

І.Г. ДОБРОТВОР

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

П.Д. СТУХЛЯК, О.С. ГОЛОТЕНКО

Тернопільський національний економічний університет

## МОДЕЛЬ ПОШИРЕННЯ ХВИЛЬ ВНУТРІШНІХ НАПРУЖЕНЬ В ЕПОКСИКОМПОЗИТ З ВОЛОКНИСТИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

Асиметрія полів миттєвих напружень, які виникають в об'ємі матеріалу у процесі формування композитних матеріалів з волокнистим наповнювачем, залежить від умов тверднення, геометричних параметрів наповнювача та нерівномірності характеристик кінетики перехідних зон епоксикомпозитів. Такі явища є відгуком на релаксаційні повільно затухаючі процеси в об'ємі композитів навколо волокон наповнювача. Інформація про хвильові процеси в об'ємі матеріалу є важливою, оскільки пружні хвилі можуть бути високоефективним інструментом дослідження напружено-деформованого стану, а також структури і властивостей композитних матеріалів.

**Ключові слова:** композит, наповнювач, напруження, структура, кінетика, коливність, фазова швидкість, групова швидкість.

I.G. DOBROTVOR

Ternopil Ivan Puluj National Technical University

P.D. STUHLYAK, O.S. GOLOTENKO

Ternopil National Economic University

### MODEL OF INTERNAL TENSIONS WAVES DISTRIBUTION IN EPOXY COMPOSITE WITH FIBRED FILLER

**Abstract** - The important stage of problem decision of the sewing together level of composite materials transitional zones is the development of receipt methodologies information about the interphase co-operating of matrix macromolecules with active centers on the surface of mineral filler at material forming process. The actual task of modern technologies is creation of compos and coverages on their basis, research of processes of formation of zones between a filler and epoxy matrix, and also dynamics of their forming at gelation of materials on verge of division of phases "filler - epoxy matrix". As a rule in most cases of transitional zones property determine properties of material. They consist of adhesion superficial layers and layers, remaining tensions that arise up at forming of composite influence on descriptions of that. Asymmetry of the instantaneous tensions fields, that arise up in the volume of material in the process of composite materials forming with a fibred filler, depends on the terms of solidifiability, geometrical parameters of filler and unevenness of descriptions of kinetics of transitional zones of epoxy composite. Information about wave processes in the volume of material is important, as resilient waves can be the high-efficiency research instrument of the tensely-deformed state and also structure and properties of composite materials. Comparing phase speed to well-known speed of longitudinal waves in material case-insensitive his microstructure, it is possible to ground conclusions about descriptions of forming of microstructure of epoxy composites, creating terms the same for adjusting of speed of sewing together of matrix of filled composites.

**Key words:** composite, filler, tension, structure, kinetics, phase speed, group speed.

### Постановка задачі

У процесі формування композитних матеріалів (КМ) з волокнистими наповнювачами в об'ємі матеріалу виникають миттєві напруження, поля яких характеризуються асиметрією. Остання залежить від умов тверднення, геометричних параметрів наповнювача та нерівномірності характеристик кінетики зовнішніх поверхневих шарів, котрі виникають на межі поділу фаз у системі „зв'язувач – наповнювач”. Тому елементарні об'єми середовища формування матеріалу, по котрих ведуться усереднення властивостей, слід розглядати як складний об'єкт із властивостями мікродеформацій та осциляційними хвильовими характеристиками. Такі явища є відгуком на релаксаційні повільно затухаючі процеси в об'ємі композитів навколо волокон наповнювача.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Відомо, що дослідження структурних характеристик поверхневих шарів є важливим для встановлення механізму структуроутворення матеріалів у присутності добавок різної фізичної природи [1].

