ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 64, № 6 ФИЗИКА 2021

УДК 539.32 DOI: 10.17223/00213411/64/6/111

М.Г. КРИНИЦЫН, Ю.В. ДОНЦОВ, В.А. ЮРКИНА

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ [*]

Исследованы изделия из композиционных материалов акрилонитрил бутадиен стирол (АБС) – углеродное волокно с содержанием углеродного волокна до 10 мас. %, полученные методом экструзионной полимерной 3D-печати. Рассмотрены зависимости механических характеристик образцов при испытании на растяжение и изгиб от содержания углеродного волокна, а также методом растровой электронной микроскопии исследована структура поверхностей разрушения испытанных образцов. Изучены физико-механические свойства полимерных образцов, подвергнутых старению, и композиционных материалов на основе этого полимера с различным содержанием углеродного волокна. Для приготовления композиционного материала использовался вторичный АБС-пластик, подверженный естественному старению в течение 17000 ч. Описаны технологические особенности процесса получения композиционного филамента, приведена схема получения филамента, оптимальная с точки зрения достижения наилучших физико-механических свойств образцов.

Ключевые слова: *композиционные материалы, аддитивные технологии, наполненные полимеры.*

Введение

Применение пластиков и полимерных композитов получает все более широкое распространение в аддитивных технологиях. Их активное развитие началось в начале XXI в., однако теоретические и технологические предпосылки их появления наблюдались еще в прошлом веке. Благодаря развитию аддитивных технологий появилась возможность изготавливать в более сжатые сроки детали различной формы, в том числе изделия, которые невозможно получить классическими методами обработки материалов. С развитием технологий в машиностроении увеличивается востребованность эксплуатации изделий в более жестких условиях, поэтому растут требования к конструкционным материалам.

Одним из наилучших на сегодняшний день способов увеличения физико-технических характеристик материалов является создание из них композитов путем введения в них упрочняющих частиц либо волокон. Такой способ упрочнения применим как для металлических материалов, так и для полимерных. Основным методом изготовления полимерных композитов является введение в матрицу волокон с последующим отверждением полимера. Количество введенных волокон обычно не превышает 40% и варьируется в зависимости от требуемых физико-механических показателей и методов переработки. В результате исследований [1] содержание углеродных волокон в пределах 5–30 мас. % в композите на основе акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС) увеличивает прочностные характеристики композита. Помимо этого известно, что у композитов на основе АБС с содержанием упрочняющих волокон свыше 2 вес. % удается достичь повышения не только физико-механических характеристик, но и электропроводности. При этом увеличение длины углеродных волокон снижает удельное сопротивление композитов [2].

Одной из важных характеристик получаемых композиционных материалов является ориентированность волокон. Полимерные композиты с ориентированными волокнами демонстрируют лучшие физико-механических характеристики, чем композиты такого же состава с разориентированными волокнами [3]. Это проявляется при испытаниях на изгиб и растяжение композитов при ориентации волокон в направлении приложения нагрузки. Изготовление изделий из таких композитов подразумевает появление у них анизотропных свойств. При получении изделий методом аддитивных технологий при правильном подборе режимов удается достичь ориентированности волокон в изделии [4], что также приводит к улучшению свойств материала в заданном направлении. Эта тенденция наблюдается в композитах с различными матрицами: СВМП (сверхвысокомолекулярный полиэтилен) [5], АБС [6], ПЛА (полилактид) [7], поликарбонат и полиамид [8, 9],

[*] Работа выполнена в рамках госзадания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0007.

ПФС (полифениленсульфид) [10], а также биосовместимые материалы, такие, как зубной гипс [11]. Во всех этих случаях обнаруживается рост механических характеристик изделий.

Одной из важных характеристик, влияющей на свойства композита, является длина волокна. В работе [12] использовали волокна длиной 640 мкм, но авторы работы отмечают, что целесообразно использовать большую длину для увеличения прочности образцов, так как происходит удельное поверхностное увеличение адгезии матрицы к волокну.

