

УПРАВЛЕНИЕ АДГЕЗИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕВОЛОКНА ВРЕМЕНЕМ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛЕНИЯ

Белов П.А., Зайцев О.В., Кобец Л.П., Нелюб В.А.

Введение

Высокопрочные высокомодульные углеродные волокна (УВ) относятся к тем немногим типам армирующих наполнителей, шероховатость поверхности которых носит столь ярко выраженный характер, что механическое зацепление ее с полимерной матрицей вносит существенный вклад в прочность при сдвиге, сжатии и поперечном отрыве ПКМ. В отличие, например, от стекловолокон, получаемых по расплавной технологии, все стадии термохимического процесса превращения ПАН волокна в углеродное протекают в твердой фазе и сопровождаются локальными микроусадками, газовыделением с образованием микропор, пиролизом, а также осаждением пиролитических продуктов на поверхности УВ. В дополнении к этому их поверхность наследует от ПАН-прекурсора микрорельеф, отражающий неровности фильеры, с аксиальной ориентацией борозд и микротрещин. Многочисленными исследованиями показано, что набор элементов шероховатости УВ носит регулярный характер, вид профилограмм определяется типом волокна и поэтому может служить его «визитной» карточкой.

Рассмотрение профилограмм поверхности различных углеродных волокон (см. рисунки ---) показало, что в первом приближении впадины на них являются зеркальным отражением выступов. Поэтому наиболее общими показателями, характеризующими шероховатость УВ, целесообразно считать максимальное значение перепада высот профиля (оно же - высота выступа), угловой размер выступа/впадины и шаг микрорельефа. Для математической обработки профилограмму удобно изобразить в виде «нулевой» линии, проходящей через вершины впадин, выше которой располагаются удвоенные выступы (выступ + впадина).

Для интегральной характеристики микрорельефа поверхности твердого тела обычно используют коэффициент шероховатости (K), равный отношению фактической поверхности к проекции ее на горизонтальную площадь, при этом K всегда больше единицы. Известно [1], что шероховатость поверхности существенным образом влияет на смачивание жидкостью. В отсутствие смачивания (истинный микрокраевой угол смачивания $\theta_0 > 90^\circ$) увеличение шероховатости приводит к росту

макрор краевого угла $\theta_{ш}$. Если жидкость смачивает волокно ($90^\circ > \theta_0 > 0^\circ$), увеличение коэффициента шероховатости вызывает уменьшение угла $\theta_{ш}$. Этот эффект объясняется уравнением Венцеля – Дерягина [1] согласно которому в случае смачивания $\cos\theta_{ш} = K\cos\theta_0$. При достаточно больших значениях K выполняется термодинамическое условие полного смачивания. Однако при динамическом высокоскоростном режиме пропитывания (RTM - технология) волокон, поверхность которых характеризуется большой высотой и малыми угловыми размерами выступов, возможно неполное заполнение впадин связующим. Значительную роль в качестве процесса пропитывания играет не только указанные параметры, но и форма выступов [1]. Возникающая в результате этого пористость на границе раздела компонентов заметно снижает прочностные характеристики углепластика [2]. Поэтому практически важно определить оптимальные угловые размеры выступов, при которых обеспечивалось бы полное заполнение связующим профиля поверхности УВ, с одной стороны, и прочное механическое сцепление волокна и матрицы, с другой. В пределе, когда угловые размеры выступов будут приближаться к 180° , профиль поверхности - к идеально гладкому, механическое зацепление (механическая составляющая адгезии) – к нулю. В этом случае адгезия УВ к матрице будет определяться химическим взаимодействием компонентов (химическая составляющая адгезии). Анализ профилограмм поверхности различных УВ (рис.---), показывает, что угловые размеры выступов колеблются в пределах ---- градусов и этого явно недостаточно для образования беспористой границы раздела в ПКМ.

