

УДК 667.64:678.026

Букетов А.В., д.т.н., Сапронов О.О., аспірант

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ ВІД ВМІСТУ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ З МЕТОЮ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ПІДЙОМНО-ТРАНСПОРТНИХ МЕХАНІЗМІВ

Постановка проблеми. Композитні матеріали (КМ) знайшли широке застосування у промисловості, зокрема, їх ефективно використовують для збільшення ресурсу експлуатації підйомно-транспортних механізмів у суднобудуванні. При цьому КМ використовують у вигляді як промислових матеріалів, так і антикорозійних та зносостійких захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Застосування покриттів, наповнених різних за формою і природою грубо- та дрібнодисперсних наповнювачів, для підйомно-транспортних механізмів у суднобудуванні обумовлює комплекс їх властивостей: довговічність і хімічна стійкість до морського середовища, стійкість до низьких температур, низька теплопровідність порівняно з металами. Крім того, матеріали на основі полімерів можна використовувати у вигляді компаундів, що забезпечує їх еластичність. Очевидно, що ця властивість КМ, яка відсутня в металах та сплавах, поряд з поліпшеними фізико-механічними та теплофізичними властивостями забезпечує широке використання полімерних композитів. Додатково можна стверджувати, що за рахунок перерахованих показників КМ на полімерній основі успішно конкурують з класичними конструкційними матеріалами і у багатьох випадках перевищують їх [1].

Виходячи з цього перспективним на сьогодні є використання полімерних КМ, наповнених дисперсними та дрібнодисперсними добавками, що дозволяє в широких межах прогнозовано регулювати експлуатаційні характеристики матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Основним фактором подальшого зростання обсягів виробництва КМ є покращені їх фізико-механічні властивості в умовах експлуатації матеріалів під дією знакозмінних навантажень та циклічних температур. Інформація про характеристики міцності полімерних композитів прискорює розширення спектра їх застосування, зокрема і для підйомно-транспортних механізмів. Покращення характеристик КМ досягають, у першу чергу, введенням у зв'язувач наповнювачів, впливом енергетичних полів при оптимальних умовах формування матеріалів, а також температурно-часовими режимами формування композитів. Серед зв'язувачів, які використовують для формування КМ, широко застосовують епоксидну смолу ЕД-20, затвердження якої проводять при кімнатній температурі. Це приводить до формування КМ з комплексом необхідних

властивостей, які можна суттєво поліпшити внаслідок додаткової термічної обробки композитів за оптимальних температурно-часових режимів. Водночас, введення в епоксидну смолу ЕД-20 наповнювачів зумовлює не тільки зниження вартості матеріалів і покриттів на їх основі, але й підвищує температуру склування КМ завдяки зниженню концентрації реакційноздатних груп та сегментів ланцюгів макромолекул. Це у свою чергу приводить до зниження температурного піка на екзотермі затвердження. Окрім того, введення наповнювачів зменшує можливість утворення тріщин на початковому етапі формування КМ, знижує ступінь усадки, що, як наслідок, поліпшує фізико-механічні і теплофізичні властивості матеріалів [2].

Мета роботи – на основі залежності властивостей матеріалів від вмісту наповнювачів встановити критичний вміст дисперсних часток у зв'язувачі для формування покриттів з необхідним комплексом властивостей.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [3], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Зшивали КМ, вводючи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювачі було використано частки двоокису цирконію (ZrO_2) і оксиду алюмінію (Al_2O_3) з дисперсністю 63 мкм. Двоокис цирконію знайшов широке застосування при виготовленні вогнетривких матеріалів. Стосовно оксиду алюмінію, то окрім вогнетривкості, матеріали з даним наповнювачем мають високу твердість і антифрикційні властивості.

Епоксидний композит, наповнений частками дисперсних наповнювачів, формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і її витримка при даній температурі упродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв.; дозування дисперсного наповнювача та подальше введення його в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомера ЕД-20 і дисперсного наповнювача упродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв.; УЗО композиції упродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1$ хв.; охолодження композиції до кімнатної температури упродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв.; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції упродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ хв. Надалі затверджували КМ за

експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримування упродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год. при температурі $T = 293 \pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ град / хв. до температури $T = 393 \pm 2$ К, витримування КМ упродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год., повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували упродовж часу $\tau = 24$ год. на повітрі при температурі $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У роботі досліджували наступні властивості КМ: адгезійна міцність при відриві, залишкові напруження, руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні, теплостійкість (за Мартенсом).

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно ГОСТу 14760-69. Вимірювали силу відривання клейових з'єднань сталевих зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталевих зразків при відриві становив $d = 25$ мм. Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [4]. Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,5$ мм формували на сталевій основі. Параметри основи: загальна довжина $l = 100$ мм; робоча довжина $l_0 = 80$ мм, товщина $\delta = 0,3$ мм.

Руйнівне напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно ГОСТу 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм. Теплостійкість (за Мартенсом) матриці визначали згідно ГОСТу 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваний зразок нагрівали зі швидкістю $v = 3$ К/хв. під дією постійного згинаючого навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину ($h = 6$ мм).

Дослідження структури КМ проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

Результати досліджень та їх обговорення. Доведено [5], що дисперсність наповнювача визначає його критичний вміст у зв'язувачі, позаяк зменшення розміру часток зумовлює збільшення його питомої площі поверхні. Виходячи з цього у роботі використовували частки наповнювачів з дисперсністю 63 мкм. На початковому етапі проведено дослідження впливу вмісту дисперсних наповнювачів ZrO_2 , Al_2O_3 на міцність адгезійних з'єднань при відриві (σ_a) і залишкові напруження (σ_3) у КМ.

