

УДК 667.64:678.026

**П. Стухляк, докт. техн. наук;
І. Добротвор, канд. фіз.-мат. наук; І. Сорівка**

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

МОДЕЛЮВАННЯ КУСКОВО-НЕПЕРЕРВНИМИ КРИВИМИ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЗАЛИШКОВИХ НАПРУЖЕНЬ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ ВІД УМІСТУ ОКСИДУ ХРОМУ

***Резюме.** Досліджено залежності залишкових напружень епоксикомпозитних покриттів від об'єму зовнішніх поверхневих шарів і вмісту наповнювача оксиду хрому (зеленого), використовуючи оператори Mathcad. Складено алгоритм обчислень на основі аналізу величини об'єму зовнішніх поверхневих шарів. Встановлено, що аналіз процесів структуроутворення композитних матеріалів за об'ємом зовнішніх поверхневих шарів дає можливість встановити оптимальні діапазони вмісту наповнювача у ньому. Такі композити характеризуються невисокими залишковими напруженнями. Розроблені матеріали перспективно використовувати у вигляді захисних покриттів на робочих поверхнях деталей технологічного обладнання.*

***Ключові слова:** наповнювач, олігомер, композит, залишкові напруження, зовнішні поверхневі шари.*

P. Stukhlyak, I. Dobrotvor, I. Sorivka

THE PIECEWISE-CONTINUOUS CURVES MODELING OF THE REMAINING TENSIONS DEPENDENCE OF EPOXYCOMPOSITE COATINGS FROM THE QUANTITY OF CHROMIUM OXIDE

***The summary.** There investigated remaining tensions dependence's of epoxycomposite coatings from the volume of external surface layers and quantity of the filler of chromium oxide (green) using operators Mathcad. Work out calculation algorithm based on analysis value of the volume of external surface layers. Established that the analysis processes of structure formation of composite materials by volume of external surface layers enables to establish optimal ranges of content filler in it. Such composite materials are characterized by low remaining tensions. The proposed materials used prospectively as a protective coating in the working surfaces of equipment components.*

***Key words:** filler, oligomer, composite, remaining tensions, the external surface layers.*

Постановка проблеми. Перспективним у галузі розроблення нових композитів є створення матеріалів на основі епоксидного зв'язувача, які забезпечують необхідний комплекс фізико-механічних властивостей, корозійну тривкість і стійкість до спрацювання. Відомо, що для підвищення експлуатаційних характеристик композитних матеріалів (КМ) в епоксидний діановий олігомер вводять дисперсні наповнювачі різної фізичної природи, що зумовлює при зшиванні епоксикомпозитів утворення навколо дисперсних часток зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) з властивостями, котрі відрізняються від властивостей олігомера та наповнювача. Вони складаються із адсорбційних поверхневих шарів та шарів, на властивості яких впливають залишкові напруження, що виникають у процесі тверднення матеріалу. Виникнення напружень при формуванні композиту на межі поділу фаз у системі „наповнювач – зв'язувач” суттєво впливає на властивості матеріалу у процесі експлуатації [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Введення наповнювачів у полімерні матеріали зумовлює появу широкого спектра хімічної та фізичної взаємодії, яка

виникає на межі поділу фаз „полімер-наповнювач”. Тому при формуванні епоксикомпозитів важливим є дослідження взаємодії на межі поділу фаз у системі „олігомер – наповнювач” між макромолекулами зв’язувача та активними центрами на поверхні наповнювача. Отже, співвідношення хімічної та фізичної взаємодії на межі поділу фаз суттєво впливає на структуру матеріалу, його властивості та їх зміну у процесі експлуатації [2, 3].

Одним із основних напрямків збільшення довговічності захисних покриттів є зниження на межі фаз „полімер – основа” та „полімер – наповнювач” залишкових напружень, що є причиною руйнування такої системи як в процесі формування, так і при експлуатації. З іншого боку, збільшення залишкових напружень є показником підвищення когезійних характеристик епоксикомпозитів 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.

Метою роботи є оцінювання залежностей залишкових напружень епоксикомпозитних покриттів від об’єму зовнішніх поверхневих шарів і вмісту наповнювача оксиду хрому (зеленого).

