

KRZYSZTOF KUREK^{*)}, ANDRZEJ K. BŁĘDZKI^{**)}

Wpływ mikroporów na właściwości mechaniczne laminatów

THE EFFECT OF MICROPORES ON MECHANICAL PROPERTIES OF LAMINATES

Summary — The conventional and the S-RIM techniques were used to prepare laminates with varying void contents generated by a blowing agent added during the hardening reaction. Pore-free laminates were prepared by a modified RTM technique. Epoxy and polyurethane resins (Table 1) were used to make the foamed laminates and glass, carbon or aramide fiber (mat or roving) was used as reinforcement (Table 2). Mechanical properties (mostly dynamic and static) of the laminates were examined in relation to resin type, nature and amount of the blowing agent, reinforcement type, technique used to make the laminate, and micropore (void) content (Figs. 5—16). The static properties were found to be only slightly dependent on the void content. The dynamic properties were found to be related to the (uniform) distribution of micropores throughout the laminate. The cumulative loss energy was measured and used as a new parameter to interpret the dynamic data (eqns. 1, 2; Table 3). This energy is a precise parameter (Fig. 15) that helps us indirectly evaluate the structural changes occurring in the laminate. It enables the dynamic strength of the material to be determined, and to relax from the lengthy and less accurate Wöhler fatigue tests. The laminates were examined microscopically to evaluate the effect of micropores on the size and course of crack propagation in the resin matrix on delamination under bending and dynamic loads (Figs. 17—20).

Key words: microporous laminates, mechanical properties, Wöhler fatigue test, cumulative loss energy, prediction of dynamic strength, microscopic studies on delamination.

Podczas wytwarzania laminatów często dochodzi do powstawania mikroporów (wtrąceń gazowych) w warstwach żywicy polimerowej. Ich obecność może wywierać różnoraki wpływ na właściwości mechaniczne laminatów — zarówno statyczne, jak i dynamiczne. Powstawanie mikroporów w laminatach można potraktować jako naturalny proces, zwłaszcza jeśli uwzględni się występujące w przyrodzie porowate struktury (kość, drzewo balsa). Wtrącenia gazowe można podzielić na mikropory (średnica < 0,1 mm), pory (0,1—1 mm) i makropory (>1 mm). Zawartość mikroporów w laminatach zależy od wielu parametrów procesu wytwarzania, np. napięcia powierzchniowego, lepkości żywicy, zwilżalności włókien [1]. Rodzaj wzmocnienia (mata, tkanina) również odgrywa ważną rolę w procesie powstawania i wzrostu mikroporów.

Mikropory mogą tworzyć się w laminacie w wyniku mechanicznego wstrzymywania wypłynięcia na jego powierzchnię mikropęcherzyków powietrza lub poprzez homogeniczne albo heterogeniczne tworzenie zarodków, będące wynikiem dochodzenia składników kompozytu do równowagi termodynamicznej w procesie utwardzania; powstałe zarodki rosną lub łączą się w mikropory w dalszym ciągu tego procesu.

Heterogeniczne powstawanie zarodków odbywa się na granicy faz między wzmocnieniem a żywicą [2, 3].

Zastosowanie spienialnych żywic jako matryc w laminatach daje możliwość zbadania wpływu różnej zawartości mikroporów na właściwości mechaniczne tych laminatów; stanowi to właśnie przedmiot badań omówionych w niniejszym artykule.

Kompozyty ze spienialnych żywic epoksydowych znalazły już zastosowanie przemysłowe, m.in. w modelu samochodu Z1 firmy BMW; Niemieckie Koleje Państwowe (Deutsche Bundesbahn) zastosowały je w seryjnej produkcji jako elementy sufitowe i okienne wagonów szybkiej kolei ICE [4].

*) Prywatne Biuro do Spraw Zarządzania Jakością i Ochroną Środowiska, Cottbusser Str. 23, D-34292 Ahnatal, Niemcy.

**) Uniwersytet Kassel, Instytut Techniki Materialowej, Mönchebergstrasse 3, D-34125 Kassel, Niemcy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Laminaty bez mikroporów

Materiały

Zastosowane w doświadczeniach żywice zawiera tabela 1, a materiały wzmacniające — tabela 2.

Wytwarzanie laminatów bez mikroporów jest w warunkach laboratoryjnych bardzo pracochłonne i czasochłonne, a w warunkach przemysłowych — praktycznie niemożliwe. Wymaga ono przede wszystkim

T a b e l a 1. Zastosowane żywice

T a b l e 1. Resins used

Symbol	Typ żywicy	Producent	Utwardzacz/przyspieszacz	Producent	Środek spieniający	Producent	Stosunek mieszania
EP1	LY 5054	Ciba-Geigy GmbH	XW 970R	Ciba-Geigy GmbH	DY 5054	Ciba-Geigy GmbH	100:20:0,2—2,0
EP2	LY5054	Ciba-Geigy GmbH	XW 970R	Ciba-Geigy GmbH	woda	—	100:20:0,2—4,0
EP3	XB 5082	Ciba-Geigy GmbH	XB 5083; XB 5084	Ciba-Geigy GmbH	—	—	100:11,5:11,5
UP1	P80	BASF AG	MEKP-HA-2/COB-1	Interox	—	—	—
PUR	"Baydur" VP PU 1681	Bayer AG	"Desmodur" 44 V10 B	Bayer AG	—	—	100:140

T a b e l a 2. Zastosowane materiały wzmacniające

T a b l e 2. Reinforcing materials applied

Symbol	Rodzaj	Masa powierzchniowa, g/m ²	Producent	Typ	Wykończenie
MAT1	mata z długiego włókna szklanego	300	Vetrotex	U 720	preparacja silanowa, łącznik poliestrowy
MAT2	mata z długiego włókna szklanego	450	Vetrotex	U 816	j.w.
MAT3	mata z włókna szklanego ciętego	300	Vetrotex	M113	j.w.
MAT4	mata z włókna szklanego ciętego	450	OCF	M-705	preparacja silanowa, łącznik PVAC
GGEW1	tkanina z włókna szklanego	300	Brochier	21091	preparacja silanowa, łącznik TP
GGEW2	tkanina z włókna szklanego	395	Interglas	92130	I 550 Finish
GGEW3	tkanina z włókna szklanego	425	Interglas	92146	j.w.
AGEW	tkanina z włókna aramidowego	220	Interglas	98630	bez preparacji
CGEW	tkanina z włókna węglowego	245	Interglas	98150	preparacja żywicą epoksydową

Laminaty z mikroporami

Spienianie masy żywicznej przeprowadzono poprzez dodanie polisiloksanów do środowiska reakcji. Dzięki temu podczas polireakcji wydzielili się wodór, tworzący mikropory przedstawione na rysunku 1.

Istotny wpływ na rozkład mikroporów ma sposób wytwarzania laminatów. Rysunek 2 przedstawia przekroje laminatów otrzymanych różnymi metodami.

