

УДК 667.64:678.026

ВИЗНАЧЕННЯ ДІАПАЗОНІВ ОПТИМАЛЬНОГО ВМІСТУ ДИСПЕРСНОГО НАПОВНЮВАЧА В ЕПОКСИКОМПОЗИТАХ

І. Г. ДОБРОТВОР, П. Д. СТУХЛЯК, А. В. БУКЕТОВ

Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя

Сформульовані критерії, що ґрунтуються на встановленні вмісту наповнювача в епоксикомпозитах з підвищеними експлуатаційними показниками. З урахуванням кожного із критеріїв визначено діапазони оптимального та менш придатного вмістів наповнювача у композитах.

Ключові слова: *композитний матеріал, залишкові напруження, адгезійна міцність, дисперсний наповнювач.*

Одним із методів перевірки адекватності підібраних критеріїв до формування математичної моделі властивостей досліджуваного об'єкта під час планування експерименту є аналіз кореляції між виходами моделі. Встановлено, що залежність адгезійної міцності композитних матеріалів (КМ) від вмісту наповнювачів корелює з аналогічною залежністю залишкових напружень [1]. Тут залишкові напруження є результат фізичної і хімічної взаємодії на межі поділу фаз наповнювач–в'язь, яка, у свою чергу, визначає когезійну міцність матеріалів. Аналізуючи співвідношення залишкових напружень до адгезійної міцності КМ, можна встановити оптимальний вміст дисперсних наповнювачів у в'язі для формування матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Якщо абсолютні значення залишкових напружень на 6...8% перевищують такі ж адгезійної міцності композитів, вважають, що такі матеріали недовговічні внаслідок самовідшарування під час експлуатації [1, 2]. Крім того, важливим є аналіз критерію зміни адгезійної міцності відносно залишкових напружень у матеріалах зі збільшенням вмісту дисперсних наповнювачів у в'язі. Застосовуючи ці критерії у сукупності, можна отримати модель, що враховує вхідні та вихідні фактори і дасть змогу визначити діапазони оптимального вмісту дисперсних наповнювачів у КМ з поліпшеними властивостями, а також діапазони вмісту часток у композитах з невисокими фізико-механічними характеристиками.

Мета дослідження – встановити оптимальний вміст дисперсного наповнювача у КМ на основі аналізу критеріїв, які враховують співвідношення між адгезійною міцністю і залишковими напруженнями.

Матеріали та методика. Досліджували епоксидний олігомер марки ED-20 (GOST 10587-84). Як твердник використано поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78), як наповнювачі під час формування КМ – порошки електрокорунду (ТУ 6-09-426-75), фериту марки 1500 НМЗ, оксиду міді, оксиду хрому (GOST 2912-79), коричневого шламу, цементу марки М400, карбідів кремнію та бору з дисперсністю 63 мкм, які вводили за різного вмісту: 10; 20; 40; 60; 80 т.р. (тут і далі вміст наповнювача наведено у т.р. відносно 100 т.р. в'язі).

Контактна особа: А. В. БУКЕТОВ, e-mail: buketov@tstu.edu.ua

Дисперсні наповнювачі газової сажі та технічного графіту (GOST 5420-74) вводили за вмісту: 10; 20; 40; 60 м.р. На сталі Ст.3 формували покритви товщиною 100...120 мкм.

Адгезійну міцність досліджували “методом грибків” [3]. Залишкові напруження у покритвах визначали консольним методом [4]. Розкид значень під час досліджень залишкових напружень становив 3% від номінального, а адгезійної міцності – 8%. Тому максимальна відносна похибка, коли критерій $f = \sigma_r / \sigma_a$ оцінювали як відношення залишкових напружень до адгезійної міцності, становила 11% від номінальних значень $f(q_i)$ [5]. Критерій знаходили у точках з відповідними значеннями параметра $q_i = h \cdot i$, $i = 1, \dots, N$, де N – вибрана кількість кроків зміни q для відповідного кроку h . За вибраним діапазоном вмісту наповнювачів у в’язі встановлено параметри N і h для КМ з різними дисперсними частками. Зокрема, з частками газової сажі і технічного графіту $N = 12$, а $h = 5$ м.р., з частками коричневого шламу, фериту, оксиду хрому, оксиду міді, електрокорунду і цементу $N = 9$, $h = 10$ м.р.