Матеріали та методика досліджень. Композитні матеріали формували методом гідродинамічного суміщення компонентів композиції. Об’єктом дослідження вибрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), що дає можливість затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Досліджували КМ з дисперсним наповнювачем оксидом хрому (зеленим) (ГОСТ 2912-79) (табл. 1), дисперсністю 30 мкм, із різним умістом наповнювача. Кількість наповнювача тут і далі по тексту вибирали у мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли. У якості зразків використовували тонкошарові покриття з досліджуваних КМ.

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики оксиду хрому (зеленого) (ГОСТ 2912-79).

Хімічна формула	Оксид хрому (III) – Cr ₂ O ₃
Зовнішній вигляд	Порошок зеленого кольору
Молекулярна маса, а.о.м.	151,99
Густина, г/см ³	5,21
Питома поверхня, м ² /г	7,8
Температура плавлення, °С	2 435
Основні властивості	<ul style="list-style-type: none"> – дрібнодисперсний порошок зеленого кольору; – має високі покривістість, світло-, термо-, атмосферостійкість та стійкість до дії агресивних газів; – не розчинний у воді, етиловому спирті, ацетоні; – важкорозчинний у кислотах та лугах, за винятком гарячої 70% хлорної кислоти; – колір при нагріванні переходить у коричневий; – має твердість корунду; – парамагнетик

Проводили дослідження залишкових напружень залежно від об’єму ЗПШ у композиті при концентрації 0, 20, 30, 40, 50, 60, 80 мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. олігомеру. Залишкові напруження у покриттях визначали залежно від умісту наповнювача та діапазону товщини нанесеного на сталій основі (товщиною 0,3 мм) покриття, використовуючи консольний метод, котрий ґрунтується на вимірюванні величини згину (відхилення) консольної пластинки-основи з нанесеним на неї покриттям відносно її базового положення [4]. Отримані результати досліджень наведено у таблиці 2.

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

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

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); δ – товщина пластинки-основи ($\delta = 0,3$ мм); δ^* – товщина покриття.

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 фотозображень здійснювали обробку на комп'ютері для обчислення геометричних параметрів ЗПШ [5]. На попередньому етапі досліджень, у середовищі програмного забезпечення Mathcad, проводили обчислення об'єму зовнішніх поверхневих шарів та їх відсоткового вмісту у матриці КМ для різних концентрацій наповнювача. При цьому виходили із припущення кулястості часток (зерен) наповнювача із приєднаними ЗПШ.

Результати дослідження. При опрацюванні даних дослідження для знаходження верхньої критичної межі відсоткового вмісту ЗПШ в середовищі програмного забезпечення Mathcad було використано функцію кубічної (cspline) інтерполяції сплайном (interp) (лістинг 1).

```

Лістинг 1:      qT = (0  20  30  40  50  60  80)

                rho := 1.16      rho_1 := 2.54      rho := 100

                vn_1 :=  $\frac{qn}{\rho z_1}$       vo :=  $\frac{qo}{\rho o}$ 

                vn_1 :=  $\frac{qn}{\rho z_1}$       vs_1 := vn_1 + vo

                Qn_1 :=  $\frac{vn_1}{vs_1} \cdot 100$       Qdop_1 := 100 - Qn_1

c1_1 := cspline(qn, Qzps_1)      z1_1(q) := interp(c1_1, qn, Qzps_1, q)

c2_1 := cspline(qn, Qdop_1)      z2_1(q) := interp(c2_1, qn, Qdop_1, q)

q := 0, 0.1 .. 80

                z_1(q) :=  $\begin{cases} z1_1(q) & \text{if } z1_1(q) < z2_1(q) \\ z2_1(q) & \text{otherwise} \end{cases}$ 

```

У результаті отримано графічну залежність відсоткового вмісту ЗПШ у композиті від концентрації q наповнювача Cr_2O_3 у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру (рис. 1).

