

ВПЛИВ ОБ'ЄМУ ЗОВНІШНІХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НАВКОЛО ЧАСТОК НАПОВНЮВАЧА (КАРБІДА БОРУ) НА ЗАЛИШКОВІ НАПРУЖЕННЯ У ЕПОКСИКОМПОЗИТАХ

*Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Сорівка І.Т., Мороз К.М.,
Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя
Масляк Б.О.,
Тернопільський національний економічний університет*

Досліджено вплив об'єму зовнішніх поверхневих шарів на величину залишкових напружень в полімерних покриттях, котрі містять дисперсні наповнювачі. Встановлено закономірності зміни фізико-механічних властивостей епоксикомпозитних покриттів від вмісту наповнювача і товщини покриття на основі аналізу геометричних параметрів мікроструктур матеріалу.

Ключові слова: залишкові напруження, епоксикомпозити.

Вступ. Полімерні композитні матеріали (КМ) на основі епоксидних смол, як зв'язувачів, наповнені дисперсними частками, мають широке використання у сучасній промисловості. Такі матеріали володіють високими фізико-механічними властивостями, значною корозійною тривкістю і стійкістю до спрацювання. Відомо, що на характеристики епоксикомпозитів впливають фізико-хімічні процеси на межі поділу фаз у системі «епоксидний зв'язувач – дисперсний наповнювач» при їх формуванні, котрі, у свою чергу, залежать від фізичної природи і хімічної активності мінеральних часток.

Актуальність досліджень. Особливий науковий і практичний інтерес становлять композити на основі епоксидних смол, оскільки при їх затвердненні формується просторова сітка, структура котрої може бути змінена за допомогою наповнювачів різної фізичної природи. Співвідношення механізмів хімічної та фізичної взаємодії на межі поділу фаз суттєво впливає на структуру матеріалу, його властивості та їх зміну у процесі експлуатації. Навколо введених у полімер добавок утворюються зовнішні поверхневі шари (ЗПШ) з властивостями, котрі відрізняються від властивостей олігомеру та наповнювача (рис. 1). Вони складаються із адсорбційних поверхневих шарів та шарів, на властивості яких впливають залишкові напруження, що виникають в процесі тверднення матеріалу. Оптичні характеристики вказаних шарів відрізняються від властивостей матриці у об'ємі.

Постановка задачі. Одним із основних напрямків збільшення довговічності захисних покриттів є зниження на межі фаз «полімер – основа» та «олімер – наповнювач» залишкових напружень, котрі є причиною руйнування композиційної системи як в процесі формування, так і при експлуатації. У зв'язку з цим, залишкові напруження вибрано як один із основних критеріїв, котрі характеризують структурні перетворення на межі поділу фаз «олігомер – основа» та у об'ємі полімеркомпозиту. Важливе значення має також дослідження впливу наповнювача на реакції при

утворенні тривимірного полімеру [1]. При формуванні тривимірної сітки поверхня наповнювача впливає на структурні процеси як своєрідний інгібітор. Встановлено, що у цьому випадку ефективна густина сітки для шарів полімеру, що знаходяться на основі, у більшості випадків вища, ніж для шарів у віддалених об'ємах полімеру [1, 2].

