

# MEHANICKE I TOPLOTNE KARAKTERISTIKE KOMPOZITNOG MATERIJALA ZA UGRADNJI U RAKETNOJ TEHNICI

V.Srebrenkoska<sup>2</sup>, D.Dimeski<sup>2</sup>, G.Basovski<sup>1</sup>, L. Adamoski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ministerstvo za odbrana, 91001 Skopje, Makedonija

<sup>2</sup> Eurokompozit 11 Oktovri", 7500 Prilep, Makedonija

## Izvod

U ovom radu obja{nena je tehnologija proizvodnje pres mase na osnovi seckanih ugljeni~nih vlakana. Izvr{ena je karakterizacija po~etnih sirovina i dobijene su pres mase s razli~itim soodnosom vlakana/ matrica i s razli~itom duljinom vlakana. Iz razli~itih labaratorijskih primjeraka napravljeni su otpresoci.

Ispitivani su i utjecaji nekih procesnih parametara i duljina ugljikovih vlakana na osnovna mehani~ka i toplinska svojstva kompozitnog materijala na bazi fenolne smole koja je poja~ana ugljini~nim vlaknima. Na osnovu rezultata odrejeni su optimalni uvjeti procesiranja.

Za utvrjivanje optimalnih uvjeta proizvodnje ugljino / fenolne pres mase koristen je pun faktorski eksperiment, s variranjem tri parametara : duljina vlakna, temperatura i vrijeme presovanja . Dobijene su adekvatne regresione jedna{be koje pokazuju pojedina~ni utjecaj parametara na udarnu ~vrsto~u, pritisnu ~vrsto~u, savojnu ~vrsto~u i modul savitljivosti. Eksperimentalna istra`ivanja dokazuju mehani~ke karakteristike kompozita i opravdanje njegovog uspe{nog ugra{ivanje kao materijala razli~ite primjene, u automobilskoj industriji, u vojnoj industriji, kao materijal za sportske rekvizite, za izrada djelova koji se koriste za protivgradne rakete i drugo.

Kljucne rjeci : kompozit, pres masa, ugljicni vlakna, fenolna smola

## Uvod

Ugljina vlakna sve se pro{irenije upotrebljavaju u proizvodnji najrazli~itijih kompozita. Posebno su va`ni kompoziti za upotrebu pri visokim temperaturama. Primjena kompozitnih materijala na osnovi umre`enih polimera (termoreaktivni) je jako {iroka i obuhva~a elektroniku, avionsku industriju, industriju transporta, rekreacije i drugo (1).

Fenol formaldehidne smole imaju {iroku upotrebu za izradu ablativnih materijala naj~e{~e u kombinaciji s niskomodulnim ugljini~nim vlaknima. Fenolne smole su uspje{ne u ablativnoj primjeni jer one ugljeni{u pod uticajem topline i daju visoku koncentraciju ugljika. Smatra se da u toku procesa

ugljenisanja fenolni materijal podle`e reakcijama umre`avanja koji na kraju rezultiraju s kohezionom ~istom ugljeni~nom strukturom.

Oja~ane fenolne smole s ugljeni~nim vlaknima su posebno efektne u otpornosti na visoke temperature i toplotne {okove, dok smola isparava i sagorijeva na povr{ini. Ve~i deo topline {to nastaje kao rezultat trenja sa zemljinom atmosferom pri primjeni kompozita u avionskoj industriji, na primer, apsorbira se pri vaporizaciji smole. Pri tome mala termi~ka provodljivost mase vlakno – smola spre~ava njezinu dezintegraciju pod povr{inom. Na ovaj na~in materijal se pona{a kao ablativan dok latentna toplota isparavanja dozvoljava da se postigne otpornost na ekstremno visoke temperature za kratko vreme.

ablativna svojstva fenolnih smola oja~anih ugljeni~nim vlaknima isto tako opravdavaju njihovu primjenu za raketne mlaznike. Pri eksploataciji mlaznika temperature kojima su izlo`ene su zaista jako visoke i mlaznici su podvrgnuti ekstremno `estokim termi~kim {okovima. Budu~i se tra`i da raketa radi relativno kratko vreme, isparavanje i sagoravanje kompozita na ugljeni~nih vlakana/fenolna smola omogu~ava da struktura ostane neo{te~ena za vreme potrebnog perioda (3,5,6,7).

