

УДК 691:661.2:620.19

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Шитова И.Ю., Самошина Е.Н., Махамбетова К.Н.

ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» 440028, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28, e-mail: Innalife1@rambler.ru

Многие эксплуатационные свойства серных композиционных материалов зависят от величины внутренних напряжений, возникающих при кристаллизации серы. Эти напряжения, суммируясь с эксплуатационными воздействиями и нагрузками, являются причиной структурных дефектов и снижения качества материала. В работе представлены результаты исследования внутреннего напряжённого состояния серных композитов на чистом кварцевом наполнителе и кварцевом наполнителе, обработанном аппретом методами машинного моделирования. Установлено, что аппретирование поверхности частиц наполнителя и образующийся нанослой вулканизата (толщина слоя аппрета на поверхности кварцевого наполнителя в серных композитах составляет 11...73 нм в зависимости от концентрации раствора каучука и удельной поверхности наполнителя) обеспечивает практически свободную усадку оболочки серы и создаёт предпосылки для формирования кристаллической структуры серы в равновесных условиях.

Ключевые слова: серный композит, вулканизат, внутренние напряжения.

INTERNAL TENSION OF THE NANOMODIFIED SULPHURIS COMPOSITE MATERIALS

Shitova I.Y., Samoshina E.N., Mahambetova K.N.

Penza State University of the Architecture and Construction, 440025, Penza, G. Titova, 28, e-mail: Innalife1@rambler.ru

Many operating qualities of sulphuric composites depend on the internal tension value appearing during the process of sulphur crystallization. These tensions summing up with operating attacks and loads are the reason of structural defects and the weakening quality of the material. This work presents the results of the investigation of the internal tension state of sulphuric composites of the pure quartz filler and the quartz filler treated by dressing using the mechanical pattern techniques. It was stated that the dressing up of the filler surface bits and the appearing nanolayer vulcanizat (the dressing layer thickness on the quartz filler surface in the sulphuric composites is 11...73 nm depending on the rubber solution concentration and the filler specific surface) guarantees almost free sulphur shell shrinkage and creates the premises for the forming of the sulphur crystalline structure in the equilibrium conditions.

Keywords: sulphuric composite, vulcanizat, internal tension.

Серные композиционные материалы относятся к специальным видам композиционных материалов, при изготовлении которых в качестве вяжущего используются сера или серосодержащие отходы. Получают серные композиты путём смешения расплавленной серы с наполнителем, заполнителями и специальными добавками.

К положительным свойствам таких композитов относятся: технологичность смесей; быстрый набор прочности, связанный только с периодом остывания и кристаллизации серы; достаточно высокая прочность; стойкость к действию агрессивных сред; низкое водопоглощение, а отсюда высокая морозо- и водостойкость. Следовательно, серные композиционные материалы целесообразно использовать для изготовления изделий и конструкций, в период эксплуатации которых предъявляются повышенные требования по стойкости в агрессивных средах, морозо- и атмосферостойкости, проницаемости.

В работе [1, 2] показана эффективность использования аппретирования для повышения коррозионной стойкости серных композитов на химически активных наполнителях, в частности на кварцевой муке. Серные композиционные материалы с аппретированными наполнителями являются гетерогенными дисперсными системами, состоящими из упругоэластичной матрицы определённой толщины, в которой располагаются частицы наполнителя, окружённые слоем вулканизата, связанного с матрицей по поверхности раздела.

Как известно, большинство эксплуатационных свойств серных композитов зависят от величины внутренних напряжений, возникающих при кристаллизации серы. На неоднородность полей напряжения и их величину существенное влияние оказывают различия в коэффициентах линейного температурного расширения, модулей упругости, теплофизических свойств компонентов, а также толщина слоя серного вяжущего h и вулканизата h^* и разница в удлинениях зерна наполнителя и вулканизата $\Delta\epsilon^*$, вулканизата и серы $\Delta\epsilon$. Эти напряжения, суммируясь с эксплуатационными воздействиями и нагрузками, являются причиной структурных дефектов и снижения качества материала.