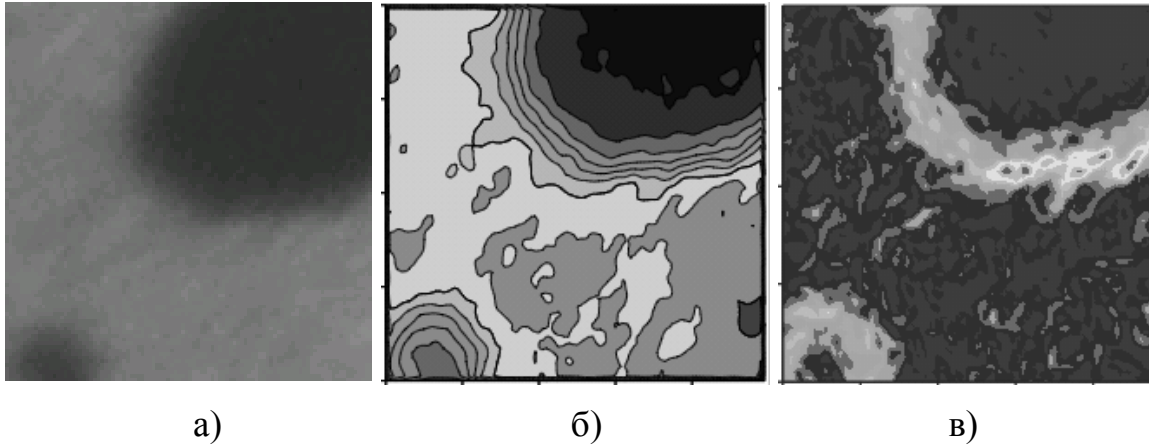


Рисунок 1 – Фото фрагменту композиту із часткою наповнювача (а), діаграма матриці $Z3$ – результат застосування оператора згортки до фрагменту (б) та діаграма матриці модуля градієнту досліджуваного масиву $Z3$ із областями ЗПС, що прилягають до поверхні частки наповнювача (в)

Метою роботи є встановлення закономірностей зміни фізико-механічних властивостей епоксикомпозитних покриттів від вмісту наповнювача і товщини покриття на основі аналізу геометричних параметрів мікроструктур матеріалу.

Результати досліджень. Композитні матеріали формували методом гідродинамічного суміщення зв'язувача, наповнювача та твердника. У якості об'єкту дослідження вибрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Тверднення епоксикомпозитів здійснювали поліетиленполіаміном (ПЕПА). Досліджували КМ з наповнювачем карбід бору із дисперсністю 63 мкм, із різним вмістом на 100 мас. ч. епоксидної смоли. Проводили дослідження залишкових напружень від об'єму ЗПС у композиті при концентрації 0, 20, 30, 40, 50, 60, 80 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомеру. Залишкові напруження у покриттях визначали залежно від вмісту наповнювачів та діапазону товщини нанесеного на сталевій основі (товщиною 0,3 мм) покриття, використовуючи консольний метод [3]. Отримані результати досліджень приведені у таблиці 1.

Одночасно до проведених досліджень здійснювали цифрове фотографування зразків у вигляді тонких плівок з композитів, у результаті чого отримували фотографії у форматі BMP (Bitmap Picture) при збільшенні у 10^3 разів. Використовуючи зображення з отриманих світлин здійснювали обробку на комп'ютері для обчислення геометричних параметрів ЗПС. У середовищі програмного забезпечення Mathcad проводили обчислення об'єму зовнішніх поверхневих шарів та їх відсоткового вмісту у матриці КМ. При цьому виходили із припущення кулястості часток (зерен) наповнювача із

приєднаними ЗПШ (рис. 2). Вважаємо, що параметри d і a практично однакові для часток: $d \approx 63$ мкм, $r_z = \frac{d}{2}$, $a = 26,8$ мкм (для карбіда бору).

Таблиця 1 – Залишкові напруження епоксикомпозитного покриття із дисперсним наповнювачем карбід бору

δ^* , мм q, мас. ч.	(0,1; 0,2)	(0,2; 0,3)	(0,3; 0,4)	(0,4; 0,5)	(0,5; 0,6)
0	3,43	4,48	3,15	3,52	4,31
20	2,35	4,62	5,56	4,58	4,44
30	3,07	5,11	5,08	4,16	4,23
40	6,14	5,73	6,47	5,11	5,36
50	4,23	6,03	5,52	4,95	5,35
60	4,49	5,38	7,04	5,37	5,74
80	3,83	6,71	5,01	5,64	4,28

При розпізнаванні характеристик ЗПШ на попередньому етапі отримували зображення у файлі F з форматом BMP за допомогою вбудованої функції Mathcad. Далі отримували матрицю (масив), кожен елемент котрої відповідає інтенсивності чорно-білого прояву (кольору) одного пікселя зображення у межах від 0 до 255. Виділивши фрагмент масиву A , що відповідає досліджуваному об'єкту, застосували за допомогою дискретної згортки в процес маскування масиву P оригіналу, що дозволяє позбавитись шумів із подальшим використанням операторів модуля градієнту до отриманої матриці C [4].