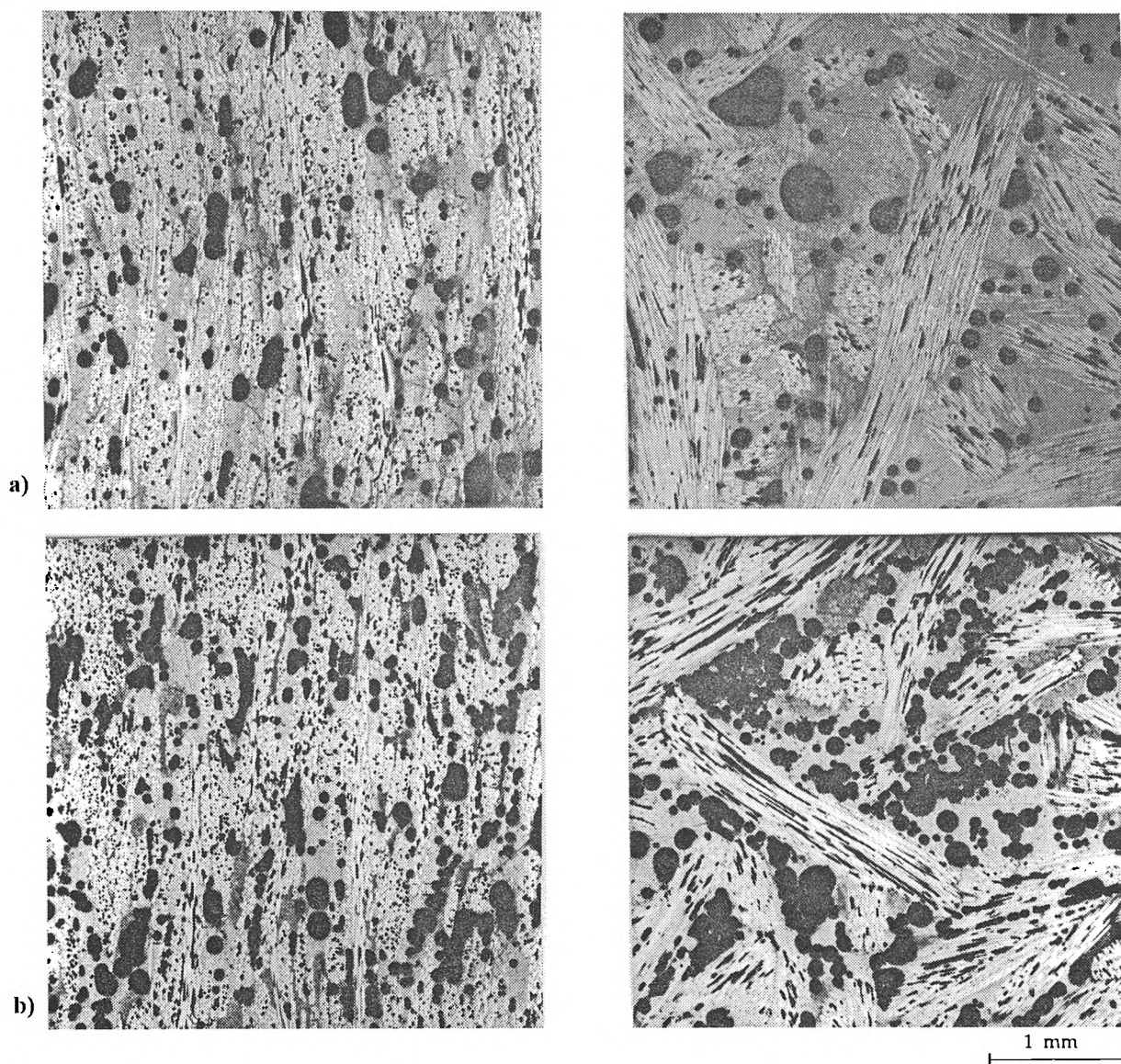
Zastosowanie konwencjonalnej metody produkcji pozwala na wytworzenie litej (bez wtrąceń) powierzchni laminatów, gdyż powstające wewnętrzne ciśnienie wodoru powoduje parcie masy polimerowej do warstw zewnętrznych, a jednocześnie poprawia zwilżalność wzmocnienia. Jako formy użyto ramy stalowej grubości 4 mm ograniczonej płaszczynami prasy.

Równomierność rozkładu mikroporów poprawia się w wyniku zastosowania procesu S-RIM (wariant metody reaktywnego wtryskiwania). Jest to spowodowane dokładniejszym wymieszaniem żywicy ze środkiem spieniającym i powtarzalnością procesu wytwarzania.

odpowietrzenia żywicy, np. przez zastosowanie podciśnienia. W takich układach w odpowiednich warunkach technologicznych procesu można utrzymać zawartość mikroporów w zakresie 5—10% obj.

Pomysłodawcą metody wytwarzania laminatów bez mikroporów, zastosowanej w tej pracy, był Van Dahlen [5]. Proponuje on, aby podczas procesu RTM zwilżyć wzmocnienie substancją o małym ciśnieniu cząstkowym (niskiej temperaturze wrzenia), np. acetonem lub alkoholem. Podciśnienie stosowane w tym procesie powoduje szybkie parowanie dodanej substancji, która wypiera powietrze z formy. Zwiększające się podczas wtryskiwania żywicy ciśnienie powoduje łatwą absorpcję par substancji przez żywicę (po kondensacji par pozostaje niewielka objętość gazu w stosunku do objętości żywicy). Schemat zastosowanej aparatury przedstawia rysunek 3.

Moduł sprężystości i naprężenie zrywające laminatów, w przypadku użycia mat i tkanin szklanych jako wzmocnienia, nie zależą od rodzaju powyżej opisanych metod ich wytwarzania.



Rys. 1. Struktury laminatów z mikroporami, zawartość mikroporów: a) 10,2% obj.; b) 19,1% obj.; zawartość włókna szklanego 40% obj.; powiększenie 20x

Fig. 1. Glass fiber-reinforced (40 vol.%) microporous laminate structures (magnification x20) with void contents of: (a) 10.2, (b) 19.1 vol.%

Obawy, że substancja łatwo lotna może pogorszyć właściwości mechaniczne wpływając negatywnie na preparację włókien szklanych, zostały potwierdzone dopiero w badaniach dynamicznych.

Metodyka badań właściwości dynamicznych

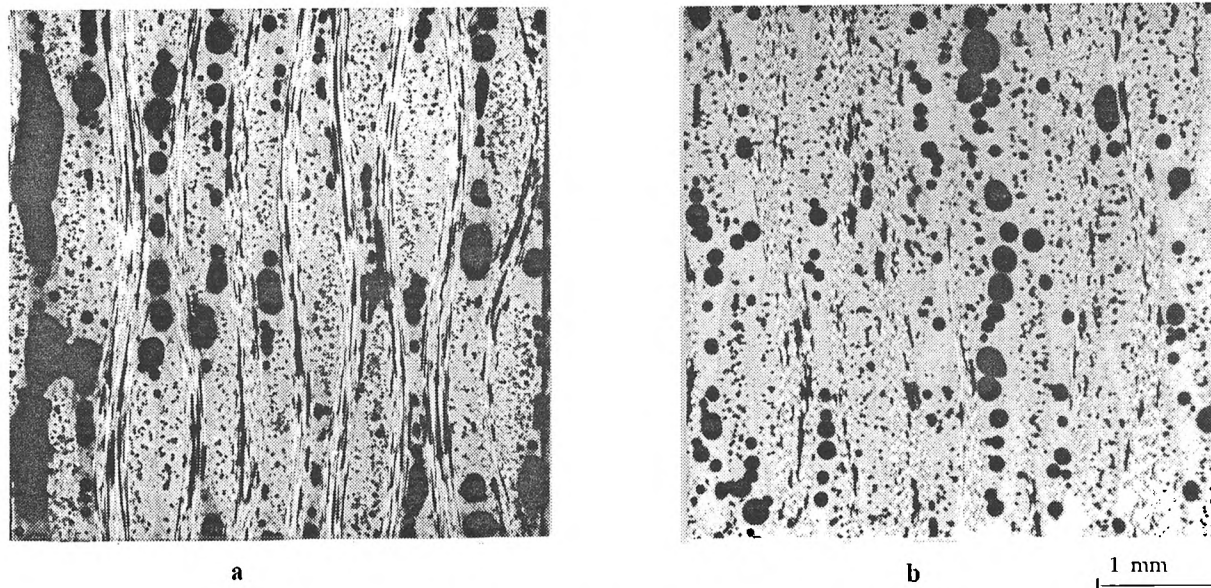
Do badań cykliczno-dynamicznych zastosowano urządzenie i oprogramowanie Instytutu Techniki Materiałowej Uniwersytetu w Kassel [6]. Podstawę urządzenia stanowi pulsar hydrodynamiczny. Analogowe sygnały naprężenia i odkształcenia badanej próbki są odbierane przez czujniki do pomiaru siły i odkształcenia, przetwarzane i przekazywane dalej do komputera. Możliwy jest również pomiar temperatury próbki podczas doświadczenia.

Przyłożone naprężenie jest zgodne z przebiegiem sinusoidy. Zmiany naprężenia mogą być przeprowadzane za pomocą generatora funkcji.

Przebieg naprężenia i odkształcenia jest rejestrowany i zapisywany na twardym dysku; może być również obserwowany na ekranie komputera.

