

АНАЛІЗ СТАНІВ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЗМІНИ ЗАЛИШКОВИХ НАПРУЖЕНЬ

Добротвор І.Г.,

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

Проведений аналіз фізико-механічних властивостей наповнених епоксикомполімерів на основі чотиримірних діаграм залежностей залишкових напружень від об'єму зовнішніх поверхневих шарів, їх густини та ступеню наповнення.

Ключові слова: епоксидний композит, наповнювач, залишкові напруження, об'єм, густина.

Постановка задачі. Епоксикомполімерні полімери та створені на їх основі композитні матеріали забезпечують необхідний комплекс фізико-механічних властивостей, експлуатаційних характеристик за рахунок покриття поверхонь деталей композитами, створених з використанням дисперсних наповнювачів різної природи.

Об'єктом дослідження вибрано епоксидіановий 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. Більшість таких матеріалів, створених на основі епоксидного зв'язувача, використовують у вигляді покриттів. Враховуючи умови їх формування, для зшивання епоксидного зв'язувача використано твердник поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78).

Метою досліджень є оцінка залежностей залишкових напружень композиту з наповнювачем електрокорунд від товщини покриття та ступеня наповнення матеріалу. Авторами [1, 2] показано, що важливим при розробці КМ з високими показниками когезійних характеристик є врахування залишкових напружень.

Одним із способів вирішення даної проблеми є розробка методик отримання інформації про міжфазову взаємодію макромолекул зв'язувача з активними центрами на поверхні мінерального наповнювача при формуванні матеріалу, а також визначення впливу такої взаємодії на властивості епоксикомполімерних матеріалів при експлуатації. Важливим є дослідження процесів утворення зон міжфазної взаємодії (ЗМВ) між наповнювачем та зв'язувачем, властивості матеріалу яких відрізняються від властивостей матриці, а також процесу їх формування при структуроутворенні матеріалів на межі поділу фаз «наповнювач – зв'язувач». Дослідження характеристик таких зон описано параметрами зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ), що дозволить направлено регулювати властивості матеріалу при його формуванні. Як правило, у більшості випадків властивості таких шарів визначають властивості матеріалу в цілому. Ступінь зшивання у зовнішніх поверхневих шарах також суттєво впливає на адгезійну та когезійну міцність епоксидних композитних матеріалів і визначає їх фізико-механічні та

теплофізичні властивості. Результати досліджень дають змогу формувати матеріали та покриття з наперед заданими експлуатаційними характеристиками.

Методика досліджень. Виготовлення композиту виконували шляхом введення у матрицю (епоксидна смола марки ЕД-20) дисперсних наповнювачів: карбідів кремнію та бору, оксидів алюмінію та міді, фериту із ефективним діаметром часток 63 мкм та коричневого шламу із ефективним діаметром часток 40 - 60 мкм після чого здійснювали суміщення компонентів протягом 5 хвилин з додаванням твердника (ПЕПА). 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.

Одночасно проводили дослідження по визначенню об'єму ЗПШ та їх густини для кожного із наповнювачів при різних їх концентраціях у КМ. При цьому використовували результати попередніх досліджень по оцінках товщини ЗПШ навколо зерен дисперсного наповнювача [5]. Для визначення середньої надлишкової маси Δm у одиниці об'єму зон міжфазної взаємодії КМ навколо зерен досліджуваних наповнювачів, розв'язували рівняння:

$$\Delta m + (1 - z(q)/100) \cdot v_o \cdot \rho_o + nz(q) \cdot \rho_z = q + q_0, \quad (1)$$

де: $z(q)$ – відсотковий вміст олігомеру, що перейшов у стан ЗПШ, $nz(q)$ – кількість часток наповнювача в одиниці об'єму матеріалу, q – вміст наповнювача у матеріалі, q_0 – вміст олігомеру, v_o – об'єм олігомеру, ρ_o – густина олігомеру, ρ_z – густина матеріалу зерен (часток) наповнювача.