Як маску вибрано матрицю $h3$, згортку здійснювали за допомогою оператора кореляції $Z3$ програми Mathcad 14 (лістинг 1). У якості прикладу наведено фрагмент КМ з дисперсним наповнювачем карбідом бору (рис. 1).

Лістинг 1:

$$A = \text{READBMP}(F), \quad P = \text{submatrix}(A, r1, r2, c1, c2)$$

$$h3 = \frac{1}{9} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$Z3 = \text{correl2d}(P, h3)$$

$$\text{dif}(m, n) := Z3_{m,n} - Z3_{m-1,n} \quad \text{dif}(m, n) := Z3_{m,n} - Z3_{m,n-1}$$

$$\text{gf}(m, n) := \left(\text{dif}(m, n)^2 + \text{dif}(m, n)^2 \right)^{\frac{1}{2}}, .$$

Обчислюємо об'єм частки (зерна) наповнювача:

$$V_q = \frac{4}{3} \pi \cdot r_z^3,$$

та об'єм частки із приєднаними ЗПШ:

$$V_{q+ЗПШ} = \frac{4}{3} \pi \cdot R^3,$$

де $R = r_z + a$.

Тоді об'єм одного ЗПШ (для однієї частки):

$$V_{1_ЗПШ} = V_{q+ЗПШ} - V_q.$$

Звідси, загальний об'єм ЗПШ:

$$V_{заг.ЗПШ} = n \cdot V_{1_ЗПШ}, \quad (1)$$

де $V_{заг.ЗПШ}$ – загальний об'єм ЗПШ зерен на досліджуваному фрагменті зображення тонкої плівки КМ; n – кількість зерен на даному фрагменті.

Розглядали залежності загального об'єму ЗПШ від концентрації наповнювача в мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли.

Для обчислення відсоткового вмісту ЗПШ спочатку знаходимо відсотковий вміст наповнювача у КМ за формулою:

$$Q_H = \frac{V_H}{V} \cdot 100\%,$$

де V_H – сумарний об'єм зерен порошку наповнювача; V – об'єм зразка КМ.

Тоді допустима відсоткова верхня межа об'єму ЗПШ:

$$Q_{доп} = 100 - Q_H.$$

Звідси, визначаємо відсотковий вміст ЗПШ за формулою:

$$Q_{ЗПШ} = \frac{V_{заг.ЗПШ}}{V} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Для побудови параметричної залежності верхньої критичної межі відсоткового вмісту ЗПШ було використано середовище програмного забезпечення Mathcad (лістинг 2).

В результаті отримано графічну залежність відсоткового вмісту ЗПШ у композиті від концентрації q наповнювача в мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли для наповнювача карбід бору (рис. 2). Для залежності $z(q)$ (лістинг 2) встановлено, що у випадку наповнювача карбід бору з дисперсністю 63 мкм верхня критична межа відсоткового вмісту ЗПШ в композитному матеріалі $Q^* = 83,8\%$ досягається при концентрації наповнювача $q^* = 42,2$ мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли (рис. 2).