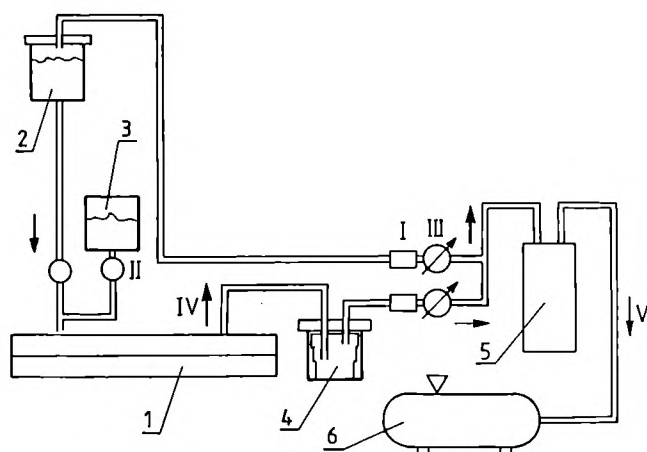
Ze względu na sposób obciążania próbek prowadzono dwa rodzaje doświadczeń: z rosnącą lub ze stałą amplitudą naprężenia. Można je wykonywać stosując amplitudy powodujące rozciąganie, ściskanie lub zmiennie, rozciąganie i ściskanie.

Zjawisko tłumienia mechanicznego i moduł dynamiczny tworzywa pozwalają na interpretację wyników badań otrzymanych podczas prób dynamicznych (rys. 4). W wielu publikacjach wskazywano na korelację między postępującą delaminacją kompozytów a zmia-



Rys. 2. Przekroje laminatów otrzymanych różnymi metodami: a) konwencjonalna, zawartość mikroporów 22,8% obj.; b) proces S-RIM, zawartość mikroporów 17,5% obj., powiększenie 20x

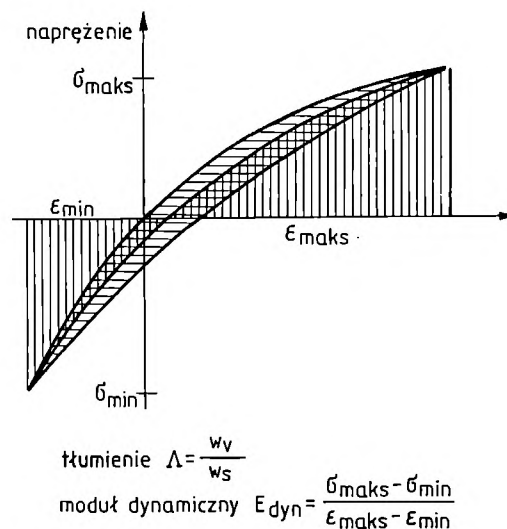
Fig. 2. The cross sections (magnification x20) of the laminates prepared by various techniques: (a) conventional, void content 22.8 vol.%, (b) S-RIM, void content 17.5 vol.%



Rys. 3. Schemat urządzenia do wytwarzania laminatów bez mikroporów: 1 — dwuczęściowa forma, 2 — zbiornik na żywicę, 3 — zbiornik na substancję o niskiej temperaturze wrzenia, 4 — zbiornik przelewowy na żywicę, 5 — chłodziarka kondensacyjna substancji lotnej, 6 — pompa ciśnieniowa, I — wentyl regulujący, II — zawór, III — manometr, IV — żywica, V — podciśnienie

Fig. 3. Setup for making pore-free laminates: 1 — two-part mold, 2 — resin holder, 3 — container for a low-boiling substance, 4 — intermediate resin holder, 5 — condenser cooler for volatile substance, 6 — pressure pump: I — control valve, II — valve, III — manometer, IV — resin, V — subpressure

nami obu tych wielkości [7, 8]. Nową wielkością opracowaną w tej pracy do oceny postępu stopnia zniszczenia laminatów podczas badania dynamicznego jest absorbowana energia kumulowana. Otrzymuje się ją w



Rys. 4. Zjawisko tłumienia mechanicznego i moduł dynamiczny tworzywa; ≡ — energia absorbowana W_v , ≡ — energia sprężystości W_s

Fig. 4. Mechanical loss and dynamic modulus of laminate: ≡ — energy loss (W_v), ≡ — elasticity energy (W_s)

wyniku sumowania energii (pracy) absorbowanej w każdym cyklu obciążenia.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ środka spieniającego i rodzaju wzmocnienia na zawartość mikroporów

Badania potwierdzają bezpośrednią zależność między zawartością mikroporów a ilością i rodzajem zasto-

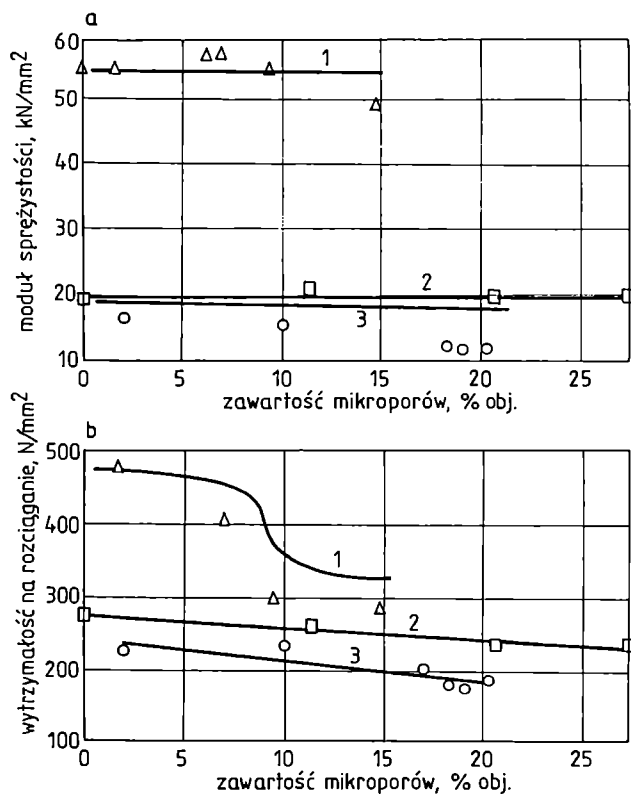
sowanego środka spieniającego w przypadku użycia 2% mas. środka spieniającego i 30% obj. zawartości mikroporów. Nie jest to jednak zależność liniowa.

Na zawartość mikroporów wpływa również rodzaj zastosowanego wzmocnienia. Laminaty wzmocnione tkaniną charakteryzują się mniejszymi zawartościami mikroporów (przy użyciu jednakowej ilości środka spieniającego) niż laminaty wzmocnione matami szklanymi, co jest spowodowane hamowaniem ekspansji żywicy przez stosunkowo szczelnie splecione włókna tkaniny.

Statyczne właściwości mechaniczne laminatów z mikroporami

Stwierdziliśmy brak wpływu udziału mikroporów na moduł sprężystości laminatów z różnymi rodzajami wzmocnień (rys. 5a). Wyraźna zależność od tego czynnika występuje w przypadku badania naprężenia zrywającego (rys. 5b). Znaczne (35-proc.) zmniejszenie naprężenia wykazuje laminat wzmocniony tkaniną węglową (krzywa 1); odpowiada to zawartości mikroporów ok. 7% obj.

W przypadku innych laminatów zmniejszenie naprę-



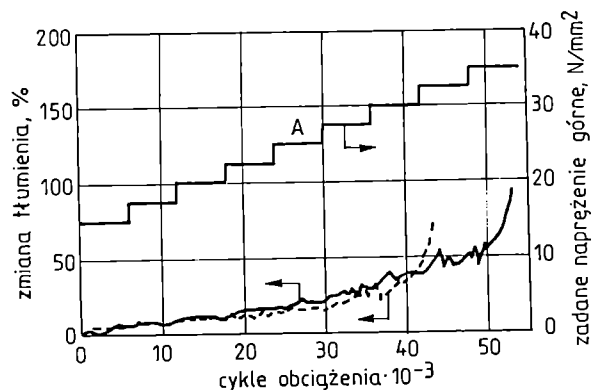
Rys. 5. Wpływ zawartości mikroporów na: a) moduł sprężystości, b) naprężenie zrywające, zawartość włókna (% obj.): 1 — EP1 + GGEW1 — 42,5; 2 — EP1 + MAT2 — 43,3; 3 — EP1 + CGEW — 50

Fig. 5. (a) Elastic modulus and (b) breaking stress in relation to fiber content (vol.%): 1 — (EP1+GGEW1), 42.5, 2 — (EP1 + MAT2), 43.3, 3 — (EP1+CGEW), 50

żenia zrywającego ze wzrastającą zawartością mikroporów jest mniej gwałtowne.