Підрахунки для кожного із наповнювачів дали оцінку $\Delta m \equiv \Delta \rho = 0,118 \text{ г/см}^3$, що вказує на незалежність цієї характеристики структури ЗПШ відносно природи наповнювачів. Густина ЗПШ шукали по формулі:

$$\rho(q) = 100 \cdot \Delta m / z(q) + \rho_o. \quad (2)$$

Величина $\rho(q)$, що характеризує ступінь зшивання КМ, залежить від природи наповнювача і від його відсоткового вмісту у матеріалі. Тому вона може бути використана в якості фактору для оцінок експлуатаційних характеристик епоксикомпозитів.

Обговорення результатів експерименту. Отримали результати залишкових напружень епоксикомпозитів з наповнювачами дисперсністю 63 мкм (карбіди кремнію та бору, оксиди алюмінію та міді, ферит) і 40-60 мкм (коричневий шлам) для різних концентрацій q (від 0 до 80) у масових частинах наповнювача на 100 масових частин (мас. ч.) олігомера. Отримали також оцінки відсоткового вмісту ЗПШ як прояву зон міжфазної взаємодії та їх густину для різного вмісту наповнювачів. Це дало змогу побудувати чотирифакторні діаграми станів матриці зшитого композиту для наповнювачів різної природи і запропонувати класифікацію наповнювачів по відношенню до їх впливу на структуру ЗМВ.

Присутність точок перегину (сідловин) на чотиримірних діаграмах композитів (рис.1), де в ролі наповнювачів вибрані карбіди, вказує на нестійку рівновагу структуроутворення для даного рівня наповнення. Для карбіду кремнію точка перегину відповідає наповненню 10 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера. Тоді об'єм ЗПШ досягає 64% від загального об'єму матриці.; густина ЗПШ – $1,36 \text{ г/см}^3$, залишкові напруження досягають 3,6 МПа. Сідловина для випадку наповнення карбідом бору відповідає об'єму ЗПШ близько 35%. Тоді об'єм ЗПШ досягає 45% від загального об'єму матриці; густина ЗПШ – $1,48 \text{ г/см}^3$, залишкові напруження досягають 3,5 МПа. Відсотковий вміст наповнення становить 10 мас. ч. Композити з вказаним складом мають оптимальні демпфуючі властивості, що приводить до зміни густини ЗПШ при зміні зовнішнього навантаження.