Експериментально встановлено (рис. 1), що міцність адгезійних з'єднань модифікованої УЗО епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,4$ МПа. Введення у епоксидний олігомер часток дисперсного наповнювача ZrO_2 за вмісту $q = 10...20$ мас.ч. (тут і далі за текстом вміст дисперсних часток наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру) приводить до збільшення показників міцності адгезійних з'єднань при відриві КМ до $\sigma_a = 29,2...31,3$ МПа (рис. 1, крива 1). Такі результати можна пояснити адсорбційною взаємодією компонентів системи. Надалі введення ZrO_2 за вмісту $q = 40$ мас.ч. призводить до незначного зниження міцності адгезійних з'єднань, яка становить $\sigma_a = 30,0$ МПа. Введення дисперсного наповнювача за вмісту $q = 60$ мас.ч. сприяє підвищенню досліджуваної властивості, при цьому $\sigma_a = 40,0$ МПа. Максимум на кривій залежності міцності адгезійних з'єднань від вмісту часток встановлено при введенні наповнювача за вмісту $q = 80$ мас.ч. Такі композити відзначаються адгезійною міцністю, яка становить $\sigma_a = 58,0$ МПа. На наш погляд, це можна пояснити збільшенням енергії адсорбції внаслідок введення часток наповнювача за критичного вмісту. При структуроутворенні композитів відбувається перерозподіл міжмолекулярних зв'язків у композиційній системі «олігомер – наповнювач – твердник» та утворення фізичних зв'язків у структурній сітці внаслідок взаємодії сегментів олігомеру з активними центрами на поверхні часток дисперсного наповнювача. Додатково встановлено, що збільшення вмісту наповнювача до $q = 100$ мас.ч. призводить до погіршення адгезійної міцності КМ до металевієї основи ($\sigma_a = 50,0$ МПа). Це пояснюється підвищенням в'язкості системи і водночас меншим ступенем змочування дисперсного наповнювача олігомером та виникнення у зв'язку з цим дефектів в адгезійному шарі.

Стосовно наповнювача Al_2O_3 встановлена наступна тенденція (рис.1, крива 2). При введенні дисперсного наповнювача за вмісту $q = 10...20$ мас.ч. спостерігали монотонне зростання міцності адгезійних з'єднань з $\sigma_a = 24,4$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 31,0...43,0$ МПа. Максимум на кривій залежності міцності адгезійних з'єднань від вмісту оксиду алюмінію встановлено при вмісті $q = 40$ мас.ч. дисперсного наповнювача ($\sigma_a = 51,0$ МПа). Як зазначено вище, встановлений максимум пов'язаний зі збільшенням енергії адсорбції, що за нашим припущенням приводить до зміни надмолекулярних структур у зовнішніх поверхневих шарах навколо часток наповнювача. Введення Al_2O_3 за вмісту $q = 60...100$ мас.ч. призводить до монотонного зменшення міцності адгезійних з'єднань, при цьому $\sigma_a = 25...45$ МПа. Поясненням цього є те, що введення часток наповнювача понад критичного вмісту спричиняє підвищення в'язкості системи і водночас зменшує ступінь його змочування. В результаті зазначених явищ утворюються концентратори напружень в

адгезійному шарі, які сприяють утворенню дефектів і, як наслідок, зменшення міцності адгезійних з'єднань. Слід зауважити, що важливе значення має адгезія захисних покриттів до металевої основи, позаяк незначна міцність адгезійних з'єднань спричиняє відшарування покриттів і, як наслідок, призводить до передчасної корозії підйомно-транспортних механізмів суден, а, отже, і передчасний вихід їх із ладу.

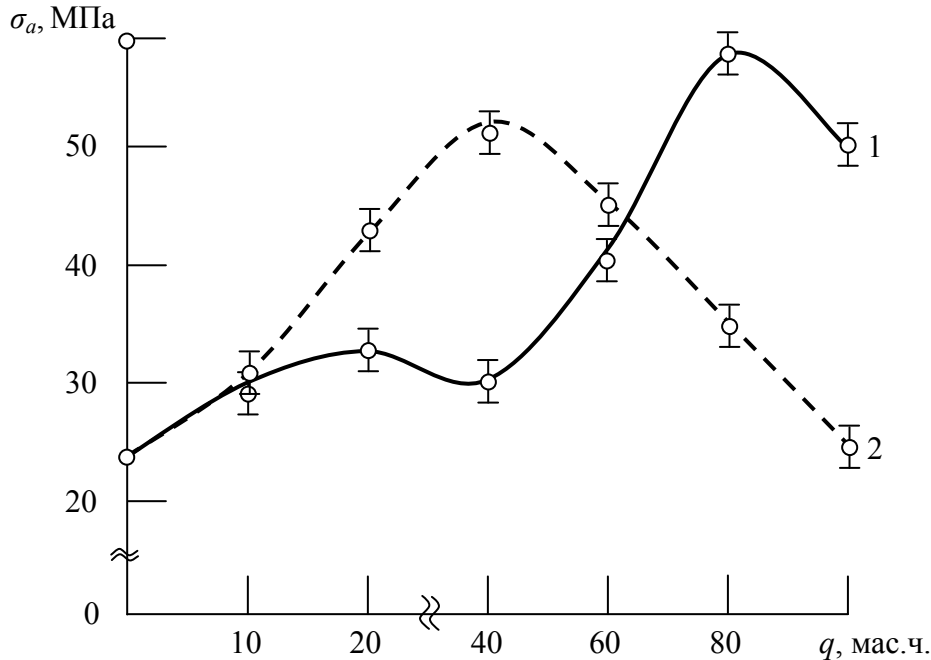


Рисунок 1 – Залежність адгезійних властивостей (σ_a) КМ від вмісту дисперсних наповнювачів: 1 – ZrO₂; 2 – Al₂O₃

Підтвердженням практичних і теоретичних положень, викладених вище, є результати дослідження залишкових напружень (рис. 2), а також структури КМ методом оптичної мікроскопії.

