

**І.Г. Добротвор<sup>1</sup>, Д.П. Стухляк<sup>2</sup>**

*Тернопільський національний економічний університет<sup>1</sup>*

*Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя<sup>2</sup>*

### **МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ МЕЖ КОМІРКОВИХ СТРУКТУР КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ**

*Запроваджений механізм дослідження процесів структурування у епоксикомпозитах на межі поділу фаз у системі «епоксидний зв'язувач-наповнювач».*

*Ключові слова: зв'язувач, олігомери, наповнювач, зовнішні поверхневі шари.*

**И.Г. Добротвор, Д.П. Стухляк**

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГРАНИЦЫ ЯЧЕЙСТНЫХ СТРУКТУР КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Предложен механизм исследования процессов структурирования в эпоксикомпозитах на границе раздела фаз в системе «эпоксидное связующее-наполнитель».*

*Ключевые слова: связующее, олигомеры, наполнитель, внешние поверхностные слои.*

**I. Dobrotvor, D. Stuhlyak**

### **MODELING OF KINETICS OF THE LIMITS OF CELLULAR STRUCTURES OF COMPOSITE MATERIALS**

*A mechanism to research the processes of structuring of epoxy composites at the phase interface in the system "epoxy binder-filler" has been introduced.*

*Keywords: binders, oligomers, filler, outer surface layers.*

**Постановка проблеми.** Матеріали, що створені на основі епоксидних композитів, дозволяють формувати із них покриття для захисту поверхонь складного профілю та значної площі. Введення дисперсного наповнювача в матрицю композитних матеріалів (КМ) приводить до зміни процесів зшивання останньої. Навколо часток наповнювача утворюються зовнішні поверхневі шари (ЗПШ) значної протяжності, які за своїми фізико-механічними властивостями відрізняються від матриці КМ в об'ємі [1].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Розвиток сучасної промисловості, зокрема її газотранспортної, нафтопереробної, харчової та інших галузей, вимагає розроблення матеріалів для покриттів деталей вузлів технологічного обладнання, які є ефективними при захисті від корозії металоконструкцій, проявляють високі експлуатаційні характеристики в умовах впливу знакозмінних навантажень і значного градієнта температур. Окреслення контурів ЗПШ окремих частинок (зерен) та їх кластерів, як областей синергічного результату взаємодії є одним із способів оцінки властивостей покриттів з використанням розроблених КМ. Оцінка протяжностей та топології контурів утворених комірок дасть змогу зрозуміти динаміку та взаємодію областей мікроструктур тонких плівок епоксикомпозитів [2].

**Постановка завдань.** Як відомо із попередніх досліджень [2], при зшиванні матриці у присутності дисперсного наповнювача навколо них утворюються ЗПШ в об'ємі олігомеру, форма, розміри і механічні властивості яких залежать від фізичної природи наповнювача, а також від його дисперсності та форми поверхні зерен. Формування структур ЗПШ розглянемо на прикладі зразків епоксикомпозиту на основі зв'язувача - епоксидного діанового олігомера марки ЕД-20. Тверднення здійснювали поліетеленполіаміном (ПЕПА). Як наповнювачі використано порошки електрокорунду, фериту марки 1500 НМЗ, карбіду кремнію та карбіду бору з дисперсністю 63мкм.

**Викладення основного матеріалу.** Дослідження мікроструктури КМ дають можливість стверджувати, що ЗПШ, які утворюються навколо дисперсних часток наповнювача у процесі тверднення композиту, ростуть у часі не рівномірно. Кінетику метричних змін останніх можна охарактеризувати як комбінацію асимптотично спадного інерційного та затухаючого коливного процесів. Кількість змін напрямів поширення мікроструктур ЕК для різних дисперсних наповнювачів варіюється від 3 до 5 раз на проміжку тверднення від 5 до 45хв, причому характер поширення ЗПШ носить усі ознаки плоскої хвилі в обмеженій області із нежорсткою межею. Розглянемо задачу по знаходженні межі зворотного ходу такої хвилі (відкатів)  $p$  структур ЗПШ у напрямку вибраної магістральної лінії  $m$ . Під межею відкату для однієї конкретної частки