Лістинг 2:

$$q^T = (0 \quad 20 \quad 30 \quad 40 \quad 50 \quad 60 \quad 80)$$

$$p_o := 1.16 \quad p_{z_1} := 2.54 \quad q_o := 100$$

$$v_{n_1} := \frac{q_n}{p_{z_1}} \quad v_o := \frac{q_o}{p_o}$$

$$v_{n_1} := \frac{q_n}{p_{z_1}} \quad v_{s_1} := v_{n_1} + v_o$$

$$Q_{n_1} := \frac{v_{n_1}}{v_{s_1}} \cdot 100 \quad Q_{dop_1} := 100 - Q_{n_1}$$

$$c1_1 := \text{cspline}(q_n, Q_{zps_1}) \quad z1_1(q) := \text{interp}(c1_1, q_n, Q_{zps_1}, q)$$

$$c2_1 := \text{cspline}(q_n, Q_{dop_1}) \quad z2_1(q) := \text{interp}(c2_1, q_n, Q_{dop_1}, q)$$

$$q := 0, 0.1..80 \quad z_1(q) := \begin{cases} z1_1(q) & \text{if } z1_1(q) < z2_1(q) \\ z2_1(q) & \text{otherwise} \end{cases}$$

Отримані висновки корелюють із результатами попередніх експериментальних досліджень, котрі показали, що збільшення відсоткового вмісту q наповнювача вище 40–50% не тільки не збільшує вміст гель-фракції у матеріалі, але й призводить до його зниження.

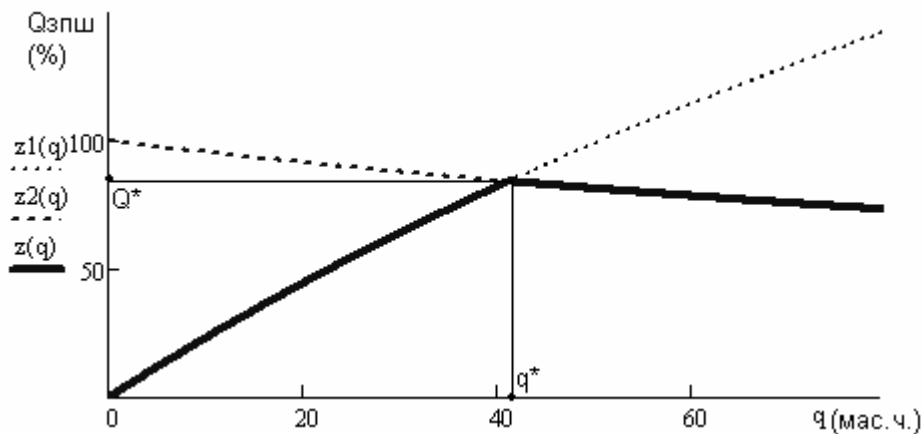


Рисунок 2 – Залежність $z(q)$ відсоткового вмісту ЗПШ у композиті від концентрації q наповнювача В4С. Тут $z1(q)$ – відсоткова залежність вільного об'єму композиту без часток наповнювача; $z2(q)$ – залежність відсоткового вмісту ЗПШ без врахування накладань та взаємопроникнення його областей у КМ

Подальші розрахунки показують, що при вмісті наповнювача q^* критична кількість зерен наповнювача $\lambda^* = 1,26 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Для такого значення параметру λ графік закону розподілу $f(r)$ відстані r від довільно взятого зерна наповнювача до найближчого іншого зерна має характерну форму із

максимумом в точці $d^* = 60$ мкм, що є величиною близькою до ефективного діаметра дисперсних часток наповнювача (рис. 3).