Dynamiczne właściwości mechaniczne laminatów bez mikroporów

Rysunek 6 przedstawia przebieg zmiany tłumienia dwóch próbek laminatu bez mikroporów różniących się sposobem wytwarzania podczas wykonywania testów



Rys. 6. Zmiana tłumienia laminatu UP1 + MAT1 bez mikroporów ze wzrostem amplitudy obciążenia; sposób wytwarzania: (- - -) z substancją lotną, (—) bez substancji lotnej; zawartość włókna 13% obj.; A — krzywa skokowa zadanego obciążenia

Fig. 6. Damping variation of the UP1+MAT1 pore-free laminate in relation to load amplitude; preparation technique: (- - -) with a volatile substance, (—) with no volatile amplitude; fiber content 13 vol.%; A — stepwise loading curve

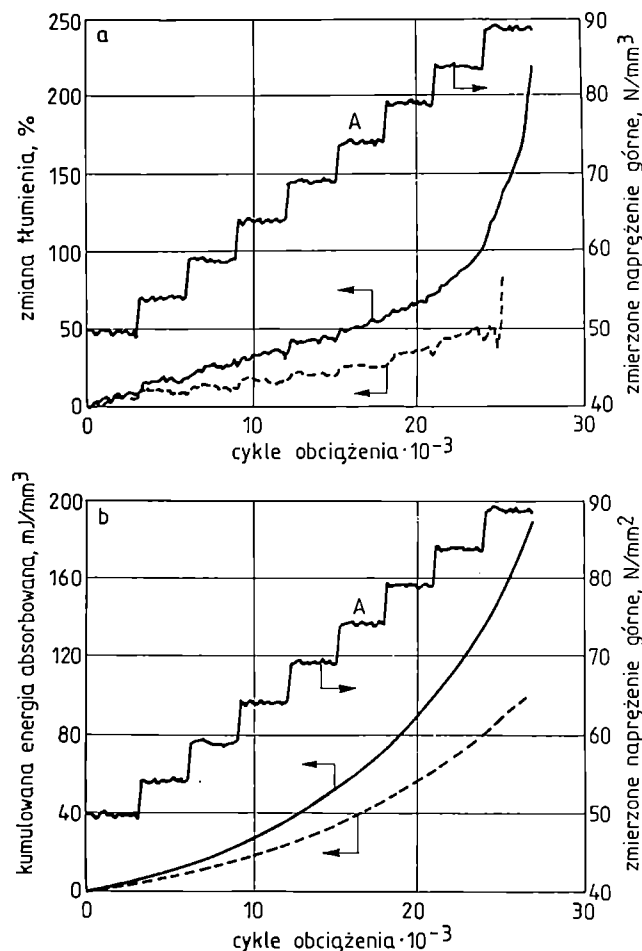
z systematycznie zwiększającym się naprężeniem dynamicznym. Przebieg obu krzywych tłumienia jest wynikiem uśrednienia ośmiu prób; podobny ich przebieg może wskazywać na jednakowe zachowanie w zakresie obciążenia do 30 N/mm^2 (krzywa skokowa zadanego obciążenia). Laminaty wytworzone przy użyciu substancji łatwo lotnej (acetonu) tracą spójność po osiągnięciu tego obciążenia i pękają, natomiast wytworzone w sposób konwencjonalny wytrzymują obciążenia do 35 N/mm^2 ; może to wskazywać na niekorzystny wpływ acetonu na powiązanie żywicy z włóknem szklanym i w konsekwencji na szybciej przebiegającą delaminację tych kompozytów.

Badania dynamiczne dokładnie więc uwypuklają ewentualne różnice morfologiczne laminatów.

Dynamiczne właściwości mechaniczne laminatów z mikroporami

Wpływ rodzaju żywicy

Rysunek 7a przedstawia przebieg tłumienia w warunkach zwiększającego się stopniowo naprężenia dynamicznego w przypadku laminatów z żywicą epoksydową i poliuretanową.



Rys. 7. Porównawcze badania dynamiczne laminatów epoksydowych i poliuretanowych; a) zmiana tłumienia ze wzrostem amplitudy obciążenia, b) wzrost kumulowanej energii absorbowanej ze wzrostem obciążenia; zawartość mikroporów: (- - -) 25,5% obj. (EP1 + MAT2), (—) 10% obj. (PUR + MAT2); zawartość włókna 30% obj.; A — krzywa skokowa zadanego obciążenia

Fig. 7. Comparative dynamic studies of epoxy and polyurethane laminates: (a) damping variation in relation to load amplitude, (b) cumulative loss energy in relation to load; void content: (- - -) (EP1+MAT2), 25.5 vol.%, (—) (PUR+MAT2), 10 vol.%; fiber content, 30 vol.%; A — stepwise loading curve

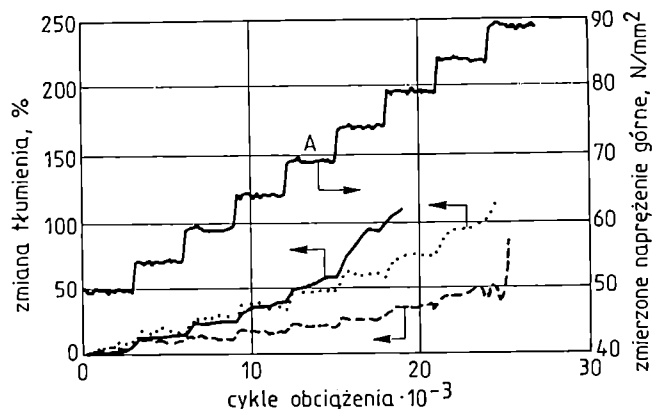
Porównanie obu krzywych wskazuje na powolniejszy wzrost tłumienia w przypadku laminatu epoksydowego. Zastosowano przy tym taki sam materiał wzmacniający (MAT2) i taką samą zawartość objętościową maty szklanej. Oba laminaty pękają pod takim samym obciążeniem, wynoszącym ok. 90 N/mm², na co wskazuje odczyt z krzywej skokowej zmierzonego naprężenia górnego.

Opisane zachowanie obu laminatów pod działaniem obciążenia dynamicznego potwierdza również przebieg krzywych całkowitej energii absorbowanej w odniesieniu do obu tych próbek (rys. 7b). Laminat poliuretanowy pochłania więcej energii podczas cyklicznego

obciążenia dynamicznego, co wskazuje na bardziej plastyczny charakter żywicy.

Wpływ środka spieniającego

Istnieją różne rodzaje środków spieniających żywice epoksydowe. Do najprostszych należy woda, którą jednak można stosować tylko wtedy, gdy temperatura reakcji utwardzania jest wyższa niż 100°C.



Rys. 8. Przebieg krzywych tłumienia laminatów ze spienioną żywicą epoksydową (obciążenie cykliczne); EP2 + MAT2 — spienianie wodą, EP1 + MAT2 — spienianie polisiloksanem; środek spieniający/zawartość mikroporów (% obj.): (—) woda/22,7; (···) woda/16; (- - -) siloksan/25; zawartość włókna 30% obj.; A — krzywa skokowa zadanego obciążenia

Fig. 8. Damping curves for foamed epoxy resin laminates; cyclic loading; blowing agent — (EP2+MAT2), water, (EP1+MAT2), polysiloxane; blowing agent/void content (vol.%): (—) water/22.7, (···) water/16, (- - -) siloxane/25; fiber content 30 vol.%; A — stepwise loading curve

Rysunek 8 przedstawia porównanie przebiegu krzywych tłumienia w przypadku laminatów epoksydowych spienionych wodą lub polisiloksanem. Laminaty z żywicą spienioną wodą zachowują się podobnie, aż do obciążenia ok. 60 N/mm².

Laminat z większą zawartością mikroporów pęka pod działaniem mniejszego obciążenia (80 N/mm²).