В современном машиностроении постоянно требуются не только новые материалы, но и технологии, которые являются либо полностью новыми, либо усовершенствованными старыми. Самые распространенные аддитивные технологии на сегодняшний день – это селективное лазерное и электронно-лучевое сплавление, но они крайне редко применяются для полимерных материалов. Технология FDM (Fused Deposition Modeling – моделирование методом наплавления) позволяет работать с полимерными материалами, обладая при этом низкой себестоимостью по сравнению с другими методами изготовления изделий аддитивного производства. Для работы по этой технологии требуется создание филамента, который будет использован в качестве сырья при получении изделий [13, 14]. Для обеспечения высоких свойств материалов необходимо добиться ориентирования волокон вдоль направления растяжения, а также использовать волокна определенного размера, обеспечивающие оптимальные значения физико-механических характеристик.

На сегодняшний день остается неясным, какую структуру имеет композит из вторичного АБС-пластика, упрочненного волокнами, и какое влияние на механические свойства материала оказывает деградация пластика и внедрение волокон, а также ориентация волокон. Цель данной работы – выявление влияния количества и ориентации волокон в композите на его механические свойства. Для обсуждения результатов были проведены структурные исследования полученных композитов. Рассмотрен также процесс аддитивного производства образцов из первичного и переработанного АБС-пластика, включающий подготовку сырья, производство филамента, получение образцов методом FDM и их испытание.

Материалы и методы исследования

Основной задачей настоящей работы являлось получение композиционного материала на основе вторичного АБС-пластика с армированием углеродным волокном. В качестве исходных материалов использовался вторичный АБС-пластик, полученный путем размола изделий из АБС, и графитированный крученый жгут ГЖ-23/550к (ООО «Аргон», г. Балаково, Россия) с фактической линейной плотностью жгута 562 текс – в качестве углеродного волокна. Изделия из АБС были получены ранее методом FDM из коммерческих АБС-пластиков различного производства и далее были подвергнуты естественному старению в течение 17000 ч. Для размола АБС-изделий и измельчения жгута использовалась ножевая роторная мельница РМ-120 («Вибротехник», Санкт-Петербург) с отверстием сетки Ø 2.5 мм при частоте вращения ротора 1500 об/мин.

Полученные компоненты были перемешаны до гомогенной массы в верхнеприводной мешалке Hei-TORQUE Value 100 («Heidolph Instruments», Швабах, Германия) в течение 30 мин. Филамент для 3D-принтеров, работающих по технологии FDM, должен иметь постоянный диаметр по всей длине, а при изготовлении филамента из сухой смеси гранул АБС и углеродных волокон не удается надежно контролировать его диаметр. Кроме того, при изготовлении филамента из сухой смеси невозможно добиться равномерного распределения углеродного волокна, а также обеспечить низкую пористость. Поэтому после смешивания был приготовлен пре-филамент диаметром 2 мм на автоматической системе экструдирования Filabot («Filabot», Вермонт, США), которая состоит из экструдера Ex2 Filament Extruder, системы воздушного охлаждения Filabot Airpath и системы автоматического наматывания филамента на катушку Filabot Spooler. После получения пре-филамент был разрублен на гранулы с помощью гранулятора (10 mm Twin Screw Extruder Microlab, «Rondol», Франция). Из полученных гранул готовился филамент диаметром 1.75 мм путем повторного экструдирования на автоматической системе Filabot. В филаментах изменялось содержание углеродных волокон от 0 до 10 вес. %, состав задавался на этапе приготовления сухих смесей с разным соотношением волокна и пластика. Были изготовлены филаменты с содержанием углеродного волокна 0, 3, 5 и 10 вес. %.

Наиболее высокую однородность и стабильность физико-механических свойств продемонстрировали образцы, полученные по схеме: размол в мельнице волокон и вторичного полимера → смешивание полученного гранулята → экструдирование смеси → гранулирование полученной ни-

ти → повторная экструзия. При использовании схемы с одним экструдированием происходит недостаточное перемешивание волокон в полимерной матрице. Увеличение количества экструдирований приводит к несущественному увеличению однородности.

Полученный филамент использовался для получения опытных образцов прямоугольного сечения методом FDM на 3D-принтере PrintBox3D One (RGT, Россия). Характеристики процесса печати были следующими. Диаметр сопла принтера составлял 0.40 мм, температура сопла равнялась 230 °C. При скорости печати 4 мм/с толщина получаемого слоя составляла 200 мкм.