Встановлено, що величина залишкових напружень у матриці становить $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Введення часток ZrO₂ за вмісту $q = 10$ мас.ч. приводить до зменшення залишкових напружень відносно модифікованої матриці і становить $\sigma_3 = 0,98$ МПа (рис. 2, крива 1). Подальше введення дисперсного наповнювача за вмісту $q = 20 \dots 60$ мас.ч. призводить до збільшення залишкових напружень ($\sigma_3 = 1,05 \dots 1,07$ МПа). Максимум на кривій залежності залишкових напружень встановлено за вмісту $q = 80$ мас.ч., при цьому $\sigma_3 = 1,33$ МПа. Тобто наведені дані добре узгоджуються з результатами експериментальних досліджень адгезійної міцності при відриві (адгезія за даного вмісту ZrO₂ також підвищується). Можна стверджувати про інтенсифікацію процесів зшивання матеріалів за такого наповнення. Це свідчить про виникнення значної кількості як фізичних, так і хімічних

зв'язків на межі поділу фаз «полімер – наповнювач», «полімер – металева основа», що, у свою чергу, підвищує ступінь зшивання композитів та приводить не лише до підвищення показників міцності адгезійних з'єднань, але й залишкових напружень. Подальше введення наповнювача за вмісту $q = 100$ мас.ч. приводить до зменшення залишкових напружень до $\sigma_3 = 1,28$ МПа, а, отже, і зменшення ступеня зшивання КМ за рахунок дефектної структури адгезійного шару.

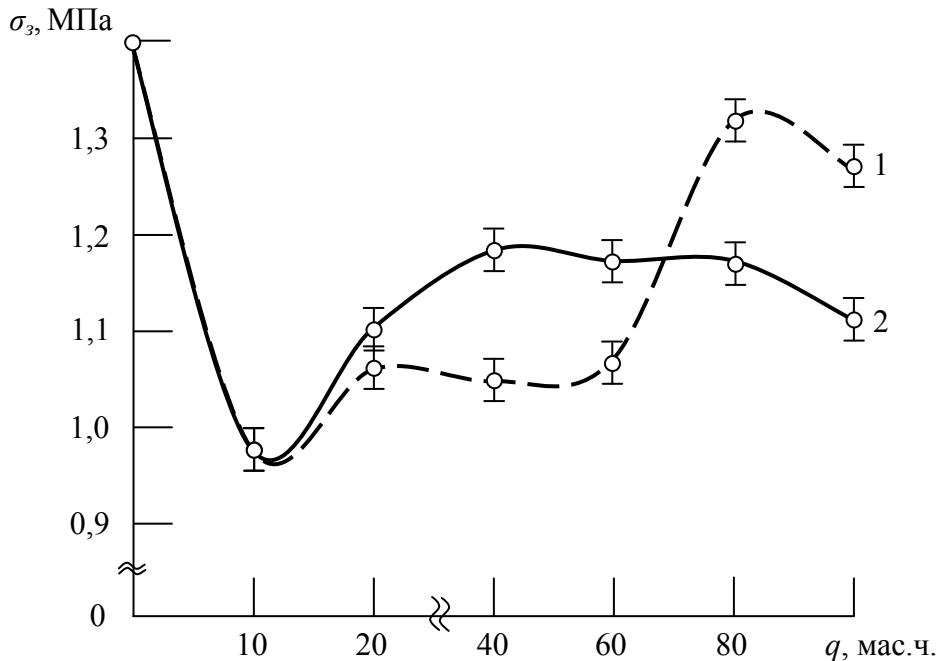


Рисунок 2 – Залежність залишкових напружень (σ_3) КМ від вмісту дисперсних наповнювачів: 1 – ZrO_2 ; 2 – Al_2O_3

Експериментально встановлено, що динаміка залишкових напружень КМ від вмісту Al_2O_3 корелює з аналогічною залежністю міцності адгезійних з'єднань при відриві зразків. Зокрема, введення дисперсного наповнювача за вмісту $q = 10$ мас.ч. приводить до зменшення залишкових напружень відносно модифікованої матриці і становить $\sigma_3 = 0,98$ МПа (рис. 2, крива 2). Проте подальше введення Al_2O_3 за вмісту $q = 20$ мас.ч. призводить до збільшення залишкових напружень до $\sigma_3 = 1,10$ МПа. Максимум на кривій залежності залишкових напружень від вмісту часток встановлено при $q = 40$ мас.ч. ($\sigma_3 = 1,18$ МПа). Надалі збільшення вмісту дисперсного наповнювача приводить до зменшення показників залишкових напружень (при $q = 60 \dots 100$ мас.ч. залишкові напруження становлять $\sigma_3 = 1,17 \dots 1,11$ МПа).

Зважаючи на проведені експериментальні дослідження було визначено оптимальний вміст наповнювачів для формування

адгезійного шару, який становить $q = 80$ мас.ч. наповнювача ZrO_2 або $q = 40$ мас.ч. наповнювача Al_2O_3 на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. поліетиленполіаміну.

Наступним етапом було дослідження впливу вмісту дисперсних наповнювачів ZrO_2 , Al_2O_3 на руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}), модуль пружності при згинанні (E) і теплостійкість (за Мартенсом) КМ (табл. 1). Встановлено, що руйнівні напруження при згинанні матриці становлять $\sigma_{32} = 48,0$ МПа. Введення ZrO_2 за вмісту $q = 10...60$ мас.ч. зумовлює монотонне зростання руйнівних напружень при згинанні до $\sigma_{32} = 60,0...65,0$ МПа. Максимальне зростання руйнівних напружень КМ ($\sigma_{32} = 70,0$ МПа) встановлено при вмісті часток $q = 80$ мас.ч., що корелює з результатами попередніх експериментальних досліджень міцності адгезійних з'єднань при відриві і залишкових напружень. Такий ефект пояснюється ефективним перебігом структуроутворюючих процесів під час зшивання систем за рахунок впливу поверхні часток при оптимальному вмісті. Тобто введення наповнювача зумовлює градієнт швидкості перебігу фізико-хімічних процесів у об'ємі КМ, утворення навколо часток поверхневих шарів максимального об'єму, що підвищує ступінь зшивання матеріалу. Надалі підвищення вмісту часток до $q = 100$ мас.ч. призводить до погіршення когезійних властивостей КМ ($\sigma_{32} = 61,0$ МПа).

