проведенные исследования касались исключительно ПКМ на термореактивном связующем. Влияние СВЧ-поля на физико-механические свойства и структуру ПКМ на термопластичном связующем, а также ПКМ, содержащих совмещенные термореактивные и термопластичные компоненты, в том числе формируемые аддитивными методами, не рассматривалось и поэтому требует отдельного изучения.

Формулирование цели и постановка задач работы

Целью исследований явилось изучение влияния электрофизических волновых воздействий различного частотного диапазона (ультразвукового и СВЧ) на напряжения при трехточечном изгибе монослоев, сформированных путем трехмерной печати по технологии FDM / соэкструзии.

При этом решались следующие задачи:

- составление плана экспериментов и подготовка образцов для исследований;
- осуществление силового ультразвукового воздействия на поверхность образцов;
- воздействие на образцы СВЧ-поля;
- изучение микроструктуры поверхности и поперечного сечения контрольных и опытных образцов;
- обсуждение и обоснование полученных результатов.

В исследованиях использованы образцы, вырезанные из монослоя, сформированного на 3D принтере Anisoprint Composer A4 из препрега, армированного жгутом из непрерывных углеродных волокон, пропитанного эпоксидной смолой ЭД-20 и покрытого термопластичным полиэфирэфиркетонном. Изготавливали 4 группы образцов: контрольные, подвергаемые ультразвуковой обработке, подвергаемые воздействию СВЧ-поля, и после двухстадийной обработки (воздействие СВЧ-поля после предварительной ультразвуковой обработки). В каждой группе было испытано по 3 образца.

Ультразвуковую обработку образцов осуществляли на экспериментальной установке с многочастотным ультразвуковым генератором (рис. 1 а), обеспечивающим частотный диапазон выходного напряжения 20–60 кГц с дискретностью регулировки 10 Гц, что обеспечивает точную настройку системы в резонанс.

В процессе обработки образец закрепляли на специальном перемещающемся столе со встроенной пружины нагружения. Инструмент диаметром 14 мм, что обеспечивало перекрытие всего поперечного размера образца, подводили до касания с образцом, плавно увеличивали нагрузку до 25 Н и выдерживали в течение 15 с. Далее нагрузку снимали, а образец перемещали на расстояние 10 мм в продольном направлении так, чтобы обеспечивалось перекрытие зон воздействия не более, чем на 5 мм. Операцию повторяли до обработки всей поверхности образца. Амплитуда колебаний инструмента составляла 10–12 мкм при резонансной частоте 24,5 кГц.

Обработку образцов в СВЧ-поле осуществляли на экспериментальной СВЧ технологической установке, созданной на базе микроволнового рупорного излучателя «Жук-2-02» производства ООО «АгроЭкоТех» (г. Обнинск, Калужской обл.), оснащенной трехкоординатным столом для базирования и перемещения образцов относительно рупора излучающей антенны (рис. 1 б).

Установка имеет частоту излучения 2450 МГц. Обработку образцов осуществляли при плотности потока энергии излучения (ППЭ), равной $(45–50) \times 10^4$ мкВт/см² в течение 2 минут. Как показали исследования [27], при данных режимах обеспечивается наибольшая эффективность модификации ПКМ, армированных углеродным волокном или тканями на его основе. Одновременно обрабатывали по 3 образца. Последнюю группу образцов обрабатывали сначала на ультразвуковой установке и затем (без выдержки) – на СВЧ установке.

Испытания на трехточечный изгиб проводили в соответствии с ГОСТ Р 56805-2015 на плоскопараллельных образцах с размерами 100×15×2 мм, скорость нагружения составляла 5 мм/мин и обеспечивалась использованием цифрового прессы ПМ-МГ4 (СКБ

«Стройприбор», г. Челябинск), позволяющего контролировать скорость нагружения и фиксировать текущие значения нагрузки и соответствующей деформации.