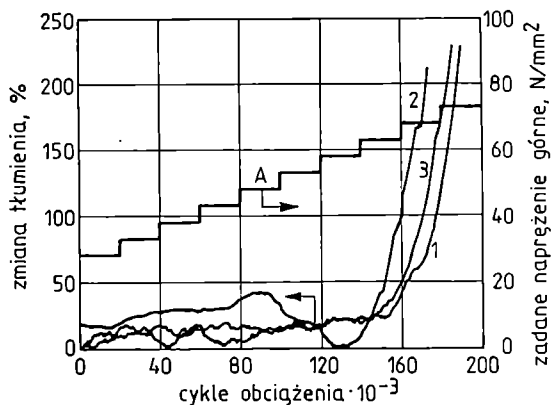
Krzywa tłumienia laminatu z żywicą spienioną siloksanem charakteryzuje się wolniejszym wzrostem oraz wytrzymałością porównywalną z wytrzymałością laminatu z żywicą spienioną wodą, o mniejszej zawartości mikroporów. Wynika z tego, że wodę jako środek spieniający można (do pewnych określonych zawartości mikroporów) stosować do wytwarzania laminatów z mikroporami bez istotnego wpływu na ich właściwości dynamiczne. Polisiloksan jest jednak dogodniejszym środkiem, gdyż łatwiej go jednorodnie rozprowadzić w żywicy.

Wpływ rodzaju wzmocnienia

Rysunek 9 przedstawia tłumienie laminatów o różnych zawartościach mikroporów w zakresie

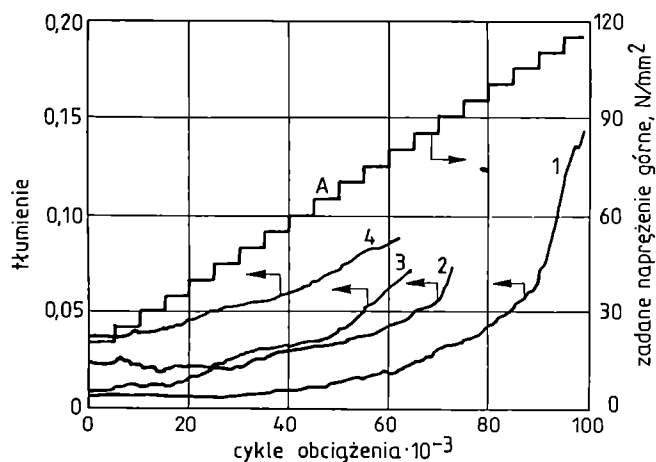
11,4—27,4% obj., wzmocnionych tkaniną szklaną. Różnice w przebiegu krzywych tłumienia są niewielkie. Po okresie względnie stałego przebiegu krzywych (pod obciążeniem ok. 65 N/mm²) następuje szybkie zwiększenie tłumienia i laminat pęka, niezależnie od zawartości mikroporów.

Znaczne zróżnicowanie wykazują natomiast laminaty wzmocnione matą szklaną (rys. 10), co jest spowodowane większym wpływem żywicy na właściwości dyna-



Rys. 9. Zmiana tłumienia laminatu EP1 + GGEW1 wzmocnionego tkaniną szklaną (obciążenie cykliczne) w zależności od zawartości mikroporów wynoszącej (% obj.): 1 — 11,4; 2 — 20,7; 3 — 27,4; zawartość włókna 42,5% obj., A — krzywa skokowa zadanego obciążenia

Fig. 9. Damping variation of glass fiber-reinforced (EP1+GGEW1) laminate (cyclic loading) in relation to void content (vol.%): 1 — 11.4, 2 — 20.7, 3 — 27.4; fiber content, 42.5%; A — stepwise loading curve



Rys. 10. Zależność tłumienia laminatu EP1 + MAT2 wzmocnionego matą szklaną od zawartości mikroporów wynoszącej (% obj.): 1 — 2; 2 — 10; 3 — 18,3; 4 — 20,3; zawartość włókna 43,3% obj.; A — krzywa skokowa zadanego obciążenia

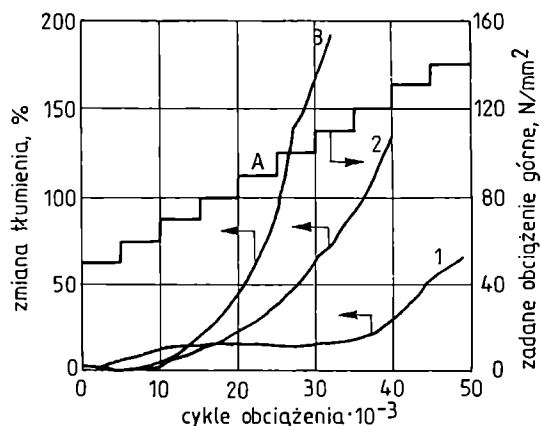
Fig. 10. Damping variation of glass mat-reinforced EP1+MAT2 laminate in relation to void content (vol.%): 1 — 2, 2 — 10, 3 — 18.3, 4 — 20.3; fiber content 43.3 vol.%; A — stepwise loading curve

miczne tych laminatów, a tym samym — istotniejszą rolę zawartości mikroporów. Większa zawartość mikroporów wpływa na wzrost plastyczności laminatu, ale i na szybsze jego zniszczenie wraz ze wzrastającym naprężeniem. Ze wzrostem zawartości mikroporów krzywa tłumienia staje się krótsza (mniejsza wytrzymałość) i zostaje przesunięta w kierunku większych wartości tłumienia (absorbując więcej energii).

Nasze badania nie pozwalają jednak na jednoznaczną ocenę wpływu mikroporów na właściwości dynamiczne laminatów w przypadku zastosowania różnych materiałów wzmacniających (włókno szklane, węglowe lub aramidowe), ponieważ dużo większy wpływ wywiera typ wzmocnienia (tkanina lub mata).

Wpływ metody wykonania laminatu

W celu porównania właściwości dynamicznych laminatów wykonanych wg różnych technologii, poza metodą konwencjonalną, do ich produkcji wykorzystano proces S-RIM, który umożliwił dokładniejsze i bardziej powtarzalne wymieszanie składników układu dzięki zastosowaniu specjalnego mieszalnika statyczno-dynamicznego.



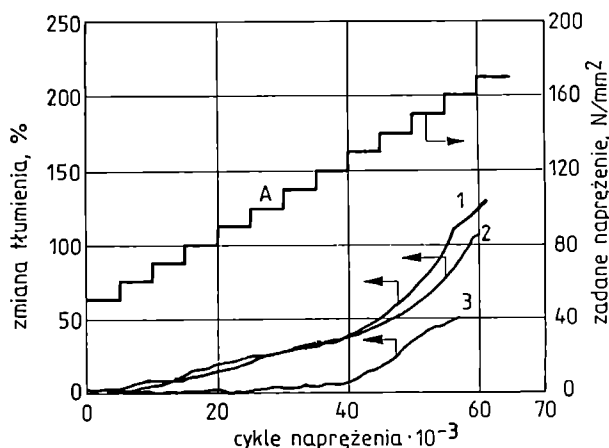
Rys. 11. Zależność tłumienia laminatu EP1 + GGEW2 (wykonanego metodą konwencjonalną) od zawartości mikroporów wynoszącej (% obj.): 1 — 8; 2 — 20,7; 3 — 22,8; zawartość włókna 42% obj.; A — krzywa skokowa zadanego obciążenia

Fig. 11. Damping variation of EP1+GGEW2 conventional laminate in relation to void content (vol.%): 1 — 8, 2 — 20.7, 3 — 22.8; fiber content 42 vol.%; A — stepwise loading curve

Rysunek 11 przedstawia przebieg krzywych tłumienia laminatów epoksydowych wzmocnionych tkaniną szklaną, wykonanych metodą konwencjonalną.

Ze wzrostem zawartości mikroporów w laminacie drastycznie zmienia się przebieg tłumienia próbki. Wpływ mikroporów można ocenić jako negatywny; tłumienie zwiększa się intensywniej w przypadku większej zawartości mikroporów; wcześniej też następuje zniszczenie próbki.