Введення дисперсного наповнювача Al_2O_3 за вмісту $q = 10$ мас.ч. сприяє значному поліпшенню когезійних властивостей КМ, при цьому руйнівні напруження при згинанні становлять $\sigma_{32} = 83,6$ МПа. Слід зазначити, що дані результати не зовсім корелюють з попередньо дослідженими адгезійними властивостями та залишковими напруженнями у КМ. Можна припустити, що досліджуваний матеріал характеризується підвищеною пружністю за рахунок незначної кількості дисперсного наповнювача, а також значною швидкістю перебігу релаксаційних процесів внаслідок покращеної рухливості сегментів та бокових груп макромолекул. Збільшення вмісту наповнювача до $q = 20...100$ мас.ч. призводить до незначного зменшення когезійної міцності КМ, позаяк $\sigma_{32} = 76,2...78,2$ МПа. Це зумовлено збільшенням густини просторової сітки, що призводить до підвищення жорсткості і крихкості композитів.

Надалі встановлено, що модуль пружності при згинанні матриці становить $E = 2,9$ ГПа. При введенні дисперсного ZrO_2 за вмісту $q = 10...60$ мас.ч. встановлено монотонне зростання модуля пружності до $E = 3,10...4,18$ ГПа. Максимум на кривій залежності модуля пружності при згинанні ($E = 5,26$ ГПа) від вмісту часток встановлено при введенні у зв'язувач двоокису цирконію при $q = 80$ мас.ч. Тобто, підтверджено, що введення часток двоокису цирконію за критичного вмісту зумовлює не тільки покращення адгезійних, але й когезійних

властивостей КМ. Подальше збільшення вмісту ZrO_2 ($q = 100$ мас.ч.) призводить до зниження когезійних властивостей матеріалів (табл. 1).

Таблиця 1 – Вплив вмісту дисперсних наповнювачів на фізико-механічні і теплофізичні властивості композитних матеріалів

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Руйнівні напруження при згинанні, σ_{32} , МПа		Модуль пружності при згинанні, E , ГПа		Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	
	ZrO_2	Al_2O_3	ZrO_2	Al_2O_3	ZrO_2	Al_2O_3
10	60,0	83,6	3,10	3,55	343	342
20	62,0	78,2	3,79	3,73	343	346
40	63,0	76,1	3,87	4,25	345	347
60	65,0	75,8	4,18	5,58	345	349
80	70,0	78,5	5,26	4,20	347	350
100	61,0	76,2	4,05	3,10	346	349

Стосовно дисперсного Al_2O_3 встановлена аналогічна залежність. Введення наповнювача за вмісту $q = 10$ мас.ч. приводить до зростання модуля пружності при згинанні відносно вихідної матриці до $E = 3,55$ ГПа. Подальше наповнення оксидом алюмінію композиції за вмісту $q = 10...80$ мас.ч. приводить до монотонного зростання модуля пружності (табл. 1). Максимальне значення даної властивості встановлено за вмісту Al_2O_3 $q = 60$ мас.ч., при цьому модуль пружності становить $E = 3,58$ ГПа. Подальше введення наповнювача за вмісту $q = 80...100$ мас.ч. призводить до зниження когезійних властивостей матеріалу ($E = 3,10...4,20$ ГПа). Тобто, можна припустити, що введення наповнювача за критичного вмісту ($q = 40...60$ мас.ч.) сприяє ефективному змочуванню поверхні дисперсних часток. В результаті у процесі між фазової фізико-хімічної взаємодії бере участь значна кількість активних центрів наповнювача, що зумовлює покращення фізико-механічних властивостей КМ.

Цікавим з практичної точки зору є результати експериментальних досліджень теплостійкості (за Мартенсом) КМ. Встановлено, що теплостійкість епоксидної матриці становить $T = 341$ К. Введення у зв'язувач дисперсних часток ZrO_2 за вмісту $q = 10...20$ мас.ч. сприяє зростанню теплостійкості до $T = 343$ К. За вмісту часток $q = 40...60$ мас.ч. формуються матеріали з теплостійкістю $T = 345$ К. А максимальне значення досліджуваної властивості ($T = 347$ К) встановлено для КМ за вмісту двоокису цирконію $q = 80$ мас.ч. Введення дисперсних часток ZrO_2 за вмісту $q = 100$ мас.ч. призводить до погіршення теплофізичних властивостей КМ (табл. 1).

Введення наповнювача Al_2O_3 за вмісту $q = 10...60$ мас.ч. приводить до монотонного зростання теплостійкості до

$T = 342...349$ К. Показано, що оптимальний вміст наповнювача становить $q = 80$ мас.ч. при цьому формується матеріал з максимальними показниками теплостійкості ($T = 350$ К). Подальше введення в композицію дисперсних часток оксиду алюмінію призводить до погіршення властивостей КМ. Можна припустити, що за вмісту $q = 100$ мас.ч. наповнювача у процесі фізико-хімічної взаємодії бере участь менша кількість активних центрів на поверхні дисперсного наповнювача, що зумовлює погіршення теплофізичних властивостей.

Отже, експериментальні дослідження дозволяють визначити оптимальний вміст наповнювачів для формування КМ з поліпшеними когезійними властивостями. Доведено, що введення часток двоокису цирконію за критичного вмісту ($q = 80$ мас.ч.) формуються КМ з такими властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 70,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 5,26$ ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – $T = 347$ К.

Для КМ, наповненого дисперсними частками Al_2O_3 , виявлено такі критичні значення вмісту часток, а саме: руйнівні напруження при згинанні становлять $\sigma_{32} = 83,6$ МПа при вмісті дисперсного наповнювача $q = 10$ мас.ч., проте за вмісту $q = 80$ мас.ч. показники знижується до $\sigma_{32} = 78,5$ МПа; модуль пружності при згинанні становить $E = 5,58$ ГПа за вмісту дисперсного наповнювача $q = 60$ мас.ч.; теплостійкість (за Мартенсом) становить $T = 80$ К за вмісту дисперсного наповнювача $q = 80$ мас.ч. Тому, зважаючи на умови експлуатації технологічного устаткування, для формування КМ з поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями у комплексі необхідно у зв'язувач вводити частки Al_2O_3 за критичного вмісту $q = 60...80$ мас.ч.