U ovom radu je opisan na~in dobivanja pres mase s razli~itim soodnosima ugljeni~nih vlakana/fenolna smola i za razli~ite du`ine vlakana i ispitivan je utjecaj nekih procesnih parametara i duljina ugljeni~nih vlakana na osnovna mehani~ka i toplinska svojstva kompozita na bazi fenolne smole i optimirani su procesni parametri.

### **Eksperiment**

U ovom radu su ispitana mehani~ka i termi~ka svojstva otpresaka s razli~itim udelom vlakna i smole.

Za proizvodnju kompozita upotrijebljena je fenol formaldehidna smola Borofen tip DB 32, rezolnog tipa, proizvoa~ Fenolit, Slovenija, i ugljikovih vlakna tip T800, proizvoa~ Toray, Japonija.

Pripremljena ugljeni~na vlakna i smole se me{aju u me{a~u Werner – Pfeleiderer. Pripremljena pres masa se su{i na 80 °C. Sadr`aj isparljivih materija pres mase za sve uzorke je 2 - 3,5 %.

Napravljena je termogravimetrijska analiza ~iste smole i otpresaka. vreme `eliranja na temperaturi od 120°C-180°C je prikazano na slici 1, a na slici 2 su dati rezultati termogravimetrijske analize ~iste smole.

Za utvrdivanje optimalnih uslova proizvodnje pres mase primijenjen je potpun kvantitativni faktorski plan pokusa s tri faktora. Varirana su tri parametra koji utje~u na proces proizvodnje kompozita: temperatura pre{anja ( $X_1$ ), duljina ugljikovih vlakna ( $X_2$ ) i vrijeme pre{anja ( $X_3$ ) (tabela 1).

Kompoziti su izravno pre{ani u kalupu. Za izravno pre{anje upotrijebljena je poluindustrijska pre{a proizvoa~ Centrotecnica , Italija.

Odrejena su sljede~a mehani~ka i toplinska svojstva kompozita: savojna ~vrsto~a (DIN 53457), modul savitljivosti (DIN 53452 ), savojna `ilavost (DIN

53453 ), pritisna ~vrsto~a (DIN 53454 ) i toplinska postojanost po Martensu ( DIN 53462 ) . Iz izvr{enih eksperimenata izra~unate su regresijske jedna`be za mehani~ka svojstva kompozita u funkciji proizvodnih procesnih parametra. Pri tome su regresijske jedna`be prikazane kao funkcije odziva u kanonskom obliku. Statisti~ko odre|ivanje koeficijenata je izvedeno na osnovi Student–ovog kriterija, a signifikantnost regresijskih jedna`bi je provjerena Fisher–ovim kriterije (2).

Za ispitivanja upotrebeni se : Univerzalna ispitna ma{ina Schenk, Univerzalna ispitna ma{ina Frank, TG- analizator Du Pont de Numerous.

*Tabela 1: Potpuni kvantitativni faktorski plan eksperimenta s tri faktora*

Br ek sp.	Matrica plana eksperimenta								Faktori (Uslovi eksperimenta )		
	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Tem- perat. pre{.	Duljina vlak- na X <sub>2</sub> /mm	Vrije- me pre{. X <sub>3</sub> /min
1	+1	- 1	- 1	- 1	+1	+1	+1	- 1	140	25	15
2	+1	+1	- 1	- 1	- 1	- 1	+1	+1	160	25	15
3	+1	- 1	+1	- 1	- 1	+1	- 1	+1	140	50	15
4	+1	+1	+1	- 1	+1	- 1	- 1	- 1	160	50	15
5	+1	- 1	- 1	+1	+1	- 1	- 1	+1	140	25	35
6	+1	+1	- 1	+1	- 1	+1	- 1	- 1	160	25	35
7	+1	- 1	+1	+1	- 1	- 1	+1	- 1	140	50	35
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	160	50	35

### Rezultati i diskusija

Termini~ka karakterizacija smole je izvr{ena s TGA (termogravimetri~ka analiza) i preko odre|ivanja vremena `eliranja na razli~itim temperaturama.