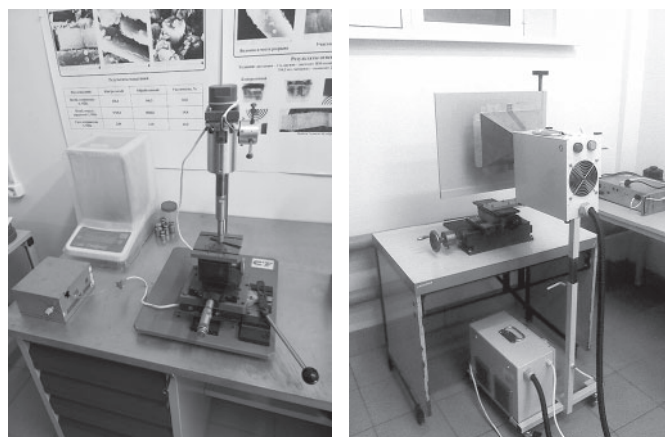


Рис. 1. Экспериментальное оборудование: лабораторная ультразвуковая установка (а), экспериментальная установка на базе СВЧ излучателя «Жук-2-02» (б).

Испытания завершали при прекращении нарастания усилия на измерительном устройстве прессы, что соответствовало потере образцом несущей способности. По записи полученных данных строили зависимость напряжение–деформация и определяли эффективность методов модификации материала как отношение значений напряжений при данной деформации в опытном и контрольном образцах. Фиксировали напряжения при изменении деформации через каждые 0,5 мм.

Дополнительно изучали микроструктуру монослоя при помощи растрового электронного микроскопа MIRA II LMU Tescan (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия) и макроструктуру – при помощи цифрового микроскопа Bresser LCD 50×–2000× (BRESSLER, Германия).

Результаты исследований и их обоснование

Результаты испытаний контрольных и опытных образцов представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Отмечается, что с увеличением изгибной деформации как контрольных, так и всех опытных образцов напряжения в них плавно возрастают. С высокой точностью ($R^2 = 0,96–0,99$) полученные зависимости аппроксимируются степенными функциями (табл. 1). При этом напряжения в контрольных образцах зависят от деформации в значительно меньшей степени (на 12–42%). Наибольшее влияние деформации на уровень напряжений характерно для образцов после СВЧ воздействия.

Таблица 1. Аппроксимирующие функции зависимостей «деформация–напряжение» для исследованных образцов монослоя.

Контрольный	После ультразвуковой обработки	После СВЧ обработки	После двухстадийной ультразвуковой и СВЧ обработки
$y = 410,73x^{0,6458}$	$y = 280,93x^{0,8936}$	$y = 291,81x^{0,9136}$	$y = 377,62x^{0,7198}$

Анализ эффективности электрофизической модификации по увеличению напряжений в процессе деформации изгиба позволяет отметить следующие особенности. Наибольшее увеличение напряжений зафиксировано для образцов после двухстадийной (72%) и после СВЧ (54%) обработки при малых величинах деформаций (до 0,5 мм в области эксперимента). До величины деформации 2 мм эффективность по повышению напряжений в образцах после СВЧ воздействия стабилизируется и находится в пределах 26–32%. При двухстадийной обработке образцов монослоя отмечается плавное понижение эффективности (40–32%). При деформациях порядка 2,5 мм и более отмечается резкое снижение эффективности модификации (до 6%). Эффективность влияния ультразвука на повышение напряжений при деформации изгиба проявляется в меньшей степени и носит иной характер по сравнению с методами, в которых используется воздействие СВЧ-поля. Наблюдается повышение эф-

фактивности от 8% до 14–15% с увеличением величины деформации в исследованном диапазоне значений. При этом зависимость описывается полиномом второго порядка, в то время как для СВЧ воздействия характерны логарифмические зависимости. Точность аппроксимации также достаточно высокая – $R^2 = 0,71–0,86$.