На останньому етапі методом оптичної мікроскопії досліджували морфологію зламу КМ за різного вмісту дисперсних наповнювачів. На значній частині, наведених на рис. 3 фрактограмах зламу, виявлено частки дисперсних наповнювачів в епоксидному зв'язувачі, що дало можливість опосередковано стверджувати про ступінь зшивання системи «епоксидний олігомер – дисперсний наповнювач – твердник». Наведені фрактограми дають можливість констатувати про формування складного напруженого стану в системах, свідченням чого є наявність ліній сколювання навколо поверхні дисперсних часток наповнювачів. Проаналізувавши структуру зламу КМ, наповненого ZrO_2 ($q = 10...20$ мас.ч.), можна стверджувати про міжфазову взаємодію полімеру з активним центрами на поверхні часток (рис. 3, а, в, д, е). Проте, слід зазначити, що за такого наповнення формуються КМ з поліпшеними, стосовно матриці, властивостями, але незначною їх стабільністю при подальшій

експлуатації за рахунок термодинамічно і кінетично невірноваженої структури.

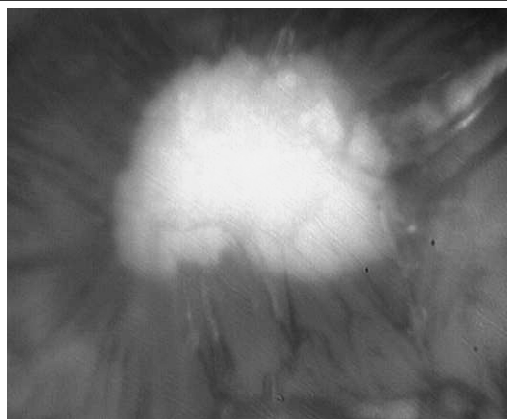
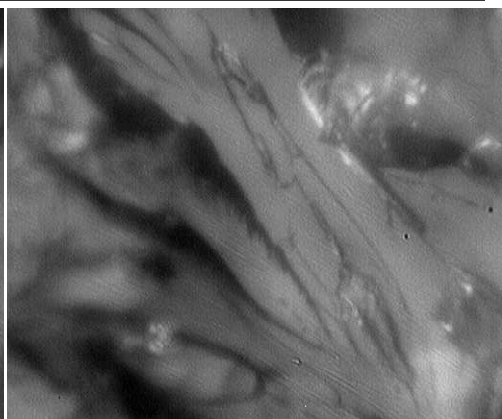
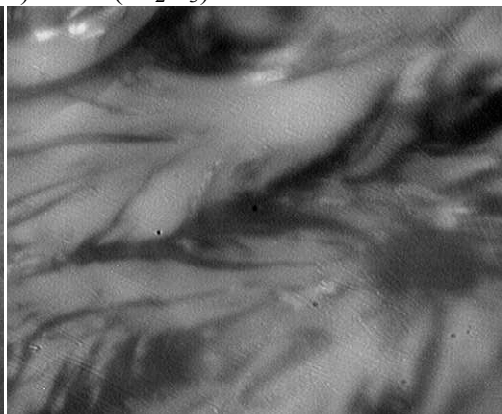
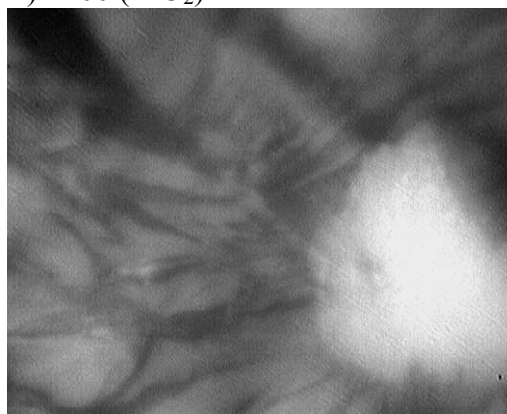
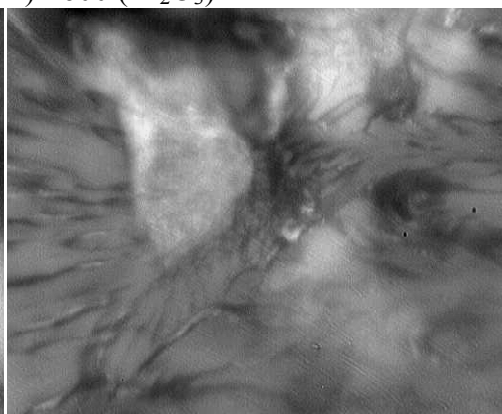
Слід відмітити широкі і чіткі лінії сколювання на фрактограмах зламу КМ (рис. 3, з, и, к, м), які є свідченням того, що навколо дисперсних часток наповнювача формуються фізичні та хімічні зв'язки. Додатково виявлено характерні чітко виражені лінії сколювання безпосередньо на поверхні дисперсних часток двоокису цирконію (рис. 3, о, р) при збільшенні, які вказують на формування міцно-зшитої структури матеріалів. Це опосередковано свідчить про формування структури матеріалів, яка містить зовнішні поверхневі шари навколо часток наповнювача. Такі шари при зшиванні мають значну когезійну міцність, що при руйнуванні матеріалів призводить до появи тріщин не навколо часток, а у об'ємі самого наповнювача.

Аналіз поверхні зламу КМ із вмістом часток ZrO_2 $q = 100$ мас.ч. (рис. 3, т, ф) дозволяє констатувати, що при такому наповненні формуються матеріали з в'язким станом. У таких КМ дисперсний наповнювач хаотично розподілений за об'ємом, що забезпечує дефектну структуру матеріалів. Також, встановлено (рис. 3, т) відсутність чітких ліній сколювання поблизу дисперсних часток, що є свідченням неповного змочування наповнювача зв'язувачем. Це призводить до погіршення як адгезійної, так і когезійної міцності матеріалів.

При дослідженні фрактограм зламу зразків з частками Al_2O_3 виявлено рельєфну структуру поверхні (рис. 3, б, г), що є наслідком нерівномірного розподілу напружень у об'ємі КМ. Проте, такий матеріал відзначається поліпшеною адгезійною міцністю, що підтверджено результатами експериментальних досліджень (табл. 1).