Для расчёта величины внутренних напряжений и установления влияния различных рецептурно-технологических факторов на напряжённое состояние композиционных материалов целесообразно применение структурных моделей [3...5]. В данной работе структурная модель серного композита состоит из двух контактирующих слоев (внутреннего – вулканизата и внешнего – серы), последовательно окружающих зерно наполнителя (рис. 1). Геометрические размеры компонентов модели определяются рецептурой композита: в качестве наполнителя использована кварцевая мука с удельной поверхностью 180, 300 и 420 м²/кг; вулканизат получали серной вулканизацией синтетического каучука марки СКДН-Н (стереорегулярный полибутадиен с молярной массой 1500...3000 г/моль, плотностью 890 кг/м³ и вязкостью 1,5 Па·с). Каучук вводили в количестве 0,2, 0,6 и 1,0 % от массы серы (табл. 1). Серные композиты изготавливали по следующей технологии. Для равномерного распределения аппретированного материала на поверхности частиц наполнителя предварительно готовили 10 %-ти, 30 %-ти и 50 %-ные растворы каучука в растворителе, в качестве которого выступал керосин. Рассчитанное количество указанного раствора вводили в наполнитель и тщательно растирали в течение 10...15 минут. Обработанный аппретом наполнитель при непрерывном перемешивании вводили в расплав серы, нагретый до температуры 160 °С. Смесь подвергали температурной выдержки 2...3 часа, затем расплав заливали в предварительно подготовленные и нагретые металлические формы. После охлаждения в течение часа формы подвергали распалубке.

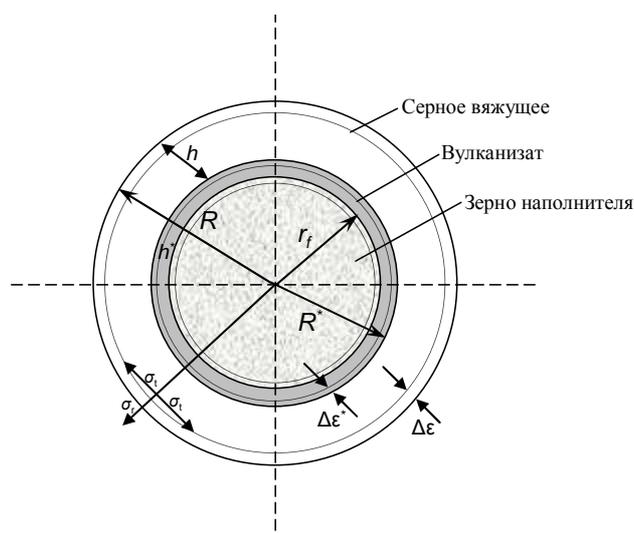


Рис. 1. Структурная модель серного композиционного материала на аппретированном наполнителе:

R – радиус модели; R^* – радиус частицы наполнителя, окруженной слоем вулканизата; r_f – радиус частицы наполнителя; h – толщина слоя серного вяжущего; h^* – толщина слоя вулканизата; σ_r, σ_t – напряжения в радиальном и тангенциальном направлениях; $\Delta\epsilon^*$ и $\Delta\epsilon$ – относительные деформации вулканизата и оболочки серы

Таблица 1

Толщина слоя аппрета

Вещество	Удельная поверхность наполнителя, $S_{уд}$, m^2/kg	Толщина слоя (нм) при концентрации каучука, % от массы серы		
		0,2	0,6	1,0
1	2	3	4	5
10 %-ный раствор каучука СКДН-Н в керосине	180	$\frac{152}{15}$	–	–
	300	$\frac{113}{11}$	–	–
	420	$\frac{102}{10}$	–	–
То же, 30 %-ный раствор	180	–	$\frac{151}{44}$	–
	300	–	$\frac{112}{33}$	–
	420	–	$\frac{101}{29}$	–
То же, 50 %-ный раствор	180	–	–	$\frac{150}{73}$
	300	–	–	$\frac{111}{54}$
	420	–	–	$\frac{100}{49}$

Примечания: в числителе указана толщина раствора аппрета, в знаменателе – толщина каучука.

В серных материалах внутренние напряжения возникают в результате некомпенсированной термической усадки вяжущего. При охлаждении происходит значительное уменьшение геометрических размеров зерна наполнителя и оболочки серы. Величины термической усадки этих компонентов различны и их косвенно можно оценить по рассчитанному коэффициенту плотности (табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты изменения средней плотности компонентов серных композитов при переходе от T_p до T_o

Компонент	Средняя плотность, кг/м ³		k_γ
	Температура, °С		
	20	160	
Сера	2070	1770	0,855
Кварцевая мука	2650	2643	0,998
Вулканизат	1200	890	0,742

Примечание. k_γ – коэффициент изменения средней плотности компонентов материала при переходе от T_p до T_o , равный $k_\gamma = \rho_i^{T=160} / \rho_i^{T=20}$.