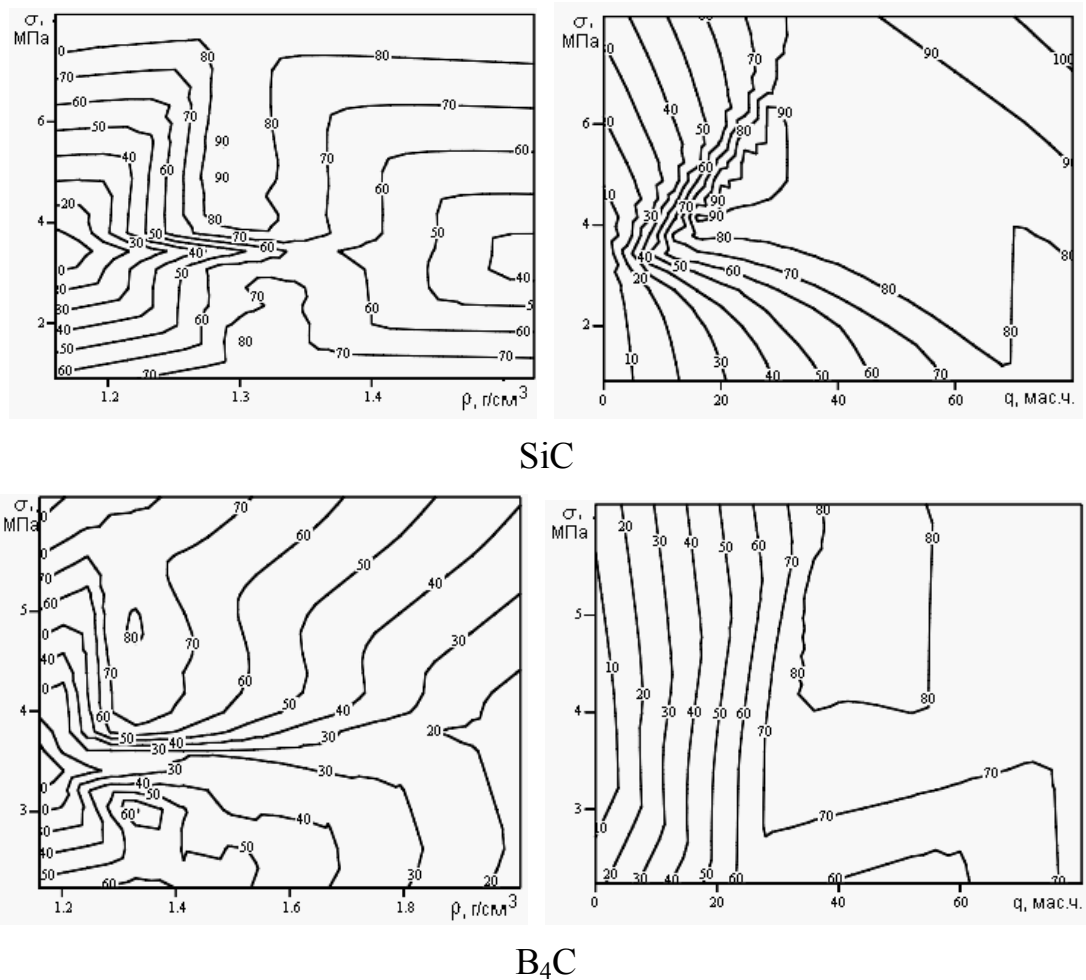


Рисунок 1 – Діаграмні залежності залишкових напружень σ (МПа) епоксикомпозитів від відсоткового вмісту z (%) ЗПШ у матеріалі, густини ЗПШ ρ (г/см^3) та концентрацій q (мас. ч.) для карбідів кремнію (SiC) та бору (B_4C). Лінії рівня відповідають відсотковому вмісту z об'єму ЗПШ у КМ.

Характеристикою діаграм композитів, із наповнювачами-карбідами є точка, що відповідає густині ЗПШ, яка критично перевищує на величину Δm густину олігомеру без наповнення при умові мінімуму залишкових напружень. Тоді для карбіду бору об'єм ЗПШ досягає 20% від загального

об'єму матриці.; густина ЗПШ – $1,28 \text{ г/см}^3$, залишкові напруження досягають 3,43 МПа при наповненні 10 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера. Для карбиду кремнію в такій точці об'єм ЗПШ досягає 20% від загального об'єму матриці.; густина ЗПШ – $1,22 \text{ г/см}^3$, залишкові напруження досягають 3,45 МПа при наповненні 8 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера. Матеріали з такими властивостями відповідають покращеним адгезійним властивостям покриттів на їх основі.

