

## ДОСЛІДЖЕННЯ І МОДЕЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЗАЛИШКОВИХ НАПРУЖЕНЬ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ ВІД ВМІСТУ ДИСПЕРСНИХ ЧАСТОК

*Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Сорівка І.Т., Карташов В.В., Вербицький О.І.*

*Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя*

*Досліджено залежності залишкових напружень від вмісту дисперсних наповнювачів у композитному матеріалі та товщини полімерних покриттів шляхом діаграмного моделювання з використанням операторів програмного забезпечення Mathcad. Встановлено, що аналіз процесів структуроутворення епоксикомполімерів дає можливість встановити оптимальні діапазони вмісту наповнювача у матеріалі. Розроблені матеріали перспективно використовувати у вигляді захисних покриттів на робочих поверхнях деталей технологічного обладнання.*

*Ключові слова: залишкові напруження, композити, частки, епоксидна смола.*

**Вступ.** Одним з основних напрямків підвищення надійності технологічного устаткування в різних галузях промисловості, яке працює в умовах підвищених температур, є створення нових матеріалів з широким комплексом експлуатаційних характеристик. Перспективним у цьому плані є застосування полімерних композитних матеріалів (КМ) у вигляді покриттів різного функціонального призначення. Це дозволяє збільшити довговічність і надійність експлуатації обладнання, продовжити міжремонтний ресурс роботи технологічного устаткування, а також суттєво підвищити хімічну тривкість механізмів до впливу агресивних середовищ [1]. У зв'язку з цим, завдання створення покриттів з високими експлуатаційними характеристиками є доцільним і перспективним на теперішній час.

**Актуальність досліджень.** Актуальним є використання композитів на основі епоксидного зв'язувача і дисперсних наповнювачів. Такі матеріали відзначаються доброю технологічністю при формуванні у вигляді покриттів на довгомірних поверхнях складного профілю, а також високими показниками експлуатаційних характеристик та розвинутою сировинною базою у межах України. При зшиванні таких КМ формується просторова сітка, структура котрої може бути змінена при введенні наповнювачів різної фізичної природи, що, у свою чергу, приводить до підвищення фізико-механічних характеристик епоксикомполімерних матеріалів. Процеси структуроутворення при формуванні композиту на межі поділу фаз у системі «наповнювач – зв'язувач» суттєво впливають на властивості матеріалу у процесі експлуатації [1-3].

**Постановка задачі.** Одним із основних напрямків збільшення довговічності захисних покриттів є зниження на межі фаз у системах «полімер – основа» та «полімер – наповнювач» залишкових напружень, котрі є причиною руйнування таких систем як в процесі формування, так і при експлуатації. З іншого боку, збільшення залишкових напружень є показником підвищення когезійних характеристик епоксикомполімерів за рахунок покращення структуроутворення на межі поділу фаз. У зв'язку з цим, залишкові напруження вибрано як один із основних критеріїв, котрі характеризують процеси структуроутворення у композиті. Відомо [4], що залишкові напруження залежать як від природи наповнювача у матеріалі, так і від товщини покриття.

**Мета роботи** – встановити залежність залишкових напружень у КМ залежно від вмісту і природи дисперсних наповнювачів.

**Результати досліджень.** Композитні матеріали формували методом гідродинамічного суміщення зв'язувача, наповнювача та твердника. Об'єктом дослідження вибрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78), що дає можливість затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Для покращення фізико-механічних властивостей КМ у полімерну матрицю вводили

дисперсні наповнювачі різноманітної фізичної природи та різної дисперсності, а саме: з розміром часток 60...65 мкм (карбід бору, карбід кремнію, оксид алюмінію, оксид міді) та з розміром часток 30 мкм (оксид хрому (III)). Концентрацію наповнювачів визначали у мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного зв'язувача. У якості зразків використовували покриття з досліджуваних КМ, які формували на сталій (Ст.3) основі у вигляді пластини, товщиною  $\delta=0,3$  мм. Схема формування зразків для дослідження залишкових напружень у захисних покриттях зображена на рис. 1:

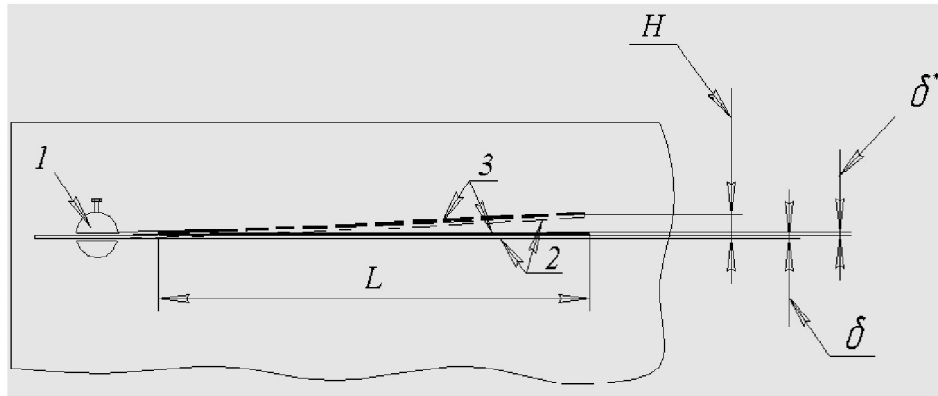


Рисунок 1 – Схема формування зразків для дослідження залишкових напружень у захисних покриттях: 1 – опора, до якої кріпиться зразок із покриттям; 2 – основа зі сталі Ст.3; 3 – захисне покриття; H – відхилення пластинки-основи від початкового положення; L – довжина пластинки-основи з покриттям;  $\delta$  – товщина пластинки-основи;  $\delta^*$  – товщина покриття

Регулюючи вміст компонентів композитів, температуру і тривалість полімеризації забезпечують необхідні властивості КМ. Експериментально встановлено такий температурно-часовий режим полімеризації епоксикомпозитів: формування зразків відбувалося протягом 12 год. при  $T=293\pm 2K$ . З метою стабілізації структурних процесів у матриці, зразки після витримки протягом 2-часової термообробки при  $T=393\pm 2K$  повільно охолоджували до температури  $T=293\pm 2K$  та витримували 9 год. на повітрі з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У процесі зшивання епоксикомпозитів у вигляді покриттів із вмістом дисперсних наповнювачів різної фізичної природи на межі поділу фаз «захисне покриття – металева основа» формуються зв'язки, що зумовлює виникнення залишкових напружень розтягу [4, 5]. Внаслідок цього, спостерігали деформацію консолі (у вигляді основи з покриттям).

Для оцінки залишкових напружень у захисних покриттях використовували консольний метод (рис. 1), котрий ґрунтується на вимірюванні висоти згину (відхилення) консольної пластинки-основи з нанесеним на неї покриттям по відношенню до її базового положення [6].

Величину залишкових напружень  $\sigma_{зал}$  (МПа) визначали за формулою:

$$\sigma_{зал} = \frac{H \cdot E \cdot \delta^3}{3 \cdot L^2 \cdot (\delta + \delta^*) \cdot \delta^*}, \quad (1)$$

де H – відхилення пластинки-основи від початкового положення; E – модуль пружності пластинки-основи ( $E = 2 \cdot 10^5$  МПа); L – довжина пластинки-основи з покриттям ( $L = 7$  см);  $\delta$  – товщина пластинки-основи ( $\delta = 0,3$  мм);  $\delta^*$  – товщина покриття.

У ході проведення досліджень оцінювали залежність залишкових напружень епоксикомпозитних покриттів від вмісту дисперсних наповнювачів ( $q = 0...80$  мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. олігомера) у композитному матеріалі та в залежності від товщини полімерних покриттів ( $\delta^* = 0,1...0,6$  мм) шляхом діаграмного моделювання з використанням операторів програмного забезпечення Mathcad [7]. У результаті отримано

діаграми (рис. 2) та трьохвимірні поверхні (рис. 3) залежностей залишкових напружень ( $\sigma_{\text{зал}}$ ) від товщини покриттів ( $\delta^*$ ) та вмісту ( $q$ ) дисперсних наповнювачів, а саме: карбіду бору ( $B_4C$ ), карбіду кремнію ( $SiC$ ), оксиду алюмінію ( $Al_2O_3$ ), оксиду міді ( $CuO$ ) та оксиду хрому (III) ( $Cr_2O_3$ ).