Обговорення результатів. Залежності залишкових напружень $\sigma_r(q)$ та адгезійної міцності $\sigma_a(q)$ КМ від вмісту q дисперсних наповнювачів апроксимували кубічними сплайнами (рис. 1), а далі екстраполювали до осі абсцис за наперед заданого діапазону зміни вмісту дисперсних часток.

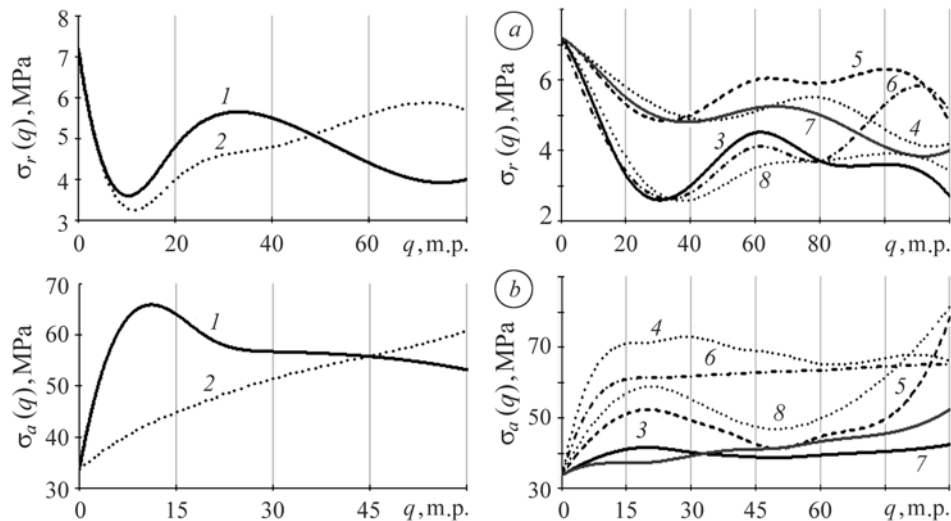


Рис. 1. Залежність залишкових напружень $\sigma_r(q)$ у КМ (а) та адгезійної міцності $\sigma_a(q)$ (б) від вмісту наповнювачів: 1 – газова сажа; 2 – технічний графіт; 3 – коричневий шлам; 4 – ферит; 5 – оксид хрому; 6 – оксид міді; 7 – електрокорунд; 8 – цемент.

Fig. 1. Dependence of residual stresses $\sigma_r(q)$ in composite material (a) and adhesion strength $\sigma_a(q)$ (b) on filler content: 1 – gas black; 2 – technical graphite; 3 – red slime; 4 – ferrite; 5 – chromium oxide; 6 – copper oxide; 7 – electric corundum; 8 – cement.

Встановлено проміжки зміни параметра q , що відповідає оптимальному вмісту часток наповнювача у КМ, за виконання умови

$$f(q) - \varepsilon(q) < s, \quad f(q) = \sigma_r(q) / \sigma_a(q) \quad (1)$$

та вмісту часток у композитах з невисокими фізико-механічними характеристиками перевіркою співвідношення

$$f(q) - 3 \cdot \varepsilon(q) > s, \quad (2)$$

де $s = 0,08$; $\varepsilon(q) = 0,11 \cdot f(q)$.