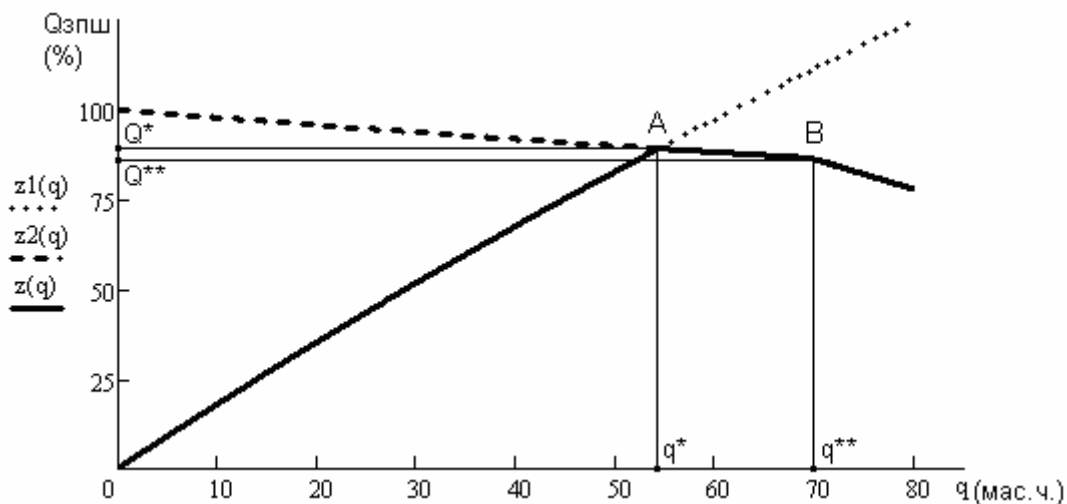


Рисунок 1. Залежність $z(q)$ відсоткового вмісту ЗППШ у композиті від умісту q наповнювача Cr_2O_3 : $z1(q)$ – відсоткова залежність олігомеру у об’ємі композиту без часток наповнювача; $z2(q)$ – залежність відсоткового вмісту ЗППШ без урахування накладань і взаємопроникнення таких областей у полімеркомпозитному матеріалі

Встановлено, що відсотковий вміст ЗППШ у олігомері змінюється нерівномірно із точками перегину А ($Q^* ; q^*$) і В ($Q^{**} ; q^{**}$) (рис. 1). Для залежності $z(q)$ (рис. 1) встановлено, що, у випадку наповнювача Cr_2O_3 , верхня критична межа відсоткового вмісту ЗППШ у композитному матеріалі $Q^*= 89,8\%$ досягається при концентрації наповнювача $q^*= 55$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру (т. А). Слід зазначити, що, у випадку наповнювача Cr_2O_3 , для даної залежності при відсотковому вмісті ЗППШ у композиті $Q^{**}= 86,5\%$ з концентрацією наповнювача $q^{**}= 70$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру відбувається кратне перекидання ЗППШ (т. В).

Відомо, що при зшиванні матриці у КМ утворюються мікроструктури різної протяжності, які складаються із адсорбційних поверхневих шарів та шарів, на властивості яких впливають залишкові напруження, що виникають у процесі тверднення матеріалу [6].

Таблиця 2. Залежність залишкових напружень $\sigma_{зал}(q, \delta)$ (МПа) від товщини покриття δ (мм) до концентрації q (мас. ч.) для наповнювача оксиду хрому (зеленого) з дисперсністю 30 мкм

$\delta^*, \text{ мм}$ $q,$ 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	4,20	2,84	3,08	2,54	3,43
30	3,85	3,08	3,19	3,90	3,08
40	3,68	5,15	3,83	4,36	3,42
50	3,60	4,02	3,99	4,37	4,23
60	3,43	5,36	5,18	4,23	4,29
80	3,47	4,52	5,69	5,30	5,21

Отримані результати досліджень дали змогу побудови графіка параметричної залежності залишкових напружень матеріалу від

відсоткового вмісту ЗПШ у епоксикомпозиті (рис. 2).

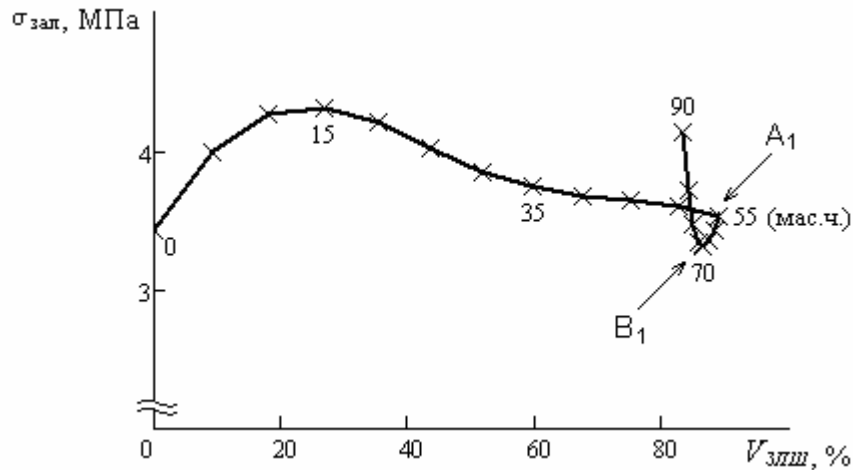


Рисунок 2. Параметрична залежність залишкових напружень від об'єму ЗПШ в епоксикомпозиті для наповнювача Cr_2O_3 (на параметричній кривій цифрами позначено кількість Cr_2O_3 у мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. зв'язувача)