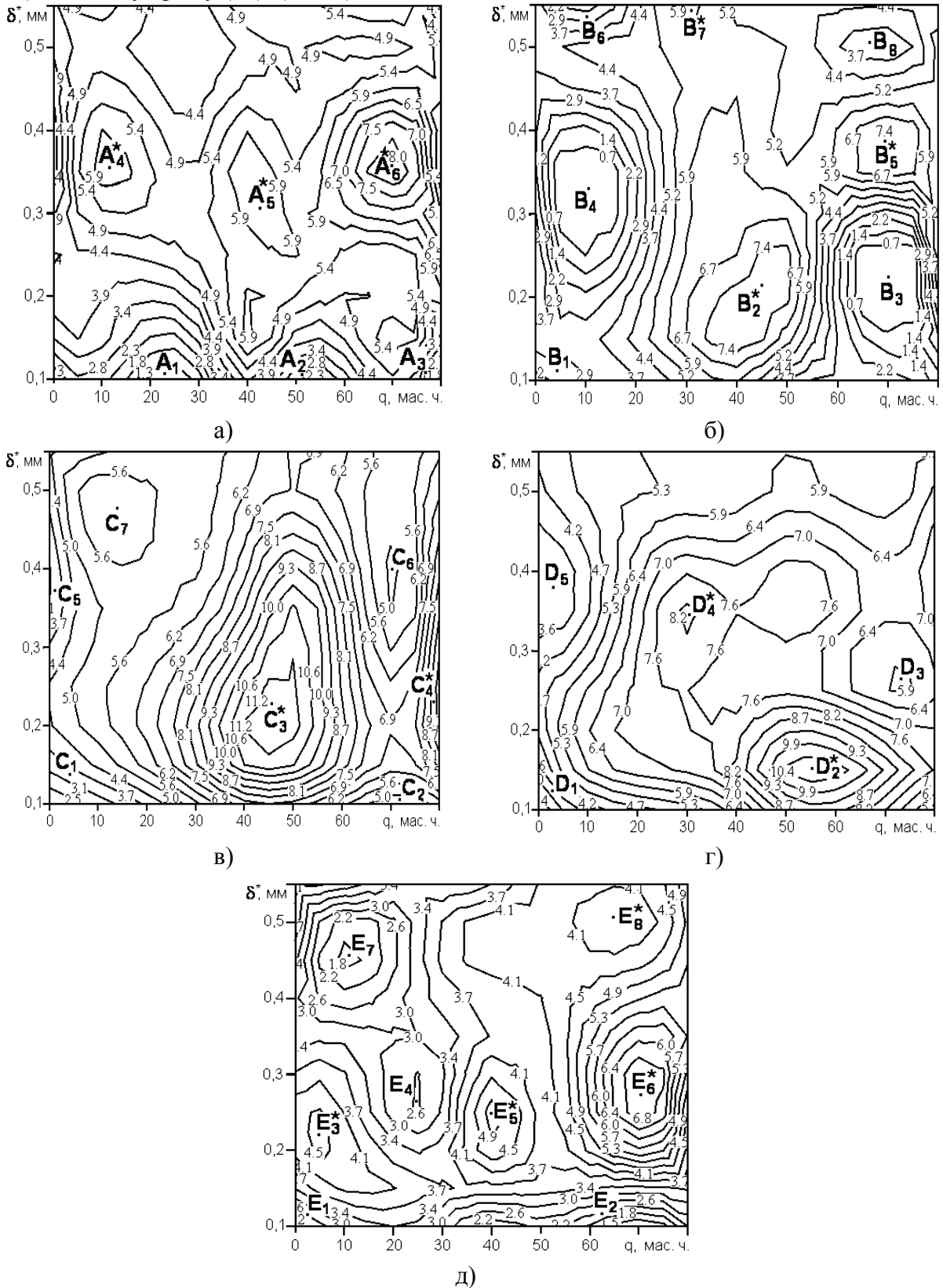


Рисунок 2 – Діаграми залежностей залишкових напружень ( $\sigma_{\text{зал}}$ ) від товщини покриттів ( $\delta^*$ ) та вмісту ( $q$ ) дисперсних наповнювачів: а) карбіду бору, б) карбіду кремнію, в) оксиду алюмінію, г) оксиду міді, д) оксиду хрому (III)