розуміємо ділянку (борт) лінії, прямої чи кривої, яка в процесі формування ЗПШ даної частки не перетинається фронтом  $fr$  його поширення за виключенням окремих точок дотику. Прослідкуємо зміну швидкості  $z(t)$  фронту  $fr$  поширення ЗПШ в двовимірній системі координат  $(C, x_1, x_2)$  вздовж деякої магістральної лінії  $m$ , що проходить через центр  $C$  дисперсної частки наповнювача, як функції двох змінних виду:

$$z(x_1, x_2) = a_1(t_k) \cdot x_1(t_k) + a_2(t_k) \cdot x_2(t_k), \quad (1)$$

Де параметр  $t_k$  набуває значень із деякої додатної числової послідовності. Таким чином в деякий момент  $t_0$  вектор найшвидшого зростання  $\vec{G}(t_0) \equiv grad_0 z = \alpha_0 \vec{i} + \beta_0 \vec{j}$  може змінити напрям на  $\vec{g} = \alpha_1 \vec{i} + \beta_1 \vec{j}$  в точці  $A(x_a; y_a)$  області обмежень внаслідок взаємодії із інших сусідніх дисперсних часток.

Використовуючи метод математичного більярду для випуклих областей (рис.1), перетворення коефіцієнтів функції  $z(t)$  (1) будемо моделювати як відбивання пружної кульки від меж області обмежень – відрізка деякої прямої  $p$  (межі відкатів), аналітичне представлення якої знаходимо, прийнявши до уваги той факт, що зміна напрямку градієнту  $G(t)$  швидкості поширення ЗПШ проходить у точці  $A = m \cap p$  так, щоб зберігалась величина кута із перпендикуляром  $q$  проведеного до прямої  $p$  в точці  $A$ :

$$(q \wedge \vec{g}) = (\vec{G}(t_0) \wedge q) = \varphi. \quad (2)$$

При цьому, якщо позначити  $(\vec{G}(t_0) \wedge m) = \psi$ , тоді:

$$(m \wedge \vec{g}) = \varphi + \psi < \pi/2, \quad (3)$$

де  $\psi$  – кут між магістральною лінією  $m$  і нормаллю  $q$  до поверхні фронту  $fr$  поширення ЗПШ частки  $C$  в точці  $A$  дотику до межі  $p$ .

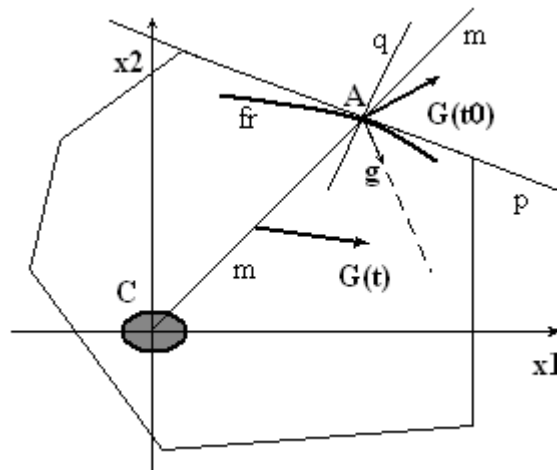


Рис. 1. Схема поширення фронту зовнішніх поверхневих шарів для тонкої плівки епоксикомпозиту в процесі формування вздовж магістральної лінії

Рівняння прямої  $p$  отримуємо, використовуючи відповідні твердження аналітичної геометрії:

$$(r_1 \beta_0 - r_2 \beta_1)x - (r_1 \alpha_0 + r_2 \alpha_1)y + r_1 \omega_0 - r_2 \omega_1 = 0, \quad (4)$$