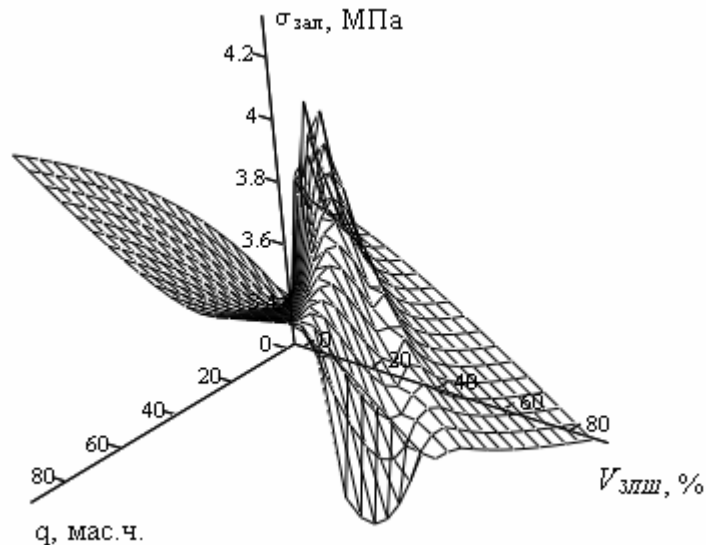


Рисунок 3. Тривимірна поверхня залежності залишкових напружень ($\sigma_{\text{зал}}$) від об'єму ЗПШ ($V_{\text{зпш}}$) та вмісту наповнювача (q) у КМ

Встановлено, що точки перегину А і В на кривій залежності $Q_{\text{ЗПШ}}(q)$ від умісту ЗПШ (Q) у композиті за певної концентрації наповнювача (q) (рис. 1) відповідають критичним точкам A_1 і B_1 параметричної кривої залежності $\sigma_{\text{зал}}(V_{\text{зпш}})$ залишкових напружень ($\sigma_{\text{зал}}$) від об'єму ЗПШ ($V_{\text{зпш}}$) в епоксикомпозиті (рис. 2). Слід відзначити, що в даних точках параметричної залежності $\sigma_{\text{зал}}$ ($V_{\text{зпш}}$) для наповнювача Cr_2O_3 при концентрації $q^* = 55$ мас.ч. та $q^{**} = 70$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру значення залишкових напружень становлять $\sigma_{\text{зал}} = 3,52$ МПа (т. A_1) та $\sigma_{\text{зал}} = 3,31$ МПа (т. B_1) (для q^* та q^{**} відповідно). Як показано на рис. 2, на ділянці (т. A_1 ; т. B_1), де т. A_1 є точкою перегину для даної залежності $\sigma_{\text{зал}}$ ($V_{\text{зпш}}$), відбувається спадання залишкових напружень до мінімального значення $\sigma_{\text{зал}} = 3,31$ МПа (т. B_1) (рис. 2), (табл. 3).

Аналіз результатів здійснювали, враховуючи ділянки зміни вмісту дисперсного наповнювача на кривій параметричної залежності $R(q)$ (рис. 4), (табл. 3).