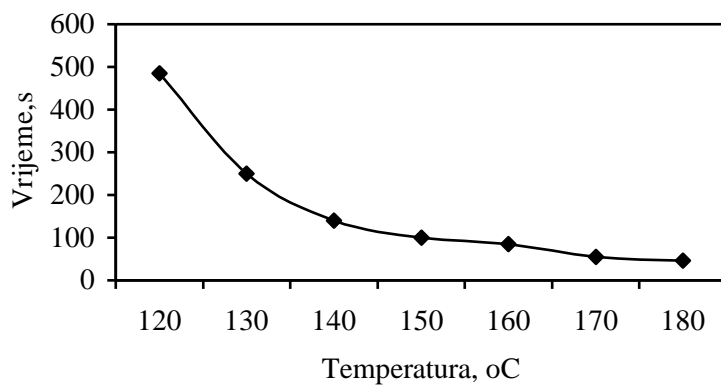
Ovisnost vremena `eliranja o temperaturi u rasponu od 120<sup>o</sup>C - 180<sup>o</sup>C je prikazano na slici 1.

Za TGA karakterizaciju snimanja su izvr{ena pri brzini zagrevanja 20<sup>o</sup>C / min, u inertnoj atmosferi. Rezultati gubitka masi smole prizagrevanja pretstavjeni su na slici 2.

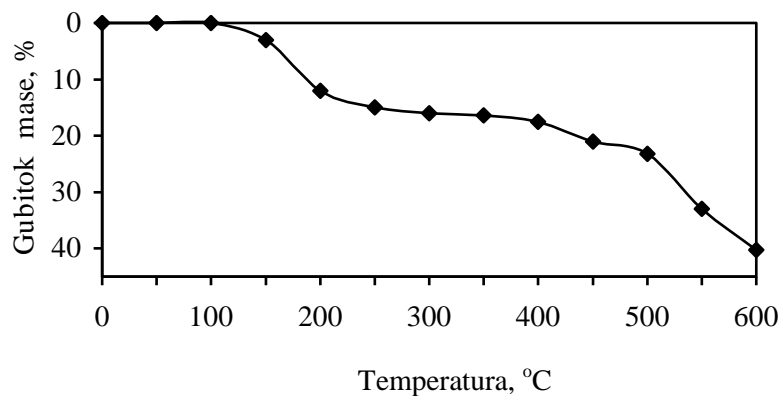
Kao {to se mo`e videti na slici 1 vreme `eliranja smole kre~e se od 500 do 30 sekundi u temperaturnom intervalu od 120 do 150 <sup>o</sup>C. Drasti~no smanjenje vremena `eliranja nastaje na temperaturi iznad 140 <sup>o</sup>C. S tehnolo{kog aspekta odre|ivanje vremena `eliranja smole je korisno zato {to je povezano s procesom umre`avanja iste odnosno s faznim prelazom te~na ~vrsta smola. Iz TGA (slika

2) mo`e se primjetiti da u temperaturnoj podru~ju od 230 °C do 400 °C gubitci mase smole DB 32 su manji dok pri temperaturi od 550 °C gubitak mase smole iznosi 33%.

Na osnovi ovih preliminarnih ispitivanja odre`eno je podru~je temperature pri procesiranju kompozita.



Slika 1. Ovisnost B-vremena smole na razli~itim temperaturama



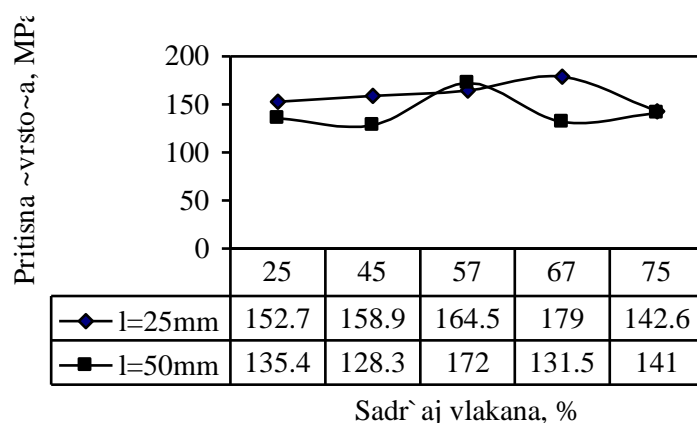
Slika 2. Termi~ka degradacija smole DB 32

Termo presovanje ovih uzoraka je izvr{eno na poluindustrijskoj presi pri slede~im uslovima: P = 75 bar, T= 160 °C, t = 20 min.

Iz pres mase s razli~itim soodnosima vlakana/matrice i s razli~itom du`inom vlakana, napravljeni su otpesoci i ispitane su sve fizi~ke, termi~ke i mehani~ke osobine kompozita.

Na slici 3 i 4 je prikazana pritisna i udarna vrsta za ispitivane uzorke. Udarna vrsta je viša za kompozit s većom duljinom vlakana. Pri većoj sadržini vlakana od 67% kompozitni materijal postaje krutiji i rezultira s manjom udarnom vrstom. Najbolje jačine imaju uzorci sa sadržinom vlakana od 57 do 67%.

Kompoziti s kraćim vlaknima imaju više vrednosti za pritisnu vrstu. Pri većoj sadržini vlakana pritisne vrste za različite duljine vlakana su približno iste. Najveća pritisna vrsta je primenjena kod kompozita s sadržinom vlakana od 57 do 67%, naime 179 MPa za kompozit s duljinom vlakana od 25 mm. Izvjesno istupanje kod kompozita sa dužim vlaknima pri sadržini od 67% vjerovatno je posljedica određenih efekata nehomogenosti (isprepletavanje).

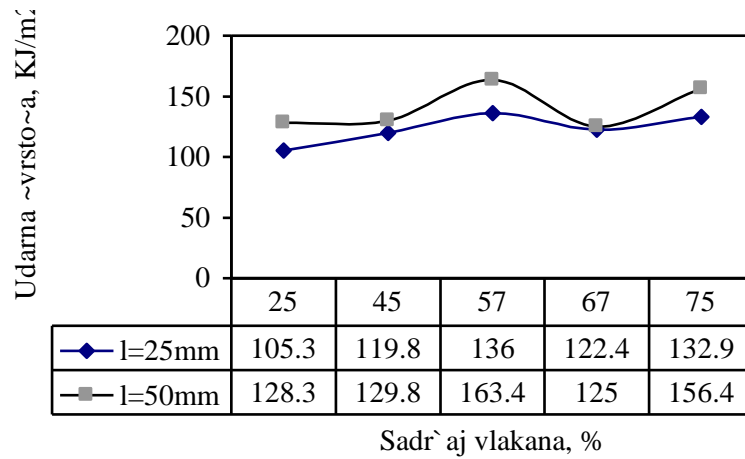


Slika 3. Promjene pritisne vrste kod kompozita s različitim sadržinom i duljinom vlakana

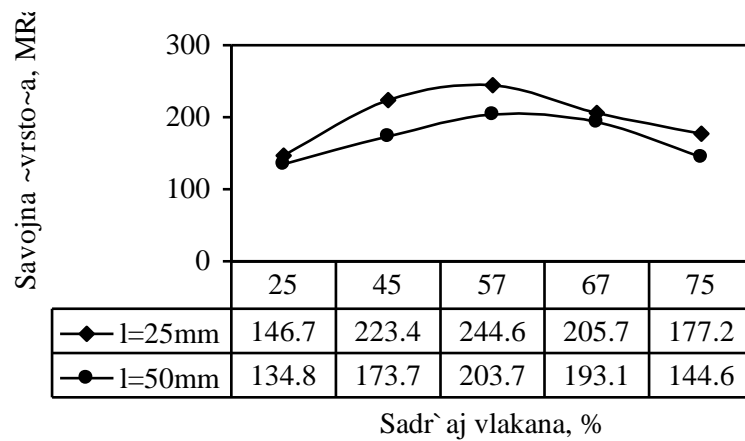
Na slici 5 i tabela 2 prikazana je ovisnost savojne vrste i modula elastičnosti pri savijanja za kompozite s različitim sadržajem i dužinom vlakana. Kompoziti s kraćim vlaknima odlikuju se većom jačinom i modula elastičnosti. Zbog toga što se ne može obezbediti potpuno ramnomjerna raspodjela vlakana u kalupu, pri dužini većoj od neke kritične vrednosti, očigledno dolazi do njihovog preplitanja i koncentracija u jednom delu. Da bi se obezbedio lagan protok u kalupu pri većoj sadržini vlakana ona moraju biti kraća i na taj način se postiže bolja adhezija između vlakana i smole. Međutim korištenje jako kratkih dispergiranih vlakana smanjuje njihovu ojačavajuću efikasnost. Dužina vlakana kao što je poznato izabira se u zavisnosti od primjene kompozita. najveća savojna vrsta i modul je utvrđeno kod kompozita s sadržinom vlakana od 57 do 67%. Na slici 6 su prikazani rezultati ispitivanja termičke degradacije kompozita s različitim sadržajem vlakana. Rezultati TG analize pokazuju da kompoziti s većim sadržajem vlakana se razgrađuju na višoj temperaturi (temperatura

intenzivne termičke razgradnje iznosi 350 °C u sporedbi 250 °C kod kompozita s manjom količinom vlakana ) (4).

Ispitivana je temperaturna izdržljivost po Martensu za sve uzorke kompozitnih otpresaka i izdržljivost je veća od 210 °C.



Slika 4. Promjene udarne vrstoe kod kompozta s razliitim sadržinom i duljinom vlakana

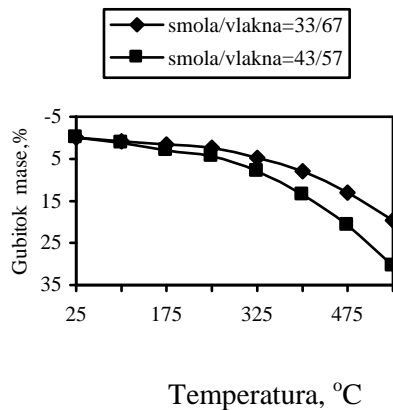


Slika 5. Promjene savojne vrstoe kod kompozta s razliitim sadržinom i duljinom vlakana

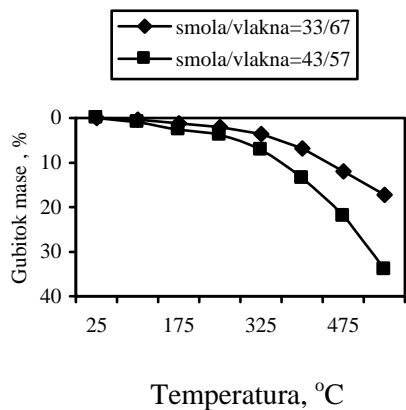
Tabela 2. Promjene modula elastičnosti kod kompozta s razliitim sadržinom i duljinom vlakana

Duljina	Sadržaj vlakana, %
---------	--------------------

vlakana, mm	25	45	57	67	75
	Modul elastičnosti, GPa				
l = 25	16,9	24,5	27,1	22,4	21,8
l = 50	14,7	19	22,1	20,8	15,8

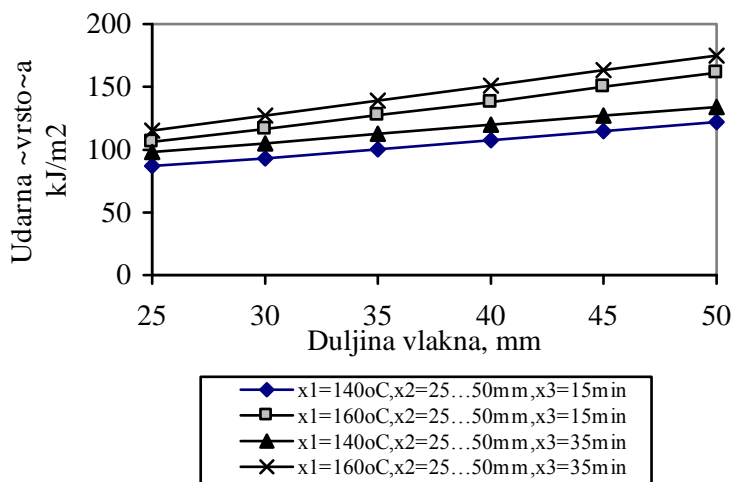


Slika 6. Termička degradacija na kompozit so različna sadržina na vlakna so l=25 mm



Slika 7. Termička degradacija na kompozit so različna sadržina na vlakna so l=50 mm

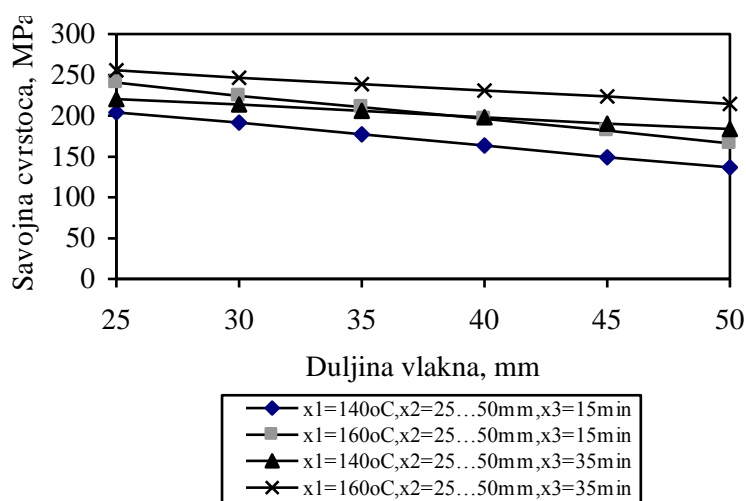
U cilju određivanja optimalnih uslova procesiranja pres mase i optimalne duljine ugljeničnih vlakana za direkno prešanje, u daljim ispitivanjima primjenjena je matematička metoda planiranja eksperimenta. U skladu sa plan matricom, izvedeni su 8 eksperimenata variranjem nivoa svih tri parametara. Ispitana su mehanička svojstva dobivenih kompozita.



*Slika 8: Ovisnost savojne čvrstoće o procesnim parametrima i duljini vlakana*  
 Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 8 i 9. Mehanička svojstva najviše ovise o duljini vlakana, manji je utjecaj temperature izravnog pre{\an}ja, a najmanje utje{\e} vrijeme pre{\an}ja.

Na slici 8 prikazana je ovisnost udarne ~vrsto~e o procesnim parametrima promjenljivoj duljini vlakana, te konstantnoj temperaturi i vremenu pre{\an}ja. Udarne ~vrsto~a određena pri ispitivanju epruveta izmjera 10 mm · 10 mm i 15 mm · 15 mm je vi{\a} za kompozite sa du\jim vlaknima. Regresijska jedna\ba za savojnu ~ilavost određenu na temelju ispitivanja epruvete 15 mm · 15 mm glasi:

$$y(X) = -32,80 + 0,46X_1 - 1,40X_2 - 0,66X_3 + 0,02X_2X_3 \quad (1)$$



*Slika 8: Ovisnost savojne ~vrsto~e kompozita o procesnim parametrima*

Na slici 8 prikazana je ovisnost savojne ~vrsto~e kompozita o procesnim parametrima.. Kod savojne ~vrsto~e zamjetljiv je obrnuto proporcionalan utjecaj duljine vlakana. Regresijska jedna\ba za savojnu ~vrsto~u ima oblik:

$$y(X) = 58,76 + 1,65X_1 - 3,80X_2 - 0,83X_3 + 0,06X_2X_3 \quad (2)$$

Kod du\jih vlakana u kompozitu dolazi do njihovog djelomi~nog prepletanja i koncentracije u dijelu kalupa, pri ~emu se smanjuje ravnomjeran raspored.

Pritisna ~vrsto~a svih ispitivanih kompozita su obrnuto proporcionalne od duljine vlakana i kre~u se od 147 do 245 N/mm<sup>2</sup>.



U pogledu toplinske postojanosti svi su kompoziti izdržljivi pri temperaturama višim od 210 °C i zadovoljavaju potrebne kriterije za visoko temperaturne primjene.

### **Zaključak**

Ispitana su mehanička i termička svojstva kompozitnog materijala sa različitim sadržajem i duljinom vlakana. Optimalni rezultati su dobieni za kompozite sa sadržajem ugljeničnih vlakana 57-67%.

Iz rezultata ispitivanja planiranog eksperimenta, određeni su optimalni procesni parametri za proizvodnju kompozita: temperatura pre{\anja 160 °C, duljina ugljikovih vlakna 25 mm i vrijeme pre{\anja 25 min.

Kompozit na osnovi fenolne smole ojačane ugljikovim vlaknima, proizveden s navedenim procesnim parametrima i odabranom duljinom vlakana ima sljedeća mehanička svojstva: savojna \vrstoća od 247 N/mm<sup>2</sup>, modul savojnosti od 27,6 GPa, pritisna \vrstoća 234 N/mm<sup>2</sup>. Vrijednosti savojne \ilavosti na epruveti 10 mm · 10 mm jednaka je 110kJ/m<sup>2</sup> a na epruveti 15 mm · 15 mm 91 kJ/m<sup>2</sup>.

Kompozitni dijelovi proizvedeni pri navedenim procesnim parametrima i uz odabranu duljinu ugljikovih vlakana svojim svojstvima u potpunosti zadovoljavaju o\ekivanja pri njihovoj ugradnji u automobilskoj i vojnoj industriji, za sportske rekvizite, te dijelova koji se upotrebljavaju za protugradne rakete.

### **Literatura**

- 1.W. Fritz: *Carbon fibers and their composites*, First seminar on carbon materials, 1985, Vinca, str.1-23
- 2.S.N. Sautin: *Planirovanie eksperimentov v himii i himiceskoj tehnologii*, Himia, Leningrad, 1973
3. R.M.Gill: *Carbon fibers in composite materials*, ILIFFE, 1972
- 4.S.K. De, J.R. White: *Short Fibre – polymer composites*, Woodhead publishing limited, Cambridge, 1996
5. J. Delmonte : *Tehnology of carbon and graphite fiber composites*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1981
6. A. Knop, W. Scheib: *Chemistry and Application of Phenolic Resins*, Springer-Verlag, Berlin, 1979
7. K. K. Chawla: *Composite Materials Science and Engineering*, Springer-Verlag, New York, 1985

### **Summary**

In this paper the tehnology for production of short carbon fibers moulding compound is described. The characterization of the starting raw materials is perfomed and moulding compounds with different fiber/matrix ratio and

different fiber length are obtained. From the different lab – samples molded parts are made.

The influence of the main processing parameters of short carbon fiber/phenolic resin composite on its mechanical properties is investigated and the optimal processing conditions are determined. For investigation the full factorial experimental design is used in which these parameters are varied: fiber length, temperature and time of the press cycle. As a result the regression equation for impact resistance, compression strength, flexure strength and the modulus of elasticity are determined. The obtained results has justified the application of this material in automotive, leisure, military and other industries where high temperature resistance and high mechanical strength is required.