

Анализ особенностей микроструктуры полимерной матрицы в составе ПКМ, сформированных под влиянием электрофизических воздействий

Analysis of peculiarities of polymer matrix microstructure in PCMs formed under the influence of electrophysical effects

И.В. ЗЛОБИНА^{1,2}, Н.В. БЕКРЕНЕВ¹, М.А. ИГНАТЬЕВ¹

I.V. ZLOBINA^{1,2}, N.V. BEKRENEV¹, M.A. IGNATIEV¹

¹ СГТУ имени Гагарина Ю.А., 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

Выполнены исследования микроструктуры образцов монослоя, сформированного методом трехмерной печати из композиционных препрегов, армированных непрерывным углеродным волокном, с последующей обработкой в отвержденном состоянии путем воздействия ультразвуковых колебаний и СВЧ электромагнитного поля. Показано, что силовое ультразвуковое воздействие вызывает макроизменения, которые характеризуются уменьшением количества и поперечных размеров расслоений (трещин) с 0,05–0,1 мм до 0,01–0,02 мм и снижением высоты элементов микрорельефа практически на порядок. Изменения, вызванные воздействием СВЧ электромагнитного поля, в большей степени проявляются при рассмотрении торцевой поверхности при увеличении от $\times 1000$ до $\times 10000$. В контрольных образцах выявлены консолидированные связующим волокна в сочетании с незаполненными промежутками в соотношении примерно 50:50, на их поверхности – отдельные глобулярные фрагменты застывшего связующего. В образцах после СВЧ-воздействия выявлено наличие участков большой площади без дефектов, полностью равномерно заполненных связующим, волокна со всех сторон контактируют со связующим, в котором имеются пустоты размерами не более $5 \times 1,5$ мкм. Большая упорядоченность структуры монослоев наиболее характерна для образцов с двухстадийной обработкой, включающей предварительное ультразвуковое и последующее СВЧ-воздействие.

Ключевые слова: аддитивные технологии, композиционные материалы, препрег, армированный непрерывным углеродным волокном, термореактивное и термопластичное связующее, микроструктура, ультразвук, СВЧ электромагнитное поле

The microstructure of monolayer samples formed by 3D printing from composite prepregs reinforced with continuous carbon fiber, followed by treatment in a cured state by exposure to ultrasonic vibrations and a microwave electromagnetic field, has been studied. It has been shown that high-power ultrasonic exposure causes macro-changes, which are characterized by a decrease in the number and transverse dimensions of delaminations (cracks) from 0.05–0.1 mm to 0.01–0.02 mm and a decrease in the height of microrelief elements by almost an order of magnitude. Changes caused by exposure to a microwave electromagnetic field are more apparent when examining the end surface with an increase from $\times 1000$ to $\times 10000$. The control samples revealed fibers consolidated by binder in combination with unfilled gaps in a ratio of about 50:50, with individual globular fragments of frozen binder on their surface. The samples after microwave exposure revealed the presence of large areas without defects, completely uniformly filled with binder, fibers from all sides are in contact with the binder, in which there are voids no larger than 5×1.5 μ m in size. Greater orderliness of the structure of monolayers is most typical for samples with two-stage processing, including preliminary ultrasonic and subsequent.

Keywords: additive technologies, composite materials, prepreg reinforced with continuous carbon fiber, thermosetting and thermoplastic binder, microstructure, ultrasound, microwave electromagnetic field

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-12-16

Введение

Среди предлагаемых сегодня направлений совершенствования FDM технологии выделяется технология и оборудование трехмерной печати композиционными материалами. Это связано с тем, что в современной технике получили широкое распространение армированные волокнами различной природы и тканями на их основе полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые отличаются высокими удельной прочностью и коррозионной стойкостью по сравнению с известными металлами и сплавами, а также однокомпонентными полимерами [1, 2]. В связи с этими преимуществами аналитиками прогнозируется рост мирового объема потребления ПКМ с 12,3 млн т в 2020 г. до 14 млн т в 2024 г. [3, 4].