Основной задачей данного исследования было проследить эволюцию механических свойств образцов, полученных методом FDM из композиционных филаментов на основе вторичного АБС. В связи с этим проводились испытания на растяжение и трехточечный изгиб напечатанных образцов, а также измерялся показатель текучести расплава (ПТР) всех полученных филаментов. Для испытаний на трехточечный изгиб были изготовлены образцы прямоугольного сечения, для испытаний на растяжение – образцы в форме лопаток. Испытания на растяжение и изгиб осуществлялись на установке Gotech Al-7000-M («GOTECH», Китай), определение ПТР – на установке ИИРТ-5М (АО «ЛОиП», Санкт-Петербург, Россия). ПТР был измерен при температуре 220 °C и нагрузке 10 кгс через капилляр диаметром 2.1 мм, продолжительность измерения – 600 с. В испытаниях на растяжение использовались два зажима (фиксированный и подвижный) для удержания образцов, на изгиб – установка на трехточечный изгиб, включающая одну нагрузочную головку посередине и две опоры по бокам. Зависимости между силой (Н) и смещением (мм) были обработаны на компьютере с помощью автоматического программного обеспечения UGNLab. Механические свойства измерялись пять раз путем тестирования пяти образцов при каждом содержании углеродного волокна.

Поверхности разрушения образцов после испытаний на растяжение были исследованы с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ). Данный метод микроскопии подразумевает работу только с токопроводящими материалами, поэтому для работы с полимерными образцами было нанесено покрытие чистой (99.999%) меди наноразмерной толщины. Процесс нанесения покрытия проводился на установке Jeol JEE-420 («Jeol Ltd», Токио, Япония) в высоком вакууме в течение 30 мин. Полученные образцы исследовались в сканирующем электронном микроскопе LEO EVO 50 («Carl Zeiss AG», Германия). Вакуумный испаритель и РЭМ находятся в Центре коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Результаты и обсуждение

Механические характеристики

Для всех образцов приведено сравнение с первичным АБС – это результаты испытаний образцов из коммерческого первичного АБС-пластика, напечатанных по тем же режимам, что и остальные образцы. Вторичный АБС без добавления волокна (нулевая точка на рис. 1) и первичный АБС (горизонтальная линия) имеют различные прочностные свойства. Разница между первичным и вторичным АБС по прочности на растяжение (рис. 1, *а*) и модулю Юнга (рис. 1, *б*) минимальна с учетом погрешности измерений.

При этом прочность на разрыв вторичного полимера выше, чем у первичного АБС в 1.2 раза (рис. 1, *в*), а текучесть – в 2.5 раза ниже (рис. 1, *г*). Это указывает на то, что вторичный пластик в результате старения и переработки практически не теряет твердость, однако приобретает большую тягучесть, чем первичный АБС. При деформации вторичного пластика он быстрее переходит в стадию пластической деформации (рис. 1, *в*), однако требуемая величина пластической деформации, необходимой для разрыва данного материала, гораздо выше (рис. 1, *г*). Это связано с тем, что в ходе многократной переработки и старения АБС-пластика его молекулярная масса уменьшается, поэтому молекулы становятся более подвижными и при деформации им требуется меньшая нагрузка для перехода к неупругому деформированию.

При добавлении углеродных волокон все измеренные прочностные свойства изменяются. Изученные образцы были получены при одинаковых режимах печати, несмотря на различие ПТР и прочих параметров композиционных филаментов в зависимости от содержания углеродных волокон. С технологической точки зрения это является не самым оптимальным решением, однако экспериментально позволяет сравнивать полученные образцы. Проведенные оценки макропористости показали, что при увеличении содержания углеродных волокон в образцах макропористость не изменяется (учитывалась пористость между слоями и внутри слоев между треками филамен-

тов). Таким образом, изменение прочностных характеристик в меньшей степени зависит от пористости и в основном зависит именно от содержания углеродного волокна.

Добавление 3 вес. % углеродных волокон не приводит к существенному изменению прочностных характеристик полученных материалов при испытании на растяжение. Кроме того, значения прочности на растяжение для данного образца меньше, чем у АБС без волокон. Обсуждение этого результата будет проведено ниже по данным РЭМ-поверхностей разрушения.