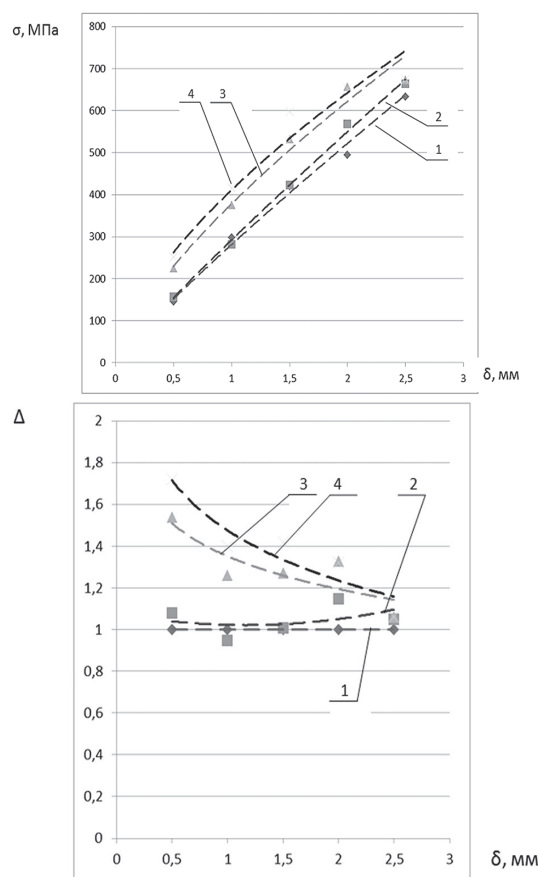


Рис. 2. Зависимость «деформация–напряжение» при трехточечном изгибе образцов монослоя (а) и эффективности электрофизического воздействия по повышению напряжений (б): контрольного (1), после воздействия ультразвука (2), после воздействия СВЧ-поля (3), после воздействия СВЧ электромагнитного поля с предшествующей ультразвуковой обработкой (4).

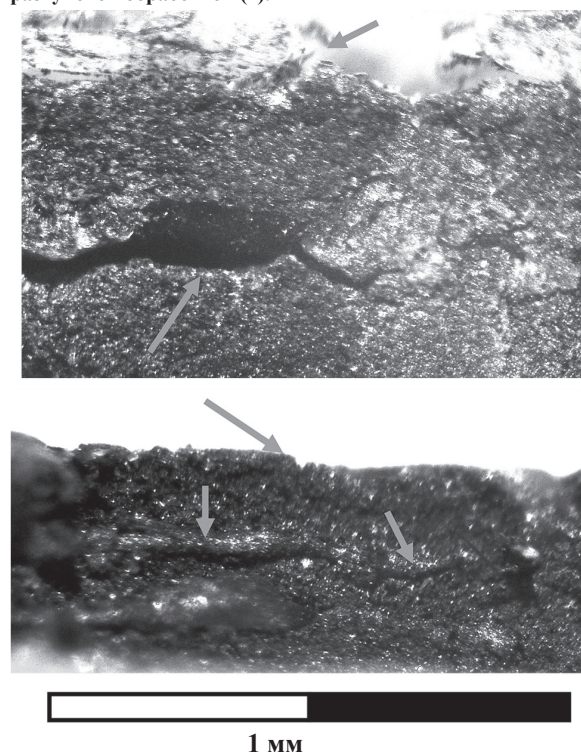


Рис. 3. Микрофотографии ($\times 40$) торцевой поверхности монослоя контрольных (а), и опытных (б) образцов после ультразвукового воздействия.

Изучение структуры контрольных и опытных образцов (рис. 3 и 4) позволило высказать предположения о механизме отмеченных выше результатов по электрофизической модификации монослоя из композитного препрега, сформированного путем трехмерной печати. При этом изменения в структуре образцов после ультразвукового воздействия выявляются при малом увеличении. Эффекты СВЧ воздействия лучше выявляются методами РЭМ при увеличении $\times 1000 - \times 10000$.

При увеличении $\times 40$ на торцевой поверхности контрольных образцов отмечаются протяженные, выходящие за пределы поля зрения макротрещины шириной от 0,05 до 0,1 мм, в целом равноудаленные от поверхности монослоя. Внешняя поверхность характеризуется значительной рельефностью, образованной застывшими после печати данной дорожки монослоя каплями полимера. Высота элементов микрорельефа (выступы и впадины) в ряде случаев превышает 0,15 мм (рис. 3 а). В структуре образцов после ультразвукового воздействия отмечаются только короткие трещины протяженностью не более 0,4 мм и шириной до 0,01–0,02 мм. Элементы структуры выглядят вытянутыми в плоскостях, параллельных внешней поверхности монослоя. В свою очередь, поверхность представляется относительно ровной (рис. 3 б).