Умова (1) виконується, якщо критерій $\sigma_r(q)$ не перевищує межовий рівень 8% від дійсних значень $\sigma_a(q)$ із можливою абсолютною похибкою $\varepsilon(q)$. Співвідношення (2) є аналогом умови (1), однак, у ньому враховано трикратне середнє квадратичне відхилення дослідних даних $f(q)$ від номінального значення критерію $f = 0,08$. Тому вважаємо його умовою недовговічності матеріалу із таким вмістом наповнювача. Аналізом зміни властивостей КМ за покрокового збільшення параметра q_i з одночасною перевіркою умови (1) вдалося виділити інтервали вмісту наповнювача для формування КМ з підвищеними експлуатаційними параметрами. З іншого боку, перевіряючи співвідношення (2), можна встановити діапазони вмісту дисперсних часток у в'язі для параметра q , коли формується матеріал з низькими фізико-механічними характеристиками (табл. 1).

Таблиця 1. Діапазони вмісту (q) наповнювача у КМ за критерієм $f(q) = \sigma_r(q)/\sigma_a(q)$

Дисперсний наповнювач	Відносна похибка оцінювання значущості критерію, $\min(\varepsilon)$	Діапазони оптимального вмісту наповнювача, т.р.	Відносна похибка оцінювання значущості критерію, $\max(3\varepsilon)$	Діапазони менш придатного вмісту наповнювача в КМ, т.р.
Електрокорунд	0,010	$\approx 90,0$	0,070	0...35,6
Коричневий шлам	0,007	16,9...45,8	0,068	0...12,3
Цемент	0,005	13,3...90,0	0,075	0...8,5
Ферит	0,023	12,2...90,0	0,070	0...6,1
Оксид міді	0,014	9,2...90,0	0,077	0...5,4
Оксид хрому	0,010	–	0,075	0...12,8; 44,7...73,3
Технічний графіт	0,008	8,1...90,0	0,074	0...5,5
Газова сажа	0,018	5,6...20,2; 50,4...80,0	0,075	0...3,4

Діапазон вмісту наповнювача, що забезпечує переважання швидкості росту адгезійної міцності КМ над зміною залишкових напружень, визначали, враховуючи, що швидкість зміни функціональної залежності адгезійної міцності від вмісту наповнювача $\sigma_a(q)$ повинна бути вищою, ніж аналогічна зміна функціональної залежності залишкових напружень від вмісту наповнювача $\sigma_r(q)$. Ці показники характеризують інертність властивостей системи композит–наповнювач зі зміною вмісту наповнювача. Це означає, що кутовий коефіцієнт дотичної до графіка похідної $\sigma'_a(q)$ за оптимального вмісту наповнювача повинен перевищувати аналогічний для $\sigma'_r(q)$ із допустимою точністю. Таким чином, діапазони оптимального вмісту наповнювача у КМ визначали із умови, що тангенс різниці $\beta = \alpha_a - \alpha_r$ напрямних кутів, дотичних до кривих залежностей $\sigma'_a(q)$ та $\sigma'_r(q)$, повинен бути додатним (рис. 2).

Далі за залежностями залишкових напружень та адгезійної міцності від вмісту наповнювачів обчислювали другі похідні $\sigma''_r(q)$ та $\sigma''_a(q)$. Похідні до-

рівнюють тангенсам напрямних кутів $(\text{tg}\alpha)_i$, дотичних до кривих залежностей $\sigma'_a(q)$ та $\sigma'_r(q)$ у точках з відповідним значенням параметра $q_i, i = 1, \dots, N$, де N – вибрана кількість кроків зміни q . Тоді $\text{tg}\beta_i$ між двома дотичними до цих залежностей у точках із значеннями параметра q_i визначає формула

$$\text{tg}\beta_i = \left(\frac{(\text{tg}(\alpha_a))_i - (\text{tg}(\alpha_r))_i}{1 - \text{tg}(\alpha_a)_i \cdot \text{tg}(\alpha_r)_i} \right). \quad (3)$$

Рис. 2. Схема визначення кутів нахилу дотичних до похідних залежностей адгезійної міцності та залишкових напружень від вмісту часток $q_i = 32$ м.р. для КМ з коричневим шламом.