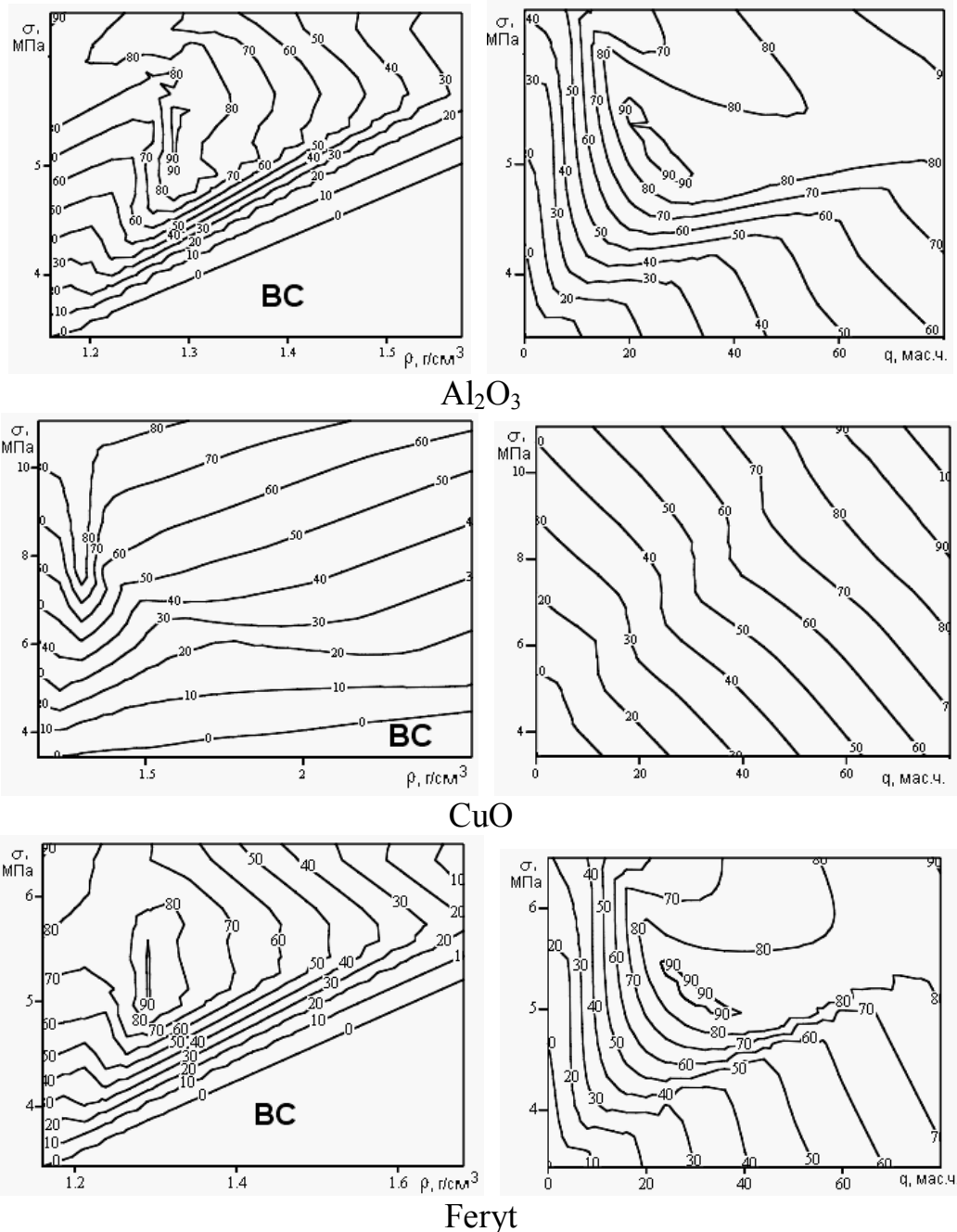


Рисунок 2 – Діаграмні залежності залишкових напружень σ (МПа) епоксикомпозитів від відсоткового вмісту z (%) ЗПШ у матеріалі, густини ЗПШ ρ (г/см³) та концентрацій наповнювача q (мас. ч.) для оксиду алюмінію (Al_2O_3), оксиду міді (CuO) і фериту (Feryt). Лінії рівня відповідають відсотковому вмісту z об'єму ЗПШ у КМ.

Корозійно стійкий матеріал отримуємо в околі екстремумів об'ємів ЗПШ (80 - 90 %), що відповідають області діаграм (рис.1) із густинами ЗПШ: $1,3 \text{ г/см}^3$ для карбїду кремнію та $1,33 \text{ г/см}^3$ карбїду бору. Діапазон залишкових напружень у матеріалі становить 4 - 6,3 МПа (SiC) та 4,5 – 5,2 (B₄C) і досягається відповідно при 20 - 35 мас. ч. та 35 - 58 мас. ч. наповнювачів на 100 мас. ч. олігомера.