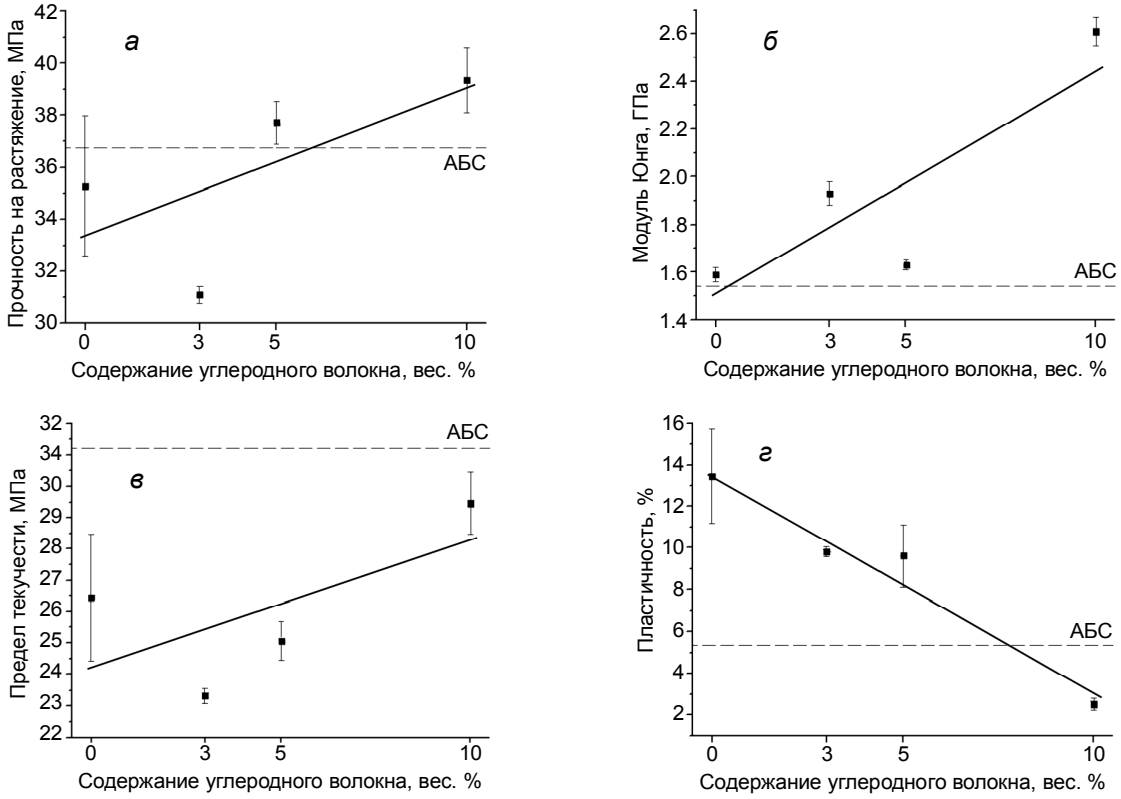

Рис. 1. Влияние содержания углеродного волокна на предел прочности при растяжении (*а*), модуль Юнга (*б*), предел текучести (*в*) и пластичность (*г*)

Композиты с 5 вес. % углеродных волокон демонстрируют прочность на растяжение и модуль Юнга, близкие к первичному АБС, но уступают ему по пластическим свойствам. Кроме того, разница в свойствах со вторичным пластиком без добавления волокон не так велика. Наиболее существенные изменения прочностных свойств отмечены у композитов с 10 вес. % углеродного волокна. Прочность на растяжение и модуль Юнга таких композитов превосходят значения первичного АБС (рис. 1, *а*, 2, *б*), а пластические характеристики близки к нему (рис. 1, *в*, 2, *а*). Таким образом, данные композиты наиболее привлекательны с точки зрения практической реализации. Дальнейшее увеличение содержания углеродных волокон в филаментах нежелательно, поскольку еще большее содержание волокон снизит ПТР и затруднит процессы как изготовления филамента, так и FDM.

Испытание на изгиб проводилось до тех пор, пока не произошел разрыв до достижения максимальной деформации (рис. 2). Модуль Юнга при испытании на изгиб вторичного АБС существенно меньше, чем для первичного. При этом значения модуля Юнга для первичного АБС при испытании на разрыв и изгиб практически идентичны.