Елементарні об'єми середовища формування матеріалу, по котрих ведуться усереднення властивостей, слід розглядати як складний об'єкт із властивостями мікродеформацій та осциляційними хвильовими характеристиками. Такі явища є відгуком на релаксаційні повільно затухаючі процеси в об'ємі композитів навколо волокон наповнювача. Інформація про хвильові процеси в об'ємі матеріалу є важливою, оскільки пружні хвилі можуть бути високоефективним інструментом дослідження напружено-деформованого стану а також структури і властивостей композитних матеріалів (КМ). Це дозволить використати її для розробки нових методів і засобів вимірювання та прогнозування властивостей КМ.

Основні гіпотези теорії двокомпонентних твердих сумішей були сформульовані у роботі [2], згідно яких композит представляє собою два взаємно проникаючі континууми (неперервні середовища). Кожна точка області середовища, що заповнена композитом, одночасно зайнята обома компонентами, між якими проходить взаємне відносне переміщення із деякою деформацією окремих континуумів. Теорія двокомпонентної суміші була узагальнена на випадок врахування геометричної та фізичної неоднорідності. Показано, що при русі пружного імпульсу вздовж шарів композиту між шарами виникає силова взаємодія, яка є наслідком відмінностей зсувних властивостей шарів. Сила такої взаємодії прямо пропорційна різниці

усереднених переміщень в контактуючих шарах [3].

Об'єктом дослідження вибрано епоксидановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується незначною усадкою, високою адгезійною та когезійною міцністю, технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, розвинутою сировинною базою. Як зв'язувач при формуванні КМ використовували епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Тверднення здійснювали поліетеленполіаміном (ПЕПА). Як армуючі наповнювачі використовували базальтові та скляні волокна, властивості яких наведено у табл. 1. [1]. Досліджували вплив волокнистих наповнювачів різної фізичної та хімічної природи на процеси зшивання епоксикомпозитів за зміною їхніх динамічних характеристик. Як армуючий наповнювач використали скляні та базальтові безперервні волокна з діаметром 9–12 мкм.

В процесі оцінювання часових змін напружень у зв'язувачі навколо наповнювачів при зшиванні КМ, що містять епоксидну смолу і мінеральні волокна, використовували результати досліджень модуля зсуву  $G_k$ .

Таблиця 1

Характеристики волокнистих наповнювачів

Характеристики	Скляне волокно	Базальтове волокно
Густина, кг/м <sup>3</sup>	2500	1700
Температура плавлення, К	1570–1920	1520
Діаметр неперервного волокна, мкм	10–12	9–11
Міцність при розриванні, МПа	2200–2600	2200–2800
Збереження міцності, %		
при 473 К	100	100
при 673 К	50	80
при 973 К	-	50
Модуль пружності, ГПа	64–73	71–90
Водопоглинання, %	0,20	0,01

**Метою досліджень** є визначення характеристик ступеню зшивання перехідних зон КМ, що суттєво впливає на адгезійну та когезійну міцність КМ і визначає їх фізико-механічні та теплофізичні властивості. Тому дослідження динаміки процесів формування їх, зміни структурних характеристик і геометричних розмірів при структуроутворенні матеріалу, а також створення методів їх прогнозованого регулювання є актуальною задачею сучасного матеріалознавства при створенні композитів та покриттів на їх основі.

Інформація про хвильові процеси в об'ємі матеріалу є важливою, оскільки пружні хвилі можуть бути високоефективним інструментом дослідження напружено-деформованого стану, а також структури і властивостей епоксикомпозитів. Константи, що описують мікроструктуру композитів, можуть стати одним із основних факторів для створення моделей середовищ формування матеріалу [3].

Відмітимо, що недостатність інформації про константи мікроструктури середовища композиту є одним з основних факторів труднощів моделювання і перешкоджає розрахункам характеристик динаміки епоксикомпозитних матеріалів із волокнистими та дисперсними наповнювачами.