Величина некомпенсированной усадки оболочки серы $\Delta\varepsilon$ вычисляется по формуле:

$$R_{\text{мод}} \Delta\varepsilon = r_f - R_x, \quad (1)$$

где $R_{\text{мод}}$ – радиус модели; r_f – радиус зерна; R_x – местоположение поверхности контакта оболочки матрицы с зерном при гипотетической свободной термоусадке.

Радиус модели зависит от T и равен:

$$R_{\text{мод}}^T = r_f^T + h_m^T = \frac{3\rho_m^T H + \rho_f^T}{S_{\text{уд}}^T \rho_f^T \rho_m^T H}, \quad (2)$$

где $R_{\text{мод}}^T$ – радиус модели; r_f^T – радиус частицы наполнителя; h_m^T – толщина слоя серы; ρ_f^T, ρ_m^T – соответственно, средние плотности наполнителя и серы; H – массовая степень наполнения материала; $S_{\text{уд}}^T$ – удельная поверхность наполнителя.

При охлаждении серного композита происходит уменьшение объёмов, занимаемых оболочкой и зерном наполнителя, следовательно, и уменьшение радиуса модели в целом.

При температуре изготовления серного материала T_p , объём оболочки будет равен:

$$V_m^{T_p} = \frac{M_m}{\rho_m^{T_p}} = \frac{4}{3} \pi \left[\left(R_{\text{мод}}^{T_p} \right)^3 - \left(r_f^{T_p} \right)^3 \right],$$

а при температуре окружающей среды T_o :

$$V_m^{T_0} = \frac{M_m}{\rho_m^{T_0}} = V_m^{T_p} \frac{\rho_m^{T_p}}{\rho_m^{T_0}} = \frac{4}{3} \pi \left[\left(R_{\text{МОД}}^{T_p} \right)^3 - \left(r_f^{T_p} \right)^3 \right] \cdot k_\gamma^m,$$

где $M_m = \text{const}$ – масса оболочки серы; $V_m^{T_p}$, $V_m^{T_0}$ – объём оболочки серы при температуре T_p и T_0 , соответственно; $k_\gamma^m = \rho_m^{T_p} / \rho_m^{T_0}$ – коэффициент изменения средней плотности ρ_m^T материала матрицы при переходе от T_p до T_0 .

При условии свободной термической усадки оболочки серы местоположение поверхности контакта R_x при температуре T_0 будет равно:

$$R_x = \sqrt[3]{\left(R_{\text{МОД}}^{T=T_0} \right)^3 - \frac{3V_m^{T=T_0}}{4\pi}} = \sqrt[3]{\left(R_{\text{МОД}}^{T=T_0} \right)^3 \left[1 - \left(\frac{R_{\text{МОД}}^{T=T_p}}{R_{\text{МОД}}^{T=T_0}} \right)^3 k_\gamma^m \right] + \left(r_f^{T=T_p} \right)^3 k_\gamma^m}, \quad (3)$$

где $R_{\text{МОД}}^{T=T_0}$ – радиус структурной модели при температуре T_0 ; $V_m^{T=T_0}$ – объём оболочки серы.

Вычисление значений внутренних напряжений производится по формулам [5]:

– напряжения в радиальном направлении

$$\sigma_r = \frac{-\Delta\varepsilon \left(1 - \frac{r_f^3}{R_{\text{МОД}}^3} \right) E_m}{0,5 \left[\left(2 \frac{r_f^3}{R_{\text{МОД}}^3} + 1 \right) - \mu_m \left(4 \frac{r_f^3}{R_{\text{МОД}}^3} - 1 \right) \right] + \frac{E_m}{E_B} \left(1 - \frac{r_f^3}{R_{\text{МОД}}^3} \right) (1 - 2\mu_B)};$$