В целом при испытании на изгиб наблюдается монотонное увеличение прочностных свойств композиционных материалов с увеличением содержания углеродного волокна. Образцы с содержанием углеродного волокна 5 вес. % имеют прочность на разрыв, близкую к исходному АБС, и превосходят его по модулю Юнга. Образцы с содержанием углеродного волокна 10 вес. % имеют большую прочность на растяжение и модуль Юнга, чем первичный АБС.

При сопоставлении результатов механических испытаний на растяжение и изгиб можно сказать, что композитами на основе вторичного АБС, наиболее близко повторяющими первичный

АБС, являются композиты с содержанием углеродного волокна 5 вес. %. Такого количества волокна достаточно, чтобы компенсировать снижение большинства прочностных характеристик, произошедшее из-за старения и переработки АБС-пластика. При добавлении волокна в большем количестве значения прочностных характеристик композиционного материала повышаются, однако понижаются пластические свойства.

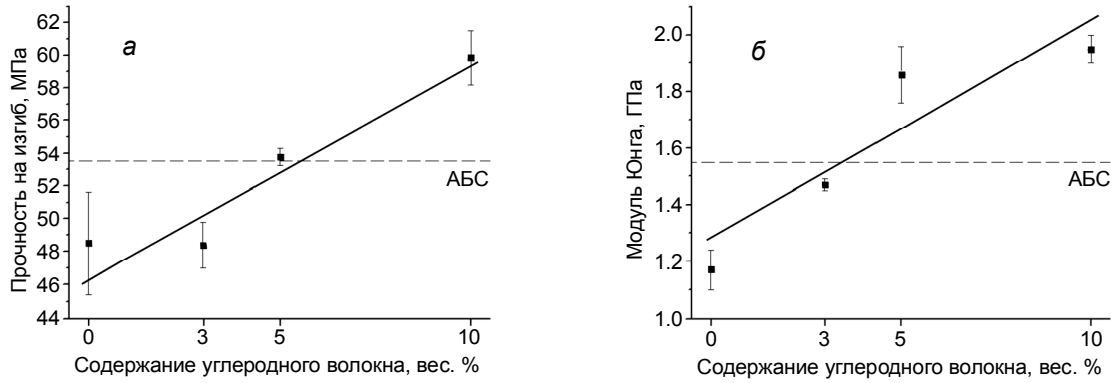

Рис. 2. Влияние содержания углеродного волокна на изгибную прочность (*а*) и модуль Юнга (*б*)

Поверхности излома

В ходе исследования поверхности разрушения образцов после испытаний на растяжение (рис. 3) было установлено, что в напечатанных образцах все волокна ориентированы вдоль направления укладки филамента в процессе печати, максимально выявленный угол разориентации составил 5°. Этот эффект можно объяснить тем, что диаметр сопла, используемый при FDM (400 мкм), меньше диаметра сопла, используемого при экструдировании филамента (1750 мкм), и приближается к длине используемого углеродного волокна (вплоть до 300 мкм). В таких условиях при экструдировании полимера происходит вынужденная ориентация волокон в направлении экс-