Также и введение в структуру объекта трехмерной печати армирующего наполнителя способствует значительно повышению физико-механических характеристик изделия. При этом армирующий наполнитель для наибольшей эффективности реализации

своих функциональных свойств и облегчения прохождения через экструдер печатающей головки принтера представляет собой не моноволокна, которые имеют толщину, как правило, в пределах 0,01–0,02 мм, а жгут из волокон [5]. В этом случае приобретает особую важность эффективная пропитка жгута связующим для образования препрега с целью обеспечения совместной работы всех волокон при восприятии внешней нагрузки [6].

В настоящее время прогнозируется увеличение доли термопластичных полимеров в качестве связующего ПКМ. Однако ключевой проблемой использования термопластичных матриц является их плохая совместимость с армирующими материалами, особенно с волокнами [7], из-за чего в процессе изготовления препрега в его структуре возникают различные пустоты, приводящие к уменьшению физико-механических свойств конечного изделия, что значимо снижает эффективность упрочнения объектов трехмерной печати жгутами из непрерывных волокон, консолидиро-

ванных термопластом. С другой стороны, применение реактопластов в аддитивных технологиях невозможно из-за особенностей технологии FDM, предполагающей расплавление нити (связующего) в процессе печати. Для решения данной проблемы отечественной компанией Anisoprint предложена технология коэкструзии, согласно которой жгут из непрерывных волокон предварительно пропитывают термореактивной смолой, а затем покрывают внешним слоем термопластичного полимера, который в процессе печати обеспечивает консолидацию отдельных нитей в слой, а последних – в изделие [8]. Однако данная технология имеет существенный недостаток, заключающийся в разнородности теплофизических и механических свойств термореактивного связующего для жгута и термопластичного – для формируемого изделия. Это 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 [9, 10].

Исследования по повышению физико-механических свойств ПКМ, в том числе сформированных при помощи аддитивных технологий, проводятся в различных направлениях. При этом наиболее эффективным методом в настоящее время является физическая модификация, в том числе путем воздействия на материал волновых процессов различного частотного диапазона: ультразвук [11, 12], СВЧ-электромагнитное поле [13, 14], ультрафиолетовое излучение [15], электрическое поле [16].

В частности, установлено, что на ПКМ на основе ПТФЭ положительное влияние оказывает ультразвуковая обработка. Показано, что наложение ультразвуковых колебаний на прессуемую заготовку на основе ПТФЭ обеспечивает повышение предела прочности, модуля упругости, снижение скорости изнашивания; а дополнительная обработка активированных цеолитов в ультразвуковой ванне в среде раствора стеарата натрия в течение 20 мин приводит к существенному повышению относительного удлинения при разрыве и износостойкости ПКМ – до пяти раз [17].

Однако известные методы физической модификации преимущественно реализуются путем воздействия на компоненты ПКМ на стадии их производства, либо путем воздействия на слой ПКМ на стадии пропитки связующим или отверждения. Соответственно, достигнутые эффекты можно считать неполными или нестабильными вследствие возможного негативного влияния последующих операций технологического цикла: сварка, механическая обработка, сборка посредством заклепочных и резьбовых соединений и т.п. Не рассматривалось влияние ультразвука и СВЧ-излучения на сформированные путем трехмерной печати монослои термопластичного полимера и композитов на его основе.

