

13. Sorochak, A. Cyclic fracture toughness of railway axle and mechanisms of its fatigue fracture [Text] / A. Sorochak, P. Maruschak, O. Prentkovskis // Transport and Telecommunication. – Vol. 16, No. 2. – 2015. – P. 158-166.
14. Maruschak, P. Effect of Load Ratio on Fatigue Failure Micromechanisms of Railway Axle Steel [Text] / P. Maruschak, A. Sorochak, S. Panin // Applied Mechanics and Materials. – Vol. 770. – 2015. – P. 209-215.
15. Yasniy, O. Assessment of lifetime of railway axle [Text] / O. Yasniy, Y. Lapusta, Y. Pyndus, A. Sorochak, V. Yasniy // International Journal of Fatigue. – Vol. 50. – 2013. – P. 40-46.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ І СТРУКТУРИ ЕПОКСИКОМПОЗИТИВ МОДИФІКОВАНИХ КАРБОНАТОМ СРІБЛА

А.В. Букетов¹, П.О. Марущак², О.О. Сапронов¹,
Д.О. Зінченко¹, С.В. Панін³

¹Херсонська державна морська академія, Херсон, Україна

²Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, Тернопіль,
Україна

³Інститут фізики міцності і матеріалознавства СВ РАН, Томськ, Росія

The mechanism of influence normal and tangential stresses on the adhesive strength of the epoxy composite filled Ag_2CO_3 was described. The optimum filler content to form a coating with maximum values of adhesive strength in the separation and displacement ($q = 0.500 \text{ wt}\%$) was obtained. The mechanism Ag_2CO_3 impact on physical and mechanical properties of epoxy composites was generalized. To form the matrix with improved physical and mechanical properties of optimal content of carbonate arhentumu – $q = 0.500...1.000 \text{ wt}\%$ was found. The fracture surfaces of epoxy composites with different content Ag_2CO_3 was examined by optical microscopy.

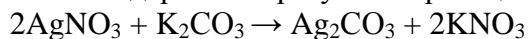
У процесі експлуатації на деталі машин, механізмів, металоконструкцій технологічного устаткування діють агресивні середовища, знакозмінні температури, динамічні навантаження, що призводить до зменшення ресурсу їх роботи та передчасного виходу із ладу [1, 2]. Для продовження ресурсу їх роботи на сьогодні доцільно використовувати захисні покриття. У цьому плані перспективним є застосування композитів на основі епоксидних зв'язувачів. На сьогодні епоксидні захисні покриття використовують у різних сферах промисловості як країн СНД, так і Європи. Застосування епоксидних захисних покриттів зумовлено широким спектром адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних та антикорозійних властивостей [3, 4]. Підвищення експлуатаційних характеристик епоксидних композитів досягають модифікуванням матриці енергетичними полями, органічними та неорганічними хімічними компонентами (модифікаторами, пластифікаторами). Проте, одним із перспективних напрямків поліпшення властивостей композитів є використання наповнювачів [5, 6]. Перспективним у цьому плані є використання як наповнювача карбонату срібла, який містить активні групи ($-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, KNO_3), що здатні взаємодіяти із епоксидним зв'язувачем [7, 8].

Мета роботи – дослідити вплив наповнювача карбонату срібла на властивості і структуру епоксидних композитів.

Матеріали та методика дослідження. Для формування епоксикомпозитних матеріалів використано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-]_n$. Твердник вводили у композицію за вмісту 10 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20.

Як наповнювач використано карбонат срібла Ag_2CO_3 (КС) з дисперсністю 0,5 мкм, який характеризується реакційною здатністю до взаємодії з макромолекулами епоксидного олігомеру завдяки значній кількості активних груп.

Слід зауважити, що наповнювач одержано в результаті реакції обміну:



Ag_2CO_3 вводили у зв'язувач за вмісту від 0,025 до 1,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 (тут і далі за текстом мас. ч. наводять на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20).