Де:

$$\omega_k = \beta_k x_a - \alpha_k y_a, \quad k = 1; 2.$$

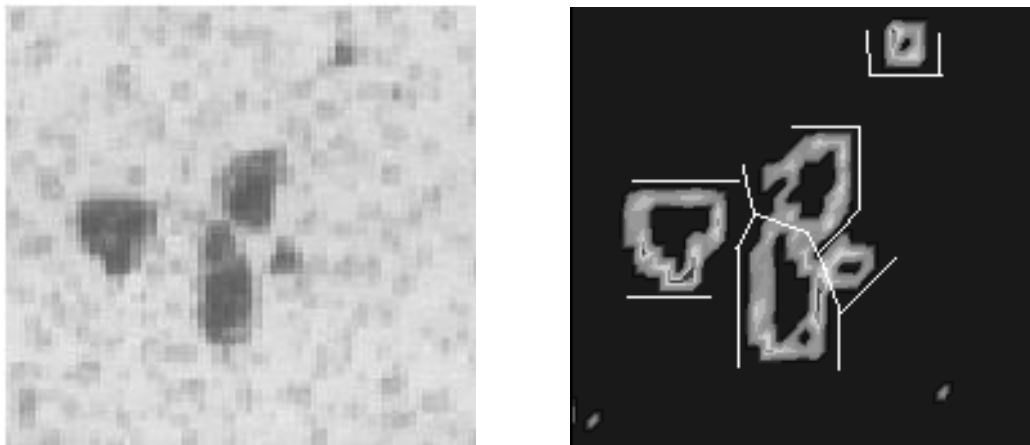
$$r_1 = \left| \vec{G} \right| = G \cdot \cos(\varphi - \psi), \quad r_2 = \left| \vec{g} \right| = G \cdot \cos(\varphi + \psi), \quad (5)$$

Параметри  $\varphi$  та  $\psi$  задовольняють умови (2) і (3).

Для випадку  $r_1 = r_2$  спостерігали абсолютно пружне відбивання, що з точки зору фізики епоксикомпозитів означає зміну орієнтації поширення мікроструктур у процесі тверднення без втрат, що виходять за рамки розглядуваної замкненої фізичної системи, але необхідні для того, щоб процес, що розглядають не виходив за межі допустимої області. На практиці такі втрати неминучі, а тому завжди  $r_1 > r_2 \neq 0$ , таким чином із (4) і (5) отримуємо оцінку відношення інтенсивностей поширення ЗПШ до і після реакції межі:

$$s_1 \equiv \frac{r_1}{r_2} = \frac{\cos(\varphi - \psi)}{\cos(\varphi + \psi)} < \left| \frac{\beta_1(\alpha_0 - \beta_0)}{\beta_0(\alpha_0 + \beta_0)} \right| < 1. \quad (6)$$

Процес відбивання від сегментів-обмежень може відбуватись надалі і, таким чином можна отримати набір обмежень у вигляді набору прямих, які власне і формують деяку область за межі якої не можуть поширитись ЗПШ даної розглянутої частки дисперсного наповнювача (рис.2).



**Рис. 2. Фото (зліва) зразка тонкої плівки епоксикомпозиту з наповненням порошку фериту марки 1500 NM3 із дисперсністю 63мкм в якості наповнювача та діаграма візуалізації (справа) з допомогою оператора максимального градієнту зовнішніх поверхневих шарів часток фериту цього ж зразка. Межі комірок поширення ЗПШ зображено тонкими лініями.**

Кількість змін напрямку градієнту  $\vec{G}(t)$  може бути лише скінченною. Існує  $r_{кр}$  - критичне значення модуля градієнту функції  $Z(t)$ , для якого вже стає беззмисловою задача пошуку умов найбільшого зростання. Коефіцієнт втрат, як узагальнення (6),

$$s_k = \frac{r_k}{r_{k+1}}, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

характеризується очевидно фізико-хімічними умовами формування ЗПШ. Досягнення ж  $r_{кр}$  у ході процесу тверднення КМ фактично означає завершення процесів поширення і формування зовнішніх меж ЗПШ дисперсної частки. На самій межі здійснюється перемикання режимів поширення ЗПШ, тобто забезпечується осциляція поширення з певною частотою

$$\gamma = \frac{a}{k(t)}, \quad a > 0, \quad (8)$$

Коефіцієнт втрат (7) може бути оцінений з допомогою функції  $k(t)$ , яка характеризує залежність від часу спадання частоти коливної складової швидкості поширення структур ЗПШ у процесі тверднення КМ (рис.3).