В СГТУ имени Гагарина Ю.А. в 2015–2022 гг. выполнены экспериментальные исследования влияния обработки в СВЧ-электромагнитном поле отвержденных угле-, стекло и органопластиков на их прочностные характеристики при статическом и динамическом нагружении. Экспериментально установлено, что обработка окончательно сформированных образцов армированного углеродными волокнами отверждающегося полимерного композиционного материала в СВЧ-электромагнитном поле частотой 2450 МГц на рациональных режимах обеспечивает увеличение напряжений межслоевого сдвига на (16–18)%, модуля упругости – на (14–20)%. Данному эффекту соответствует диэлектрический нагрев материала до (50–70)°C [18–20]. Возможность СВЧ-модификации отвержденных ПКМ подтверждена рядом зарубежных исследователей [21–23]. В то же время, указанные исследования касались исключительно ПКМ на термореактивном связующем. Влияние СВЧ-электромагнитного поля на структуру и физико-механические свойства отвержденных ПКМ на термопластичном связующем, а также содержащих совмещенные термореактивные и термопластичные структуры, в том числе формируемые аддитивными методами, не рассматривалось, и поэтому требует с учетом вышеизложенных устойчивых тенденций применения композитов в аддитивном производстве отдельного изучения.

Целью исследований явилось изучение микроструктуры монослоев, сформированных путем трехмерной печати по технологии FDM / коэкструзии с последующей ультразвуковой и СВЧ-обра-

боткой, и сравнение ее особенностей со структурой образцов, сформированных обычным методом.

Методика исследований

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 (ГОСТ 10587-84, производитель Polymerika, Россия) и покрытого термопластом ПА 6 (st series, производитель компания «Filamentarno!», Россия). Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с размерами 75×(10,8–10,7)×(1,42–1,56) мм. Печать осуществлялась при температуре на фильере печатающей головки 260°C и температуре на платформе построения – 120°C. Изготавливали 4 группы образцов: контрольные, подвергаемые ультразвуковой обработке, подвергаемые воздействию СВЧ-электромагнитного поля, подвергаемые воздействию СВЧ-электромагнитного поля после предварительной ультразвуковой обработки. Каждая группа состояла из трех образцов.

Изображения микроструктуры внешней и торцевой поверхностей образцов получали при помощи растрового электронного микроскопа MIRA II LMU Tescan (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия). Макроизменения структуры внешней и торцевой поверхности образцов оценивали методом оптической микроскопии по изображениям, полученным с помощью цифрового микроскопа Bresser LCD 50×–2000× (BRESSER, Германия).

Ультразвуковую обработку образцов осуществляли на экспериментальной ультразвуковой установке с многочастотным ультразвуковым генератором, 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 пружинной нагрузкой. 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 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-электромагнитном поле осуществляли на экспериментальной технологической СВЧ-установке 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.

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 [20], 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.

Результаты и обсуждение

Анализ оптических и РЭМ изображений внешней и торцевой поверхности исследованных образцов показал, что большая часть особенностей микроструктуры может быть однозначно определена при увеличении $\times 10000$ и менее. Изображения внешней поверхности, полученные на цифровом оптическом микроскопе при увеличении $\times 40$, не позволили выявить существенных различий между контрольными и опытными образцами. Отмечается некоторая вытянутость областей, покрытых термопластом, на образцах, подвергнутых силовому воздействию ультразвука. На торцевой поверхности образцов после воздействия ультразвука выявлены изменения, которые можно охарактеризовать как существенные. На образцах после СВЧ-воздействия изменения при данном увеличении не выявлены.

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 эквидистантные 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. Подобные особенности, очевидно, связаны с технологией печати термопластичными полимерами. Трещины, скорее всего, представляют собой расслоения дорожек, вызванные остаточными напряжениями, и промежутки между ними, не заполненные связующим. Также возможно быстрое охлаждение и затвердевание термопласта в местах ускоренного теплоотвода, что снизит вероятность надежной адгезии дорожек между собой и с нисележащими структурами.