#### Обговорення результатів дослідження

Одним із засобів є дослідження розв'язків диференційного рівняння, що описує поширення плоских поздовжніх хвиль континууму неперервного середовища КМ із волокнистими наповнювачами в процесі тверднення, що поширюються в напрямку вибраної осі  $x$ , і яке отримуємо із рівняння динаміки середовища з моментальними напруженнями:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \beta_0 \cdot \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} = 0, \quad (1)$$

Де  $u = u(x, t)$  – зміщення центру мас елементарного структурного елемента композиту із координатою  $x$  по відповідній осі,  $\beta_0$  – малий параметр дисперсності середовища армованих композитів, що залежить від часу  $t$  тверднення композиту, армованого мінеральними волокнами і від  $T$  – часового проміжку коливності значень модуля зсуву матеріалу  $G(t)$ .

$$\beta_0 = \frac{4GM^2}{L^2} \cdot \frac{1 + \mu}{\lambda + 2G},$$

де

$$M \approx \frac{h_1^2}{h_2} \cdot \sqrt{\left(1 - \frac{h_1}{h_2}\right) \cdot \frac{E_a}{E_c}},$$

значення характеристики просторової структури матеріалу,

$$\lambda = \frac{2\mu G}{1 - 2\mu}$$

- пружна стала другого порядку,  $L$  – довжина хвилі поширення внутрішніх напружень,

$$L = v_1 \cdot T,$$

$v_1(t)$  – швидкість зміни модуля зсуву  $G(t)$  композитного матеріалу, армованого скляними волокнами,  $T$  – часовий проміжок коливності значень  $G(t)$  [4],  $h_1$ ,  $h_2$  – товщина армуючого елемента,  $h_2$  – відстань між серединними площинами сусідніх армуючих елементів,  $E_a$  і  $E_c$  – модулі Юнга відповідно армуючого і зв’язуючого матеріалів,  $G$  – модуль зсуву,  $\mu$  – коефіцієнт Пуассона.

Асиметрія полов миттєвих напружень, які виникають в об’ємі матеріалу у процесі формування композитних матеріалів з волокнистим наповнювачем, залежить від умов тверднення, геометричних параметрів наповнювача та нерівномірності характеристик кінетики перехідних зон КМ. Визначення параметрів кінетики  $\beta_0$  та  $T$  здійснюється шляхом встановлення графічних залежностей змін модуля зсуву епоксикомполімерів у часі досліджували відповідно до ГОСТу 14760-69. В процесі дослідження встановлено, що для КМ із базальтовими, вуглецевими та скляними волокнами параметр  $T$  становить відповідно 4,6; 4,8 та 5,2 год (рис. 1) [2].