На РЭМ микрофотографиях при увеличении $\times 1000$ (рис. 4) торцевая поверхность контрольных образцов характеризуется неравномерным содержанием связующего в межволоконном пространстве.

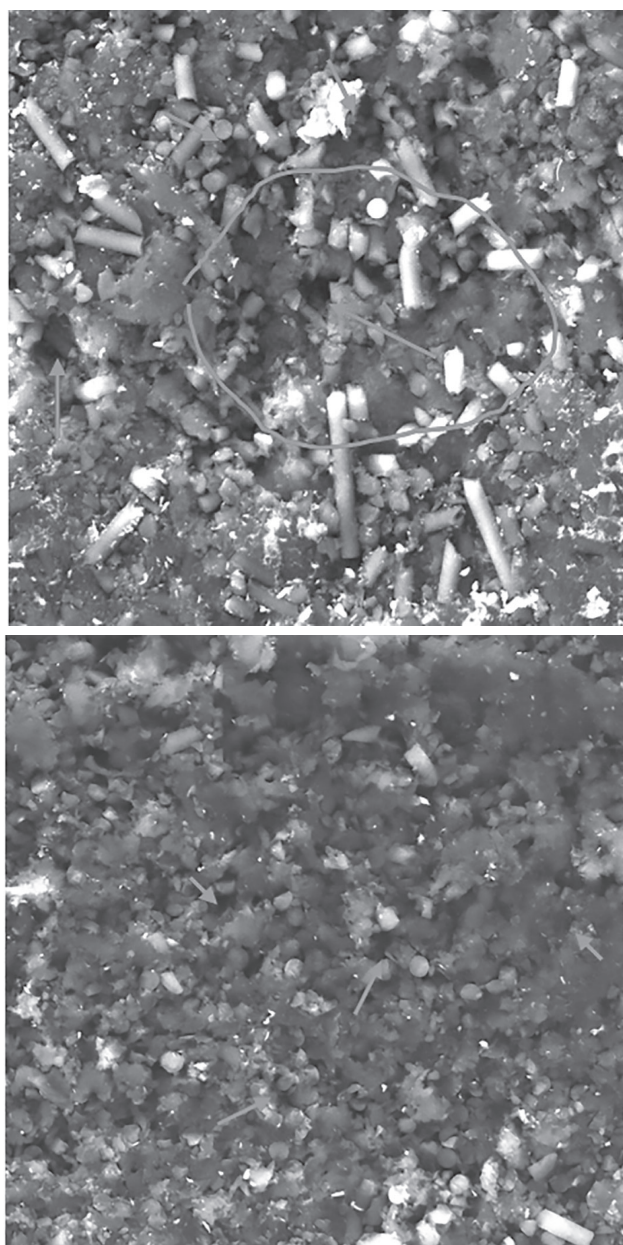


Рис. 4. РЭМ микрофотографии ($\times 1000$) торцевой поверхности монослоя. Контрольный образец (а), образец после двухстадийного: ультразвукового и СВЧ воздействия (б).

Отмечаются большие углубления – «кратеры», непокрытые участки волокон, наличие пустот (пор) различного размера, максимальные – более 10 мкм. Структура связующего выглядит фрагментарной (рис. 4 а). В образцах после СВЧ воздействия отмечается наличие участков большой площади (до 1/3 поля зрения) без дефектов, полностью равномерно заполненных связующим. Не отмечаются свободные концы волокон. В структуре имеются пустоты (поры) размерами не более 10 мкм. Сходный вид имеют РЭМ изображения образцов после двухстадийного воздействия – ультразвукового и СВЧ. Пустоты (поры) имеют в основном размеры 5–6 мкм. Встречаются отдельные поры размерами до 20 мкм. Отмечаются участки размерами 100×50 мкм, полностью равномерно заполненные связующим (рис. 4 б).

Отмеченная в опытных образцах более плотная, с равномерным покрытием волокон связующим, с минимальными дефектами структура способствует их большей механической прочности, что проявляется в больших значениях напряжений в процессе деформации изгиба.

Очевидно, что физические механизмы, приводящие к отмеченным изменениям макро-, мезо- и микроструктуры в опытных образцах при воздействии ультразвука и СВЧ-поля являются различными, хотя характер самих изменений является весьма сходным. Различие заключается в степени проявления тех или иных особенностей структуры.