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 ровной, с отдельными выступами и впадинами размерами не более (0,02–0,03) мм. Причина указанных изменений заключается в периодическом воздействии динамической силы, вызванной ультразвуковыми колебаниями инструмента-концентратора. В результате высокочастотных колебаний возрастают силы внутреннего межслоевого трения в структуре материала, что приводит к мгновенному повышению температуры. Зафиксированные при помощи цифрового пирометра Testo 830-T1 (Шварцвальд, Германия) значения в среднем составили от 61 до 75°C. В результате происходит размягчение и повышение пластичности термопласта, который деформируется под действием статического давления и динамического нагружения, проникает в пустоты между армирующими структурами, заполняет макро- и мезотрещины. Особо крупные трещины под действием нормального давления закрываются, их края сближаются, что способствует уменьшению как протяженности, так и ширины трещин. Силовое воздействие, перпендикулярное внешней поверхности монослоя, вызывает деформацию и растекание выступов микрорельефа, что способствует его сглаживанию. В целом, анализ структуры опытных образцов монослоя позволяет сделать предположение о повышении ее плотности и однородности, а также об усилении адгезионных связей между отдельными дорожками и между армирующими препрегами и термопластичной матрицей в результате силового контактного воздействия колеблющегося с ультразвуковой частотой инструмента. Данное предположение, сделанное на основе анализа микрофотографий, вполне соответствует известным механизмам, присущим процессам ультразвуковой сварки термопластичных полимеров [24].

При анализе РЭМ-изображений торцевой поверхности контрольных и опытных образцов, выполненных с разрешением $\times 1000$ (рис. 1), отмечено следующее.

Торцевая поверхность контрольных образцов характеризуется неравномерным содержанием связующего в межволоконном пространстве. Отмечаются большие углубления – «кратеры», не покрытые участки волокон, наличие пустот (пор) различного размера, максимально более 10 мкм. Структура связующего выглядит фрагментарной (рис. 1 а). Для образцов после ультразвукового воздействия отмечается более равномерное заполнение связующим межволоконного пространства (небольшое количество свободных волокон). Пустоты (поры) имеют меньшие размеры, порядка 5–6 мкм. Структура связующего также выглядит фрагментарной, но размеры фрагментов значительно меньше, чем в контрольных образцах. Можно говорить об определенной «сглаженности» микрорельефа, что в общем соответствует особенностям, отмеченным выше при рассмотрении образцов с малым разрешением (рис 1 б).

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 более 10 мкм (рис. 1 в). В образцах после ультразвуково-

вого и СВЧ-воздействия имеются не покрытые связующим волокна. Пустоты (поры) имеют в основном размеры 5–6 мкм, встречаются поры размерами до 20 мкм. Отмечаются участки, полностью равномерно заполненные связующим, размерами 100 $\times$ 50 мкм (рис. 1 г).

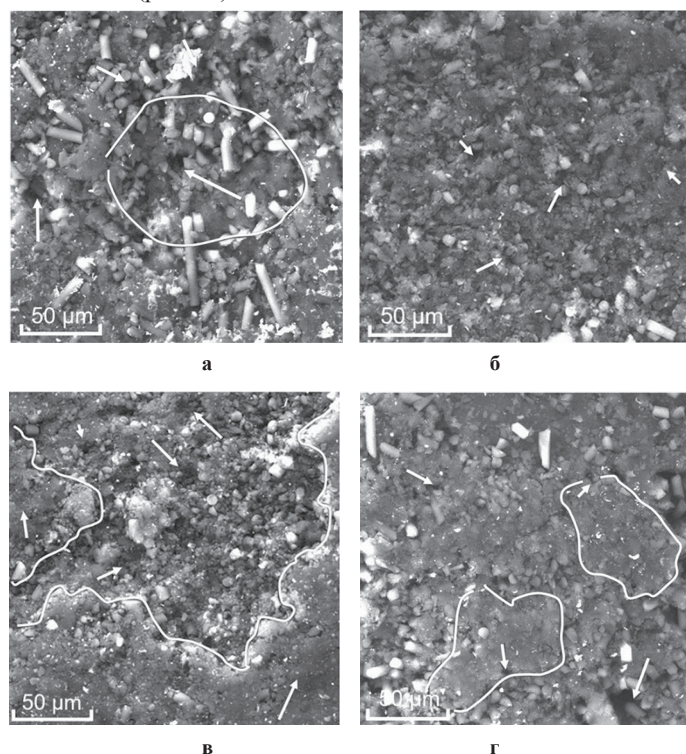


Рис. 1. РЭМ микрофотографии ($\times 1000$) торцевой поверхности монослоя: контрольный образец (а), образец после ультразвукового воздействия (б), образец после СВЧ воздействия (в), образец после двухстадийного ультразвукового и СВЧ воздействия (г).