Odmienne jest natomiast zachowanie podczas badań dynamicznych laminatów epoksydowych wzmocnionych tkaniną szklaną, wytworzonych w procesie S-RIM (rys. 12). Krzywe zmiany tłumienia wykazują tu podobny do siebie przebieg. Zwiększanie się tłumienia jest



Rys. 12. Zależność tłumienia laminatu EP1 + GGEW2 (wykonanego metodą S-RIM) od zawartości mikroporów wynoszącej (% obj.): 1 — 7,7; 2 — 14,7; 3 — 18,3; zawartość włókna 42% obj., A — krzywa skokowa zadanego obciążenia Fig. 12. Damping in the EP1+GGEW2 laminate prepared by S-RIM technique in relation to void content (vol.%): 1 — 7.7, 2 — 14.7, 3 — 18.3; fiber content 42 vol.%, A — stepwise loading curve

znacznie wolniejsze, a wytrzymałość większa niż w przypadku laminatów wykonanych w sposób konwencjonalny. Zawartość mikroporów nie wywiera przy tym istotnego wpływu.

Znacznie lepsze właściwości dynamiczne laminatów wykonanych metodą S-RIM wskazują na duże znaczenie dokładnego wymieszania składników układu, co w przypadku wytwarzania konwencjonalnego jest dość trudne.

Testy Wöhlera

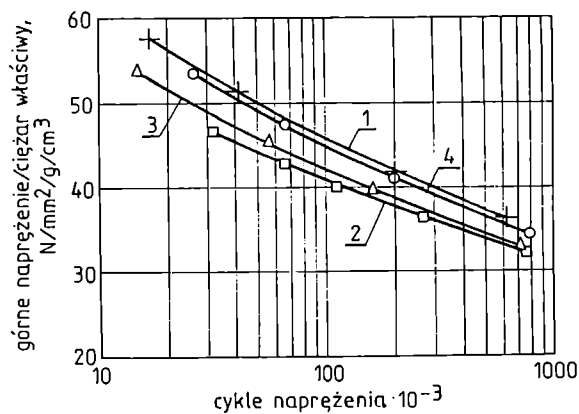
Testy Wöhlera są do dziś jedną z ważniejszych metod wspomagających konstruowanie części maszyn podlegających naprężeniom dynamicznym.

Tą metodą przebadano więc omawiane laminaty zawierające mikropory [9].

Rysunek 13 przedstawia diagram Wöhlera dotyczący laminatów epoksydowych wzmocnionych tkaniną szklaną. Laminaty bez mikroporów (krzywa 1) wykazują stosunkowo największą wytrzymałość (do chwili zniszczenia próbki) pod zadaniem obciążenia, nawet jeżeli uwzględnia się ciężar właściwy laminatu, który zmniejsza się ze wzrostem zawartości mikroporów.

W przypadku cech właściwych, np. ciężaru właściwego, wpływ mikroporów jest korzystny; im większa jest ich zawartość, tym dłużej laminaty wytrzymują działanie obciążenia dynamicznego.

Ze zwiększającą się zawartością mikroporów laminat



Rys. 13. Krzywe Wöhlera laminatów epoksydowych wzmocnionych tkaniną szklaną (EP1 + GGEW1); zawartość mikroporów (% obj.): 1 — 0; 2 — 11,4; 3 — 20,7; 4 — 22,7; stosunek naprężenia $R = 0,1$; zawartość włókna 42% obj.

Fig. 13. Wöhler's fatigue test curves for glass fiber-reinforced (EP1+GGEW1) epoxy laminates in relation to void content (vol.%): 1 — 0, 2 — 11.4, 3 — 20.7, 4 — 22.7; fiber content 42 vol.%; stress ratio $R = 0.1$

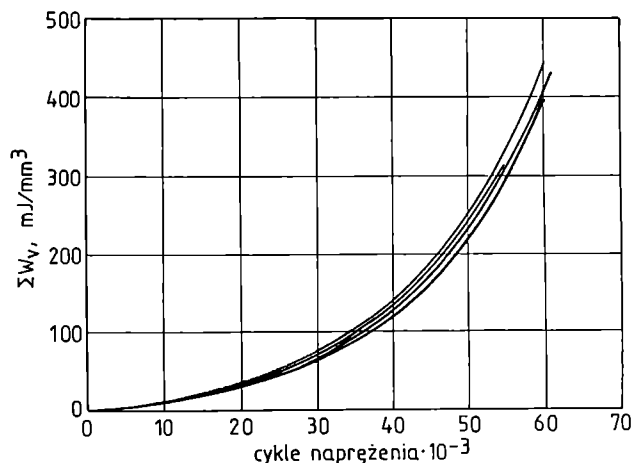
staje się lżejszy, co może mieć znaczenie w przypadku tzw. lekkich konstrukcji, ponieważ właściwości dynamiczne wg Wöhlera są zbliżone do właściwości laminatów bez mikroporów.

Znaczenie kumulowanej energii absorbowanej

Energia absorbowana jest definiowana jako powierzchnia elipsy powstającej w wyniku czasowego przesunięcia między naprężeniem a odkształceniem podczas cyklicznego obciążania tworzyw sztucznych. Na przyłożone naprężenie próbka reaguje odkształceniem przesuniętym w czasie. Powierzchnia elipsy zwiększa się ze wzrostem plastyczności materiału, a zmniejsza ze wzrostem elastyczności. Zmiana powierzchni elipsy podczas cyklicznego badania dynamicznego może świadczyć o zmianach morfologicznych. Na przykład w przypadku laminatu delaminacja, tarcie między włóknami lub pomiędzy włóknem a żywicą oraz mikropęknięcia powodują absorbcję energii, a tym samym opóźnioną reakcję na przyłożone naprężenie, przyczyniając się w ten sposób do zwiększenia powierzchni elipsy. Zmiany kształtu elipsy podczas badań dynamicznych są podstawą definicji tłumienia i modułu dynamicznego (rys. 5).

W opisaną tu pracę zastosowaliśmy nową wielkość — kumulowaną energię absorbowaną [10]. Jest ona sumą powierzchni elips powstających podczas każdego cyklu naprężenia. Sumowanie powierzchni elips ma na celu uśrednienie oraz wyeliminowanie błędów pomiarowych.

Rysunek 14 przedstawia przebieg krzywych kumulowanej energii zaabsorbowanej przez ten sam laminat podczas czterech doświadczeń. Krzywe są do siebie bardzo podobne, co świadczy o powtarzalności wybranej wielkości interpretującej właściwości dynamiczne, natomiast krzywe energii absorbowanej bez kumulacji



Rys. 14. Zmiany kumulowanej energii (ΣW) absorbowanej przez laminat (EP1 + GGEW2) (badania dynamiczne) podczas czterech doświadczeń ze wzrastającą amplitudą; zawartość włókna 42% obj.

Fig. 14. Cumulative loss energy (ΣW) by the (EP1+GGEW2) laminate; fiber content, 42 vol.%; four dynamic experiments with increasing amplitude

są dużo bardziej niejednorodne i podobne do krzywych tłumienia pokazanych np. na rys. 9.

Krzywe kumulowanej energii zaabsorbowanej można opisać następującymi równaniami matematycznymi [11]:

$$Z = A + B \cdot LS \quad (1)$$

$$\Sigma W_v(LS) = C + D \cdot Z^E \quad (2)$$

gdzie: A , B , C , D , E i Z — parametry równań, ΣW_v — kumulowana energia absorbowana, LS — cykle obciążania.

Do krzywych z rys. 14 zastosowano powyższe równania i otrzymano parametry podane w tabeli 3.