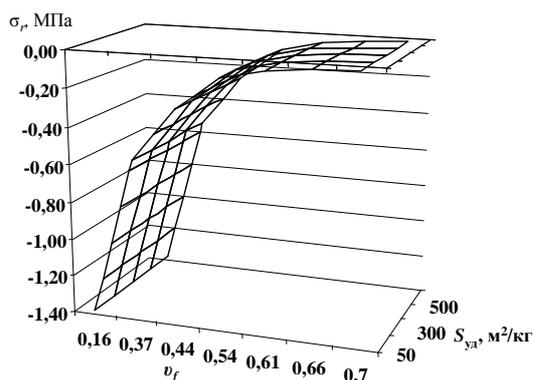
– напряжения в тангенциальном направлении

$$\sigma_t = \frac{\Delta\varepsilon \left(2 \frac{r_f^3}{R_{\text{МОД}}^3} + 1 \right) E_m}{\left[\left(2 \frac{r_f^3}{R_{\text{МОД}}^3} + 1 \right) - \mu_m \left(4 \frac{r_f^3}{R_{\text{МОД}}^3} - 1 \right) \right] + 2 \frac{E_m}{E_B} \left(1 - \frac{r_f^3}{R_{\text{МОД}}^3} \right) (1 - 2\mu_B)},$$

где E_m, E_B – соответственно, модули упругости серы и наполнителя; μ_m, μ_B – коэффициент Пуассона серы и наполнителя.

По представленному алгоритму расчёта на базе Пензенского ГУАС разработана компьютерная программа, позволяющая провести анализ влияния различных рецептурно-технологических факторов на внутренние напряжения двухкомпонентных систем «сера – кварцевый наполнитель». Результаты численного моделирования представлены на рис. 2.

а)



б)

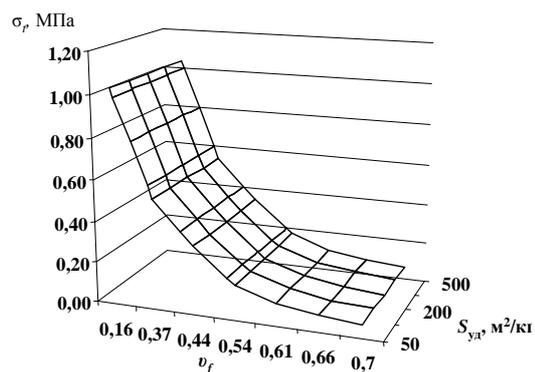


Рис. 2. Зависимость величин внутренних напряжений от степени наполнения и удельной поверхности наполнителя:

а) внутренние напряжения в радиальном направлении;

б) тоже в тангенциальном направлении

Анализ рис. 2 показывает, что увеличение объёмной доли наполнителя ведёт к значительному снижению величины внутренних напряжений, как в радиальном, так и тангенциальном направлениях. Так, при объёмной степени наполнения $v_f=0,16$ величина внутренних напряжений в радиальном направлении составляет 1,38 МПа, в тангенциальном – 1,04 МПа; при объёмной степени наполнения $v_f=0,70$ внутренние напряжения в радиальном направлении составляют 0,02 МПа, в тангенциальном – 0,07 МПа. Из рис. 2 также можно сделать вывод, что увеличение удельной поверхности наполнителя практически не влияет на величину внутренних напряжений (последнее подтверждается результатами аналитического расчёта).

Отличительной особенностью серных материалов на аппретированном наполнителе является наличие дополнительно слоя вулканизата – продукта серной вулканизации каучука, который в процессе приготовления композита претерпевает значительные объёмные деформации (табл. 2). При расчёте внутренних напряжений в трёхкомпонентной системе основной задачей является определение величин $\Delta\varepsilon^*$ и $\Delta\varepsilon$ (рис. 1). Вычислить $\Delta\varepsilon^*$ и $\Delta\varepsilon$ можно по формуле (1), предварительно рассчитав радиус зерна наполнителя r_f , радиус зерна наполнителя с вулканизатом R^* , радиус модели $R_{\text{мод}}$, а также местоположения поверхностей контактов слоя вулканизата с зерном R_x^* и оболочки серы с вулканизатом R_x .

Радиус зерна наполнителя с вулканизатом и радиус модели равны:

$$R^* = \sqrt[3]{\frac{3V_v^{T=T_0}}{4\pi} + r_f^3} \quad \text{и} \quad R_{\text{мод}} = \sqrt[3]{\frac{3V_s^{T=T_0}}{4\pi} + R^{*3}},$$

где $V_v^{T=T_0}$ – объём вулканизата, покрывающего зерно наполнителя; $V_s^{T=T_0}$ – объём серны, окружающей частицу аппретированного наполнителя.