При анализе РЭМ-изображений внешней и торцевой поверхности контрольных и опытных образцов, выполненных с разрешением $\times 5000$, отмечены следующие особенности.

На внешней поверхности контрольных образцов наблюдаются фрагментарные группы консолидированных волокон. Поверхность контакта имеет разрывы (трещины). Отмечаются значительные по ширине пустоты между волокнами. В образцах после ультразвуковой обработки волокна на большом протяжении консолидированы связующим. Отмечаются местные радиальные утолщения слоя, имеющие вид потоков. В образцах после СВЧ-обработки на поверхности волокон отмечаются на ряде участков поверхности волнообразные слои связующего. Часть волокон консолидирована по большой поверхности.

После двухстадийной ультразвуковой и СВЧ-обработки поверхность всех волокон равномерно покрыта связующим, однако волокна разделены большими промежутками (не консолидированы в слои).

На торцевой поверхности контрольных образцов отмечаются большие пустоты между волокнами. Связующее распределено отдельными участками. Часть волокон не имеет с ним контакта. Пустоты занимают около 30% поля зрения и имеют размеры (20–50) $\times$ (5–10) мкм. В образцах после ультразвукового воздействия связующее практически полностью покрывает волокна. Пустоты занимают не более 10% поля зрения и имеют размеры около 10 $\times$ 6 мкм. Связующее выглядит фрагментарным. В образцах после воздействия СВЧ-электромагнитного поля пустоты между волокнами занимают примерно 30% поля зрения. Пустоты имеют размеры (10–12) $\times$ (5–7) мкм. Связующее выглядит монолитным. В образцах после двухстадийной ультразвуковой и СВЧ-обработки отмечаются пустоты между волокнами, занимающие менее 10% поля зрения. Пустоты имеют размеры (5–7) $\times$ (3–4) мкм. Связующее выглядит монолитным с гладкой поверхностью, однако в нем отмечаются трещины.

При рассмотрении внешней поверхности контрольных и опытных образцов с разрешением $\times 10000$ (рис. 2) отмечены следующие особенности.

На поверхности волокон контрольного образца выявлены отдельные глобулярные фрагменты застывшего связующего с относительно сложным рельефом. При этом значительная часть поверхности волокон не имеет контакта со связующим (рис. 2 а).

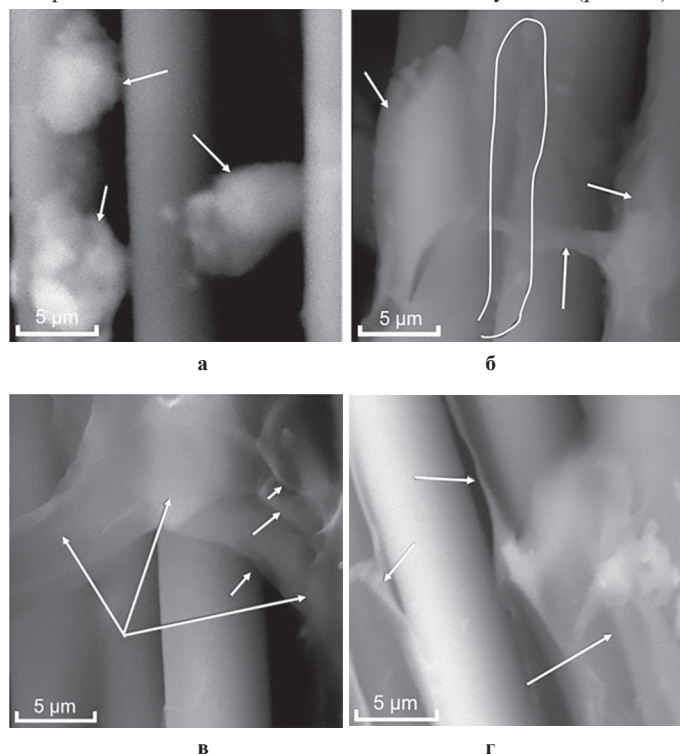


Рис. 2. РЭМ микрофотографии (×10000) внешней поверхности монослоя: контрольный образец (а), образец после ультразвукового воздействия (б), образец после СВЧ-воздействия (в), образец после двухстадийного ультразвукового и СВЧ-воздействия (г).