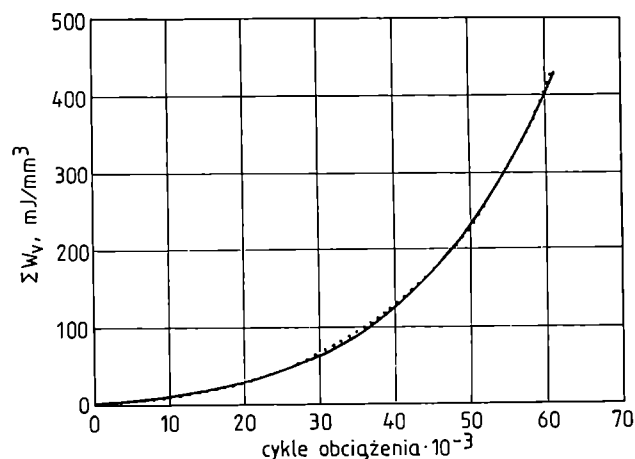
T a b e l a 3. Parametry równań (1) i (2) uzyskane w wyniku rachunku korelacyjnego w odniesieniu do krzywych z rys. 14
T a b l e 3. Coefficients in equations (1) and (2) regressed on graphical data of Fig. 14

Próba	Parametr	A	B	C	D	E
1		0,5993	$0,7273 \cdot 10^{-5}$	1,213	322,4	8
2		0,5993	$0,6667 \cdot 10^{-5}$	-2,430	440,5	8
3		0,5993	$0,6667 \cdot 10^{-5}$	-3,814	390,0	8
4		0,5993	$0,6557 \cdot 10^{-5}$	-5,825	432,3	8

Parametry A i E są stałe we wszystkich próbach, zaś parametr B ma niewielkie znaczenie. O dużej dokładności zastosowanego opisu matematycznego świadczy porównanie wartości zmierzonych i obliczonych (rys. 15).

Oszacowanie wytrzymałości dynamicznej

Powszechną metodą oceny dynamicznej wytrzymałości materiałów jest metoda Wöhlera. Pod zadany



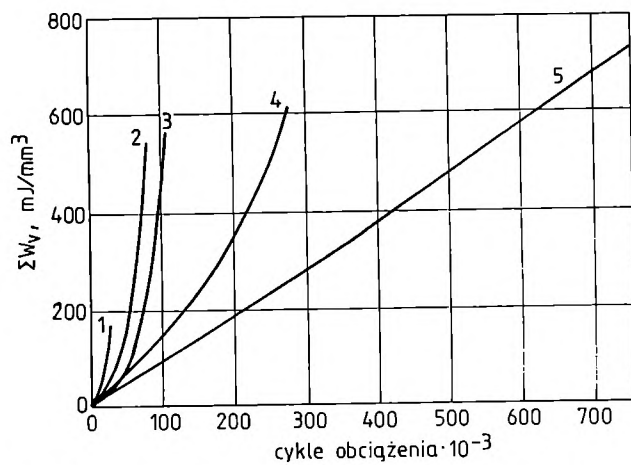
Rys. 15. Dokładność zaproponowanego modelu matematycznego [por. równania (1) i (2)]; równanie korelacyjne $z = 0,5993 + 0,000006557LS$, $W_v = -5,825 + 432,3 \cdot Z^8$; (tabela 3, próba 4) (···) wielkości zmierzone, (—) model matematyczny

Fig. 15. The accuracy of the suggested mathematical model (eqns. 1 and 2); correlation equation $z = 0.5993 + 0.000006557LS$, $W_v = -5.825 + 432.3 \cdot Z^8$ (Table 3, sample 4), (···) observed data, (—) model-calculated data

naprężeniem próbka jest obciążana cyklicznie tak długo, aż pęka. Naprężenie i liczbę cykli do chwili pęknięcia próbki wprowadza się do diagramu obu tych wielkości. Zmieniając naprężenie osiąga się inne liczby cykli, aż do wartości naprężenia pod działaniem którego próbka wytrzyma 10^6 cykli. Łącząc otrzymane w ten sposób punkty uzyskuje się diagram Wöhlera. Aby otrzymać jedną krzywą z odpowiednim bezpieczeństwem statystycznym trzeba przeprowadzić badania dynamiczne przez kilkadziesiąt godzin. Dlatego też celowe jest poszukiwanie efektywniejszej i dokładniejszej metody oszacowania właściwości dynamicznych materiałów. Jedną z nich jest niewątpliwie pomiar kumulowanej energii absorbowanej.

Rysunek 16 przedstawia przebiegi krzywych kumulowanej energii absorbowanej podczas badań dynamicznych ze stałą amplitudą w przypadku różnych amplitud naprężenia, jak w teście Wöhlera. Zasadniczy wniosek, który można sformułować na podstawie wyników przedstawionych na tym rysunku brzmi następująco: Jeśli kumulowana energia absorbowana traci liniowy przebieg, to badana próbka pęknie nie osiągając granicznej wartości cykli (10^6). Wraz ze zwiększającym się naprężeniem, pęknięcie następuje szybciej, co jest dość oczywiste.

Stosując więc podane kryterium do cyklicznych badań dynamicznych można zaoszczędzić wiele godzin prób, przerywając badania w chwili odejścia krzywej kumulowanej energii absorbowanej od przebiegu liniowego. Podobne kryterium można stosować do badań dynamicznych z rosnącą amplitudą, skracając dodatkowo czas badań.

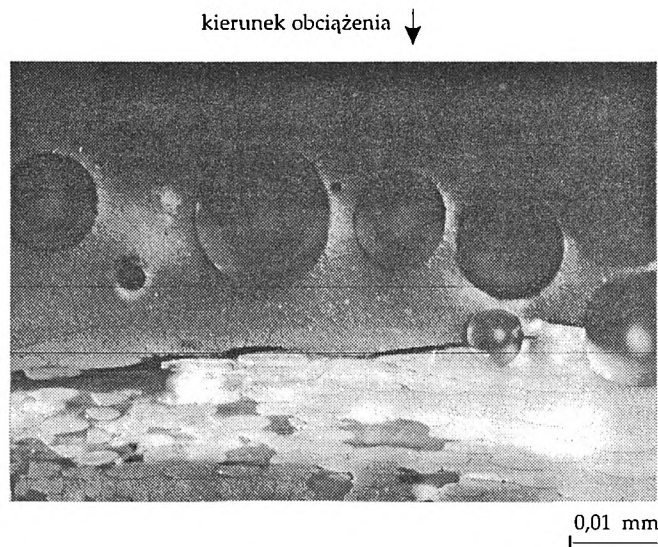


Rys. 16. Zmiana kumulowanej energii (ΣW_v) absorbowanej przez laminat podczas badań dynamicznych ze stałą amplitudą (jak w teście Wöhlera); amplitudy (N/m^2): 1 — 78, 2 — 68, 3 — 63, 4 — 58, 5 — 50; zawartość mikroporów 11% obj.; zawartość włókna 40% obj.

Fig. 16. Cumulative loss energy (ΣW_v) absorbed by the laminate in a dynamic experiment with constant amplitude as in Wöhler's fatigue test; amplitudes (N/m^2): 1 — 78, 2 — 68, 3 — 63, 4 — 58, 5 — 50; void content, 11 vol.%; fiber content, 40 vol.%

Badania mikroskopowe

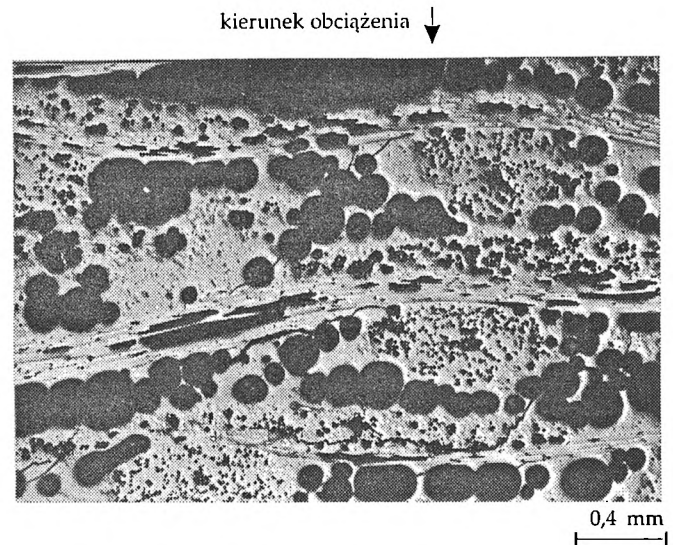
Badania mikroskopowe próbek laminatów poddanych uprzednio badaniom mechanicznym miały na