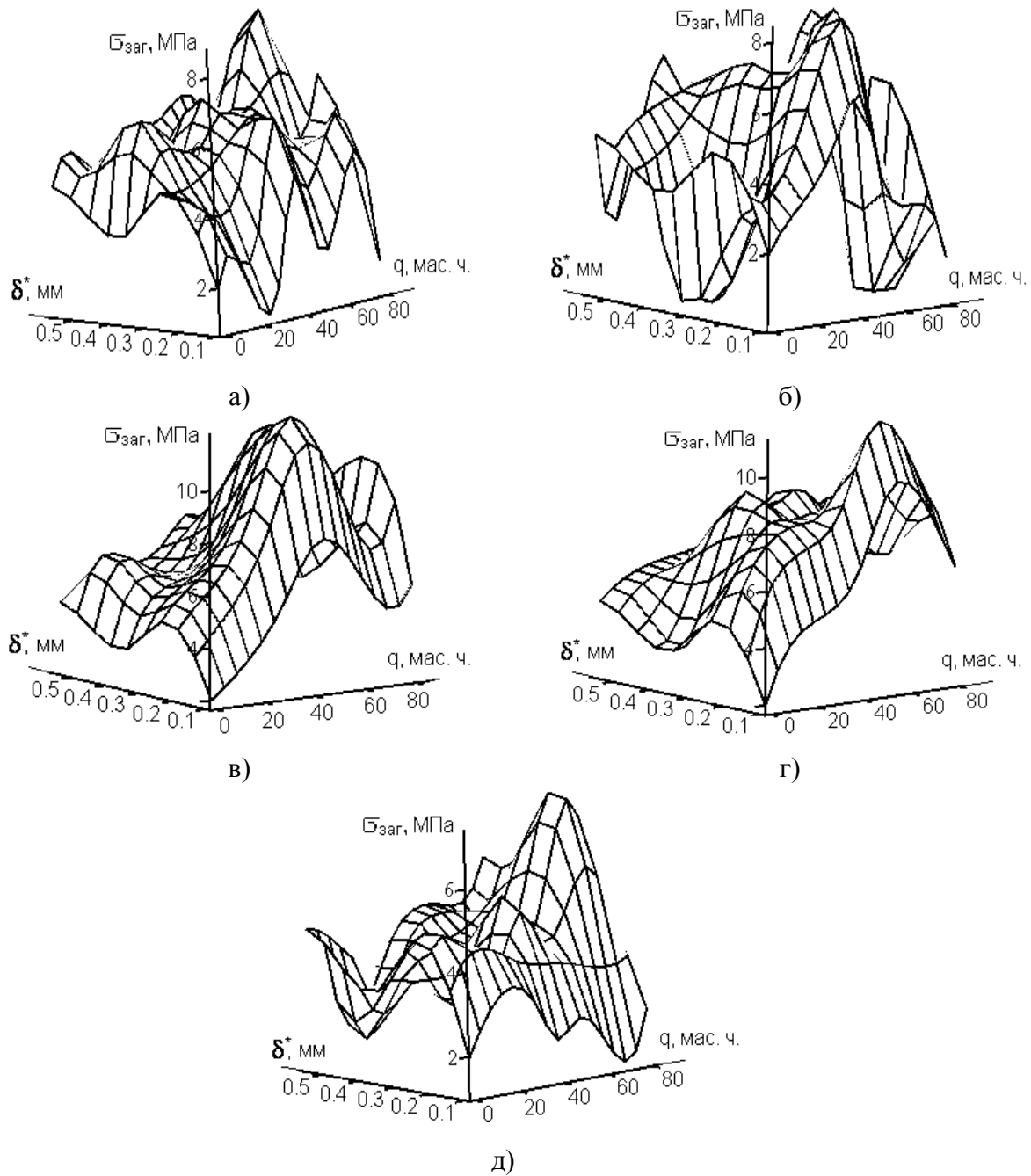


Рисунок 3 – Трьохвимірні поверхні залежностей залишкових напружень ( $\sigma_{зал}$ ) від товщини покриттів ( $\delta^*$ ) та вмісту ( $q$ ) дисперсних наповнювачів: а) карбіду бору, б) карбіду кремнію, в) оксиду алюмінію, г) оксиду міді, д) оксиду хрому (III)

У ході проведення експериментальних досліджень спостерігали максимальні значення залишкових напружень у епоксикомпозитних покриттях з досліджуваних КМ, котрі містять дисперсні наповнювачі різної фізичної природи, а саме:

а) карбід бору (рис. 2, а): в точках  $A_4^*$  (при вмісті  $q = 10$  мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. олігомера), т.  $A_5^*$  ( $q = 40$  мас. ч.) та т.  $A_6^*$  ( $q = 70$  мас. ч.) в діапазоні товщини покриття  $\delta^* = 0,3-0,4$  мм;

б) карбід кремнію (рис. 2, б): в т.  $B_2^*$  (при концентрації  $q = 45$  мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. олігомера та товщині покриття  $\delta^* = 0,2$  мм), т.  $B_5^*$  ( $q = 70$  мас. ч.;  $\delta^* = 0,3-0,4$  мм) і т.  $B_7^*$  ( $q = 30$  мас. ч.;  $\delta^* = 0,5-0,6$  мм);