На поверхности волокон образцов после ультразвуковой обработки отмечаются вытянутые фрагменты связующего. Волокна на значительном протяжении консолидированы. Отмечаются связи между соседними фрагментами связующего в форме тяжей (рис. 2 б). После СВЧ-воздействия волокна в структуре образцов связаны пленкообразными (тонкими) фрагментами связующего, предположительно, растекавшегося по поверхности волокон. Отмечаются структуры с «многослойностью» (рис. 2 в). В образцах после двухстадийной ультразвуковой и СВЧ-обработки волокна, как и в случае СВЧ-обработки, связаны пленкообразными (тонкими) фрагментами связующего, вероятно, растекавшегося по их поверхности. Отмечаются отслоения связующего от поверхности волокна (рис. 2 г).

Торцевая поверхность

Наибольшие различия отмечаются в структуре торцевой поверхности контрольных и опытных образцов (рис. 3).

В контрольных образцах отмечаются консолидированные связующим волокна в сочетании с незаполненными промежутками в соотношении примерно 50:50. На поверхностях образцов имеются многочисленные мелкие фрагменты связующего (рис. 3 а).

В образцах после ультразвуковой обработки объем между волокнами, заполненный связующим, занимает более 50%. Отмечаются мелкие фрагменты связующего (рис. 3 б). В образцах после СВЧ-воздействия объем между волокнами, заполненный связующим, занимает практически все поле зрения. Волокна со всех сторон контактируют со связующим, в котором имеются пустоты размерами около $5 \times 1,5$ мкм. Связующее выглядит фрагментарным (рис. 3 в). Объем между волокнами, заполненный связующим, в образцах после двухстадийной ультразвуковой и СВЧ-обработки занимает практически все поле зрения. Волокна со всех сторон контактируют со связующим. В то же время отмечаются разрывы в связующем (пустоты) и трещины. Связующее выглядит фрагментарным (рис. 3 г).

Очевидно, что физические механизмы, приводящие к отмеченным изменениям макро, мезо- и микроструктуры в опытных образцах при воздействии ультразвука и СВЧ-электромагнитного

поля, являются различными, хотя характер самих изменений является весьма сходным. Различие заключается в степени проявления тех или иных особенностей структуры. Для ультразвуковой обработки характерно силовое высокочастотное механическое воздействие с жестким контактом инструмента и материала образца. Это вызывает изменения на макро- и мезоуровне. СВЧ-воздействие характеризуется взаимодействием электрического и магнитного полей с молекулярной структурой материала, т.е. на микро- и наноуровне.