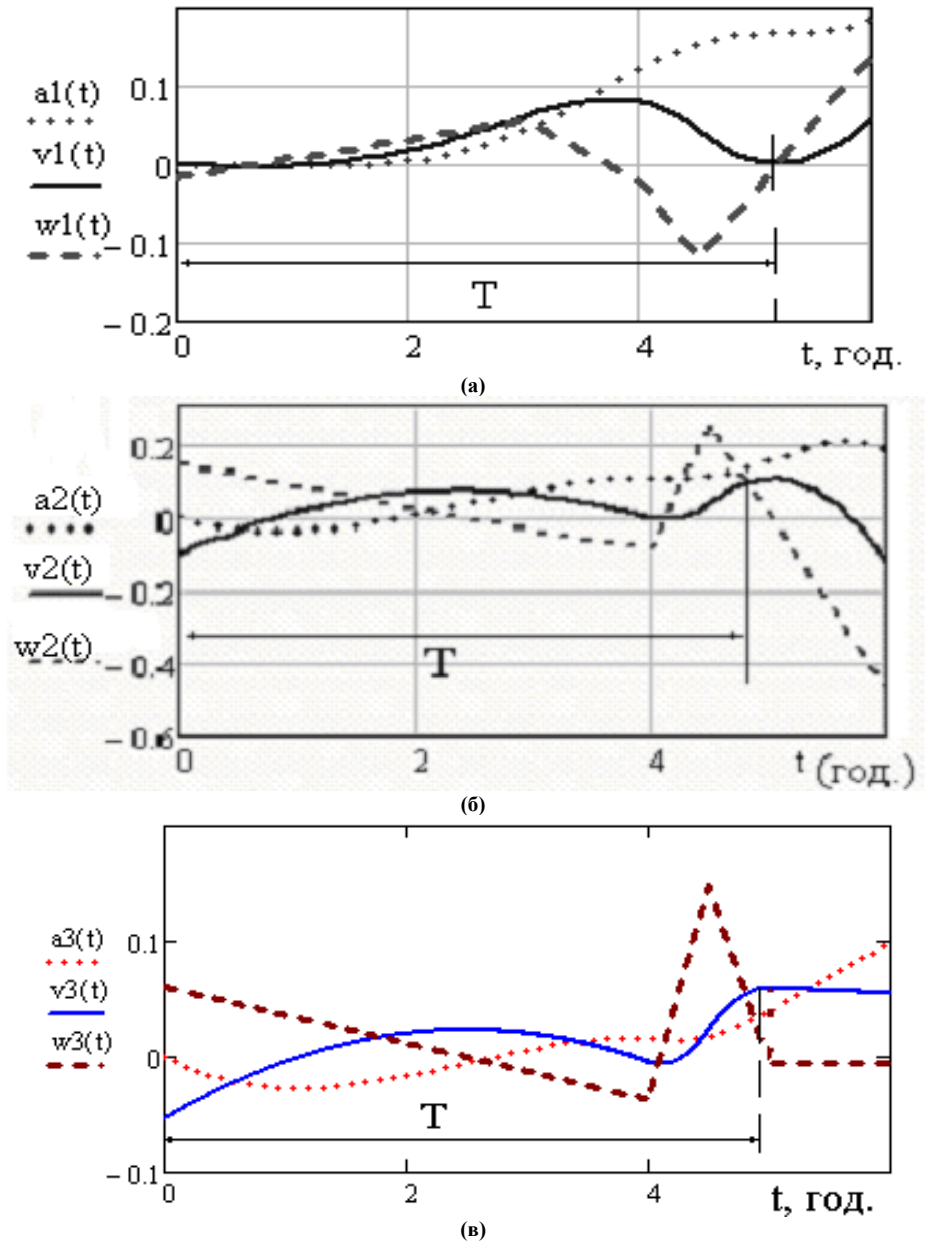


Рис.1. Графіки зміни модуля зсуву від часу  $a(t)$  (ГПа) а також першої  $v(t)$  та другої  $w(t)$  похідних по часу на протязі періоду коливності  $T$  в процесі тверднення епоксикомполімерного матеріалу із скляними (а), базальтовими (б) та вуглецевими (в) волокнами

Для дослідження розв’язків рівняння (1) розв’язуємо дисперсне рівняння виду:

$$\omega^2 - k^2 - \beta_0 k^4 = 0,$$

звідки знаходимо закон дисперсії поздовжніх хвиль у середовищі з моментальними напруженнями:

$$\omega(k) = k \cdot \sqrt{1 + \beta_0 k^2}.$$

Із представлення  $\beta_0$  слідує, що фазова швидкість змін фізико-механічних характеристик  $ww_f(k)$  може описувати спостережувану в експериментах дисперсію хвильових процесів для тих КМ, у яких швидкість хвилі росте при збільшенні частоти (рис. 2).

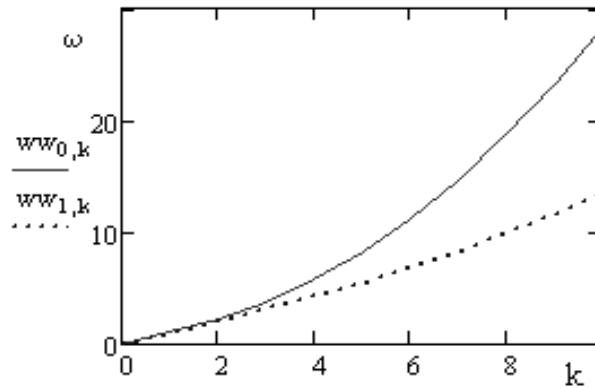


Рис.2. Закон дисперсії поздовжніх хвиль відносно хвильового числа  $k$  для епоксикомпозиту армованого скляними волокнами:  $ww_0(k)$  – для початку тверднення матеріалу та  $ww_1(k)$  – для першої години після початку тверднення.