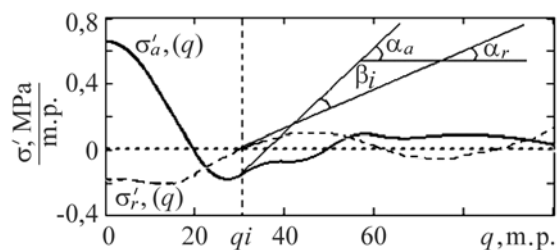


Fig. 2. A chart of determination of the tangent angles inclination to the derivatives of adhesion strength and residual stresses dependences on particles content $q_i = 32$ m.p. for the composite material with the red slime.

Таблиця 2. Діапазони вмісту q наповнювача в КМ за критерієм тангенса різниці $\beta = \alpha_a - \alpha_r$

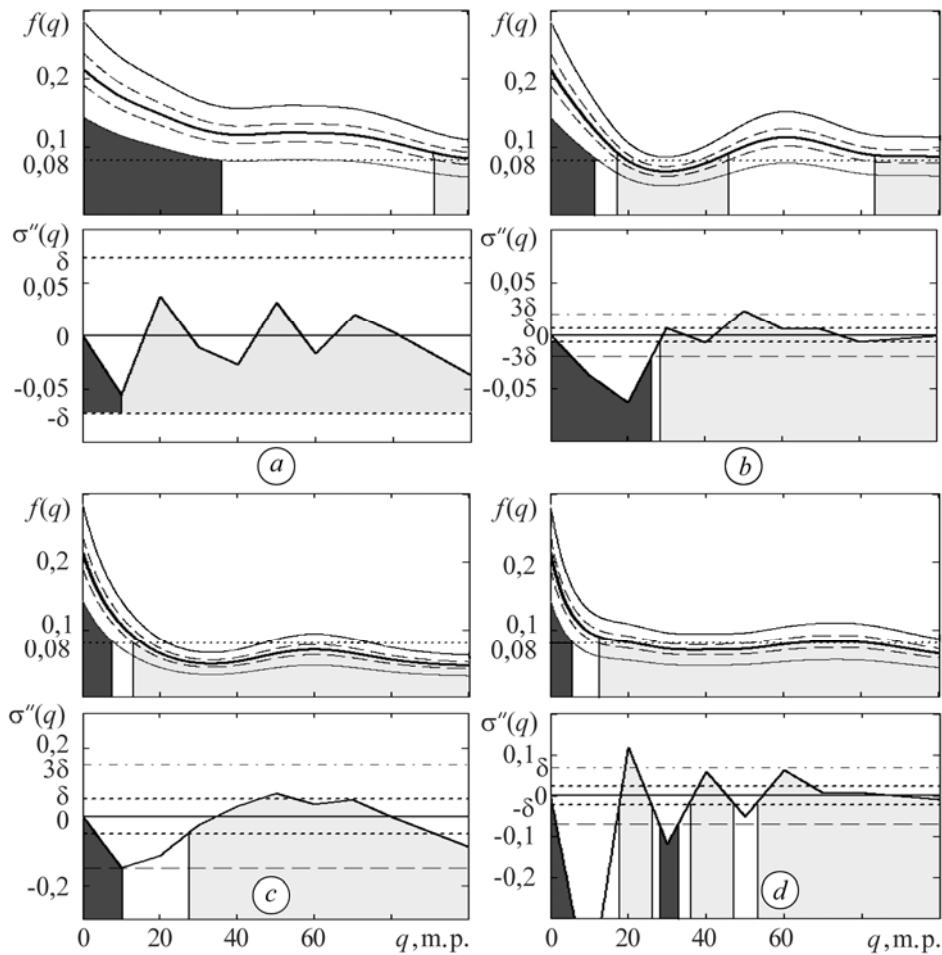
Дисперсний наповнювач	Точність оцінки тангенса кута відхилення, δ	Діапазони оптимального вмісту наповнювача КМ, м.р.	Діапазони менш придатного вмісту наповнювача в КМ, м.р.
Електрокорунд	0,073	10,2...90,0	0...10,1
Коричневий шлам	0,007	28,0...90,0	5,1...26,1
Цемент	0,051	27,8...90,0	0...10,5
Ферит	0,023	17,4...26,1 35,4...47,3 52,6...90,0	0...16,9 27,3...32,9
Оксид міді	0,16	14,3...90,0	0...10,1
Оксид хрому	0,018	27,6...35,6 41,2...57,6 63,0...81,3	0...24,1 59,4...61,1 85,6...90,0
Технічний графіт	0,022	17,1...60,0	0...14,1
Газова сажа	0,332	13,7...60,0	0...10,4