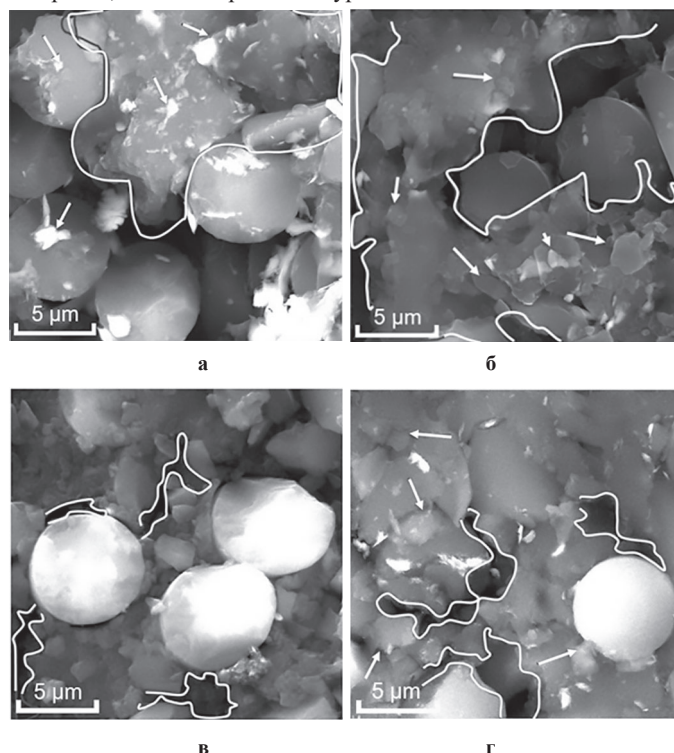


Рис. 3. РЭМ микрофотографии (×10000) торцевой поверхности монослоя: контрольный образец (а), образец после ультразвукового воздействия (б), образец после СВЧ-воздействия (в), образец после двухстадийного ультразвукового и СВЧ-воздействия (г).

Ультразвуковая модификация характеризуется значительными механическими вибровоздействиями инструмента на поверхность препрега, передающими волновой процесс в объем материала и сопровождающимися локальным (под инструментом) повышением температуры до $(60-70)^\circ\text{C}$, 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. Поскольку пластическая деформация связующего проходит интенсивно вследствие больших амплитуд смещения и динамических нагрузок, часть пустот в структуре заполняется полностью. В совокупности это повышает плотность и консолидированность материала и может способствовать значительному повышению его прочностных характеристик. С другой стороны, чрезмерная интенсивность или длительность воздействия ультразвука вызывает сверхмногоцикловые нагрузки. Это может привести к быстрому достижению предельного (базового) числа циклов нагружения и истощению запаса усталостной прочности матрицы. Соответственно, в этом случае возможно вторичное появление трещин и отслоений, представляющих собой повреждения, способные нарушить целостность композиции.

При воздействии СВЧ-электромагнитного 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 затвердевания связующего после печати. В контрольных образцах вследствие низкой текучести термопластичного полимера и невысокой смачиваемости им поверхности углеродных волокон проникновения данного материала в межволоконное пространство не происходит. Возможно только не полное заполнение макро- и мезопустот в жгуте из волокон. Это проявляется в наличии пустот и свободных от связующего участков волокон.

Заключение

Показано, что ультразвуковая обработка характеризуется значительными механическими вибровоздействиями инструмента на поверхность препрега, передающими волновой процесс в объем материала и стимулирующими макроизменения структуры, которые характеризуются уменьшением количества и поперечных размеров расслоений (трещин) с 0,05–0,1 мм до 0,01–0,02 мм и снижением высоты элементов микрорельефа практически на порядок.

СВЧ-воздействие характеризуется взаимодействием электрического и магнитного полей с молекулярной структурой материала, вследствие диэлектрического нагрева и скин-эффекта в прилегающих к углеродным волокнам областях повышающего текучесть термопластичного связующего. В результате этого происходит частичное или полное заполнение пустот в монослое, оставшихся после печати и затвердевания связующего. При этом размеры пустот не превышают $5 \times 1,5$ мкм, а волокна со всех сторон контактируют со связующим.

Большая упорядоченность структуры монослоев наиболее характерна для образцов с двухстадийной обработкой, включающей предварительное ультразвуковое и последующее СВЧ-воздействие.