Оцінку середньої відстані від поверхні зерна наповнювача з ефективним радіусом r_z до найближчого зерна обчислювали за формулою математичного сподівання [5]:

$$MR[\lambda] = \int_{r_z}^{\infty} s \cdot f(s) ds, \quad (3)$$

де:

$$f(r) = 4\pi \cdot r^2 \cdot \lambda \cdot e^{-\frac{4}{3}\pi \cdot \lambda \cdot r^3}, \quad \int_0^{\infty} f(r) dr = 1.$$

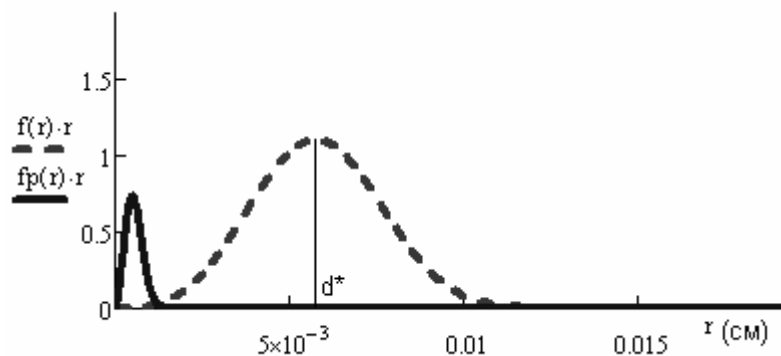


Рисунок 3 – Крива добутку функції щільностей розподілу $f(r)$ для просторового випадку та $fp(r)$ для випадку тонких плівок відстані r від центру довільно взятого зерна наповнювача до найближчого іншого зерна на досліджувану відстань r

Зауважимо, що закон розподілу відстані до n -того найближчого зерна наповнювача має вид:

$$fn(r) = \frac{a(r)^{n-1}}{(n-1)!} \cdot e^{-a(r)} \cdot 4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot r^2, \quad a(r) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \lambda \cdot r^3.$$

Тому, використовуючи формулу (3), для концентрації λ^* наповнювача у композиті обчислюємо середню відстань між сусідніми поверхнями часток, що становить 48 мкм.

Для отримання аналітичного виразу відстані між ними у вигляді залежності від концентрації λ оцінюємо аналітичний вираз:

$$MR[\lambda] = 4\pi\lambda \cdot \int_{r_z}^{\infty} r^3 \cdot e^{-\frac{4}{3}\pi \cdot \lambda \cdot r^3} dr,$$

інтегруючи його частинами:

$$MR[\lambda] = r_z \cdot e^{-\frac{4}{3}\pi \cdot \lambda \cdot r_z^3} + \frac{\pi^{\frac{2}{3}} \cdot 2^{\frac{1}{3}}}{3^{\frac{7}{6}} \cdot \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \cdot \lambda^{\frac{1}{3}}} - \int_0^{r_z} e^{-\frac{4}{3}\pi \cdot \lambda \cdot r^3} dr,$$

Наближаючи експоненційні функції у виразі степеневими рядами, отримуємо оцінку MR залежності відстаней r між найближчими частками в об'ємі КМ від концентрації наповнювача λ :

$$MR[\lambda] = \frac{0,55}{\sqrt[3]{\lambda}} - \pi \cdot \lambda \cdot r_z^4. \quad (4)$$

Результати вимірювань залишкових напружень у КМ (табл. 1) та формула (4) дають змогу встановити параметричні залежності відстаней між найближчими частками (рис. 1) дисперсного наповнювача із приєднаними ЗПШ і залишковими напруженнями у сформованому композиті та побудувати їх графіки.

Найнижче значення залишкових напружень $\sigma_{зал} = 2,23 \text{ МПа}$ для товщини покриття у межах 0,1...0,2 мм отримуємо для $q = 20$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера, що відповідає одношаровому заповненню частками наповнювача із приєднаними ЗПШ. Зауважимо, що проекція ЗПШ на основу становить 90%. Товщина такого покриття оцінюється величиною:

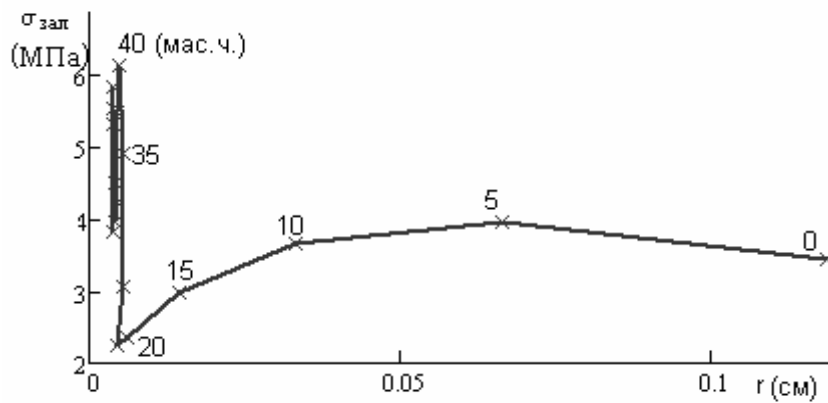
$$H1 = 2 \cdot (r_z + a) + h = 2 \cdot (31,5 + 26,8) + 33,0 = 149,6 \approx 150 \text{ (мкм)}.$$

Геометричні розрахунки показують, що найбільша товщина покриття сталюї основи наповненим композитом, при котрій досягають повне покриття проекціями ЗПШ матриці, обчислюється як величина:

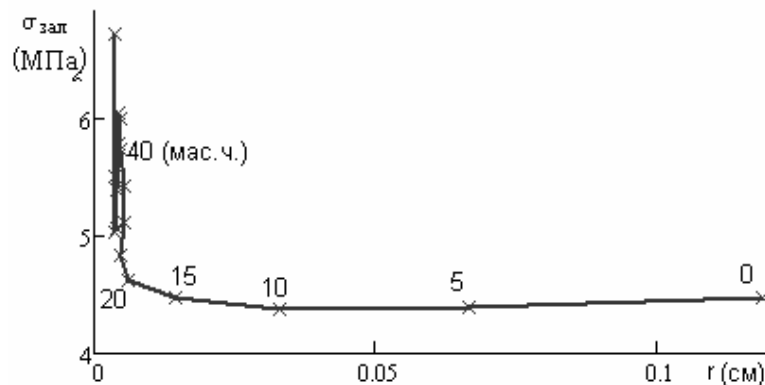
$$H2 = \sqrt{3} \cdot (2 \cdot (r_z + a) + MR) = 1,73 \cdot (2 \cdot (31,5 + 26,8) + 47,7) = 279,3 \approx 280 \text{ (мкм)}$$

Вона відповідає наповненню $q = 20$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера. У цьому випадку досягали потрібного просторового покриття основи. Тоді у епоксикомпозитному покритті отримуємо найнижче значення залишкових напружень $\sigma_{зал} = 2,23 \text{ МПа}$ у діапазоні $\sigma_{зал} = 4,0 \text{ МПа}$ для товщини покриття 0,2...0,3 мм (рис. 4).

У випадку нанесення покриття товщиною 0,3...0,4 мм та 0,4...0,5 мм отримуємо мінімум величини залишкових напружень 5,48 та 4,22 МПа, що відповідає наповненню $q=25$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера. Для товщини нанесення покриття 0,5...0,6 мм мінімум залишкових напружень досягали при наповненні $q = 30$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера, $\sigma_{зал} = 4,18 \text{ МПа}$. У цьому випадку частки наповнювача з приєднаними ЗПШ утворюють просторове найбільш повне покриття, при якому зовнішні поверхневі шари заповнюють майже весь об'єм олігомера (рис. 5).



а)



б)

Рисунок 4 – Графіки параметричних залежностей залишкових напружень КМ від відстаней між поверхнями найближчих часток дисперсного наповнювача у матеріалі. Товщина покриття: а) 0,1...0,2 мм; б) 0,2...0,3 мм

Ділянки графіків отриманих залежностей, котрі знаходяться зліва від описаних мінімумів, характеризуються значною нерівномірністю і відповідають змінним характеристикам величин ЗПШ. Точки графіків, що відповідають максимумам залишкових напружень для кожного із покриттів досягали при $q = 40, 80, 40, 80$ та 60 мас. ч. наповнювача на 100 мас.ч. олігомера. Вказаний вміст наповнювача відповідно не може бути рекомендовано для довготривалого використання (рис. 4, 5).