Ультразвуковая модификация характеризуется значительными механическими вибровоздействиями инструмента на поверхность препрега, передающими волновой процесс в объем материала и сопровождающимися локальным (под инструментом) повышением температуры до 60–70°C, достаточным для восстановления пластичности полимера. Значительные знакопеременные высокочастотные механические нагрузки вызывают пластическую деформацию полимера и его перераспределение в направлении дефектов структуры – пустот. Это движение облегчается также уменьшением трения связующего по поверхности образующих жгут волокон, которые благодаря своей упругости являются хорошими проводниками ультразвуковых волн. В результате связующее заполняет имеющиеся в структуре макро- и мезопустоты, а его поверхность сглаживается, что сопровождается уменьшением размеров выступов и впадин микрорельефа. С другой стороны, чрезмерная интенсивность или длительность воздействия ультразвука вызывает интенсивные циклические нагрузки. Это может привести к быстрому достижению предельного (базового) числа циклов нагружения и исчерпанию запаса усталостной прочности матрицы. Следовательно, в этом случае возможно вторичное появление трещин и отслоений, представляющих собой повреждения, способные нарушить целостность композиции. В результате эффективность упрочнения оказывается невысокой. В то же время, вследствие увеличения связанности армирующих волокон и связующего на макроуровне, наблюдается устойчивый рост эффективности данного метода модификации с увеличением величины деформации.

При воздействии СВЧ-поля происходит подплавление термопластичного полимера вследствие диэлектрического нагрева и скин-эффекта в прилегающих к углеродным волокнам областях. Временно перешедший в вязко-текучее состояние термопласт вследствие микрокапиллярных эффектов, усиленных волновой составляющей электромагнитного поля, проникает в межволоконное пространство армирующих препрегов, формируя после затвердевания многочисленные микрообразования в нем, повышающие консолидированность волокон в препреге, что выражается в видимой монолитности связующего и увеличении площади его прилегания к волокнам. Одновременно также, вследствие повышения текучести термопластичного связующего, происходит частичное или полное заполнение пустот в монослое, оставшихся после отверждения связующего. Параллельно происходит, как нами отмечалось ранее [19], временное восстановление пластичности терморезактивного полимера, связывающего отдельные волокна в жгуте, что способствует повышению адгезионного взаимодействия в межфазном слое (МФС) «матрица–волокно». Указанные изменения в связующем на уровне термо- и реактопластов способствуют максимальному повышению прочности образцов в процессе деформации изгиба, особенно в области малых ее значений. С

ростом деформации в термопластичном связующем происходит рост напряжений, величина которых становится сопоставимой с пределом прочности данного материала, и начинается процесс трещинообразования и разрушения на уровне физических и механических связей между отдельными дорожками в монослое, независимо от возросшей прочности в МФС собственно жгута из углеродных волокон и адгезионной прочности между реактопластом и реактопластом в пределах единичной дорожки. Поэтому с увеличением деформации монослоя эффективность СВЧ воздействия уменьшается.

Выводы и перспективы дальнейшего развития

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшая эффективность, определенная как отношение напряжений опытных образцов к напряжениям контрольных, при которых были отмечены одинаковые деформации (увеличение максимальных напряжений на 54–72%), отмечается для образцов, подвергнутых воздействию СВЧ-поля, а также образцов, последовательно обработанных ультразвуком и СВЧ-полем, и характерна для интервала деформаций 0,5–1,3 мм. С увеличением величины деформации до 2,5 мм эффективность обработки сохраняется, хотя и наблюдается снижение ее степени.

Эффект воздействия ультразвука проявляется в значительно меньшей степени и составляет от 8% до 15%, причем повышается с увеличением деформации в интервале 2,0–2,5 мм.

При изучении макро- и микроструктуры монослоя было отмечено повышение равномерности структуры связующего и повышение его плотности, а также «залечивание» дефектов в виде несплошностей, присущих изделиям, полученным методом 3D печати.

Полученные результаты, показавшие значимое увеличение прочности монослоев, изготовленных путем трехмерной печати с последующей ультразвуковой и СВЧ обработкой, могут быть использованы при разработке и внедрении комбинированных аддитивных технологий изготовления изделий повышенной надежности и долговечности из реактопластов, армированных непрерывным углеродным волокном, в том числе для эксплуатации в экстремальных условиях.