Отмеченные изменения в структуре монослоя могут способствовать повышению физико-механических свойств монослоев и, соответственно, изделий, полученных с использованием аддитивных технологий из полимерных и композиционных материалов.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

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. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 822 с.
2. Composites Global Market Report 2023 // The Business Research Company. 2023. 200 p.
3. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №6/7. С. 29–37.
4. Балашов А.В., Маркова М.И. Исследование структуры и свойств изделий, полученных 3D-печатью // Инженерный вестник Дона. №1. 2019. 66 с.
5. Кузнецов С.И., Петров А.Л., Паршиков А.Ю. Отражательная способность углеграфитовых композиционных материалов и углеродных тканей // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2002. Т. 4. №1. С. 31–37.
6. Губанов А.А. Разработка процесса электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков: дис. ... канд. тех. н.: 05.17.03, 05.17.06. Москва, 2015. 149 с.
7. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №7. С. 80–85.
8. Александрова Д.С., Богдановская М.В., Егоров А.С., Выгодский Я.С. Создание новых композиционных материалов для 3D-печати на основе полиимидных связующих и непрерывного углеродного волокна // Труды Крыловского государственного научного центра. 2021. №S2. С. 97–107. DOI 10.24937/2542-2324-2021-2-S-I-97-107.
9. Matsuzaki R., Ueda M., Namiki M., et. al. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation // Scientific reports. 2016. P. 23058. DOI: 10.1038/srep23058.
10. Ning F., Cong W., Qiu J., Wei J., Wang S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling // Composites Part B-engineering. 2015. 80. P. 369–378.
11. Алматаев Т.А., Халимжанов Т.С. Исследование прочностных свойств полимерных композитов, обработанных ультразвуком // Механика. Научные исследования и учебно-методические разработки. 2014. №8. С. 34–40.
12. Негров Д.А., Плохотнюк П.В., Вебер Д.А. и др. Влияние ультразвуковых колебаний на структуру полимерного композиционного материала // Техника и технологии машиностроения: Материалы X Международной научно-технической конференции, Омск, 26–28 апреля 2021 г. Омск: Омский государственный технический университет. 2021. С. 80–83.
13. Пятаев, И.В., Студенцов В.Н. Изучение влияния обработки СВЧ излучением исходных препрегов на прочностные характеристики материалов на основе эпоксидной смолы, армированной различными нитями // Современные проблемы науки и образования. 2015. №1/1. С. 1979.
14. Wang B., Duan Y., Zhang J., Zhao X. Microwave radiation effects on carbon fibres interfacial performance // Composites Part B: Engineering. 2016. Vol. 99. P. 398–406.
15. Shokrieh M.M., Bayat A.E. Effects of Ultraviolet Radiation on Mechanical Properties of Glass // Polyester Composites. Journal of Composite Materials. 2007. №41. P. 2443–2455.
16. Ибаев М.О., Студенцов В.Н., Черемухина И.В. // Совершенствование технологии полимерной арматуры из реактопластов с применением постоянного электрического поля // Дизайн. Материал. Технология. 2012. №5(25). С. 133–135.
17. Негров Д. А. Влияние энергии ультразвуковых колебаний на структуру и свойства полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена: дис... канд. тех. н., Омск, 2009. 123 с.
18. 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.
19. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Чуриков Д.О. Анализ влияния обработки в сверхвысокочастотном электромагнитном поле на межслоевое взаимодействие отвержденных полимерных композиционных материалов с различными наполнителями // Письма в Журнал технической физики. 2022. Т. 48. №22. С. 36–38.
20. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Егоров А.С., Кузнецов Д.И. Влияние сверхвысокочастотного электромагнитного поля на межслоевую прочность в отвержденных полимерных композиционных материалах // Журнал технической физики, 2023. Т. 93. Вып. 2. С. 237–340.
21. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials // Carbon Letters. Vol. 15. № 1. 2014. P. 15–24. DOI: 10.5714/CL.2014.15.1.015
22. Kwak M. Microwave Curing of Carbon-Epoxy Composites: Process Development and Material Evaluation: Imperial College London. 2016. 150 p. DOI 10.1016/j.compositesa.2015.04.007
23. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B. et al. Microwave heating processes involving carbon materials // Fuel Processing Technology. 2010. № 91. P. 1–34.
24. Волков С.С., Неровный В.М., Бигус Г.А. Ультразвуковая сварка полимерных пленок // Пластические массы. №11/12. 2019. С. 59–62.