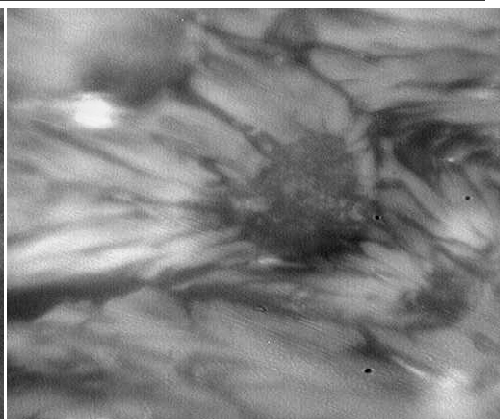
Також на мікросвітлинах зламу КМ (при наповненні $q = 20 \dots 60$ мас.ч.), яскраво видно частки дисперсного наповнювача оксиду алюмінію, поверхня яких оточена лініями сколювання, що свідчить про утворення фізико-хімічних зв'язків навколо наповнювача.

Як і при дослідженні структури зламу КМ, наповненого дисперсними частками ZrO_2 , при вмісті оксиду алюмінію $q = 80$ мас.ч. формується матеріал з чітко вираженими лініями сколювання безпосередньо на поверхні дисперсних часток наповнювача (рис. 3, о, р). Тобто можна припустити, що в системі з критичним вмістом дисперсного наповнювача відбуваються структурні перетворення з утворенням надмолекулярних структур і зовнішніх поверхневих шарів. При цьому збільшується ступінь зшивання матеріалу і поліпшуються його властивості.

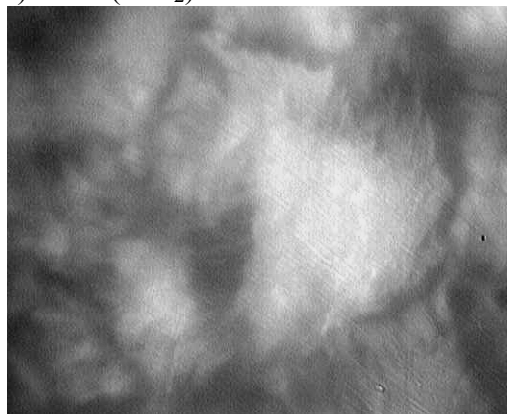
a) ×800 (ZrO₂)б) ×400 (Al₂O₃)в) ×400 (ZrO₂)г) ×600 (Al₂O₃)д) ×800 (ZrO₂)е) ×600 (Al₂O₃)



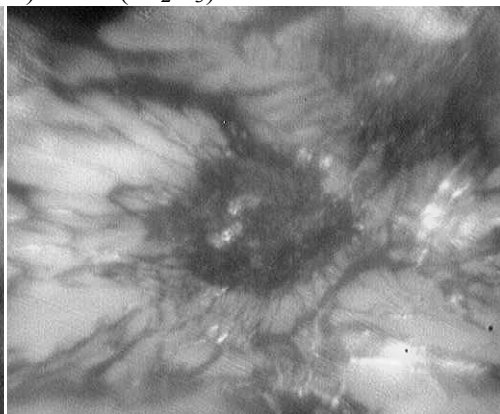
е) $\times 600$ (ZrO_2)



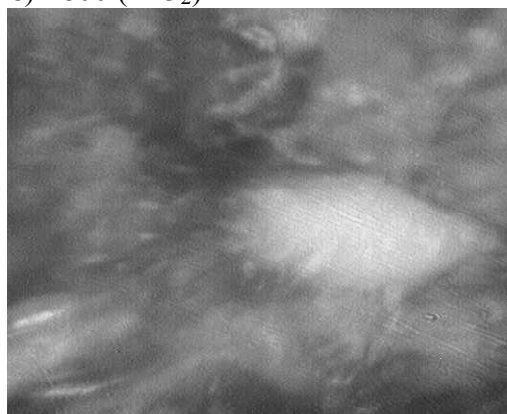
ж) $\times 600$ (Al_2O_3)



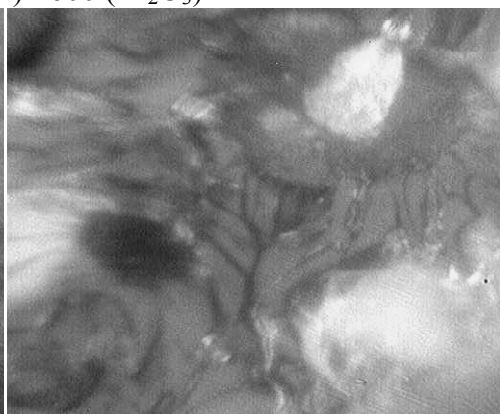
з) $\times 800$ (ZrO_2)