Точність оцінки (3) у всьому діапазоні зміни параметра q визначали так: $\delta = \arctg(p \cdot s)$, де $s = \min_i(|\text{tg}\alpha_i|)$ – найменше значення модуля кутового кое-

фіцієнта у точках діапазону зміни параметра q_i ; $p = \min_i \left(\left| \frac{\Delta(\text{tg}\alpha)_i}{(\text{tg}\alpha)_i} \right| \right)$ – наймен-

ше значення модуля відношення покрокового приросту кутового коефіцієнта до його значень у точках зміни параметра q_i . Для цього критерію отримали діапазони оптимального вмісту наповнювача (табл. 2 і рис. 2). Оцінено (рис. 3) порогове відношення $f(q)$ абсолютних значень залишкових напружень $\sigma_r(q)$ до адгезійної міцності $\sigma_a(q)$ і значення других похідних $\sigma_r''(q)$ та $\sigma_a''(q)$ за значень параметра q .

Підсумкові інтервали вмісту наповнювача за обома критеріями отримували, аналізуючи спільні точки діапазонів зміни параметра q , що характеризує оптимальний вміст часток, та спільних точок діапазонів менш придатного вмісту кожного із наповнювачів КМ. За умови накладання діапазонів одного критерію із діапазонами іншого протилежного змісту такі частини не зараховували до жодної із категорій. Тут зручно використовувати діаграми діапазонів (рис. 3). Діапазони вмісту наповнювача поділяли на чотири категорії: I – оптимального; II – близького до оптимального; III – близького до менш придатного; IV – менш придатного вмісту наповнювача КМ (табл. 3).