в) оксид алюмінію (рис. 2, в): в т.  $C_3^*$  ( $q = 45$  мас. ч.) та т.  $C_4^*$  ( $q = 80$  мас. ч.) в діапазоні товщини покриття  $\delta^* = 0,2-0,3$  мм;

г) оксид міді (рис. 2, г): в т. D<sub>2</sub>\* (q = 55 мас.ч.;  $\delta^* = 0,1-0,2$  мм) і т. D<sub>4</sub>\* (q = 30 мас. ч.;  $\delta^* = 0,3-0,4$  мм);

д) оксид хрому (III) (рис. 2, д): в т. E<sub>3</sub>\* (q = 5 мас. ч.), т. E<sub>5</sub>\* (q = 40 мас. ч.) і т. E<sub>6</sub>\* (q = 70 мас. ч.) в діапазоні товщини покриття  $\delta^* = 0,2-0,3$  мм та т. E<sub>8</sub>\* (q = 65 мас. ч.;  $\delta^* = 0,45-0,55$  мм).

Також спостерігали мінімальні значення залишкових напружень у сформованому композитному матеріалі у вигляді покриттів із використанням дисперсних наповнювачів, а саме:

а) карбіду бору (рис. 2, а): в точках A<sub>1</sub> (при концентрації q = 20 мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. олігомера), т. A<sub>2</sub> (q = 50 мас. ч.) і т. A<sub>3</sub> (q = 80 мас. ч.) в діапазоні товщини покриття  $\delta^* = 0,1-0,2$  мм;

б) карбіду кремнію (рис. 2, б): в т. B<sub>1</sub> (q = 10 мас. ч.;  $\delta^* = 0,1-0,2$  мм), т. B<sub>3</sub> (q = 70 мас. ч.;  $\delta^* = 0,2-0,3$  мм), т. B<sub>4</sub> (q = 10 мас. ч.;  $\delta^* = 0,3-0,4$  мм), т. B<sub>6</sub> (q = 10 мас. ч.;  $\delta^* = 0,5-0,6$  мм) і т. B<sub>8</sub> (q = 70 мас. ч.;  $\delta^* = 0,5$  мм);

в) оксиду алюмінію (рис. 2, в): в т. C<sub>1</sub> (q = 10 мас. ч.) та т. C<sub>2</sub> (q = 70 мас. ч.) в діапазоні товщини покриття  $\delta^* = 0,1-0,2$  мм, в т. C<sub>5</sub> (q = 5 мас. ч.) і т. C<sub>6</sub> (q = 70 мас. ч.) при  $\delta^* = 0,3-0,4$  мм, т. C<sub>7</sub> (q = 15 мас. ч.;  $\delta^* = 0,4-0,5$  мм);

г) оксиду міді (рис. 2, г): в т. D<sub>1</sub> (q = 5 мас. ч.;  $\delta^* = 0,1-0,2$  мм), т. D<sub>3</sub> (q = 75 мас. ч.;  $\delta^* = 0,2-0,3$  мм) і т. D<sub>5</sub> (q = 5 мас. ч.;  $\delta^* = 0,3-0,4$  мм);

д) оксиду хрому (III) (рис. 2, д): в т. E<sub>1</sub> (q = 5 мас. ч.) і т. E<sub>2</sub> (q = 65 мас. ч.) в діапазоні товщини покриття  $\delta^* = 0,1-0,2$  мм, т. E<sub>4</sub> (q = 25 мас. ч.;  $\delta^* = 0,2-0,3$  мм) та т. E<sub>7</sub> (q = 10 мас. ч.;  $\delta^* = 0,4-0,5$  мм).

Зниження залишкових напружень на межі поділу фаз у системах «полімер – основа» та «полімер – наповнювач» є критерієм збільшення довговічності захисних покриттів. Однак, зростання залишкових напружень є показником підвищення когезійних характеристик епоксикомпозитних покриттів за рахунок покращення структуроутворення на межі поділу фаз. Кінетика зміни залишкових напружень на межі поділу фаз у системі «полімер композит – основа» показує, що магнітна природа добавки та її кількісний вміст значно впливають на фізико-хімічні процеси при формуванні композиту.

Таким чином, аналіз процесів формування КМ дає можливість встановити оптимальний вміст дисперсного наповнювача у епоксикомпозитах з підвищеними фізико-механічними властивостями та визначити діапазони товщин покриттів з досліджуваних КМ шляхом діаграмного моделювання. Відомо [8], що введення оптимального вмісту наповнювачів забезпечує утворення максимальної кількості фізичних і хімічних зв'язків між дисперсними частками та олігомерам, а також між олігомерам і металевим субстратом.