Епоксидний композитний матеріал (КМ) формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2 \text{ K}$ і її витримка при даній температурі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1 \text{ хв}$; дозування наповнювача та подальше введення його у епоксидний олігомер; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і наповнювача впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1 \text{ хв}$; ультразвукове оброблення (УЗО) композиції впродовж часу $\tau = 1,5 \pm 0,1 \text{ хв}$; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5 \text{ хв}$; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1 \text{ хв}$. Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1 \text{ год}$ при температурі $T = 293 \pm 2 \text{ K}$, нагрівання зі швидкістю $v = 3 \text{ K/хв}$ до температури $T = 393 \pm 2 \text{ K}$, витримання КМ впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05 \text{ год}$, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2 \text{ K}$. З метою стабілізації структурних процесів у КМ зразки витримували впродовж часу $\tau = 24 \text{ год}$ на повітрі за температури $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У роботі досліджували: адгезійну міцність при відриві (ГОСТ 14760-69) і зсуві (ГОСТ 14759-69), залишкові напруження (консольний метод), руйнівні напруження (ГОСТ 4648-71) і модуль пружності (ГОСТ 9550-81) при згинанні, ударну в'язкість (ГОСТ 4647-80). Фізико-хімічні зв'язки наповнювача реєстрували на ІЧ-спектрофотометрії марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці хвильових чисел $\nu = 750 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$ однопроменевим методом у відбитому світлі. Дослідження структури матеріалів проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT.

Обговорення результатів. На початковому етапі проводили дослідження адгезійної міцності при відриві (σ_a), зсуві (τ) і залишкових напружень (σ_3) залежно від вмісту Ag_2CO_3 . Експериментально встановлено, що адгезійна міцність матриці при наведених вище режимах зшивання становить $\sigma_a = 24,4 \text{ МПа}$. Введення у епоксидний олігомер наповнювача КС за вмісту $q = 0,025 \dots 0,050 \text{ мас.ч.}$ призводить до збільшення адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 29,40 \dots 39,05 \text{ МПа}$). Введення КС за вмісту $q = 0,100 \text{ мас.ч.}$ спричиняє появу максимуму на кривій залежності міцності адгезійних з'єднань від вмісту наповнювача. При цьому значення адгезійної міцності при відриві КМ становить $\sigma_a = 46,05 \text{ МПа}$. Вважали, що підвищення адгезійних характеристик зумовлено збільшенням швидкості перебігу фізико-хімічних процесів полімеризації при структуроутворенні матриці за рахунок підвищеної рухливості бокових груп епоксидного олігомеру. Подальше збільшення вмісту наповнювача у епоксидному зв'язувачі ($q = 0,250 \dots 1,00 \text{ мас.ч.}$) призводить до зниження адгезійних властивостей при відриві. За такого наповнення матеріал характеризується значенням адгезійної міцності в межах $\sigma_a = 37,48 \dots 40,68 \text{ МПа}$. Слід зазначити, що наповнення КМ добавкою КС понад $q = 0,100 \text{ мас.ч.}$ зумовлює зниження показників адгезійної міцності, проте значення адгезії знижується несуттєво (у межах $\Delta\sigma_a = 8,57 \text{ МПа}$). Тому, враховуючи економічну ефективність, доцільно використовувати КМ, наповнений карбонатом срібла за мінімального вмісту $q = 0,100 \text{ мас.ч.}$

Додатково проводили дослідження адгезійної міцності при зсуві. Максимальні значення адгезійної міцності при зсуві ($\tau = 12,59 \text{ МПа}$) спостерігали при вмісті КС $q = 0,500 \text{ мас.ч.}$

У результаті експериментальних досліджень встановлено дещо відмінні значення адгезійної міцності при зсуві, які не узгоджуються із результатами дослідження адгезійної міцності при відриві. Це свідчить про різну величину і механізм впливу нормальних та тангенціальних напружень на міцність епоксидного композиту.