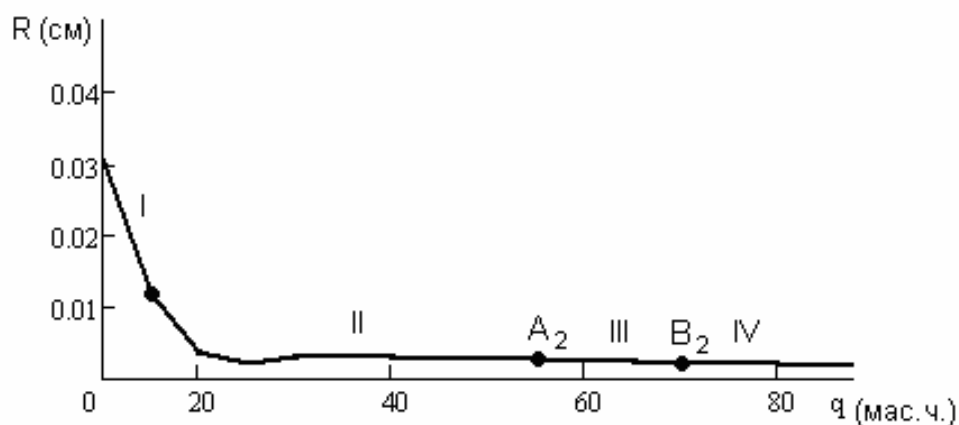


Рисунок 4. Залежність відстані (R) між парами найближчих часток від вмісту наповнювача (q) оксиду хрому (зеленого)

Точки A_2 і B_2 залежності R (q) відповідають критичним точкам (т. А; т. В) та (A_1 ; B_1) при концентрації наповнювача $q=55$ мас.ч. та $q=70$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру попередньо розглянутих залежностей. Як показано на ділянці III (рис. 4) визначено оптимальну відстань між найближчими частками наповнювача, при яких залишкові напруження у композитному покритті є найнижчими.

Таблиця 3. Вплив вмісту наповнювача (q) на величину залишкових напружень ($\sigma_{зал}$) в епоксикомпозитних покриттях для наповнювача оксиду хрому (зеленого)

Уміст наповнювача, q , мас.ч.	Ділянки зміни q	Об'єм ЗПШ, $V_{зпш}$, %	Характер зміни для $V_{зпш}$	Залишкові напруження, $\sigma_{зал}$, МПа	Характер зміни для $\sigma_{зал}$
0–15	I	0–26,7	↑	3,43–4,3	↑
15–55	II	26,7–89	↑	4,3–3,52	↓
55–70	III	89–86,5	↓	3,52–3,31	↓
70–90	IV	86,5–83,3	↓	3,31–4,13	↑

Примітка: Характер зміни: ↑ – зростання; ↓ – спадання.

Висновки. Досліджено залежності залишкових напружень ($\sigma_{зал}$) епоксикомпозитних покриттів від об'єму ЗПШ ($V_{зпш}$) та вмісту наповнювача (q) оксиду хрому (зеленого) у композитному матеріалі. На основі експериментальних досліджень встановлено, що максимальне значення залишкових напружень становить $\sigma_{зал} = 4,3$ МПа при концентрації $q=15$ мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. олігомеру та об'ємі ЗПШ $V_{зпш} = 26,7\%$ (табл. 3). Найнижчі залишкові напруження $\sigma_{зал} = 3,31$ МПа спостерігали у матеріалі при вмісті $q=70$ мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. олігомеру та об'ємі ЗПШ $V_{зпш} = 86,5\%$ (рис. 2). Визначено оптимальну відстань ($R = 2,5 \pm 0,2$ мкм) між парами найближчих часток наповнювача на ділянці III, яка відповідає найнижчим значенням залишкових напружень у епоксикомпозитному покритті при концентрації наповнювача оксиду хрому $q=55$ мас.ч. та $q=70$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру.

Дослідження у цій галузі дають можливість встановити механізм впливу твердої поверхні наповнювача на структуроутворення матеріалу зв'язувача на межі поділу фаз. У подальшому плануються дослідження при введенні кількох наповнювачів.

Література

1. Адаменко, Н.А. Конструкционные полимерные композиты [Текст] / Адаменко Н.А., Фетисов А.В., Агафонова Г.В. – Волгоград, 2010. – 101 с.
2. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах [Текст] / Липатов Ю.С. – К.: Наукова думка, 1980. – 260 с.
3. Липатов, Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях [Текст] / Липатов Ю.С. // В кн. Физическая химия полимерных композиций. – К.: Наукова думка, 1974. – С. 3–17.
4. Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / Карякина М.И. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
5. Цифровое преобразование изображений: учеб. пособие для вузов [Текст] / Р.Е. Быков, Р. Фрайер, К.В. Иванов, А.А. Манцетов; под ред. проф. Р.Е.Быкова. – М.: Горячая линия – Телеком, 2003. – 228 с.
6. Букетов, А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів [Текст] / Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.