Модифицирование шероховатой поверхности УВ должно быть направлено в первую очередь на уменьшение до оптимальных значений (не менее 60°) углового размера выступов и их высоты, на стравливание острых канавок и уменьшение их глубины. Нивелирование двух последних факторов должно заметно повысить прочность волокна при растяжении. В конечном итоге величина коэффициента шероховатости должна уменьшиться до 1,5 – 2,0. Подобного модифицирования углеродной поверхности можно добиться, например, газофазной окислительной обработкой горячим воздухом. В этом динамическом процессе выгорание углерода начнется с вершин выступов, уменьшение которых будет сопровождаться увеличением их угловых размеров [3]. По достижении некоторых (критических) потерь массы (порядка нескольких процентов в зависимости от типа волокна), когда удельная поверхность УВ начнет уменьшаться, а стравливание канавок и трещин – нарастать, шероховатость приблизится к оптимальной. В реальности для определения параметров оптимального режима

окислительной обработки необходимо детальное исследование кинетики термоокисления и, особенно, его тепло- и массообменной составляющей.

Постановка задачи.

Представим профиль поверхности волокна рядом Фурье:

$$r(x) = r_0 + \sum_{k=0}^{k=\infty} h_k \cos(\omega_k x)$$

$$r_0 = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{+l/2} r(x) dx$$

$$h_s = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{+l/2} r(x) \cos(\omega_s x) dx$$

Здесь r_0 - средний радиус волокна, $2h_s$ - высота пиков шероховатости с угловой частотой $\omega_s = 2\pi s/l$ и шириной основания l/s . Введем гипотезы относительно процесса горения.

Гипотеза-1.

s -гармоника выгорает за время, равное времени сгорания равного по площади прямоугольника, высотой h_k .

Гипотеза-2.

Горение происходит только со стороны верхнего основания эквивалентного прямоугольника.

Гипотеза-3.

Скорость горения всех гармоник одинаковая $v_{k, \text{гор}} = v_{\text{гор}}$.

Эти гипотезы позволяют отвлечься от детального рассмотрения тепло- и массообмена в приповерхностном слое как низкотемпературной плазмы, так и самого волокна, и заменить его геометрическим анализом динамики профилограммы. Таким образом, в соответствии с принятыми гипотезами, время выгорания гармоники, с шириной основания $l_s = l/s$ (периодом), равно

$t_s = |h_s| / v_{\text{гор}}$, где $v_{\text{гор}}$ - единая для всех гармоник скорость горения.

Соответственно, за время t_s должны выгореть все гармоники (возможно, за исключением конечного числа), с номерами большими, чем $s(t)$.

Действительно, на основании леммы Римана-Лебега коэффициенты Фурье любой интегрируемой функции стремятся к нулю. Отсюда следует, что для любого ненулевого отрезка времени термоокисления t_s всегда найдется такое

целое число $S \geq s$, при котором для всех $k \geq S$ будет выполняться равенство

$$|h_s| \geq |h_k| \Rightarrow t_s \geq t_k.$$

Профилограмма поверхности углеволокна при этом будет иметь вид уже конечного ряда Фурье:

$$r(x,t) = (r_0 - v_{\text{зоп}} t - \sum_{k=s(t)}^{k=\infty} |h_k|) + \sum_{k=0}^{k=s(t)} \text{sign}(h_k) (|h_k| - v_{\text{зоп}} t) \text{Cos}(\omega_k x) \quad \text{при } |h_k| - v_{\text{зоп}} t > 0$$

$$r(x,t) = (r_0 - v_{\text{зоп}} t - \sum_{k=s(t)}^{k=\infty} |h_k|) + \sum_{k=0}^{k=s(t)} \text{sign}(h_k) (|h_k| - v_{\text{зоп}} t) \text{Cos}(\omega_k x)$$

Здесь $\text{sign}(h_k)$ - знак k -ой амплитуды h_k , $|h_k|$ - её модуль.

Литература

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. // Физико–химические основы смачивания и растекания. М. Химия. 1976. 232 с.
2. Кобец Л.П., Никитенко Ж.Т. // К вопросу о дефектах на границе раздела в полимерных композиционных материалах. Механ. композит. материалов. 1982. С. 546-548.
3. Реакции углерода с газами. Под. ред. Е.С. Головиной. М. // Изд-во иностр. лит. // 1963. 360 с.