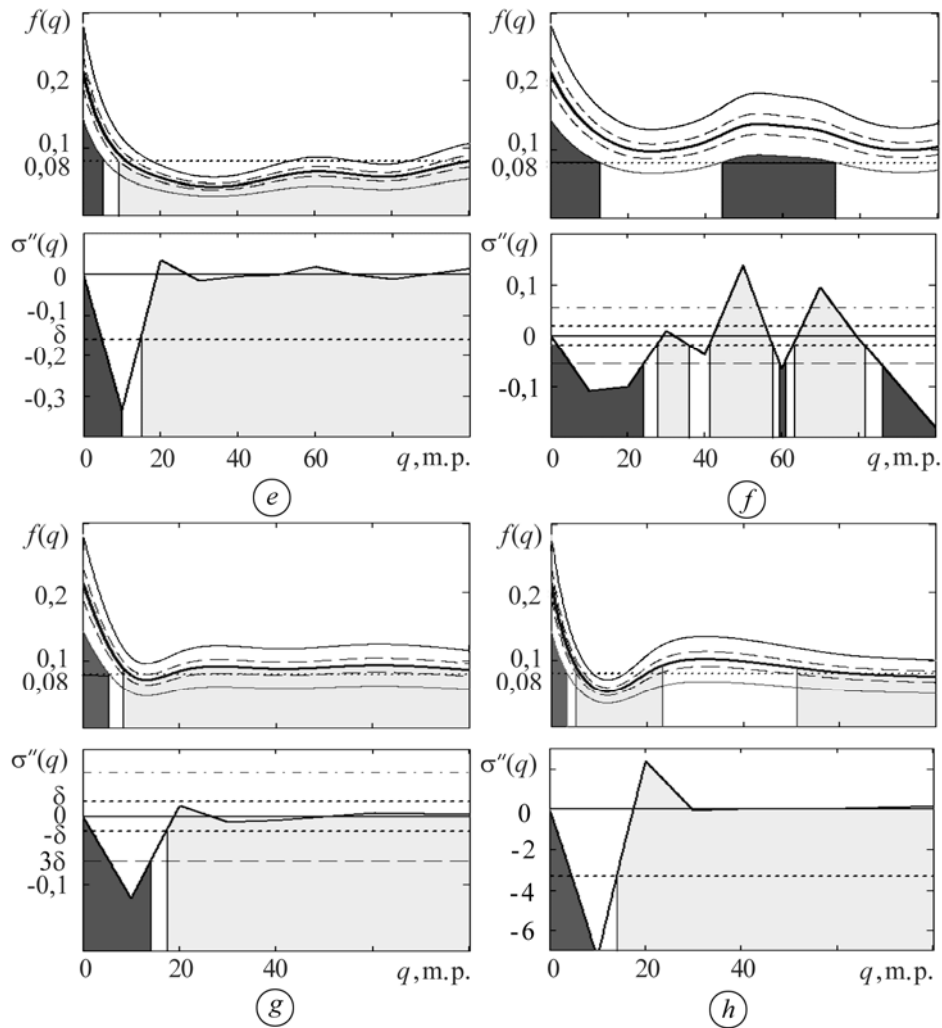


Рис. 3. Діаграми діапазонів оптимального та менш придатного вмісту q часток у КМ для наповнювачів: a – електрокорунд; b – коричневий шлам; c – цемент; d – ферит; e – оксид міді; f – оксид хрому; g – технічний графіт; h – газова сажа (познач. див. у тексті) (світлі ділянки – $\text{tg}\beta - \delta \leq 0$; темні – $\text{tg}\beta - 3\delta > 0$, тобто порушено аналог правила “трьох сігм” [6]).

Fig. 3. Diagrams of the ranges of optimal and less suitable content q of particles in composite material: a – fused corundum; b – red slime; c – cement; d – ferrite; e – copper oxide; f – chromium oxide; g – technical graphite; h – gas black (light symbols – $\text{tg}\beta - \delta \leq 0$; dark – $\text{tg}\beta - 3\delta > 0$, i.e. the analog of the “three sigmas” rule is violated [6]).

Встановлено (табл. 3), що оптимальним для формування захисних покриттів є КМ, для яких як наповнювачі використовують частки коричневого шламу за вмісту 81,8...90 м.р. на 100 м.р. в’язі, 52,6... 90,0 м.р. фериту, 14,3... 90,0 м.р. оксиду міді та 17,1...60,0 м.р. технічного графіту.

Попередньо встановили оптимальний вміст дисперсного наповнювача у КМ на основі аналізу моделі, яка враховує кореляційну залежність зміни руйнівного напруження під час згинання матеріалів з різним вмістом дисперсних часток від абсолютних значень залишкових напружень [7]. Визначили також діапазон оптимального вмісту наповнювача у КМ з підвищеними експлуата-

ційними характеристиками. Отримані результати добре узгоджуються з літературними [7]. Достовірність наведених результатів підтверджено тим, що знайдені діапазони оптимального вмісту наповнювачів у КМ за вибраними критеріями ($f = \sigma_r / \sigma_a$ і тангенсом різниці $\beta = \alpha_a - \alpha_r$ напрямних кутів дотичних) належать одному із таких діапазонів, отриманих за допомогою відомих критеріїв [7]. Крім того, можна констатувати, що для різного вмісту наповнювача змінюється перебіг процесів взаємодії між зовнішніми поверхневими шарами (ЗПШ), які утворюються у в'язі навколо зерен дисперсного наповнювача під час тверднення КМ. Відомо, що під час формування мікроструктур епоксикомпозитів відбувається ріст, зменшення об'єму, взаємне проникнення та кластеризація ЗПШ [3]. Такі процеси, залежно від вмісту і природи наповнювача, визначають міцність адгезійних з'єднань на межі поділу фаз наповнювач-в'язь, а отже, когезійну міцність та експлуатаційні характеристики епоксикомпозитів загалом.