**Висновки.** Встановлено закономірності зміни фізико-механічних властивостей епоксикомпозитних покриттів від вмісту наповнювача і товщини покриття шляхом діаграмного моделювання з використанням операторів програмного забезпечення Mathcad. Величина залишкових напружень у значній мірі залежить як від вмісту та дисперсності наповнювача у КМ, так і від товщини покриття. На основі експериментальних досліджень встановлено, що у подальшому для захисту поверхонь технологічного устаткування апаратів і машин доцільно використовувати епоксикомпозитні покриття з товщиною 0,3...0,4 мм із наповненням 5...15 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера (для наповнювачів SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та CuO), з товщиною 0,1...0,2 мм із концентрацією 50...80 мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. зв'язувача (для B<sub>4</sub>C) та з товщиною 0,4...0,5 мм із вмістом наповнювача 5...20 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера (для наповнювача Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При цьому, не можуть бути рекомендованими для довготривалого використання на робочих поверхнях деталей технологічного обладнання покриття з товщиною 0,1...0,2 мм із концентрацією 40...55 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язувача (для

наповнювачів SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та CuO), з товщиною 0,3...0,4 мм із наповненням 40...70 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера (для В<sub>4</sub>C) та з товщиною 0,2...0,35 мм із вмістом наповнювача 65...75 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20 (для епоксикомпозитних покриттів, котрі містять Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Дослідження у цій галузі дають можливість встановити механізм впливу поверхні наповнювачів різної фізичної природи на структуроутворення матеріалу зв'язувача на межі поділу фаз «захисне покриття – металева основа». Це дозволить в подальшому оптимізувати методи отримання КМ із наперед заданими властивостями.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Адаменко Н. А. Конструкционные полимерные композиты / Н. А. Адаменко, А. В. Фетисов, Г. В. Агафонова – Волгоград, 2010. – 101 с.
2. Чернин И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев – М. : Химия, 1982. – 232 с.
3. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю. С. Липатов – К. : Наукова думка, 1980. – 260 с.
4. Букетов А. В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, Є. М. Кальба – Тернопіль : Збруч, 2005. – 182 с.
5. Шевченко В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В. Г. Шевченко – Москва, 2010. – 98 с.
6. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина – М. : Химия, 1988. – 272 с.
7. Добротвор И. Г. Исследование процессов структурообразования эпоксикомпозитных покрытий с помощью компьютерной графики / И. Г. Добротвор, А. В. Букетов, Н. А. Долгов // Материалы 9-й международной научно-технической конференции [«Инженерия поверхности и реновация изделий»], (Крым, 2009). – К., 2009. – С. 58-60.
8. Добротвор І. Визначення діапазонів оптимального вмісту дисперсного наповнювача в епоксикомпозитах / І. Добротвор, А. Букетов, П. Стухляк // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 32-39.

**Стухляк П.Д., Добротвор И.Г., Соривка И.Т., Карташов В.В., Вербицкий О.И.** ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ЭПОКСИКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

*Исследованы зависимости остаточных напряжений от содержания дисперсных наполнителей в композитном материале и толщины полимерных покрытий путем диаграммного моделирования с использованием операторов программного обеспечения Mathcad. Установлено, что анализ процессов структурообразования эпоксикомпозитов дает возможность установить оптимальные диапазоны содержания наполнителя в материале. Разработаны материалы перспективно использовать в виде защитных покрытий на рабочих поверхностях деталей технологического оборудования.*

*Ключевые слова: остаточные напряжения, композиты, части, эпоксидная смола.*

**Stukhlyak P.D., Dobrotvor I.G., Sorivka I.T., Kartashov V.V., Verbitskiy O.I.** DIAGRAM MODELING OF THE REMAINING TENSIONS DEPENDENCE'S OF EPOXYCOMPOSITE COATINGS FROM THE QUANTITY OF DISPERSE PARTICLES

*There investigated remaining tensions dependence's from the quantity of the disperse fillers in composite material and thickness of polymer coatings by diagram modeling using operators of software Mathcad. Established that the analysis processes of structure formation of epoxycomposite materials enables to establish optimal ranges of content filler in the material. The proposed materials use prospectively as a protective coating in the working surfaces of equipment components.*

*Keywords: residual stresses, composites, particles, epoxy resin.*