Целесообразно продолжение исследований с целью выявления влияния различных частот ультразвукового и СВЧ диапазонов, а также интенсивности излучения и времени воздействия на комплекс физико-механических свойств монослоя, включающий прочность при трехточечном изгибе и межслоевом сдвиге, ударную вязкость, срез, кручение.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-79-00039 «Обоснование методологии комплексного модифицирования композиционных материалов для экстремальных условий эксплуатации на основе изучения фазово-структурных превращений под влиянием электрофизических воздействий различного частотного диапазона».

Литература

1. Antonov F. Continuous Fiber Reinforced Composites from Anisoprint: How New Materials and Technologies Can Change Manufacturing // Research & Development in Material science. Vol. 12. Iss. 4. P. 1284–1286.
2. Петров В.М., Безпальчук С.Н., Яковлев С.П. О влиянии структуры на прочность изделий из пластиков, получаемых методом 3D-печати // Вестник государственного университета морского и речного флота имени адмирала С.О. Макарова. 2017. Т. 9. №4. С. 765–776. DOI: 10.21821/2309-5180-2017-9-4-765-776.
3. Ning F. [et al.] Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties // Journal of composite materials. Vol. 51. Iss. 4. P. 451–462.
4. Polyzos E. A. [et al.] Multi Scale Analytical Methodology for the Prediction of Mechanical Properties of 3D-printed Materials with continuous Fibres // Additive Manufacturing. V. 36. 2020. P. 101394.
5. Wang F. [et al.] Fiber-matrix Impregnation Behavior During Additive Manufacturing of continuous Carbon Fiber reinforced Polylactic Acid Composites // Additive Manufacturing. V. 37. 2021. P. 101661.

6. Кулезнев В.С., Шершнев А.С. Химическая и физическая модификация полимеров. Москва: Химия, 1990.
7. Негров Д.А. Влияние энергии ультразвуковых колебаний на структуру и свойства полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена: дис. ... канд. тех. наук. Омск, 2009.
8. Brovko A.V., Murphy E.K., Rother M. Waveguide microwave imaging: spherical inclusion in a dielectric sample // IEEE microwave and Wireless Comp. Lett. 2008. Vol. 18. №9. P. 647–649.
9. Microwave processing of materials / National Materials Advisory Board. Washington: National Academy Press, 1994.
10. Архангельский Ю.С. Справочная книга по СВЧ-электротермии. Саратов: Научная книга, 2011.
11. Злобина И.В., Бекренев Н.В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22. №2. С. 158–169.
12. Влияние сверхвысокочастотного электромагнитного поля на межслоевую прочность в отвержденных полимерных композиционных материалах / И.В. Злобина [и др.] // Журнал технической физики. 2023. Т. 93. Вып. 2. С. 237–340.
13. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials // Carbon Letter. 2014. Vol. 15. №1. P. 15–24.
14. Museok K. Microwave Curing of Carbon-Epoxy Composites: Process Development and Material Evaluation. London: Imperial College London Department of Aeronautics, 2016.
15. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. Москва: Химия, 1980.
16. Формование изделий из радиопрозрачных материалов с использованием СВЧ-излучения / Г.А. Морозов [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Т. 14. №1. 2012. С. 573–576.
17. Нефедов В.Н., Мамонтов А.В., Сайгин И.А. Термообработка стержневых диэлектрических материалов с использованием микроволнового излучения // Актуальные проблемы электронного приборостроения: мат. междунар. науч.-тех. конф. / под ред. А.А. Захарова [и др.]. Саратов: Изд-во Саратов. гос. тех. ун-та имени Гагарина Ю.А., 2016. Т. 2. С. 436–441.
18. Микроволновый метод создания равномерного распределения температуры в объемных диэлектрических материалах / В.Н. Нефедов [и др.] // Метрология. 2010. № 12. С. 36–41.
19. Нефедов В.Н. Сверхвысокочастотные устройства для высокоэффективной термообработки материалов больших площадей: дис. ... д-ра тех. наук. М., 2001.