Величины R_x^* и R_x равны:

$$R_x^* = \sqrt[3]{\left(R^{*T=T_0}\right)^3 - \frac{3V_v^{T=T_0}}{4\pi}} \quad \text{и} \quad R_x = \sqrt[3]{\left(R_{\text{МОД}}^{*T=T_0}\right)^3 - \frac{3V_s^{T=T_0}}{4\pi}}.$$

Относительные деформации зерна и оболочки матрицы (для двухкомпонентной системы, т.е. системы, состоящей из зерна наполнителя, окружённого матрицей, роль которой выполняет серное вяжущее), а также относительные деформации зерна и вулканизата и вулканизата и оболочки матрицы (для трёхкомпонентной системы, состоящей из зерна аппретированного наполнителя, окружённого оболочкой серы) приведены в табл. 3. Расчёт значений относительных деформаций трёхкомпонентной системы показывает, что объёмные деформации слоя вулканизата практически обеспечивает свободную усадку оболочки серы: $\Delta\varepsilon^*$ и $\Delta\varepsilon \approx 10^{-16} \dots 10^{-15}$.

Таблица 3

Относительные деформации зерна и оболочки матрицы, относительные деформации зерна и вулканизата и вулканизата и оболочки матрицы

Массовая степень наполнения, %	Концентрация аппрета, % от массы серы	Относительные деформации зерна и оболочки матрицы ($\Delta\varepsilon'$)	Относительные деформации зерна и вулканизата ($\Delta\varepsilon^*$), 10^{16}	Относительные деформации вулканизата и оболочки матрицы ($\Delta\varepsilon$), 10^{15}
$S_{\text{уд}}=180 \text{ м}^2/\text{кг} (v_f=0,4)$				
85	0	0,0405	–	–
	0,2	–	-38,989	-1,165
	0,6	–	-2,680	-3,511
	1,0	–	-2,671	-4,830
$S_{\text{уд}}=300 \text{ м}^2/\text{кг} (v_f=0,35)$				
70	0	0,0612	–	–
	0,2	–	-4,480	-2,160
	0,6	–	-4,461	-4,386
	1,0	–	-4,443	-5,113
$S_{\text{уд}}=420 \text{ м}^2/\text{кг} (v_f=0,3)$				
55	0	0,1070	–	–
	0,2	–	-31,341	-0,973
	0,6	–	-12,471	-2,032
	1,0	–	-12,406	-8,121

Таким образом, аппретирование поверхности частиц наполнителя и образующийся нанослой вулканизата (толщина слоя аппрета на поверхности кварцевого наполнителя в серных композитах составляет 11...73 нм в зависимости от концентрации раствора каучука и удельной поверхности наполнителя) обеспечивает практически свободную усадку оболочки

серы и создаёт предпосылки для формирования кристаллической структуры серы в равновесных условиях.

Список литературы

1. Евстифеева И.Ю. Повышение коррозионной стойкости серных композитов на химически активных наполнителях [Текст] / Е.В. Королев, С.И. Егорев // Материалы всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Теория и практика повышения эффективности строительных материалов. – Пенза: ПГУАС, 2006. – С. 75-81.
2. Евстифеева И.Ю. Влияние аппретированного наполнителя и продолжительности термической выдержки на прочность серных композитов [Текст] / Е.В. Королев // Материалы I Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Проблемы проектирования, строительства и эксплуатации транспортных сооружений. – Омск: СибАДИ, 2006. – С. 196-202.
3. Королев Е.В. Прогнозирование свойств строительных материалов на основе структурных моделей [Текст] / В.И. Соломатов, А.П. Прошин, В.Л. Хвастунов // Вестник волжского регионального отделения российской академии архитектуры и строительных наук. Выпуск №4. – Нижний Новгород: НГАСУ, 2000. – С. 121-130.
4. Королев Е.В. О взаимосвязи внутренних напряжений с параметрами структуры композиционного материала [Текст] / В.Л. Хвастунов, А.П. Прошин, В.И. Калашников // «Известия Высших учебных заведений. Строительство». – №12. – 2003. – С. 20-26.
5. Королев Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы [Текст] / А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 272.

Рецензенты:

Логанина В.И., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой «Управление качеством и технологии строительного производства» Пензенского Государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза;

Калашников В.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология строительных материалов и деревообработки» Пензенского Государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза.