

УДК 667.64:678.026

П.Д.Стухляк¹, І.Г.Добротвор¹, А.В.Букетов², І.Т.Сорівка¹¹ Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя²Херсонський державний морський інститут

ВПЛИВ ОБ'ЄМУ ЗОВНІШНІХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НА ЗАЛИШКОВІ НАПРУЖЕННЯ В ЕПОКСИКОМПОЗИТАХ

Досліджено залежності фізико-механічних властивостей епоксикомпозитного матеріалу з дисперсним наповнювачем від вмісту наповнювача в олігомері та складено алгоритми обчислень на основі аналізу величини об'єму зовнішніх поверхневих шарів.

Ключові слова: наповнювач, композит, полімер, олігомери, залишкові напруження, зовнішні поверхневі шари, концентрація, покриття, система, закон розподілу, об'єм, протяжність, пакування.

Постановка проблеми. На даний час розвитку промисловості України актуальним є покращення ресурсо- і енергозберігаючих технологій та зниження енерго- та металоємності механізмів і машин за рахунок використання полімерних композиційних матеріалів (КМ). У цьому плані композити на основі епоксидного зв'язувача можуть вирішити дану проблему, оскільки вони мають розвинуту сировинну базу, високі питомі показники, технологічність при формуванні у вигляді покриттів на довгомірних поверхнях складного профілю [1–3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із основних завдань при формуванні композиту є забезпечення оптимальних умов фізико-хімічної взаємодії на межі поділу фаз „олігомер – наповнювач”. При цьому, важливим є дослідження міжфазової взаємодії макромолекул зв'язувача з активними центрами на поверхні наповнювача при формуванні епоксикомпозитів. При їх затвердненні формується просторова сітка, структура котрої може бути змінена при введенні наповнювачів різної фізичної природи. При певних умовах введення наповнювачів приводить до підвищення фізико-механічних характеристик КМ. Процеси структуроутворення при формуванні композиту на межі поділу фаз „наповнювач – зв'язувач” суттєво впливають на властивості матеріалу у процесі експлуатації [2].

На нашу думку, потенційні можливості КМ реалізовані ще не в повній мірі. Перш за все це пов'язано з тим, що недостатньо досліджена взаємодія на границі поділу фаз композиту при використанні різних за природою наповнювачів. У цьому випадку на межі поділу фаз утворюються зовнішні поверхневі шари (у подальшому ЗПШ). Під ЗПШ ми розуміємо той матеріал в околі межі поділу фаз, що відрізняється за структурою і властивостями, в тому числі і оптичними, від матеріалу у об'ємі матриці. Вони складаються з адсорбційних поверхневих шарів та шарів, на характеристики яких впливають залишкові напруження, що виникають при формуванні композитів та забезпечують зміну їх властивостей.

Метою роботи є встановлення закономірностей зміни фізико-механічних властивостей епоксидних композитів від величини наповнення олігомера на прикладі наповнювача карбід бору, використовуючи оцінки зміни об'єму зовнішніх поверхневих шарів.

Результати дослідження. Оцінювання структурних параметрів ЗПШ у зшитому стані здійснювали, використовуючи оптичну апаратуру та проводили цифрове фотографування тонких плівок зразків, у результаті чого отримували фотографії у форматі BMP (Bitmap Picture). На попередньому етапі досліджень, на основі програмного забезпечення на базі Mathcad обчислювали об'єми ЗПШ для різних концентрацій наповнювача (лістинг 1). Проводили дослідження залишкових напружень від об'єму ЗПШ у композитах при концентрації 0, 20, 30, 40, 50, 60, 80мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру для наповнювача карбиду бору з дисперсністю часток 63 мкм.

Лістинг 1

Густина зерна наповнювача	$\rho z_1 := 2.54$		
Дисперсність наповнювача	$d_1 := 63 \cdot 10^{-4}$	$r_1 := \frac{d_1}{2}$	$r_1 = 3.15 \times 10^{-3}$
Об'єм зерна наповнювача	$vz_1 := \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_1^3$		$vz_1 = 1.309 \times 10^{-7}$
Маса зерна наповнювача	$mz_1 := \rho z_1 \cdot vz_1$		$mz_1 = 3.325 \times 10^{-7}$
Кількість зерен в даній концентрації наповнювача	$nz_1 := \frac{qn}{mz_1}$		
Максимальна протяжність ЗПШ	$a_1 := 26.8 \cdot 10^{-4}$		
Центральна протяжність ЗПШ	$R_1 := r_1 + a_1$		$R_1 = 5.83 \times 10^{-3}$
Об'єм зерна наповнювача з приєднаними ЗПШ	$Vz_1 := \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_1^3$		$Vz_1 = 8.3 \times 10^{-7}$
Об'єм одного ЗПШ	$V1zps_1 := Vz_1 - vz_1$		$V1zps_1 = 6.991 \times 10^{-7}$
Об'єми ЗПШ в концентрації наповнювача КМ	$Vzps_1 := nz_1 \cdot V1zps_1$		

Встановлено, що відсотковий вміст ЗПШ в олігомері змінюється нерівномірно (рис. 1) із точкою перегину для наповнення $q=41,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. смоли. У цьому випадку $V_{зпш}=85\%$ від загального об'єму олігомеру. Слід зазначити, що ця характерна точка відповідає граничному вмісту наповнювача B_4C , при котрому вміст гель-фракції у композиті починає зменшуватись із $G=97,5\%$ до $G=97,1\%$ [3].

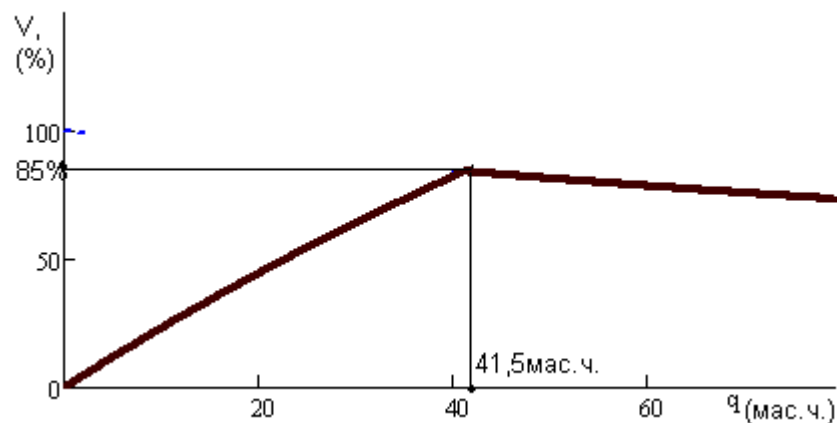


Рис. 1. Залежність відсоткового вмісту ЗПШ в олігомері композиту від наповнення дисперсіями карбиду бору.

Залишкові напруження у покриттях визначали залежно від природи та вмісту наповнювачів, використовуючи консольний метод [4]. Покриття формували на сталій основі з товщиною $\delta=0,3$ мм (рис. 2).

Величину залишкових напружень $\sigma_{зал}$ визначали за формулою:

$$\sigma_{зал} = \frac{HE \delta^3}{3L^2 (\delta + \delta^*) \delta^*}$$

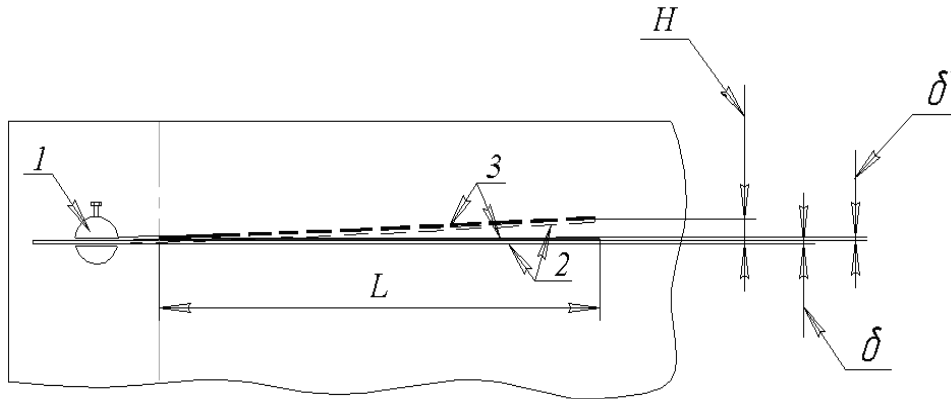


Рис. 2. Схема формування зразків для дослідження залишкових напружень у захисних покриттях:

- 1 – опора, до якої кріпиться зразок із покриттям;
- 2 – основа зі сталі Ст.3;
- 3 – захисне покриття;
- H – відхилення пластинки-основи від початкового положення;
- L – довжина пластинки-основи з покриттям;
- δ – товщина пластинки-основи;
- δ^* – товщина покриття.

Отримані результати вимірювання дали змогу побудови графіка параметричної залежності залишкових напружень матеріалу від відсоткового вмісту ЗПШ у композиті (рис. 3 а, б).

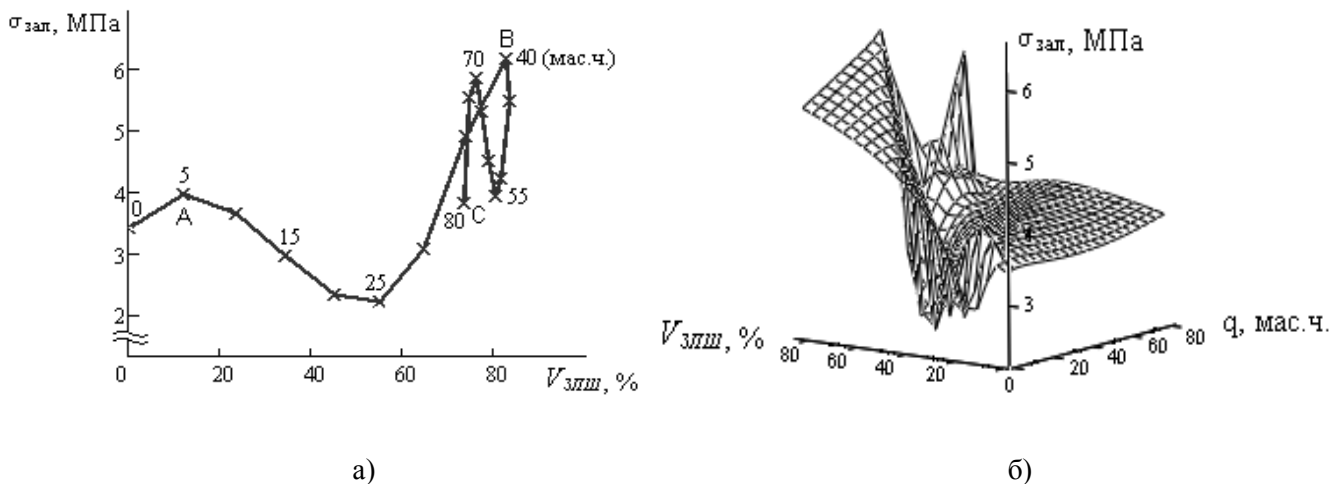


Рис. 3. Параметрична залежність залишкових напружень від об'єму ЗПШ в епоксикомпозиті для наповнювача В₄С (цифрами позначено кількість В₄С у мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. зв'язувача) (а) та трьохвимірна апроксимація залежності залишкових напружень від об'єму ЗПШ та вмісту наповнювача у композиті (б).

При застосуванні КМ у вигляді покриттів цікавими є дослідження залежностей фізико-механічних властивостей матеріалу від об'ємного відсоткового вмісту ЗПШ у зв'язувачі. Закон розподілу відстані до найближчого зерна наповнювача для плоского випадку (проекція на площину, або січення) має вид [5]:

$$fp(r) = 2\pi r \lambda \cdot e^{-\lambda \pi \cdot r^2}$$

Тоді математичне сподівання відстані між парами найближчих часток обчислюється за формулою:

$$RR = \frac{1}{2\sqrt{\lambda}}$$

і для концентрації λ^* наповнювача карбід бору становить 45 мкм, і є дещо нижчою, аніж для просторового випадку. Закон розподілу відстані до n – того найближчого зерна наповнювача має вид [5]:

$$f_{pn}(r) = \frac{a(r)^{n-1}}{(n-1)!} \cdot e^{-a(r)} \cdot 2\pi\lambda \cdot r, \quad a(r) = \pi \cdot r^2 \cdot \lambda.$$

Для дослідження параметричної залежності $R(q)$ (рис. 3 а, б) від вмісту дисперсного наповнювача карбід бору використовуємо співвідношення між об'ємними характеристиками складових композиту (лістинг 2).

Лістинг 2.

$$\begin{aligned} qn^T &= (0 \ 20 \ 30 \ 40 \ 50 \ 60 \ 80) & q_0 &:= 100 & \rho_0 &:= 1.16 \\ vn_1 &:= \frac{qn}{\rho z_1} & v_0 &:= \frac{q_0}{\rho_0} & vs_1 &:= vn_1 + v_0 \\ \lambda &:= \frac{nz_1}{vs_1} & M &:= \frac{0.55}{\sqrt[3]{\lambda + 1000}} - \pi \cdot \lambda \cdot (r_1)^4 \\ C &:= \text{cspline}(qn, M) & R(q) &:= \text{interp}(C, qn, M, q) \end{aligned}$$

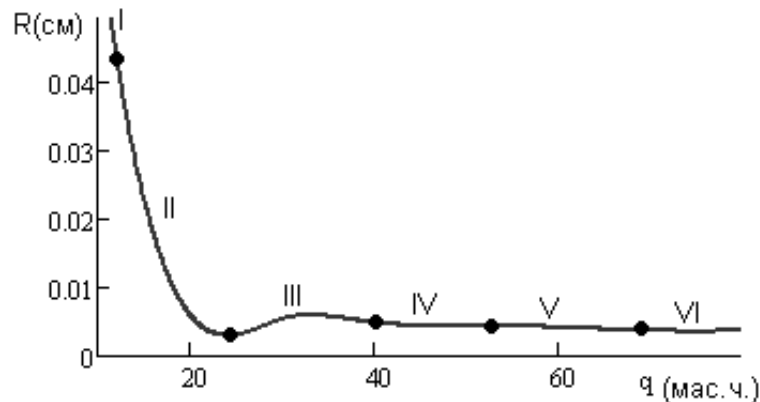


Рис. 4. Залежність відстані між парами найближчих часток від вмісту наповнювача (карбіда бору).

Аналіз результатів здійснювали, аналізуючи ділянки зміни вмісту дисперсного наповнювача на кривій параметричної залежності $R(q)$ (рис. 4), (табл. 1). Кожна з таких ділянок відділяється від іншої точками на графіку, що відповідають різним станам пакування кулястих областей часток із приєднаними ЗПШ. Перша (I) ділянка характеризується початковим порушенням однорідності матеріалу, II – відповідає найбільш розрідженій насиченій системі [6] вільних від ЗПШ областей олігомера, III – частинки наповнювача з приєднаними ЗПШ утворюють найбільш розріджене повне покриття [6], при якому зовнішні поверхневі шари заповнюють майже весь об'єм олігомера, IV – ЗПШ утворюють найбільш розріджену систему, V – частки наповнювача із приєднаними ЗПШ утворюють найбільш щільну систему пакування [6], VI – відбувається деформація матеріалу, що приводить до зменшення об'єму ЗПШ.

Таблиця 1

Вплив вмісту наповнювача на величину залишкових напружень в епоксикомпозитних покриттях для наповнювача карбиду бору

Вміст наповнювача, мас.ч.	Ділянки зміни q	Об'єм ЗПШ, $V_{зпш}, \%$	Характер зміни для $V_{зпш}$	Залишкові напруження, $\sigma_{заль}, \text{МПа}$	Характер зміни для $\sigma_{заль}$
0–5	I	0–12	↑	3,43–3,96	↑
5–25	II	12–55	↑	3,96–2,23	↓
25–40	III	55–83	↑	2,23–6,14	↑
40–55	IV	83–80	↓	6,14–3,95	↓
55–70	V	80–76	↓	3,95–5,84	↑
70–80	VI	76–73	↓	5,84–3,83	↓

Примітка:

Характер зміни: ↑ – зростання; ↓ – спадання.

Найбільш низькі значення залишкових напружень відповідають II і III ділянкам досліджуваної залежності (рис. 3 а), тобто для $V=40\dots70\%$ від об'єму композиту (нижня частина ділянки АВ (рис. 3 а)) і близьким до 98...99% від об'єму олігомера при вмісті наповнювача $q=18\dots40$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера. Подальше збільшення вмісту наповнювача в олігомері призводить до зниження об'єму ЗПШ у композиті і до нерівномірності характеру змін залишкових напружень. Числові результати досліджень при різних діапазонах вмісту наповнювача приведено в таблиці 1.

Висновки. Найбільш низькі значення залишкових напружень 2,2...3,9 МПа у сформованому композитному матеріалі із використанням дисперсного наповнювача B_4C спостерігали для вмісту від 5 до 25 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера. При цьому зберігається характер зміни загального об'єму ЗПШ (зростання) і залишкових напружень (спадання) при збільшенні вмісту наповнювача. Структура композиту у даному випадку відповідає найбільш розрідженій насиченій системі вільних від ЗПШ областей олігомера. Ефективна відстань між частками наповнювача із приєднаними ЗПШ для такого матеріалу з рівномірно розподіленою структурою становить 47,7мкм. Композитний матеріал сформований при вказаному вмісті наповнювача може бути рекомендований для довготривалого використання у вигляді захисних покриттів. Слід зауважити, що результати останніх досліджень добре узгоджуються з результатами відомих досліджень. Описаний метод може бути використаний і для матеріалів з іншими дисперсними наповнювачами.

1. Адаменко Н.А. Конструкционные полимерные композиты / Адаменко Н.А., Фетисов А.В., Агафонова Г.В. – Волгоград, 2010. – 101 с.
2. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Липатов Ю.С. – К.: Наукова Думка, 1980. – 260 с.
3. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
4. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / Карякина М.И. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
5. Вентцель Е.С. Теория вероятностей / Вентцель Е.С., Овчаров Л.А. – М.: Наука, 1969. – 368с.
6. Тот Л.Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве / Тот Л.Ф. – М.: Госуд. изд. физ-матем. литер-ры, 1958. – 363 с.