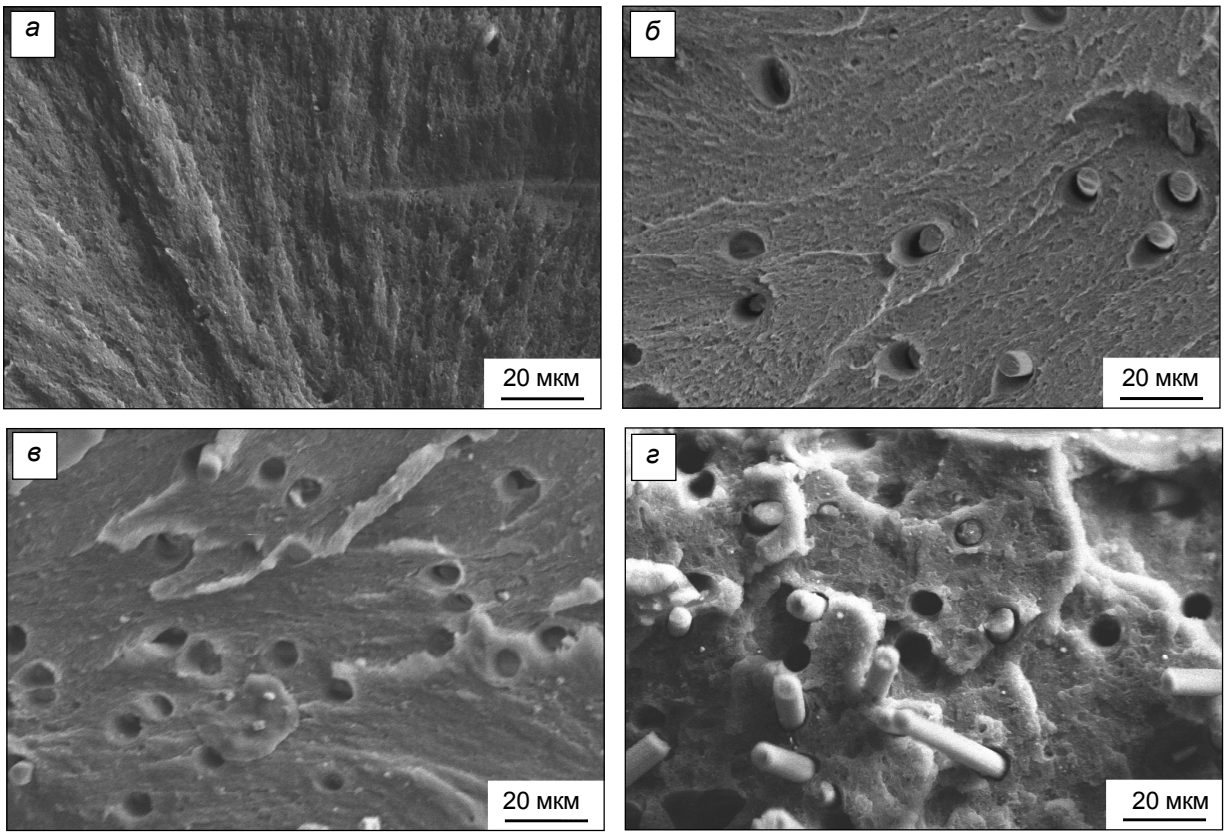

Рис. 3. Поверхности излома образцов с различным содержанием углеродного волокна после испытаний на растяжение: *а* – 0, *б* – 3, *в* – 5 и *г* – 10 вес. % углеродного волокна

трудирования. В противном случае волокна будут препятствовать экструдированию пластика и процесс FDM будет аварийно остановлен. Таким образом, высокая ориентированность волокон в филаменте упрощает процесс печати и снижает риск блокирования сопла при FDM.

На поверхностях разрушения, содержащих углеродные волокна, видны поры, оставшиеся после вырывания волокон при испытании. В некоторых порах наблюдаются остатки волокна, вытянутые из матрицы. Поры без волокон означают, что на этом месте находится волокно в ответной части образца. Места выхода волокон позволяют оценить микропористость полученных образцов. Диаметр пор почти полностью совпадает с диаметром волокон, находящихся в этих порах. Это справедливо для образцов с 5 и 10 вес. % углеродного волокна, в образцах с 3 вес. % диаметр пор превышает диаметр волокна. Таким образом, в образцах с 3 вес. % углеродного волокна отмечается наибольшая микропористость среди полученных образцов и, соответственно, наихудшее сцепление с материалом матрицы. Этим объясняются также низкие значения прочности на растяжение этих образцов по сравнению с остальными (см. рис. 1), поскольку пониженное взаимодействие с матрицей уменьшает вклад в прочность от волокон, но увеличивает негативное влияние пор.

Прочность на растяжение композиционных материалов, упрочненных волокнами, зависит от адгезии между волокном и матрицей. Повышенная адгезия позволяет волокнам работать на растяжение вместе с материалом матрицы, что обеспечивает высокие значения прочностных свойств. При низкой адгезии либо при свободном нахождении волокон в матрице на растяжение работает только материал матрицы. Пористость, привнесенная волокнами, снижает прочность самой матрицы и в таком случае прочность композиционного материала становится ниже прочности чистой матрицы.