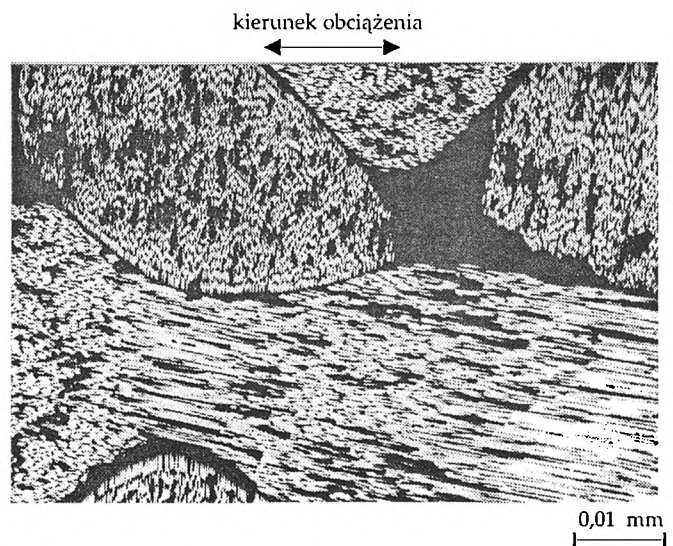
Rys. 17. Pęknięcie wzdłuż granicy włókno-żywica w laminacie EP1 + GGEW powstałe pod wpływem obciążenia zginającego; zawartość mikroporów 20% obj.; zawartość włókna 42,5% obj.; powiększenie 150x;
Fig. 17. Crack along the fiber-resin boundary in the EP1+GGEW laminate, produced by a bending load; void content, 20 vol.%; fiber content, 42.5%; magnification x150

celu uwidocznienie wpływu mikroporów na przebieg powstających rys.

Rysunek 17 przedstawia przebieg delaminacji na granicy włókno-żywica po badaniach na zginanie. Rysa nie przebiega przez mikropory pomimo ich obecności.



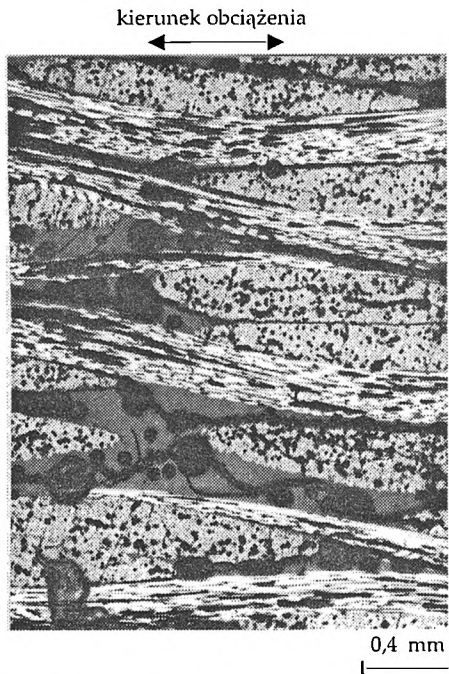
Rys. 18. Pęknięcia w laminacie EP1 + GGEW powstałe pod wpływem obciążenia zginającego; zawartość mikroporów 25% obj.; zawartość włókna 42,5% obj.; powiększenie 38x
Fig. 18. Cracks in the EP1+GGEW laminate, produced by a bending load; void content, 25 vol.%; fiber content, 42.5 vol.%; magnification x38



Rys. 19. Pęknięcie między mikroporami w laminacie EP1 + CGEW poddanym cyklicznemu obciążeniu dynamicznemu; zawartość mikroporów 15% obj.; zawartość włókna 52% obj.; powiększenie 150x
Fig. 19. Crack between micropores in the EP1+CGEW laminate subjected to a cyclic dynamic load; void content, 15 vol.%; fiber content, 52 vol.%; magnification x150

Rysunek 18 przedstawia przebieg rys w laminacie poddanym również obciążeniu zginającemu. Delaminacje przebiegają zarówno wzdłuż włókien wzmocnienia, jak i przez mikropory.

Laminaty badane dynamicznie przejawiają podobne tendencje, jak laminaty badane na zginanie, na co wskazują rys. 19 i 20.



Rys. 20. Pęknięcia wzdłuż granicy włókno-żywica oraz przez mikropory w laminacie EP1 + CGEW poddanym cyklicznemu obciążeniu dynamicznemu; zawartość mikroporów 15% obj.; zawartość włókna 52% obj.; powiększenie 38x

Fig. 20. Cracks along fiber-resin boundary and through micropores in the EP1+CGEW laminate subjected to cyclic dynamic load; void content, 15 vol.%; fiber content, 52 vol.%, magnification x38

Można przypuszczać, że mikropory stanowią dodatkową przeszkodę podczas delaminacji i mogą hamować wzrost pęknięć. Rosnąca rysa napotyka ją na swej drodze mikropor musi zużyć energię na przebicie jego powierzchni i może być przez niego zablokowana. Podobny mechanizm jest wykorzystywany do hamowania pęknięć szyb samochodowych, które są nawiercane na końcach pęknięcia.

PODSUMOWANIE

Podczas wytwarzania laminatów w żywicy często powstają mikropory. Użycie środków spieniających pozwala kontrolować ten proces, dzięki czemu możemy zbadać wpływ mikroporów na właściwości laminatów.

Wpływ mikroporów na zmianę statycznych właściwości laminatów nie jest zbyt duży. Jedynie w przypadku laminatu wzmocnionego tkaniną węglową

nastąpiło wyraźne zmniejszenie naprężenia zrywającego. Uwzględniając zmniejszenie masy laminatu ze wzrostem zawartości mikroporów, można założyć, że moduł sprężystości przypadający na jednostkę masy również wzrasta do pewnej granicy; może to mieć znaczenie podczas zastosowania spienionych laminatów w tzw. lekkich konstrukcjach.

Wpływ mikroporów na właściwości dynamiczne zależy od równomiernego rozmieszczenia mikroporów w żywicy: im jest ono bardziej jednorodne, tym mniejszy wpływ.

W naszej pracy wykorzystaliśmy pomiar kumulowanej energii absorbowanej jako nową metodę interpretacji wyników badań dynamicznych. Okazała się ona bardzo dokładnym parametrem do pośredniej oceny zmian struktury laminatu w takich badaniach. Za pomocą tej metody można określić wytrzymałość dynamiczną materiałów bez stosowania długotrwałych i mniej dokładnych testów Wöhlera.

LITERATURA

1. Lundstöm T.-S., B. R.; Lundemo G. Y.: "Void Formation in RTM", materiały 47. Konferencji SPI, Cincinnati/Ohio USA, 3—7 lutego 1992.
2. Kardos J. L., Duduković M. P., McKague E. L., Lehman M. W.: "Void Formation and Transport During Composite Laminate Processing: An Initial Model Framework in Composite Materials: Quality Assurance and Processing", Browning C.E., STP 797, ASTM 04-797000-30, Filadelfia 1983.
3. Kardos J. L., Duduković M. P., McKague E. L., Lehman M. W.: *Adv. Polym. Sci.* 1986, 80, 101.
4. "Expandierende Epoxidharz-Systeme", broszura informacyjna Ciba-Geigy GmbH, Wehr.
5. Van Dahlen H.: "Process for the Manufacture of Fibre Reinforced Products of Synthetic Material", informacja z DSM BV, Geleen 1989.
6. Błędzki A. K., Kurek K., Wacker G., Gassan J.: *Materialprüfung* 1995, 37, 360.
7. Lazan B. J.: "Damping of Materials and Members in Structural Mechanics", Pergamon Press Inc., Oxford 1968.
8. Renz R.: "Zum zügigen und zyklischen Verformungsverhalten polymerer Hartschaumstoffe", praca doktorska, Uniwersytet Karlsruhe 1977.
9. "Dauerschwingversuch", DIN 50100, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1984.
10. Kurek K., Błędzki A. K.: "Fatigue Behaviour of Microporous Reinforced Epoxy Resins by Dynamic Loading", materiały 47. Konferencji SPI, Cincinnati/Ohio USA, 3—7 lutego 1992.
11. Kurek K.: "Einfluß von Mikroporen auf das mechanische Verhalten von Faserverbundwerkstoffen", praca doktorska, Instytut Techniki Materiałowej, Uniwersytet Kassel, 1993, Shaker.

Otrzymano 7 IV 1999 r.