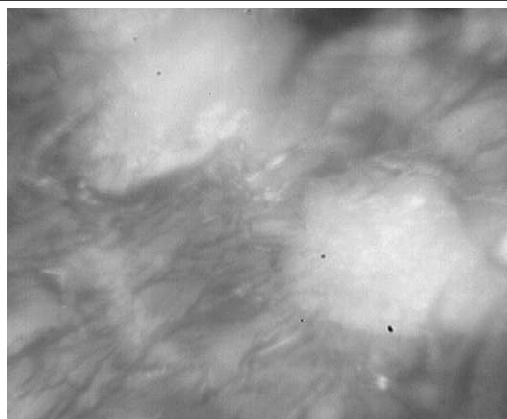
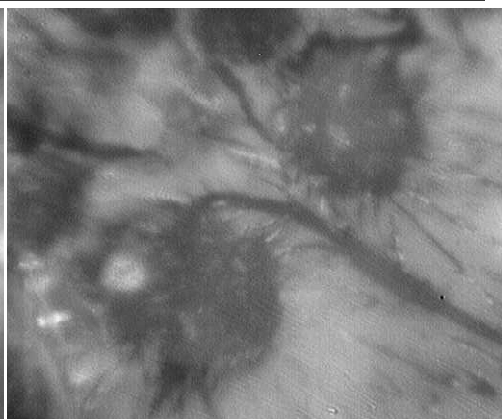
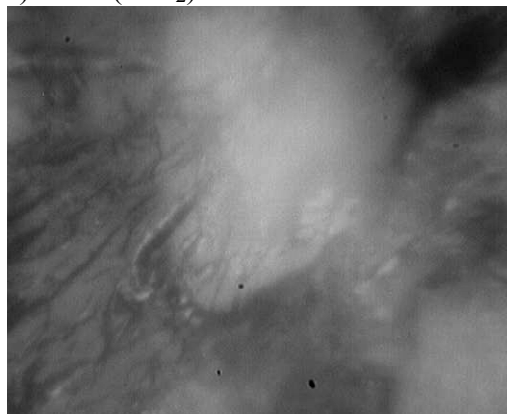
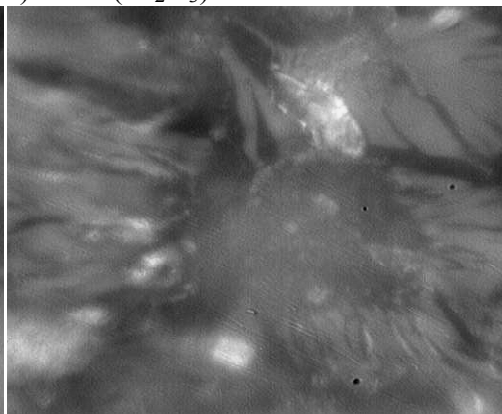
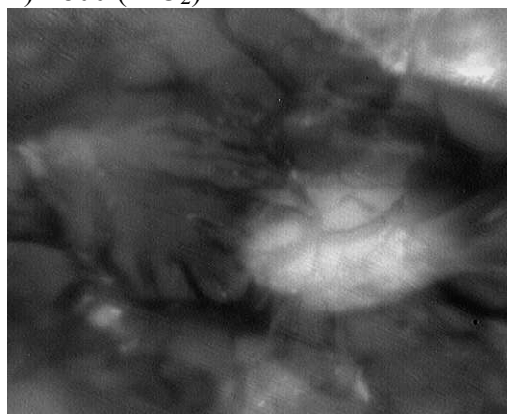
и) $\times 600$ (Al_2O_3)

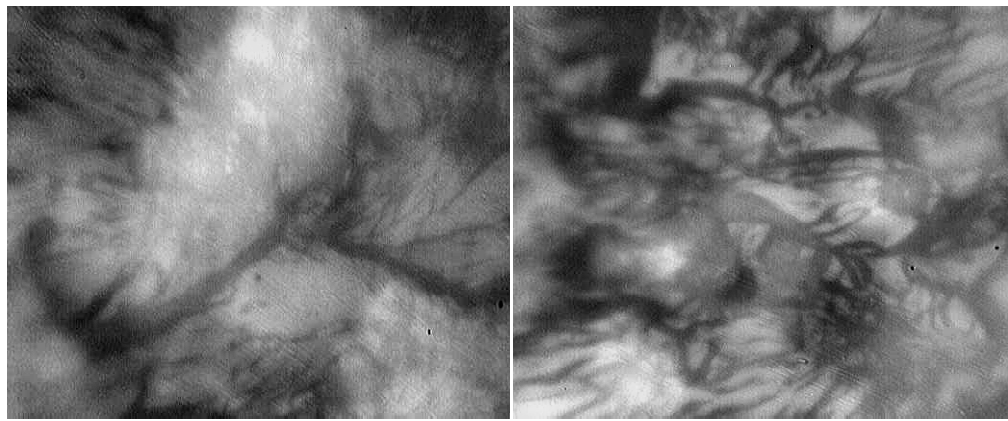


к) $\times 400$ (ZrO_2)



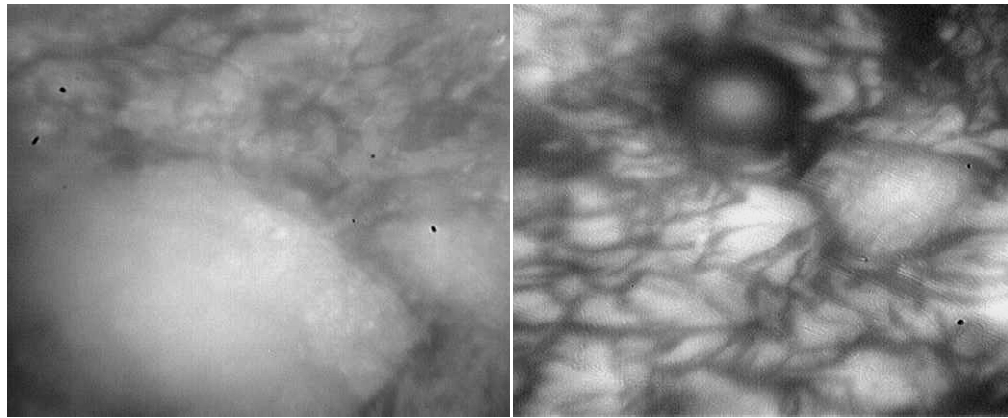
л) $\times 800$ (Al_2O_3)

κ) ×600 (ZrO₂)λ) ×800 (Al₂O₃)μ) ×800 (ZrO₂)η) ×800 (Al₂O₃)ο) ×600 (ZrO₂)π) ×600 (Al₂O₃)