Висновки. Наявність поверхні поділу фаз змінює умови формування полімеру з тривимірною структурою, впливаючи на перебіг хімічної реакції і на ефективну густину тривимірної сітки. Встановлено, що у випадку тонких плівок композитів, котрі співмірні із дисперсністю наповнювача, найменших залишкових напружень вдається досягнути для наповнення $q = 20$ мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера. Для покриттів, товщина котрих більша $0,3$ мм мінімум залишкових напружень отримуємо для $q = 25...30$ мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. олігомера. Дослідження у цій галузі дають можливість встановити механізм впливу твердої поверхні наповнювача на структуроутворення матеріалу зв'язувача на межі поділу фаз [6, 7]. Запропонована в роботі методика досліджень може бути використана і для матеріалів з наповнювачами іншої фізичної природи та товщини покриття. Це дозволить в подальшому оптимізувати методи отримання КМ із наперед заданими властивостями.

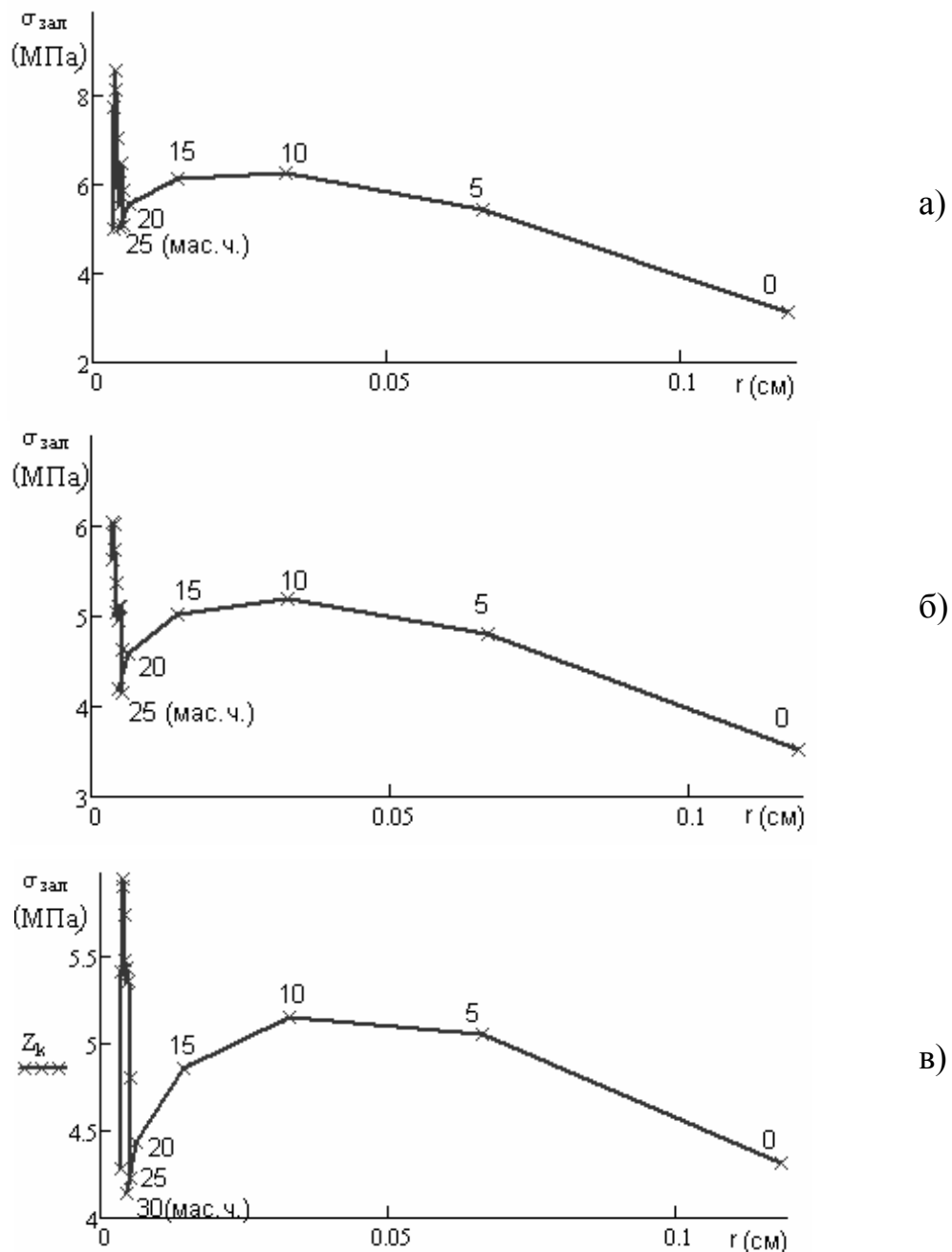


Рисунок 5 – Графіки параметричних залежностей залишкових напружень КМ від відстаней між поверхнями найближчих часток дисперсного наповнювача у матеріалі для різних товщин нанесення покриття:
а) 0,3...0,4 мм; б) 0,4...0,5 мм; в) 0,5...0,6 мм

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Федоров В. Дослідження реологічних і фізико-механічних властивостей матриці для епоксидних покриттів / В. Федоров, О. Шкодзінський, Л. Білий // Вісник ТДТУ. – 2006. – № 2. – С. 39–43.
2. Бартенев Г. М. Физика и механика полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев. – М. : Высшая школа, 1983. – 256 с.
3. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.

4. Цифровое преобразование изображений: Учеб. пособие для вузов / [Р. Е. Быков, Р. Фрайер, К. В. Иванов, А. А. Манцветов] : под ред. проф. Р. Е. Быкова. – М. : Горячая линия-Телеком, 2003. – 228 с.