Измерить адгезию между волокном и матрицей не представляется возможным, поэтому необходимо пользоваться оценочными методами. Авторами работы [4] был описан оценочный метод определения адгезии волокна к матрице. По этому методу необходимо исследовать волокна на поверхностях разрушения после испытаний на растяжение. Если выступающие волокна не содержат АБС, это указывает на плохую адгезию между волокном и матрицей. В нашем случае волокна свободны от АБС даже в композитах с 10 вес. % углеродных волокон.

В литературе описан ряд методов, позволяющих улучшить адгезию между углеродным волокном и полимерной матрицей. Основной принцип состоит в нанесении покрытий на волокно. В данной работе на волокно ничего не наносилось дополнительно, однако многие производители углеродных волокон подготавливают поверхность своих волокон. Для этого используют различные технологии (например, оксидация, плазменная или электролитическая обработка и другие). Скорее всего, технологическое покрытие, которое было нанесено на волокно изготовителем, частично сохранилось после разрезания волокна. Места контакта матрицы с обработанным волокном имеют высокую адгезию, однако эти места достаточно редкие, судя по результатам механических испытаний и РЭМ-изображениям.

Выводы

1. Значения прочностных характеристик чистого вторичного АБС при испытаниях на растяжение и изгиб уступают таковым у исходного АБС. Добавление 5 вес. % углеродных волокон позволяет достичь уровня механических свойств исходного АБС. Добавление 10 вес. % углеродных волокон приводит к еще большему увеличению прочностных свойств, но при этом снижаются пластические.

2. Исследование поверхностей разрушения указывает на низкую адгезию на границе волокно – матрица для всех образцов. Макропористость (поры между слоями и треками укладки филамента) одинакова для всех образцов, микропористость (поры внутри филамента) была наибольшей для композитов с 3 вес. %, что приводит к низким значениям прочностных характеристик образцов этого состава.

3. Низкая адгезия волокна к полимерной матрице ведет к снижению прочности на растяжение вследствие недостаточного взаимодействия волокна с матрицей. Эта проблема может быть решена при нанесении на углеродное волокно покрытия, увеличивающего адгезию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li J. and Cai C. L. // Current Appl. Phys. – 2011. – V. 11. – No. 1. – P. 50–54.
2. Liang X., Ling L., Lu C., and Liu L. // Mater. Lett. – 2000. – V. 43. – No. 3. – P. 144–147.
3. Nak-Ho S. and Suh N.P. // Wear. – 1979. – V. 53. – No. 1. – P. 129–141.

4. Tekinalp H.L., Kunc V., Velez-Garcia G.M., et al. // Composit. Sci. Technol. – 2014. – V. 105. – P. 144–150.
5. Chukov D.I., Stepashkin A.A., Maksimkin A.V., et al. // Composit. Part B: Eng. – 2015. – V. 76. – P. 79–88.
6. Nikzad M., Masood S. H., and Sbarski I. // Mater. Design. – 2011. – V. 32. – No. 6. – P. 3448–3456.
7. Tian X., Liu T., Yang C., et al. // Composit. Part A: Appl. Sci. Manufactur. – 2016. – V. 88. – P. 198–205.
8. Ning F., Cong W., Qiu J., et al. // Composit. Part B: Eng. – 2015. – V. 80. – P. 369–378.
9. Ning F., Cong W., Hu Y., and Wang H. // J. Composit. Mater. – 2017. – V. 51. – No. 4. – P. 451–462.
10. Корниенко Л.А., Хиеп Л.Т.М., Алексенко В.О. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2020. – Т. 63. – № 4. – С. 22–29.
11. Christ S., Schnabel M., Vorndran E., et al. // Mater. Lett. – 2015. – V. 139. – P. 165–168.
12. Quan Z., Larimore Z., Wu A., et al. // Composit. Sci. Technol. – 2016. – V. 126. – P. 139–148.
13. Лебедев С.М., Гефле О.С., Амитов Е.Т. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 6. – С. 25–29.
14. Бочкарева С.А., Панин С.В., Люкшин Б.А. и др. // Физич. мезомех. – 2019. – Т. 22. – № 1. – С. 54–68.

Поступила в редакцию 15.02.2021.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

Криницын Максим Германович, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: krinmax@gmail.com;
Донцов Юрий Владимирович, инженер НИ ТПУ, e-mail: doncov@tpu.ru;
Юркина Варвара Александровна, аспирантка НИ ТПУ, e-mail: vay4@tpu.ru.