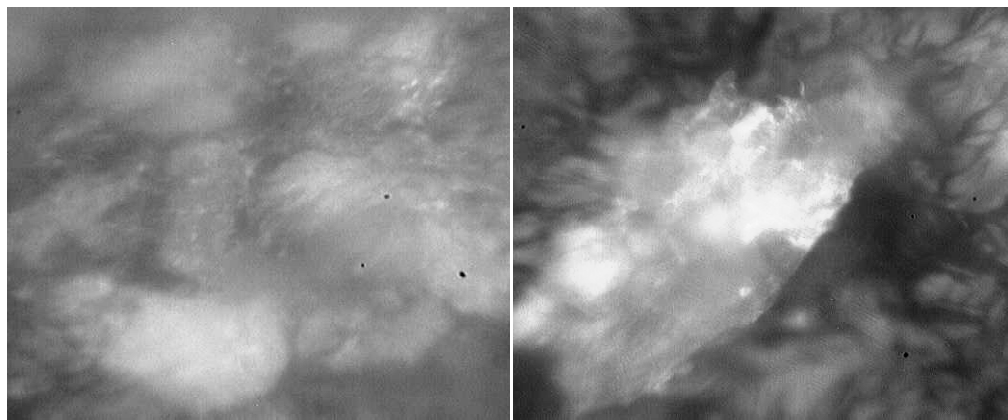
р) $\times 600$ (ZrO_2)

с) $\times 600$ (Al_2O_3)



т) $\times 800$ (ZrO_2)

у) $\times 600$ (Al_2O_3)



ф) $\times 600$ (ZrO_2)

х) $\times 800$ (Al_2O_3)

Рисунок 3 – Фрактограмми зламу КМ: а), б) 10 мас.ч. ZrO_2 ; б), г) 10 мас.ч. Al_2O_3 ; д), е) 20 мас.ч. ZrO_2 ; е), ж) 20 мас.ч. Al_2O_3 ; з), и) 40 мас.ч. ZrO_2 ; і), й) 40 мас.ч. Al_2O_3 ; к), м) 60 мас.ч. ZrO_2 ; л), н) 60 мас.ч. Al_2O_3 ; о), р) 80 мас.ч. ZrO_2 ; п), с) 80 мас.ч. Al_2O_3 ; т), ф) 100 мас.ч. ZrO_2 ; у), х) 100 мас.ч. Al_2O_3

Додатково встановлено формування в'язкого стану у системах з дефектною структурою (рис. 3, у, х), на поверхні яких характерна поява концентраторів за об'ємом КМ у вигляді раковин. Це є свідченням того, що за рахунок надмірної кількості наповнювача Al_2O_3 обмежене змочування зв'язувачем дисперсних часток. Отже, за даного вмісту наповнювача ($q = 80$ мас.ч.), матеріал відзначається зниженням показників як адгезійної, так і когезійної міцності матеріалу.

Отже, дослідження структури зламу епоксикомпозитів наповнених дисперсними частками ZrO_2 і Al_2O_3 методом оптичної мікроскопії дає можливість оцінювати перебіг процесів структуроутворення КМ і виявляти дефекти у матеріалах. Це також дає можливість встановити оптимальний вміст наповнювача при формуванні захисних покриттів для підйомно-транспортних механізмів суден з поліпшеними адгезійними і когезійними властивостями.

Висновки. За результатами проведених фізико-механічних і теплофізичних досліджень композитних матеріалів встановлено критичний вміст дисперсних наповнювачів (63 мкм) при формуванні покриттів, які можна використовувати для підвищення експлуатаційних характеристик підйомно-транспортних механізмів суден.

Встановлено, що для формування покриттів з підвищеними показниками адгезійної міцності до епоксидного олігомеру необхідно ввести частки двоокису цирконію за вмісту $q = 80$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20. При цьому адгезійна міцність при відриві КМ становить $\sigma_a = 58,0$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,33$ МПа. Водночас при введенні часток оксиду алюмінію за критичного вмісту $q = 40$ мас.ч. формуються матеріали з такими властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 51,0$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 1,18$ МПа.

Встановлено оптимальний вміст наповнювачів для формування композитів з поліпшеними когезійними властивостями. Доведено, що введення часток двоокису цирконію за критичного вмісту ($q = 80$ мас.ч.) формуються композити з такими властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 70,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 5,26$ ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – $T = 347$ К.

Для композитів, наповнених дисперсними частками Al_2O_3 , виявлено такі критичні значення вмісту часток – $q = 60 \dots 80$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20. У цьому випадку формуються матеріали з такими властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 78,5$ МПа; модуль пружності при згинанні – $E = 5,58$ ГПа; теплостійкість (за Мартенсом) – $T = 350$ К.

Слід зазначити, що при розробці захисних покриттів ефективність, надійність і тривалий час експлуатації досягається створенням багат шарових композитів. Тому в нашому випадку, зважаючи на проведені експериментальні дослідження, доцільно формувати двошарові покриття, використовуючи обидва досліджені наповнювачі за оптимального вмісту. Тобто, для формування агезійного шару слід використовувати частки ZrO_2 за вмісту $q = 80$ мас.ч., а для створення когезійного шару – частки Al_2O_3 за вмісту $q = 60$ мас.ч.

Результати, отримані методом оптичної мікроскопії, добре узгоджуються з випробуваннями фізико-механічних та теплофізичних властивостей матеріалів. При цьому аналіз фрактограм зламу дозволив враховуючи структурні особливості взаємодії часток наповнювачів, визначити оптимальний вміст дисперсних наповнювачів для формування покриттів, які експлуатуються в умовах впливу знакозмінних температур та механічних навантажень. Аналіз структури зламу КМ підтверджує той факт, що матеріали з вмістом: $ZrO_2 - q = 80$ мас.ч. та $Al_2O_3 - q = 60 - 80$ мас.ч. за рахунок перебігу фізико-хімічних процесів в системі «епоксидний олігомер - дисперсний наповнювач - твердник» мають покращені фізико-механічні і теплофізичні властивості, що дозволяє їх використання для підйомно-транспортних механізмів суден.

В майбутньому планується більш детально дослідити вплив агресивних середовищ на розроблені двошарові покриття.

ЛІТЕРАТУРА

1. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 2/Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А. Б. Геллера и др.; Под ред. Б. Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988.– 584 с.
2. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 1/Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта; Под ред. Б. Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
3. Букетов А.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів / А.В.Букетов, П.Д.Стухляк, І.В.Чихіра. – Тернопіль: Крок, 2011. – 201 с.
4. Корякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И.Корякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
5. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Редько О.І. Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості: монографія. – Тернопіль: Крок, 2011. – 165 с.