5. Вентцель Е. С. Теория вероятностей / Е. С. Вентцель, Л. А. Овчаров. – М. : Наука, 1969. – 368 с.
6. Липатов Ю. С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях / Ю. С. Липатов // В кн. Физическая химия полимерных композиций. – К. : Наукова думка, 1974. – С. 3–17.
7. Букетов А. В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, Є. М. Кальба – Тернопіль : Збруч, 2005. – 182 с.

Стухляк П.Д., Добротвор И.Г., Соривка И.Т., Маслыяк Б.О., Мороз К.М.
ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМА ВНЕШНИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ВОКРУГ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ (КАРБИД БОРА) НА ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЭПОКСИКОМПОЗИТАХ

Исследовано влияние объема внешних поверхностных слоев на величину остаточных напряжений в полимерных покрытиях, содержащих дисперсные наполнители. Установлены закономерности изменения физико-механических свойств эпоксикомпозитных покрытий от содержимого наполнителя и толщины покрытия на основе анализа геометрических параметров микроструктур материала.

Ключевые слова: остаточные напряжения, эпоксикомпозиты.

Stukhljak P.D., Dobrotvor I.G., Sorivka I.T., Maslyjak B.O., Moroz K.M.
INFLUENCE OF THE VOLUME OF EXTERNAL SURFACE LAYERS AROUND FILLER PARTICLES (BORE CARBIDE) ON THE REMAINING TENSIONS IN EPOXYCOMPOSITES

Influence of the volume of external surface layers on the value of remaining tensions in the polymer coatings containing disperse fillers was investigated. Regularities of the change of physical and mechanical properties of epoxycomposite coatings due to the filler content and coating thickness was established on the basis of analysing geometric parameters of the material microstructures.

Key words: remaining tensions, epoxycomposites.