Таблиця 3. Діапазони вмісту наповнювача у КМ за категоріями

Дисперсний наповнювач	Діапазони вмісту наповнювачів I категорії, м.р.	Діапазони вмісту наповнювачів II категорії, м.р.	Діапазони вмісту наповнювачів III категорії, м.р.	Діапазони вмісту наповнювачів IV категорії, м.р.
Електрокорунд	–	35,6...90,0	–	0...10,1
Коричневий шлам	28,0...45,8 81,8...90,0	45,8...81,8	12,3...16,9	0...12,3
Цемент	27,8...90,0	13,3...27,8	8,3...10,5	0...8,3
Ферит	17,4...26,1 35,4...47,3 52,6...90,0	12,2...17,4 47,3...52,6	6,1...16,9	0...6,1
Оксид міді	14,3...90,0	10,1...14,3	5,4...9,2	0...5,4
Оксид хрому	–	27,6...35,6 41,2...44,7 73,3...81,3	12,8...24,1 85,6...90,0	0...12,8 59,4...61,1
Технічний графіт	17,1...60,0	–	–	0...5,5
Газова сажа	13,0...20,2 50,4...60,0	20,2...50,4	–	0...3,4

ВИСНОВКИ

На основі аналізу співвідношення значень залишкових напружень і адгезійної міцності КМ встановлено діапазони оптимального вмісту дисперсних наповнювачів у в'язі для формування матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Враховуючи критерії $f = \sigma_r / \sigma_a$ і тангенса різниці $\beta = \alpha_a - \alpha_r$ напрямних кутів, дотичних до кривих залежностей $\sigma'_a(q)$ та $\sigma'_r(q)$, встановили діапазони оптимального вмісту досліджуваних наповнювачів у КМ, а також часток у композитах, коли розроблені матеріали не можна рекомендувати для довготривалого використання як захисні покриття. Встановлено, що для формування захисних покриттів придатні КМ, для яких як наповнювачі використовують частки коричневого шламу за вмісту 81,8...

90 т.р. на 100 т.р. в'язі, 52,6...90,0 т.р. фериту, 14,3...90,0 т.р. оксиду міді та 17,1...60,0 т.р. технічного графіту. Отримано модель аналізу вхідних та вихідних факторів, за якою можна прогнозувати властивості матеріалів без складних і громіздких випробувань.

РЕЗЮМЕ. Сформулированы критерии, базирующиеся на определении содержания наполнителя в эпоксикомпозитах с повышенными эксплуатационными характеристиками. Взаимный учет каждого из этих критериев дает возможность определить диапазоны оптимального и менее приемлемого содержания наполнителя в композитах.

SUMMARY. Criteria which are based on the determination of the filler content in epoxycosposites with improved exploitation properties were formulated. A common account of each of these criteria allows us to determine the ranges of optimal and less accepted content of the filler in composites.

Роботу виконано за бюджетними коштами Державного фонду фундаментальних досліджень України.

1. *Князев В. К.* Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1977. – 179 с.
2. *Стухляк П. Д., Букетов А. В.* Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. – Тернопіль: Збруч, 2009. – 237 с.
3. *Стухляк П. Д., Букетов А. В., Добротвор І. Г.* Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
4. *Корякина М. И.* Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
5. *Бахвалов Н. С., Жидков Н. П., Кобельков Г. М.* Численные методы. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 636 с.
6. *Гмурман В. Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Высш. шк., 1977. – 478 с.
7. *Добротвор І. Г., Стухляк П. Д., Букетов А. В.* Дослідження в'язкопружних характеристик армованих епоксикомпозитів // Матеріали двадцять восьмої міжнародної конференції "Композиционные материалы в промышленности". – Ялта-Київ: УИЦ "Наука. Техніка. Технологія". – 2008. – С. 485–488.

Одержано 27.03.2009