Діаграми для композитів, наповнювачами яких є оксиди металів, в тому числі і ферит, (рис. 2), не мають сідлових точок, для них властиві чітко виражені екстремуми, що вказує на стійку рівновагу структур ЗМВ.

Екстремуми відповідають 80-90% матеріалу олігомера у стані, який описується параметрами ЗПШ. Окрім того, на отриманих діаграмах спостерігаються зони відсутності структуроутворення (BC) композитів, для значень параметрів яких формування матеріалу є неможливим і займає праву нижню частину діаграми (ρ , σ , z). Екстремуми, що забезпечують найвищу корозійну тривкість при 80% олігомеру у стані ЗПШ для наповнювача оксид алюмінію та ферит відповідають густині $1,28 \text{ г/см}^3$, а для оксиду міді – $1,23 \text{ г/см}^3$. Тоді спостерігають залишкові напруження 4,6 МПа, 4,8 МПа та 7,4 МПа відповідно, які досягаються для 30, 36 та 65 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера для наповнювачів оксид алюмінію, ферит та оксид міді.

Висновки. Проведені дослідження свідчать про те, що вміст наповнювача у матеріалі захисного покриття суттєво впливає на залишкові напруження, яка, у свою чергу, впливає на когезійну міцність КМ. Можна стверджувати, що у діапазоні вмісту наповнювача для матеріалу покриттів: 30...80 мас.ч. на 100 мас. ч. олігомера формується структура КМ з значними показниками залишкових напружень епоксидної матриці, а отже і високим ступенем зшивання у всьому досліджуваному спектрі товщини покриттів. При цьому невисокі значення залишкових напружень свідчать про пластифікуючу дію вказаного наповнювача при формуванні матеріалу. Це проявляється у рівномірному розподілі часток наповнювача у матеріалі з подальшим формуванням ЗПШ значної протяжності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Сухарева Л. А. Долговечность полимерных покрытий / Л. А. Сухарева – М. : Химия, 1984. – 368 с.
2. Зубов П. И. Структура и свойства полимерных покрытий / П. И. Зубов, Л. А. Сухарева. – М. : Химия, 1982. – 256 с.
3. Похмурский В. И. Повышение долговечности деталей машин с помощью дифузионных покрытий / В. И. Похмурский, В. Б. Далисов, В. М. Голубец – К. : Наукова думка, 1980. – 188 с.
4. Букетов А. В. Вплив активності наповнювача на властивості епоксидних матеріалів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, В. І. Бадищук // Вісник ТДТУ. – 2003. – № 4. – С. 12-20.
5. Маркин В. Б. Расчетная оценка вязкоупругих характеристик межфазных слоев и закономерности их влияния в полимерных

композиционных материалах / В. Б. Маркин, Л. Н. Аникеева, А. В. Тарасов // Труды международной научно-технической конференции «Композиты – в народное хозяйство России» (Композит-95). – Барнаул : АлтГТУ им. И. И. Ползунова, 1995. – С. 86-92.

6. Добротвор І. Г. Вплив об'єму зовнішніх поверхневих шарів на залишкові напруження в епоксикомпозитах / І.Г. Добротвор, П. Д. Стухляк, А. В. Букетов, І. Т. Сорівка // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – Луцьк, 2011. – Випуск № 31. – С. 375-379.

Добротвор І.Г. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЙ ЭПОКСИКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИЗМЕНЕНИЙ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Проведен анализ физико-механических свойств наполненных эпоксикомпозитов на основании четырехмерных диаграм зависимостей остаточных напряжений от объема внешних поверхностных слоев, их плотности и степени наполнения.

Ключевые слова: эпоксидный композит, наполнитель, остаточные напряжения, объем, плотность.

Dobrotvor I.G. ANALYSIS OF THE EPOXY COMPOSITES STATES ON THE BASIS OF REMAINING STRAINS CHANGES

Physical and mechanical properties of filled epoxy composites on the basis of 4D diagrams of remaining strains dependences on the volume of external superficial layers, their density and degree of filling are analyzed.

Keywords: epoxy composite, filler, remaining strains, volume, density.