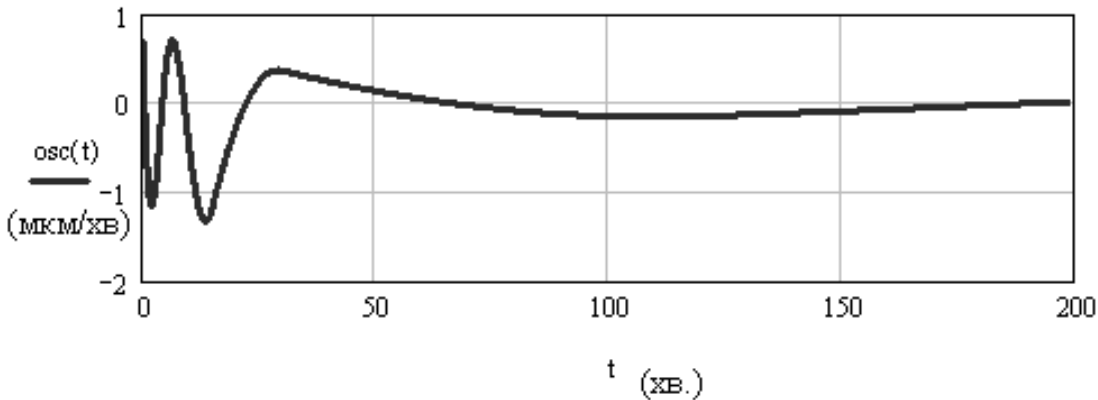


Рис. 3. Коливна складова радіальної швидкості розповсюдження структур ЗПШ епоксикомпозиту з феритом у якості дисперсного наповнювача

На основі експериментальних даних отримано аналітичний вид характеристик  $k1(t)$  зміни частот коливності відносно першого (початкового) чверть періоду поширення ЗПШ дисперсних часток різних видів наповнювачів: фериту, електрокорунду, карбіду бору та карбіду кремнію:

$$k1_{feryt} = 0.7 + 0.03 \cdot t - 6.6 \cdot 10^{-5} \cdot t^2;$$

$$k1_{cor} = 0.16 + 0.075 \cdot t - 2.8 \cdot 10^{-4} \cdot t^2;$$

$$k1_{b4c} = 0.7 + 0.02 \cdot t - 2.9 \cdot 10^{-5} \cdot t^2;$$

$$k1_{sic} = 0.4 + 0.03 \cdot t - 5.05 \cdot 10^{-5} \cdot t^2.$$

Аналітичне представлення процесу розповсюдження ЗПШ відносно центру дисперсної частки може бути записане у вигляді:

$$y(t) = q_0 + q_1 e^{-\alpha t} + q_2 e^{-\beta t} \sin(\gamma t + \varphi), \quad (9)$$

Де параметри  $\alpha > 0$ ,  $\beta > 0$ ,  $\gamma$  та  $\varphi$  визначаються із графічного представлення експериментальних даних замірів протяжності ЗПШ, функціонально залежних від часу,  $q_0$ ,  $q_1$ ,  $q_2$  – сталі. У результаті врахування зміни частот коливних складових (9) шляхом введення нової часової шкали, в якості прикладу для наповнювача ферит в КМ отримуємо графіки коливної складової швидкості поширення ЗПШ із стабільним періодом коливань (рис.4).

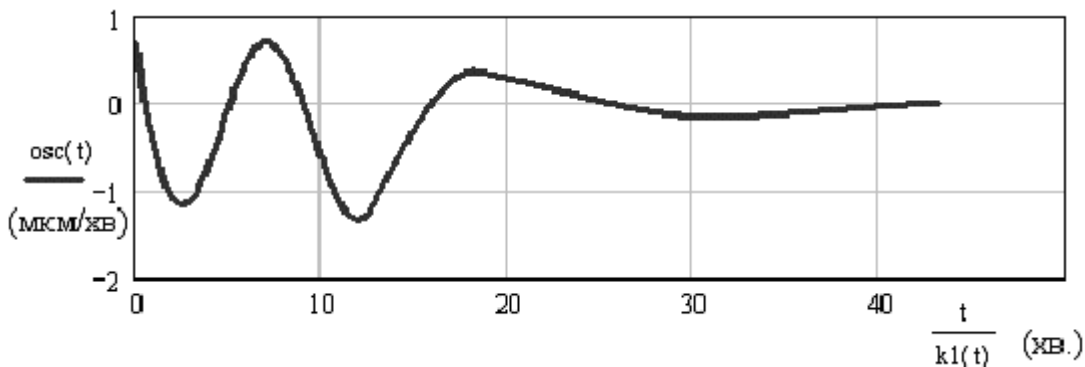


Рис. 4. Коливна складова радіальної швидкості розповсюдження структур ЗПШ епоксикомпозиту з дисперсним наповнювачем феритом із скорегованою часовою шкалою