Групову швидкість  $v_{gr}(k)$ , яка залежить від частоти  $\omega$ , шукаємо по формулі:

$$v_{gr}(k) = \frac{(1 + 2\beta_0 k^2)^2}{\sqrt{1 + \beta_0 k^2}} = v_f + \frac{\beta_0 k^2}{\sqrt{v_f}},$$

де  $v_f$  – фазова швидкість,

$$v_f(k) = \frac{\omega}{k} = \pm \sqrt{1 + \beta_0 k^2},$$

$k$  – хвильове число (рис.1).

Фазова і групові швидкості не є постійними величинами, а залежать від частоти, а отже, наявність в середовищі миттєвих напружень приводить до дисперсії поздовжньої хвилі.

Крім того, відносна величина фазової швидкості плоскої поздовжньої хвилі задовольняє співвідношення:

$$\frac{v_f(k)}{c_l} = \sqrt{1 - \left(0.2M \cdot \frac{c_\tau}{c_l} k\right)^2},$$

де  $c_l, c_\tau$  – швидкості поширення поздовжніх хвиль та хвиль зсуву у матеріалі без врахування його мікроструктури (яка описується модулем  $M$ ),  $k$  – хвильове число. По останній формулі можна будувати залежності, що дозволять оцінити залежність величини швидкості звуку із дисперсністю зерен наповнювача у матеріалі.

Із представлення  $\beta_0$  слідує, що фазова швидкість  $v_f(k)$  в якісній формі описує спостережувану в експериментах дисперсію ультразвуку для тих матеріалів, у яких швидкість хвилі росте при збільшенні частоти. Дослідження групової та фазової швидкостей від часу тверднення  $t$  та хвильового числа  $k$  у епоксикомпозиті з базальтовим наповнювачем показали (рис.3) існування особливості зміни групових швидкостей в околі 4-ї години тверднення матеріалу. Це підтверджується дослідженнями залежностей фізико-механічних властивостей у композитах із базальтовими волокнами на початкових етапах формування композитів та існуванням точки перегину на кривій зміни модуля зсуву від часу тверднення [4].

Порівнюючи швидкість  $ww_f(k)$  із відомою швидкістю  $c$  поздовжніх хвиль в матеріалі без врахування його мікроструктури, можна обґрунтовувати висновки про характеристики формування мікроструктури епоксикомпозитів, тим самим створюючи умови для регулювання швидкості зшивання матриці наповнених композитів. На наш погляд це пов'язано з максимальним гелеутворенням матриці, причому у такому випадку формуються кластери поверхневих шарів значної протяжності.

Дослідження і обґрунтування таких закономірностей дозволить прогнозувати керувати фізико-механічними процесами при формуванні матеріалу і, як наслідок, експлуатаційними характеристиками епоксикомпозитів.