Не менш важливим під час експлуатації захисного покриття є показники залишкових напружень, на які безпосередньо впливає природа самого наповнювача. Значення

залишкових напружень матриці, обробленої ультразвуком, становить $\sigma_3 = 1,4$ МПа. При введенні КС за вмісту $q = 0,025 \dots 0,100$ мас.ч залишкові напруження монотонно збільшуються і становлять $\sigma_3 = 1,43 \dots 1,81$ МПа. Отримані результати узгоджуються із результатами досліджень адгезійної міцності при відриві (σ_a) і зсуві (τ), оскільки за такого наповнення значення адгезійної міцності збільшуються. При подальшому збільшенні вмісту наповнювача до $q = 0,200 \dots 1,000$ мас.ч залишкові напруження зростають ($\sigma_3 = 2,50 \dots 2,71$ МПа). Максимальні значення залишкових напружень ($\sigma_3 = 2,71$ МПа) встановлено за вмісту Ag_2CO_3 $q = 0,250$ мас.ч.

Надалі проводили дослідження фізико-механічних властивостей КМ, наповнених Ag_2CO_3 . Встановлено, що руйнівні напруження при згинанні для епоксидної матриці становлять $\sigma_{3z} = 48,00$ МПа. Введення наповнювача КС за незначного вмісту ($q = 0,025 \dots 0,050$ мас.ч.) призводить до зниження показників руйнівних напружень до $\sigma_{3z} = 33,63 \dots 34,88$ МПа. Зниження властивостей за незначного вмісту Ag_2CO_3 свідчить про присутність кислотного залишку карбонатної кислоти (CO_3)²⁻ ($\nu = 1415,75 \dots 1396,46$ см⁻¹) та продукту реакції обміну KNO_3 ($\nu = 806,25$ см⁻¹), що виступають як концентратори напружень при полімеризації епоксидного зв'язувача. У результаті отримали КМ з невисокими показниками руйнівних напружень при згинанні. Надалі введення наповнювача за вмісту $q = 0,100$ мас.ч. зумовлює зростання руйнівних напружень при згинанні до $\sigma_{3z} = 69,42$ МПа. За рахунок збільшення вмісту наповнювача, відповідно, збільшується кількість активних центрів, здатних взаємодіяти із епоксидним зв'язувачем, а також кількості зв'язків С-О ($\nu = 1072,42$ см⁻¹). Цим пояснюють підвищення показників руйнівних напружень при згинанні КМ. При введенні карбонату срібла за вмісту $q = 0,250 \dots 0,500$ мас.ч. спостерігали незначне зменшення руйнівних напружень при згинанні $\sigma_{3z} = 60,10 \dots 63,20$ МПа (результати відрізняються в межах похибки експерименту). Максимальне значення руйнівних напружень при згинанні ($\sigma_{3z} = 120,41$ МПа) встановлено за вмісту КС $q = 1,000$ мас.ч.

Паралельно досліджували залежність модуля пружності при згинанні від вмісту карбонату срібла. Максимальне збільшення модуля пружності при згинанні КМ ($E = 3,39$ ГПа) встановлено при введенні у зв'язувач карбонату срібла за вмісту $q = 0,500$ мас.ч. Введення наповнювача у епоксидний зв'язувач понад $q = 0,500$ мас.ч. (а саме, за вмісту $q = 1,000$) призводить до зниження модуля пружності при згинанні матеріалів до $E = 2,51$ ГПа.

Надалі досліджували ударну в'язкість епоксикомпозитів, наповнених КС, за різного вмісту. Експериментально встановлено, що при введенні КС за вмісту $q = 0,025 \dots 0,250$ мас.ч. ударна в'язкість монотонно збільшується відносно вихідної матриці ($a = 7,27$ кДж/м²) і становить $a = 7,48 \dots 9,51$ кДж/м². Підвищення ударної в'язкості матеріалу до $a = 15,30$ кДж/м² виявлено при введенні КС за вмісту $q = 0,500$ мас.ч., що додатково узгоджується із результатами досліджень модуля пружності при згинанні і свідчить про інтенсифікацію процесів зшивання за даного наповнення КМ.

Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу епоксидної матриці і композитів, наповнених карбонатом срібла. Аналіз фрактограм зламу епоксидної матриці дозволив встановити формування поверхні зламу з розгалуженими лініями сколювання, які мають виражені заглиблення, що характеризують напружений стан матеріалу та його крихкість.

Водночас у композитах, наповнених Ag_2CO_3 ($q = 0,100 \dots 1,000$ мас.ч.), спостерігали формування «голчастої» структури. Такі формування мають видовжений голчастий характер із щільним розташуванням елементів по усій поверхні сколювання. Це вказує на зменшення, порівняно з матрицею, напруженого стану у КМ, зростання в'язкості системи, що приводить до поліпшення фізико-механічних властивостей матеріалу. Вважали, що голчаста структура композиту визначає основний напрям його використання у вигляді мікроармуючого наповнювача. Водночас вказана структура є визначальною властивістю для зміцнення протикорозійних плівок та підвищення їх довговічності.

Висновки. На основі проведених досліджень можна констатувати наступне.

1. Встановлено оптимальний вміст Ag_2CO_3 у епоксидній матриці з поліпшеними адгезійними властивостями. Для формування покриття різного функціонального призначення, а саме з максимальними значеннями σ_a і τ доцільно використовувати КМ із вмістом $\text{Ag}_2\text{CO}_3 - q = 0,500$ мас.ч. При цьому значення залишкових напружень становить $\sigma_3 = 2,15$ МПа.

2. Доведено, що для формування матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями необхідно у епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) вводити наповнювач карбонат срібла за вмісту $q = 0,500 \dots 1,000$ мас. ч. У такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні $\sigma_{3z} = 69,42 \dots 120,41$ МПа, модуль пружності при згинанні - $E = 3,39$ ГПа. При цьому максимальною здатністю протидіяти ударним навантаженням і його тріщиностійкості відзначається композитний матеріал із вмістом наповнювача $q = 0,500$ мас.ч. Ударна в'язкість такого композиту становить - $a = 15,30$ кДж/м².

3. Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу розроблених композитних матеріалів. Характер фрактограм зламу підтверджує результати досліджень фізико-механічних властивостей композитів з даним вмістом наповнювача ($q = 0,500$ мас.ч.), де встановлено максимальні показники модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості матеріалів.

1. Букетов А.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів / А.В.Букетов, П.Д.Стухляк, І.В.Чихіра. – Тернопіль: Крок, 2011. – 201 с.
2. Исследование влияния 1,4-бис(Н,Н диметилдитиокарбамато)бензена на механические свойства эпоксидной матрицы / А.В. Букетов, А.А. Сапронов, В.Н. Яцюк, и др. // Пластические массы. – 2014. – № 3-4. – С. 26–34.
3. Дослідження впливу модифікатора 4,4'-метиленбіс (4,1-фенілен)біс(Н,Н-діетилдитіокарбамату) на структуру і властивості епоксидної матриці / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, В.М. Яцюк, В.О. Скирденко // Пластические массы. – 2014. – № 7-8. – С. 9–16.
4. Оценки эффекта усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы (компьютерные прогнозы) / Ю.Г. Яновский, Е.А. Никитина, С.М. Никитин, Ю.Н. Карнет // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20. – №1. – С.34-57.
5. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. Композиты на основе полимерных матриц и углеродно-силикатных нанонаполнителей. Квантово-механическое исследование механических свойств, прогнозирование эффекта усиления // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т.15. – №4. – С.66-89.
6. Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3-(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы / А.В. Букетов, Н.В. Браило, О.О. Сапронов, В.Н. Яцюк // Механика композиционных материалов и конструкций – 2014. – № 4. – С. 164-172.
7. Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites / A.V. Buketov, O.O. Saponov, M.V. Brailo, V.L. Aleksenko // Materials Science. 2014. - Vol. 49. - P. 696-702.
8. Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Saponov et al. // Abstract of the 13- th International Conference on Frontiers of Polymers & Advanced Materials (29 March - 02 April), Marrakesh, Morocco. – 2015. – P. 163.