У більш загальному випадку коливань пружних тонких оболонки для оцінки внутрішніх зусиль, які характеризуються хвильовими переміщеннями  $y(t)$  на двовимірних областях, рівняння згинних коливань записується у виді:

$$D\Delta\Delta y + \rho h y = q(x_1, x_2, t), \quad (10)$$

Де  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}$  - оператор Лапласа по змінних, що визначають просторові

координати тонких плівок КМ товщиною  $h$ ,  $D$  - параметр жорсткості згину для головного напрямку,  $q$  - функція навантаження [3, 4].

Відмітимо, що кількість осциляцій, яка оцінюється кількістю спадних ділянок на графіках поширення ЗПШ КМ із різними дисперсними наповнювачами не перевищує трьох:  $n \leq 3$ . У випадку динамічної системи двох абсолютно пружних мас, що стикаються по прямій [5], повне число зіткнень (ударів) рівне  $[\pi \cdot 10^N]$ , де  $N$  визначається співвідношенням мас двох абсолютно пружних куль, що підлягають аксіомам математичного більярду:  $M/m = 10^{2N}$ . Таким чином у випадку поширення ЗПШ у випуклих областях (рис.1), тобто для достатньо віддалених одна від одної дисперсних часток, отримуємо:  $M \approx m$  для  $N=0$  в силу спостережуваних експериментальних даних:  $n \leq [\pi \cdot 10^0]$ . Отриманий висновок про наближену рівність мас ділянок матриці КМ, що взаємодіють при поширенні ЗПШ в деякому опуклому околі дисперсної частки, опосередковано підтверджує отримані експериментальні дані про протяжність ЗПШ і прилеглих до нього зон матриці КМ.

**Висновки.** Отримані рівняння (4) меж комірок ЗПШ та коефіцієнта затухання поширення (6) дозволяють підтвердити правильність методів дослідження тонких плівок ЕК із наповнювачами різної природи в процесі формування та виявити коміркову структуру ЕК. Це справедливо як для часток дисперсного наповнювача у випадку невеликої щільності наповнення, так і для кластерів ЗПШ, що формуються у результаті взаємодій ЗПШ окремих часток, якщо вміст дисперсного наповнювача значний. В останньому випадку межі комірок можуть бути спільними для групи декількох окремих часток. Рівняння типу (9) та (10) передбачають параметри способів поширення мікроструктур ЗПШ навколо дисперсних часток наповнювача у композитних матеріалах.

Результати досліджень дають змогу прогнозувати властивості матеріалів із використанням дискретних наповнювачів і отримувати матеріали із наперед заданими властивостями за рахунок керування процесами формування епоксикомполімерів. Це дозволить підвищити показники їх адгезійної та когезійної міцності, корозійної тривкості і стійкості до спрацювання, дасть можливість у широких межах регулювати експлуатаційні характеристики розроблених матеріалів.

#### Список використаних джерел:

1. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – К.: Наукова думка. – 1980. – 260с.
2. П.Д.Стухляк, І.Г.Добротвор, Р.З.Золотий, А.В.Букетов. Дослідження впливу природи наповнювачів і товщини покриттів на зміну градієнта кольорів та внутрішні напруження в епоксикомполімерах. // Вісник КНУДТ, №5, 2006, с. 82-87.
3. Василенко М.В., Алексейчук О.М. Теорія коливань і стійкості руху. – К.: Вища шк., 2004. – 525с.
4. Колеблемость решений дифференциальных уравнений в пространствах постоянной кривизны / М.К. Бугир, И.Г. Добротвор. – К. – ИМАН УССР, 1988. – 52 с.
5. Г.А.Гальперин. Биллиардная динамическая система для числа  $\pi$ . // Математическое просвещение, сер.3, №5, 2001.

Стаття надійшла до редакції 25.04.2016.