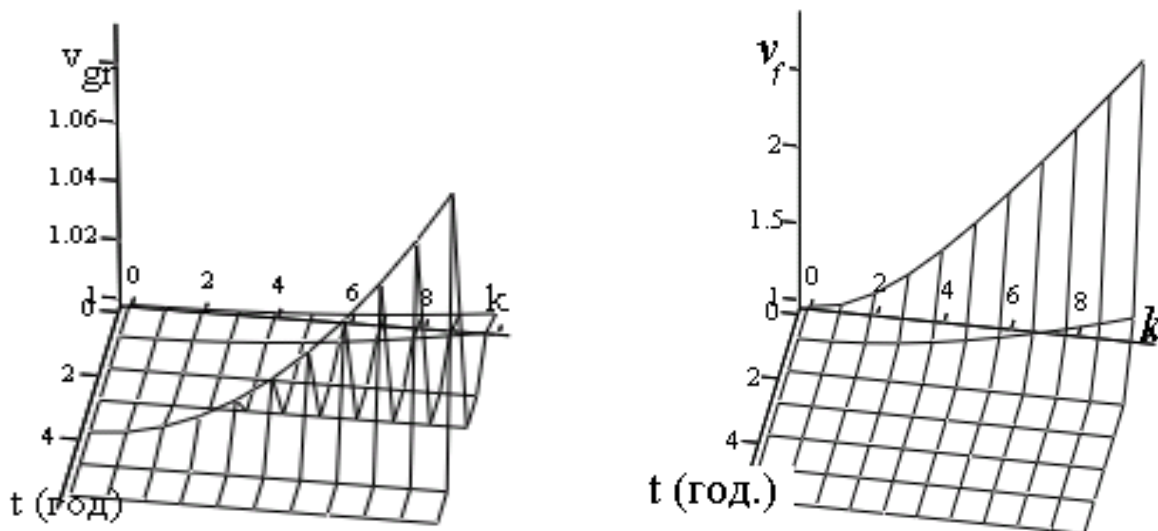


Рис.3. Графіки групової та фазової швидкостей порівняно із межовими швидкостями  $c$  поздовжніх хвиль відносно хвильового числа  $k$  та часу від початку тверднення  $t$  епоксикомпозиту армованого базальтовими волокнами.

**Висновки.** Встановлено, що на різних етапах зшивання епоксидного зв'язувача відбувається зміна механічних характеристик поверхневих шарів, внаслідок фізичного зшивання макромолекул епоксидної смоли з активними центрами на поверхні наповнювача. Водночас, найсуттєвіше підвищення модуля пружності поверхневих шарів навколо наповнювачів спостерігали для періоду  $t = 4,0-5,0$  год. від початку тверднення епоксидних композитів, що зумовлено перебігом процесів хімічного зшивання на межі поділу фаз наповнювач – олігомер. Встановлено, що дисперсія поздовжніх хвиль в процесі тверднення матеріалу спадає і є близькою до нуля в кінці процесу тверднення в тому числі і для великих хвильових чисел.

### Література

1. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, Є.М. Кальба. – Тернопіль : Збруч, 2005. – 182 с.
2. Ерофеев В.И. Волновые процессы в твердых телах с микроструктурой / Ерофеев В.И. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1999. – 328 с.
3. Green A.E., Steel T.R. Constitutive Equation for Interacting Continua. *Int. J. Engng. Sci.*, 1966. V. 4, N 4. P. 483–500.
4. Налимов В.В. Теория эксперимента / Налимов В.В. – М. : Наука, 1971. – 208 с.
5. Добротвор І.Г. Дослідження параметрів поверхневих шарів при зшиванні епоксикомпозитів, що містять волокнисті і дисперсний наповнювач / І.Г. Добротвор, П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, В.В. Левицький // Вісник ТДТУ. – 2007. – № 1. – С. 43–50.

### References

1. Buketov A.V., Stukhlyak P.D., Kalba Y.M. Fizyko-khimichni protsesy pry formuvanni epoksydnykh materialiv., Ternopil:Zbruch.-2005, 182 p.
2. Yerofeev V.I. Volnovye protsesy v tverdykh telakh s mikrostruktyuroy., Moskva.:Izdatilstvo Moskovskogo universyteta, 1999, 328 p.
3. Green A.E., Steel T.R. "Constitutive Equation for Interacting Continua", *Int. J. Engng. Sci.*, V.4, 1966, pp 483-500.
4. Nalimov V.V. Teoriya eksperimenta., Moskva:Nauka, 1971, 208 p.
5. Dobrotvor I.G., Stukhlyak P.D., Buketov A.V., Levytsky V.V. Doslidzhennya parametriv poverkhneykh shariv pry zshyvanni epoksykomposytiv, shcho mistyat' voloknistyy i dyspersnyy napovnyuvach., Ternopil: Vysnyk TDTU, 2007, pp 43-50.

Рецензія/Peer review : 26.1.2015 р.

Надрукована/Printed :25.1.2015 р.

Рецензент: д.т.н. Пашенко Є.О.