

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПОЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Раціональний підбір наповнювача чи зміна температурно-часових режимів формування композитів на теперішній час не завжди задовільняють вимоги умов експлуатації [123, 124]. Тому перспективними, з наукової і практичної точки зору, є нові методи модифікування компонентів матриці та наповнювача на попередній стадії формування КМ (до введення твердника) енергетичними полями різної природи з метою поліпшення їх експлуатаційних характеристик.

3.1. Методи дослідження впливу енергетичних полів на властивості полімеркомпозитів

Розроблено методики та відповідні установки для ультрафіолетового опромінення і оброблення гетерогенних композицій магнітним полем. Важливо зазначити, що обробляли окремо як наповнювачі, так і компоненти олігомерних композицій на попередній стадії формування матеріалу. Це сприяє активації фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз при формуванні композитів.

3.1.1. Методика дослідження впливу ультрафіолетового опромінення на властивості композитів

Ультрафіолетову активацію зв'язувача і епоксидних композицій проводили за допомогою розробленого ультрафіолетового випромінювача з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1 (рис. 3.1).

Довжина хвилі ультрафіолетових променів становить 254нм, робоча напруга – 220В, частота струму – 50Гц, потужність – 15ВА. Тривалість опромінення композицій (без твердника) становила $t = 20 \pm 0,2$ хв., маса композиції $m = 100$ г.

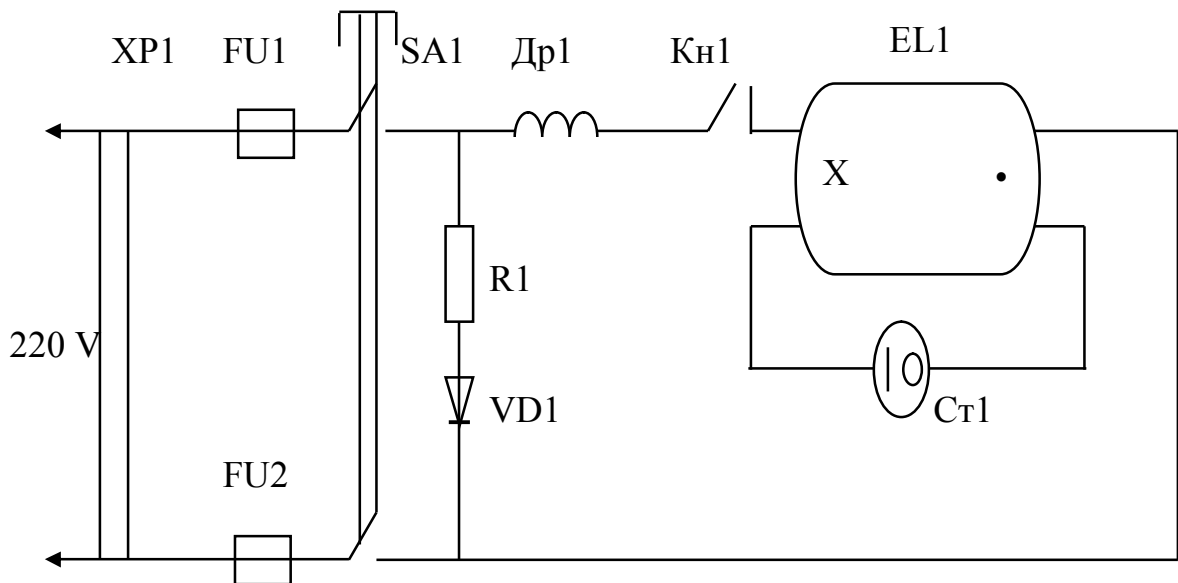


Рис. 3.1. Принципова електрична схема ультрафіолетового випромінювача для обробки композицій: VD1 – світлодіод індикаторний АЛ 307 Б; R1 – резистор обмежувальний МЛТ – 0,125 – 100К±20%; Ct1 – стартер 80С-220; Др1 – пристрій баластний ПРА І УБЕ-13/220 ВПП-900; EL1 – лампа дугова ртутна бактерицидна ДРБ-8-1; FU 1,2 – запобіжник ВП 1-1 ІА 250В; SA1 – перемикач ПКН 41-1-2; Kn1 – кнопка ПМ-29 (блокування режиму роботи установки); XP1 – шнур.

На першому етапі проводили механічне змішування (без введення твердника) дисперсних часток з епоксидною смолою марки ЕД-20. Після цього обробляли композиції ультрафіолетовими променями протягом $t = 20 \pm 0,2$ хв., далі охолоджували композиції до кімнатної температури і вводили твердник. Після гідродинамічного змішування компонентів, композиції термообробляли протягом 2год. при температурі $T=393 \pm 2$ К і стабілізували матеріал протягом 60год. при кімнатній температурі.

Такий режим формування КМ з використанням ультрафіолетового опромінення композицій сприяє формуванню зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) у матриці на межі поділу фаз між наповнювачем і зв'язувачем, що значно підвищує експлуатаційні характеристики композитів.

3.1.2. Методика дослідження впливу постійного магнітного поля на властивості композитів

З метою вивчення впливу магнітного поля на властивості КМ та покриттів на їх основі спроектовано та виготовлено спеціальну установку, за допомогою якої обробляли як компоненти олігомерного зв'язувача, так і епоксидних композицій з різним вмістом дисперсного наповнювача (рис. 3.2).

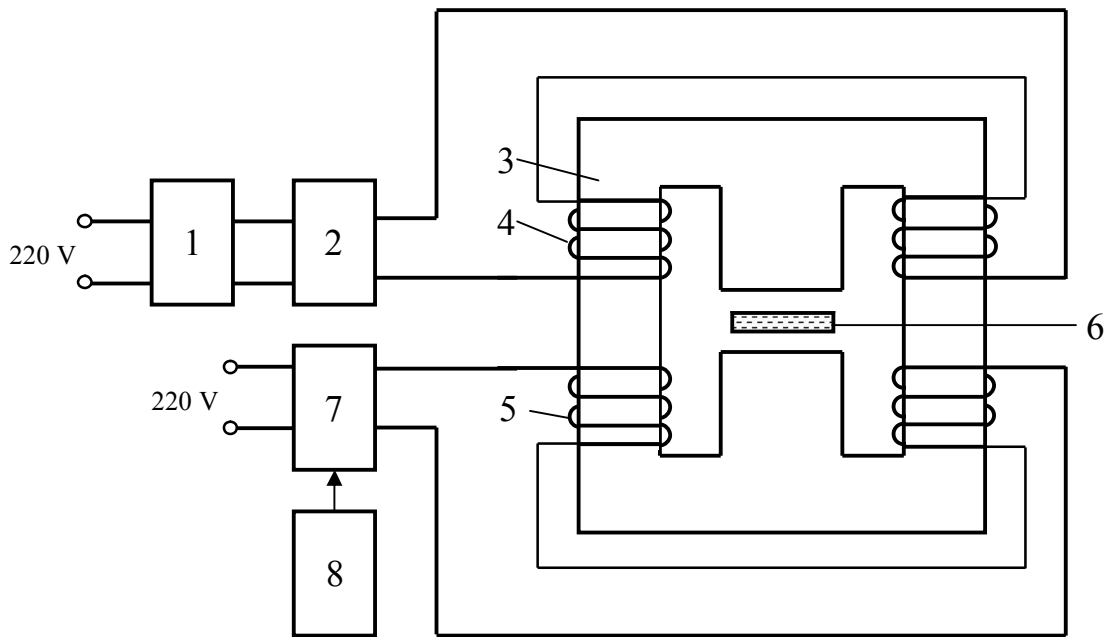


Рис. 3.2. Блок-схема установки для магнітного оброблення композицій: 1 – генератор; 2 – підсилювач потужності; 3 – осердя магніту; 4 – робоча обмотка; 5 – обмотка підмагнічування; 6 – досліджувана композиція; 7 – блок живлення; 8 – блок керування.

Композиції обробляли до введення твердника протягом 5 - 7хв. Експериментально встановлено, що така тривалість оброблення є максимально ефективною для підвищення ступеня зшивання зв'язувача у ЗПШ, а продовження часу модифікування композицій не приводить до суттєвого поліпшення експлуатаційних характеристик епоксикомпозитів. Оптимальна напруженість магнітного поля, яку регулювали підсилювачем потужності, становила 500 - 530А/м. Збільшення напруженості магнітного поля не поліпшує властивості КМ.

Розроблена установка складається зі сталевого осердя 3, між обкладками якого поміщали досліджувану композицію 6. Для створення магнітного поля в осерді є обмотка підмагнічування 5, яка під'єднана до блоку живлення 7 і блоку керування 8, за допомогою якого можна регулювати напругу в обмотці, що дозволяє змінювати напруженість магнітного поля у експериментально визначених оптимальних межах. Виконання робочої обмотки забезпечує модуляцію магнітного потоку, що забезпечує ефект підсилення впливу зовнішнього магнітного поля на зміну конформаційного набору макромолекул при обробленні композицій. Зазначимо, що обмотки під'єднані послідовно для підсилення магнітного потоку у осерді. Отже, за допомогою установки створюється модульоване постійне магнітне поле, а глибину і частоту модуляції задають додатковим генератором 1 і підсилювачем потужності 2. Експериментально встановлено, що оптимальна частота струму, створюваного додатковим генератором 1 для модуляції магнітного потоку, становить 320Гц.

3.2. Дослідження впливу тривалості ультрафіолетового опромінення на властивості композитів

На експлуатаційні характеристики полімеркомпозитних матеріалів впливають такі параметри: рухливість молекулярних ланцюгів, сегментів, радикалів, що забезпечує надмолекулярну організацію макромолекул; вміст, природа і дисперсність наповнювача; температурно-часові режими формування композитів; рівень взаємодії макромолекул зв'язувача та активних центрів на поверхні наповнювача, які забезпечують утворення структури ЗПШ і високий ступінь зшивання матриці [125, 126].

Внаслідок перебігу складних фізико-хімічних процесів і реакцій макромолекул олігомера з активними центрами на поверхні наповнювача при структуроутворенні полімеркомпозитних матеріалів на межі поділу фаз утворюється третя фаза – матеріал полімера у стані ЗПШ. Ступінь зшивання шарів та їхній об'єм у полімері залежать від рухливості ланцюгів макромолекул і надмолекулярних утворень, які можна регулювати зміною дисперсності наповнювача, модифі-

куванням часток і режимами термічної обробки композитів [102]. Такі методи регулювання структури КМ не є достатньо ефективними, оскільки вони не завжди забезпечують достатнє зшивання матеріалу матриці при формуванні композитів із заданими властивостями. Цікавим, з наукової і практичної точки зору, є дослідження, що дозволили б використати комплекс наповнювачів (у тому числі з магнітними властивостями) у поєднанні з додатковим ультрафіолетовим опроміненням.

Відомо, що введення наповнювачів у полімерні матеріали зумовлює хімічну та фізичну взаємодію, яка виникає на межі поділу фаз “полімер-наповнювач” і залежить від активності поверхні наповнювача і питомої площі [28, 30, 46, 121, 122]. Для дослідження були вибрані такі наповнювачі: феро- (газова сажа), пара- (Cr_2O_3) і діаманетик (електрокорунд) дисперсністю 60-63мкм, яким притаманні магнітні властивості.

При ультрафіолетовому опроміненні полімерів внаслідок поглинання зовнішньої енергії зростає ентропія системи, що приводить макромолекули до збудженого стану, а також до розщеплення окремих ланок ланцюгів на радикали та йони [127, 128]. В олігомері виникають радикали, які перебувають протягом певного проміжку часу (від хвилин до декількох годин) у реакційно активному стані, маючи більшу рухливість, порівняно з макромолекулами матриці, активніше взаємодіють з центрами на поверхні наповнювача. Це, відповідно, підвищує ступінь зшивання матриці у ЗПШ. При цьому важливим є встановлення тривалості ультрафіолетового опромінення (УФО) олігомерних композицій та її впливу на фізико-механічні і теплофізичні властивості гетерогенних матеріалів.

Експериментально встановлено залежність руйнівного напруження при згинанні, а також залишкових напружень і теплостійкості КМ, що містять наповнювачі різної магнітної природи, від тривалості УФО (табл. 3.1). Показано, що після опромінення олігомерних композицій, наповнених феро- і парамагнетиком, протягом 5 - 10хв. спостерігали зростання руйнівного напруження при згинанні на 15 - 22%, подальше збільшення тривалості опромінення суттєво не підвищує міцність вказаних композитів. Навпаки, при наповненні матриці частками електрокорунду, що є діаманетиком, УФО

композиції протягом 5 - 7хв. забезпечує зниження міцності композиту, а подальше опромінення протягом 10 - 15хв. підвищує руйнівне напруження при згинанні КМ. Тривалість опромінення до 60хв. і більше не викликає суттєвих змін властивостей матеріалів, а у окремих випадках веде до їх погіршення.

Отримані результати досліджень фізико-механічних властивостей КМ добре узгоджуються з результатами випробувань теплостійкості композитів. Експериментально встановлено (табл. 3.1), що збільшення тривалості УФО композицій з 5 - 7хв. до 8 - 10хв. для КМ, наповнених феро- і парамагнетиками, сприяє зростанню теплостійкості. А опромінення цих матеріалів протягом 5 - 7хв. призводить до зниження теплостійкості епоксикомпозитів. Такий ефект пояснюють активацією макромолекул з утворенням активних вільних радикалів, які можуть взаємодіяти з макромолекулами, між собою та з активними групами на поверхні наповнювача. Після термообробки матеріалу протягом 2год. при температурі $T = 393 \pm 2\text{K}$ ступінь зшивання полімеркомпозитів, а отже – теплостійкість, не є достатньо високими, що зумовлено високим вмістом золь-фракції у полімері після зшивання.

При продовженні тривалості опромінення до 15 - 20хв. кількість радикалів збільшується, що сприяє інтенсивнішому формуванню ЗПШ у матриці при полімеризації зв'язувача і приводить до суттєвого зростання теплостійкості композитних матеріалів [128].

Виникнення залишкових напружень у матеріалах також залежить від тривалості ультрафіолетового опромінення. Встановлено (табл. 3.1), що після 5-хвилинного опромінення композицій залишкові напруження зменшуються. Це свідчить про незначну жорсткість гетерогенних систем, а, відповідно, і про невисокий ступінь зшивання та значний об'єм золь-фракції у полімері. Збільшення тривалості УФО приводить до різкого зростання залишкових напружень і досягнення максимального вмісту гель-фракції, як наслідку інтенсивної міжфазової взаємодії.

Таблиця 3.1

Вплив тривалості ультрафіолетового опромінення на фізико-механічні та теплофізичні властивості композитів

Матеріал наповнювача	Тривалість УФО, τ , хв.	Руйнівне напруження при згинанні, σ_{zg} , МПа	Теплостійкість Т, К	Залишкові напруження, $\sigma_{вн}$, МПа
Газова сажа*	0	67,3	391	4,8
	5	38,5	386	4,1
	10	65,4	390	4,7
	15	74,7	392	5,2
	20	71,2	394	5,3
	25	68,3	396	5,3
	30	63,1	398	5,4
	60	62,2	398	5,5
	120	61,8	398	5,5
	Оксид хрому**	0	58,9	383
5		26,8	380	5,5
10		44,2	385	6,4
15		68,3	388	7,4
20		71,6	390	7,2

Продовження таблиці 3.1

	25	72,2	394	7,1
	30	72,5	396	6,8
	60	73,1	397	6,7
	120	74,9	397	6,7
Електрокорунд***	0	55,6	371	5,2
	5	93,8	375	3,5
	10	83,4	370	4,0
	15	61,5	369	4,5
	20	52,1	368	4,6
	25	42,2	367	4,5
	30	38,4	366	4,4
	60	34,6	366	4,3
	120	32,1	367	4,3

* - феромагнетик;

** - парамагнетик;

*** - діамагнетик.

Вміст наповнювача становить 50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера.

Такий ефект можна пояснити активацією макромолекул, утворенням вільних радикалів і їх взаємодією з наповнювачем, яка відбувається поетапно: спочатку зближення, а далі безпосередньо взаємодія у контактній парі [76]. Зближення відбувається внаслідок дифузійних хаотичних процесів, які регулюються температурою, а взаємодія може відбуватись як з основним ланцюгом макромолекули, так і з активними центрами на поверхні наповнювача. Взаємодія у контактній парі більше ймовірна за рахунок вказаних центрів, якими є йони, обмінні електрони і гідроксильні групи на поверхні дисперсних часток, а також за рахунок значних розмірів часток наповнювача порівняно з олігомерними макромолекулами. Отже, після опромінення навколо дисперсного наповнювача формуються ЗПШ зі значною густиною зшивання і більшим об'ємом, порівняно з шарами неопромінених композитів. Враховуючи суттєвий вплив опромінення на міжфазову взаємодію при структуроутворенні КМ, можна стверджувати, що відносно великий відсоток макрорадикалів бере участь у формуванні зовнішніх поверхневих шарів. Слід зауважити, що у матриці формується і певний об'єм полімера, в якому макромолекули перебувають у частково зшитому стані – золь-фракції [122]. Зменшення об'єму золь-фракції у матриці можна регулювати вмістом і природою наповнювача, а також тривалістю УФО.

Товщина ЗПШ у матриці залежить від енергії взаємодії між компонентами полімеркомпозиту. При цьому вплив наповнювача на процеси полімеризації залежить від кінетичної і термодинамічної активності дисперсних часток, а також магнітної активності наповнювача [129]. Під час опромінення наповнювач накопичує енергію і витрачає електрони. Суттєвий вплив опромінення на процеси структуроутворення характерний вже на початковій стадії модифікування, внаслідок втрати дисперсними частками електронів. Отже, феро- і, частково, парамагнітні властивості наповнювача внаслідок орієнтуючого впливу магнітного поля дисперсних часток, забезпечують формування адсорбційних шарів навколо наповнювача, що суттєво відрізняються за властивостями від матеріалу у об'ємі матриці. У випадку КМ, наповнених

електрокорундом, УФО не викликає утворення значної кількості радикалів макромолекул. Підвищення теплостійкості після 5-хвилинного модифікування зумовлено утворенням вільних радикалів у полімері лише дією опромінення. Подальше зменшення теплостійкості зі зростанням тривалості УФО зумовлено наявністю потенціальних бар'єрів, які обмежують активацію макромолекул і рекомбінацію макрорадикалів. Це зумовлює утворення дефектів у ЗПШ матеріалу, що погіршує теплостійкість сформованих КМ.

З метою підтвердження достовірності отриманих результатів нами досліджено вміст гель-фракції у КМ, що містять наповнювачі різної магнітної природи. Встановлено, що залежно від тривалості ультрафіолетового опромінення і природи наповнювача вміст гель-фракції у композитах достатньо високий і становить 95 - 98% (рис. 3.3).

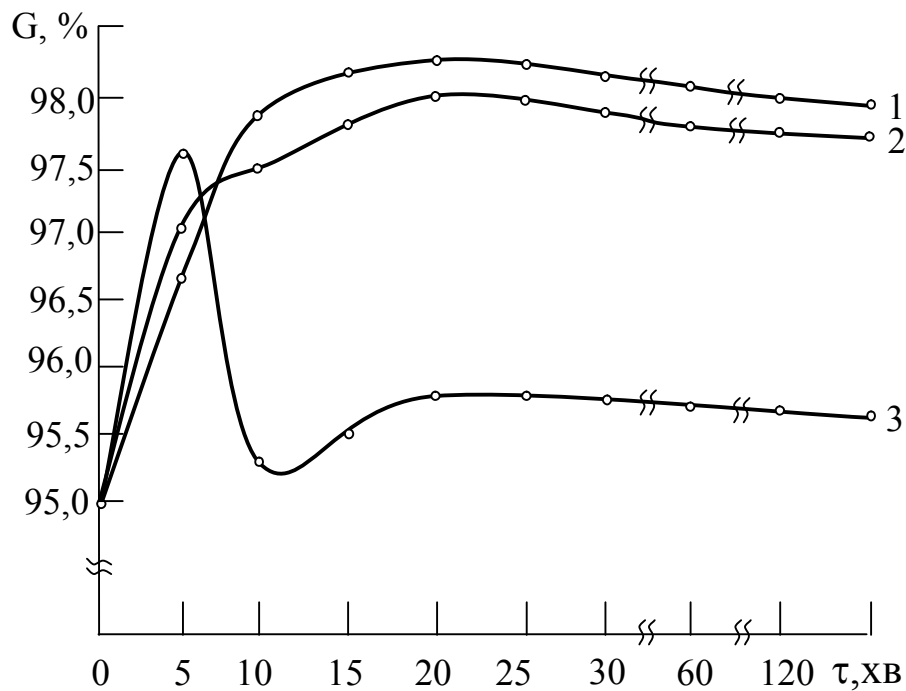


Рис. 3.3. Залежність вмісту гель-фракції від тривалості опромінення епоксикомпозитів, що містять наповнювач (50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20): 1 – оксид хрому; 2 – газова сажа; 3 – електрокорунд.

При збільшенні часу опромінення вміст гель-фракції у сформованому матеріалі зростає. Максимального вмісту гель-фракції досягає композит, що містить частки оксиду хрому і газової сажі, після опромінення протягом 15 - 25хв. Після опромінення протягом вказаного часу КМ набуває високих показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей.

Цікавими виявилися результати щодо залежності вмісту гель-фракції від тривалості опромінення композицій, наповнених електрокорундом (рис. 3.3). Оптимальна тривалість опромінення таких композицій становить 5хв., а подальше опромінення призводить до зменшення вмісту гель-фракції у композитах.

Важливе місце у процесі зшивання належить магнітній активності наповнювача, яка відіграє значну роль у регулюванні структури та рухливості макромолекул, які у даному випадку є доменами у композиції. Крім того, слід врахувати хімічну активність електрокорунду, а також вплив термодинамічного фактора на міжфазову взаємодію у композиті. Незначна тривалість ($\tau = 5 - 7$ хв) опромінення композицій з частками електрокорунду забезпечує, на наш погляд, формування ЗПШ з оптимальним ступенем зшивання, що приводить до створення КМ з високими експлуатаційними характеристиками.

Отже, встановлено, що ультрафіолетове опромінення композицій, наповнених феро- та парамагнітними дисперсними частками, протягом 15 - 20хв. внаслідок формування зовнішніх поверхневих шарів з високим ступенем зшивання забезпечує зростання фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ на 15 - 22%. Результатами експериментальних досліджень вмісту гель-фракції у епоксикомпозитах залежно від тривалості ультрафіолетового опромінення підтверджено результати фізико-механічних досліджень.

3.3. Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих енергетичними полями епоксикомпозитів

3.3.1. Визначення адгезійної міцності

Адгезія полімера до поверхні наповнювача та металевого субстрату – один з факторів, які визначають експлуатаційні характеристики покриттів. Адгезійна міцність залежить від природи зв'язувача і наповнювача, а також умов хімічного оброблення поверхні для адгезійного контакту.

Суттєвий вплив на величину адгезії має активність поверхні наповнювача відносно матриці, що визначається активними групами на поверхні часток. Адгезійні та когезійні властивості наповнених матеріалів визначаються молекулярною рухливістю полімерних ланцюгів у ЗПШ, що регулюється адсорбцією сегментів макромолекул до поверхні наповнювача. Властивості полімера у ЗПШ змінюються внаслідок [130, 131]:

- виникнення просторової орієнтації молекул полімера на поверхні дисперсних часток;
- існування залишкових напружень, що виникають за рахунок різниці термічного розширення матриці та наповнювача при полімеризації;
- появи мікротріщин у матеріалі у результаті введення наповнювача.

Відомі методи, у тому числі і термообробка, не є достатньо ефективними для отримання матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками, адже формуються композити зі значними залишковими напруженнями, недостатньою когезійною, адгезійною міцністю та корозійною стійкістю. Тому, на сьогодні широко застосовують методи модифікування наповнених матеріалів зовнішніми ультра-звуковим, магнітним, радіаційним полями та ультрафіолетовим опроміненням, що відкриває нові перспективи для створення композитів з регульованими характеристиками. У попередньому підрозділі було досліджено вплив тривалості УФО на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів, що містять дисперсні наповнювачі різної хімічної природи. Цікаво було дослідити вплив на адгезійну міцність епоксикомпозитних

матеріалів після попереднього УФО і оброблення композицій постійним магнітним полем.

Дослідження адгезійних властивостей захисних покриттів до металевої поверхні проводили згідно з ГОСТ 14760-69. Вивчали вплив фізичної природи і кількості наповнювача у композиті на руйнівне напруження при рівномірному відриві пари склеєних зразків. Вимірювали опір відриву клейових з'єднань сталевих зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с. Вміст наповнювача змінювали у межах від 10 до 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера.

Встановлено, що адгезійна міцність епоксидної матриці до сталевих основи становить 39,2МПа (табл. 3.2). Введення наповнювачів діа- та парамагнітної природи, зокрема технічного графіту (ТГ), цементу і оксиду міді з оптимальним вмістом (20-50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача) забезпечує зростання адгезійних властивостей композита на 15-22МПа, залежно від природи дисперсного наповнювача. Збільшення його вмісту не приводить до суттєвого зростання адгезії наповнених епоксикомпозитів.

Внаслідок введення оптимальної кількості наповнювача (20-50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача) адсорбція молекул олігомера на поверхні часток при температурній полімеризації приводить до зміни умов тверднення. Внаслідок адсорбції молекул на твердій поверхні наповнювача змінюються умови їх дифузії. В результаті адсорбційної взаємодії блокуються функціональні групи, здатні брати участь у зшиванні матриці.

Очевидно, селективна адсорбція компонентів зв'язувача поблизу межі поділу фаз забезпечує розподіл компонентів у ЗПШ системи, що зумовлює зміну величини адгезійної міцності композиту залежно від вмісту дисперсного наповнювача у матеріалі. Доведено, що введення оптимального вмісту наповнювачів (до 50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача) забезпечує утворення максимальної кількості фізичних і хімічних зв'язків між дисперсними частками та олігомером і між олігомером та металевим субстратом.

Таблиця 3.2

Залежність адгезійної міцності від вмісту дисперсного наповнювача і магнітного оброблення композицій

Матеріал наповнювача	Вид модифікування	Вміст наповнювача, q, мас.ч.							
		10	20	30	40	50	60	70	80
Матриця	-	33,7							
	МО	47,9							
Технічний графіт	-	42,1	47,3	51,4	54,5	57,3	-	-	-
	МО	51,4	49,2	47,6	47,5	48,1	-	-	-
Цемент марки А400	-	52,3	58,7	55,2	49,4	46,8	49,8	56,7	67,2
	МО	43,2	49,9	50,6	51,3	54,8	53,6	52,4	51,3
Оксид міді	-	58,0	61,2	61,7	62,4	63,0	63,4	64,1	64,8
	МО	54,7	55,8	55,1	53,7	52,2	50,3	49,6	48,1
Ферит	-	67,7	71,3	72,9	69,8	68,1	65,2	65,8	67,7
	МО	53,6	55,9	58,1	62,8	65,7	71,4	74,5	76,8
Коричневий шлам	-	39,5	41,6	40,2	39,2	38,7	39,4	40,1	40,9
	МО	52,7	53,1	50,2	47,4	45,2	44,3	39,7	37,8

Це зумовлює формування епоксикомпозитів з високими показниками когезійної та адгезійної міцності. Зауважимо, що введення у зв'язувач дисперсного наповнювача призводить до виникнення термодинамічно неврівноваженої системи. При введенні наповнювача у кількості понад 50 - 60мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача зростають залишкові напруження, тому підвищення вмісту дисперсних часток понад 50мас.ч. на 100мас.ч. зв'язувача з метою поліпшення адгезії є не доцільним.

Щоб додатково досягнути поліпшення адгезійної міцності КМ, попередньо обробляли композиції у постійному магнітному полі, а потім полімеризували за встановленими температурно-часовими режимами. Адгезійна міцність для матриці після магнітного оброблення (МО) смоли становить 47,0МПа (табл. 3.2). А попереднє МО композицій, наповнених частками парата діамагнітної природи, не приводить до суттєвого підвищення адгезійної міцності покриттів. Навпаки, при наповненні КМ технічним графітом адгезійна міцність зі зростанням вмісту наповнювача знижується з 51,4 до 47,5МПа (табл. 3.2).

Попереднє МО композицій, які містять дисперсні наповнювачі феромагнітної природи (ферит, КШ), забезпечує зростання адгезійної міцності на 18 - 24%, порівняно з необробленими композиціями з таким самим вмістом часток (30-50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера). Отримані результати досліджень можна пояснити кращою взаємодією магнітного наповнювача з олігомером внаслідок МО композицій. Під впливом зовнішнього магнітного поля намагніченість у феромагнетиках зростає стрибкоподібно, що можна пояснити зростанням магнітного моменту феромагнітних часток. Враховуючи, що макромолекули та надмолекулярні утворення епоксидного олігомера є доменами, можна припустити наявність їхньої взаємодії з магнітним полем навколо феромагнітних дисперсних часток наповнювача. Методом ЕПР-спектроскопії встановлено, що утворюються стійкі фізичні зв'язки у сформованому матеріалі, які руйнуються після нагрівання КМ до температури, яка вища на 25-30К від температури склування матриці. Це забезпечує формування навколо дисперсних часток фериту та КШ у композиті ЗПШ з високим ступенем орієнтації та значною протяжністю, що сприяє поліпшенню властивостей КМ.

Таблиця 3.3

Залежність адгезійної міцності від вмісту дисперсного наповнювача при ультрафіолетовому опроміненні композицій

Матеріал наповнювача	Вид модифікування	Вміст наповнювача, q, мас.ч.							
		10	20	30	40	50	60	70	80
Матриця	-	33,7							
	УФО	43,2							
Газова сажа	-	65,7	59,4	56,7	56,2	55,1	-	-	-
	УФО	52,3	54,7	55,1	55,8	49,2	-	-	-
Оксид хрому	-	47,6	52,4	49,3	45,1	41,2	44,7	47,2	54,8
	УФО	43,6	39,7	38,1	38,7	39,8	44,9	46,5	52,1
Електрокорунд	-	37,1	37,3	39,2	40,9	41,4	43,3	44,7	46,9
	УФО	53,8	51,9	46,2	39,7	27,6	24,3	24,9	29,5

Експериментально встановлено підвищення адгезійної міцності епоксидної матриці внаслідок попереднього ультрафіолетового опромінення епоксидної смоли на $10 \pm 0,2$ МПа (табл. 3.3). Введення дисперсного наповнювача феромагнітної природи (газова сажа) до 10 мас.ч. на 100 мас.ч. необробленого зв'язувача забезпечує різке зростання адгезійної міцності КМ. Збільшення вмісту наповнювача призводить до зниження адгезійної міцності композиту, що пояснюється зменшенням змочуваності наповнювача у композиті та високими показниками залишкових напружень.

Оптимальний вміст дисперсних часток пара- (оксид хрому) та діамагнітної (електрокорунд) природи – 40 - 60 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача, при цьому адгезійна міцність становить 42 - 48 МПа. Підвищення вмісту вказаних часток не призводить до суттєвого підвищення адгезії КМ порівняно з епоксидною матрицею (табл. 3.3).

Встановлено, що попереднє ультрафіолетове опромінення епоксидних композицій, які мають великий вміст наповнювача (40 - 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера) призводить до зменшення адгезійної міцності захисних покриттів. Це особливо характерно при наповненні матеріалу дисперсними частками оксиду хрому та електрокорунду (табл. 3.3). Отримані результати можна пояснити недостатнім змочуванням дисперсних часток олігомером, а також високими залишковими напруженнями. Введення у зв'язувач дисперсних часток електрокорунду при вмісті 10 - 30 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера з наступним опроміненням композицій забезпечує підвищення адгезійної міцності КМ на 18 - 43%. Це можна пояснити тим, що у процесі УФО збільшується внутрішня енергія системи, активуються макромолекули зв'язувача з утворенням вільних радикалів, підвищується їх рухливість у системі і, відповідно, збільшується можливість виникнення кількості фізичних та хімічних зв'язків між олігомером і твердою поверхнею наповнювача [132]. В результаті зростає когезійна та адгезійна міцність досліджуваних матеріалів.

Важливим напрямком оцінки міцності матеріалу при руйнуванні є експериментально-розрахункове визначення

максимальних значень нормальних напружень (когезійна міцність) у будь-якому напруженому стані і тангенціальних напружень (адгезійна міцність), які виникають на межі поділу фаз “покриття – основа”. Такі умови потребують створення методик розрахунку, які дозволяли б оцінювати граничні величини напруженого стану матеріалу і ґрунтувались би на емпіричних даних. Така теорія розрахунку, а також методика досліджень фізико-механічних характеристик, розроблена на основі теорії міцності [72, 73, 133].

Було досліджено адгезійну і когезійну міцність епоксикомпозитів, сформованих на сталевій основі. Використана методика досліджень при випробуванні одного зразка дозволяє отримати значення деформації, адгезійної та когезійної міцності, модуля пружності покриття і основи, а також охарактеризувати вид руйнування композиту [133].

Для дослідження використано ГОСТ 3248-81 на стандартний плоский зразок зі сталі Ст.3, на який до половини довжини робочої частини з обох боків основи симетрично наносили покриття (рис. 3.4). Зовнішні параметри зразка (основи), а також розміри нанесених покриттів були такими:

товщина: $h_o = 1,00 \pm 0,01$ мм, $h_{\Pi} = 0,40-0,45$ мм;

площа: $S_o = 9,8 \pm 0,2$ мм²; $S_{\Pi} = 2,0 \pm 0,1$ мм²,

де: індекси “о” і “п” означають, що характеристики відносяться до основи і покриття.

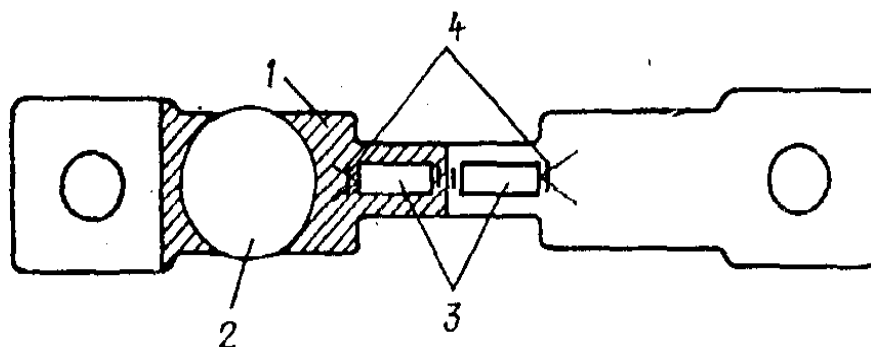


Рис. 3.4. Зразок для визначення фізико-механічних властивостей матеріалу: 1 – покриття; 2 – датчик АЕ; 3 – тензодатчики; 4 – позначки для вимірювання деформації оптичним методом.

Перед проведенням досліджень на один бік зразка наклеювали тензодатчики для визначення деформацій основи і покриття, а на другий наносили позначки для визначення оптичним методом деформації після руйнування тензодатчиків. Для об'єктивної реєстрації стану зразка, тобто критичної деформації, використано явище акустичної емісії (АЕ) [73, 134]. Датчик АЕ закріплювали на ділянці з покриттям у неробочій області зразка, що забезпечує відсутність паразитного сигналу при видовженні зразка (рис. 3.4).

Експеримент виконували на розривній машині FM-1000. Зразок навантажували ступінчасто, збільшуючи зовнішнє навантаження на 250Н. За допомогою апаратури акустичної емісії проводили запис сигналу АЕ від покриття і основи, що деформуються. Величину ступеня навантаження визначали, використовуючи зразки без покриття. При цьому ступінь навантаження має бути таким, щоб у області пружних деформацій основи було виміряно декілька характеристик системи “основа – покриття” для накопичення статистичної інформації. Крім того, у процесі попередніх досліджень зразка без покриття проводили налаштування фільтрів апаратури АЕ, що полягає у встановленні перемикачів фільтрів низьких і високих частот і регулятора підсилення на таке положення, при якому апаратура не реагує на сигнали АЕ металевої основи, що деформується. Під час зупинок навантаження зразка з покриттям ($t=10c$) автоматично записували сигнали при різних зусиллях навантаження.

За результатами досліджень будували залежність “напруження - відносна деформація” у зразку з покриттям і без нього. На основі отриманих результатів будували криві залежності напружень від відносних деформацій у покриттях.

Модуль пружності визначали аналізуючи пружну ділянку на кривих розтягу за формулою:

$$E_n = \left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_n} - 1 \right) \cdot \frac{\delta_o}{2\delta_n} \cdot E_o, \quad (3.1)$$

де: індекси “о” і “п” означають, що характеристики відносяться до основи і покриття.

Когезійну міцність або нормальні напруження визначали за формулою:

$$\sigma_n = \frac{2\mathcal{E}_o}{hk^2} \cdot \frac{G_o/H \cdot G_n/H}{G_o/H + G_n/H} \left(1 + \frac{chkz}{chkl}\right), \quad (3.2)$$

Адгезійну міцність або тангенціальні напруження визначали за формулою:

$$\tau = \frac{\mathcal{E}_o k}{t \left(\frac{1}{E_n F_n} + \frac{2}{E_o F_o} \right)} thkl, \quad (3.3)$$

де:

$$k^2 = 2tl \left(\frac{1}{E_n F_n} + \frac{2}{E_o F_o} \right), \quad (3.4)$$

$$L = \frac{G_o/H \cdot G_n/h}{G_o/H + G_n/h}. \quad (3.5)$$

Така експериментально-розрахункова методика дозволяє протягом одного випробування на одному зразку визначити комплекс величин, що характеризують фізико-механічні властивості системи “основа-покриття”: величину модулів пружності основи і покриття, значення критичної деформації композиту, рівень напружень у ньому та в області адгезійного контакту, а також встановити вид руйнування системи (розтріскування чи відшаровування).

Аналіз результатів досліджень адгезійної міцності захисних покриттів показує, що необроблені зовнішніми полями композиції, наповнені феритом, оксидом міді і цементом, характеризуються крихким руйнуванням матеріалу. А попереднє оброблення композицій у магнітному полі протягом

$5 \pm 0,2$ хв. зумовлює зростання величини відносної деформації, яка відповідає максимальним показникам напружень, у 2,5 - 3,0 рази порівняно з вихідними КМ. Залежності адгезійної міцності захисних покриттів для вихідних і модифікованих енергетичними полями КМ розраховували за миттєвими напруженнями у сталевому зразку. Встановлено (табл. 3.4), що максимальні показники адгезійної міцності для модифікованих магнітним полем олігомерних композицій на попередній стадії зшивання у 1,5 - 2,0 разів більші порівняно з необробленими КМ (табл. 3.4). Отримані результати досліджень добре узгоджуються з результатами випробувань тих самих матеріалів за стандартною методикою (табл. 3.2).

Встановлено (табл. 3.4), що модифікування композицій УФО призводить до зниження адгезії покриттів до металевої основи. Показано, що значення адгезійної міцності КМ нижчі на 15 - 20МПа, порівняно з необробленими КМ. Виняток становить лише КМ, наповнений електрокорундом. Підвищення адгезії композиту з таким наповнювачем після УФО композиції пояснюється хімічною активністю поверхні вказаного наповнювача відносно олігомерного зв'язувача, що суттєво впливає на ступінь зшивання епоксидного олігомера, зокрема і на межі з основою. Поліпшення властивостей матеріалу після УФО можна пояснити також і кращою змочуваністю субстрату, і зростанням кількості ефективних фізичних зв'язків між молекулами олігомера та дисперсними частками наповнювача у процесі ультрафіолетового опромінення.

Встановлено (табл. 3.4), що матеріали з високими показниками адгезійної міцності (зокрема композити оброблені у магнітному полі) руйнуються з розтріскуванням, що свідчить про високу стійкість до тангенціальних напружень (рис. 3.5,а, в). Для матеріалів з відносно невисокою адгезією характерний інший вид руйнування покриття – відшаровування, що свідчить про низьку стійкість до дотичних напружень і вищу когезійну міцність системи (рис. 3.5,б,г). Визначення характеру руйнування покриттів є якісним підтвердженням достовірності попередніх результатів експерименту (п.3.3.1).

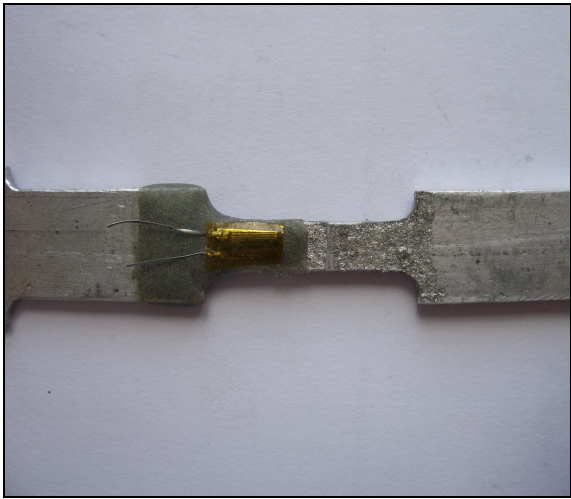
Таблиця 3.4

Залежність фізико-механічних властивостей покриттів від природи наповнювача та оброблення композицій енергетичними полями (вміст наповнювача у матеріалі покриття – 50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера)

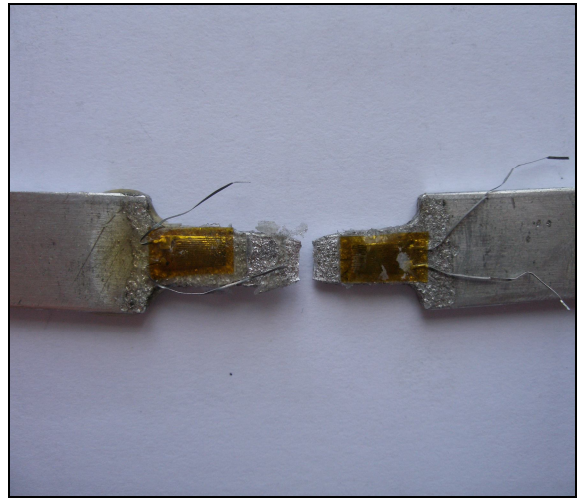
Наповнювач	Вид оброблення	Адгезійна міцність, τ_{\max} , МПа	Когезійна міцність, σ_{Π} , МПа	Вид руйнування покриття
Ферит	-	37,39*	67,01**	відшаровування
	МО	96,88**	90,42*	розтріскування
Оксид міді	-	56,95*	76,35**	відшаровування
	МО	76,59**	90,25*	розтріскування
Цемент	-	26,15*	72,91**	відшаровування
	МО	58,40**	82,49*	розтріскування
Газова сажа	-	52,62**	50,44*	розтріскування
	УФО	43,40**	61,77*	розтріскування
Оксид хрому	-	51,24**	62,13*	розтріскування
	УФО	33,73*	66,35**	відшаровування
Електро-корунд	-	35,24*	84,65**	відшаровування
	УФО	67,73**	96,01*	розтріскування
Технічний графіт	-	69,93**	76,09*	розтріскування
	УФО	45,27*	77,31**	відшаровування

* Експериментальні дані міцності покриттів: $\tau_{\max} = \tau_{\text{адгез. міц.}}$ при відшаровуванні, $\sigma_{\Pi} = \sigma_{\text{когез.міц.}}$ при розтріскуванні покриттів.

** Розрахункові значення міцності покриттів.



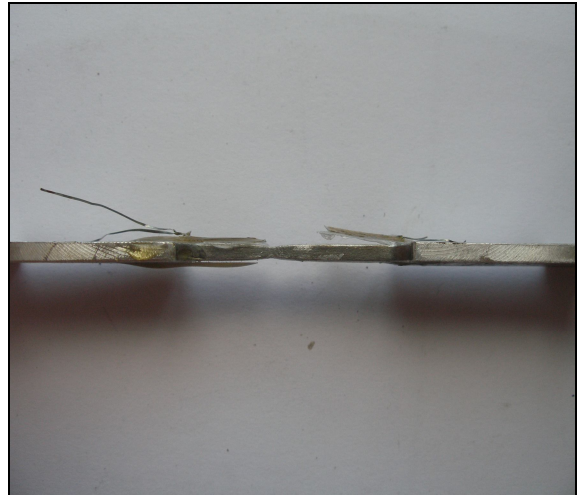
а)



б)



в)



г)

Рис. 3.5. Зовнішній вигляд зразків після руйнування: а, в) зразки після магнітного оброблення; б, г) зразки без магнітного оброблення.

Порівняльний аналіз адгезійної, когезійної міцності і максимальних відносних деформацій КМ підтверджує доцільність модифікування зовнішніми енергетичними полями олігомерних композицій з одночасним використанням як наповнювачів часток феро- та парамагнітної природи.

З метою підтвердження отриманих результатів випробувань у подальшому досліджували вміст гель-фракції у КМ, що містять наповнювачі різної магнітної природи, як для

необроблених, так і модифікованих зовнішніми енергетичними полями епоксикомпозитів (рис. 3.6). Встановлено, що введення наповнювача у немодифіковану композицію забезпечує зростання вмісту гель-фракції КМ з 95,2 до 97,0 - 98,0%. Це свідчить про активний вплив дисперсних часток на формування ЗПШ матриці навколо наповнювача, що безумовно збільшує ступінь зшивання зв'язувача і забезпечує підвищення експлуатаційних характеристик сформованих КМ.

Експериментально встановлено (рис. 3.6), що попереднє МО епоксидних композицій збільшує ступінь зшивання матриці у ЗПШ незалежно від вмісту наповнювачів. Показано, що оброблення магнітним полем матеріалу з парамагнітними частками (оксид міді) зумовлює підвищення вмісту гель-фракції на 2,0-2,5%, тоді як МО композицій, наповнених феромагнетиками – феритом і КШ, підвищує вміст гель-фракції зв'язувача на 2 - 4%.

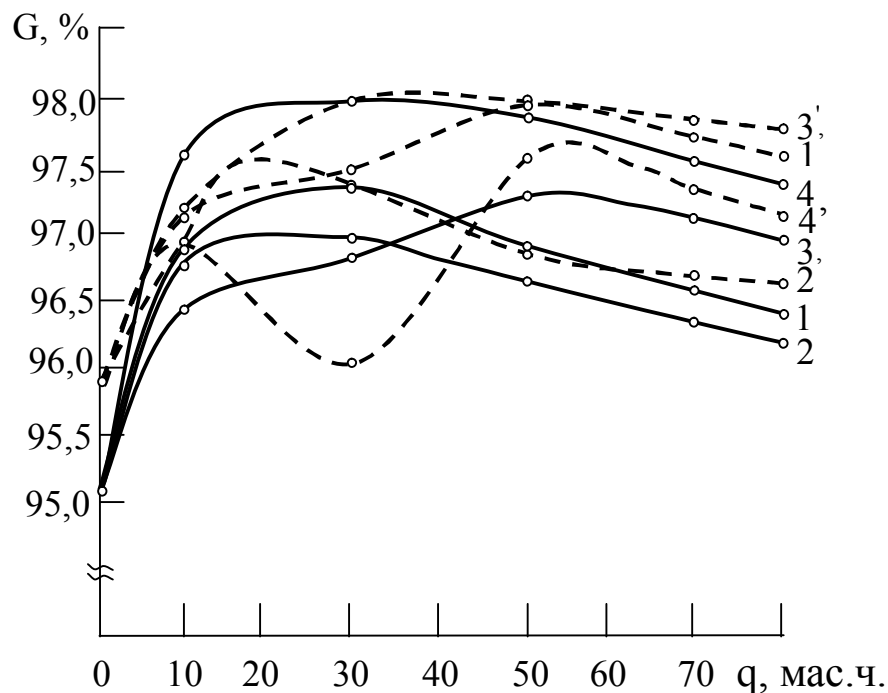


Рис. 3.6. Залежність величини гель-фракції від вмісту дисперсних часток у епоксикомпозитах, що містять: 1, 1' – ферит; 2, 2' – коричневий шлам; 3, 3' – оксид міді; 4, 4' – цемент.

Штриховою лінією позначено матеріали модифіковані магнітним полем.

Виняток становить лише композит, який містить діамагнетик – цемент. Встановлено, що після модифікування магнітним полем композиції з таким наповнювачем відносний вміст гель-фракції зменшується на 0,5 - 2,2%, залежно від вмісту дисперсних часток у зв'язувачі. Отримані результати досліджень структурних параметрів можна пояснити як активністю наповнювача, так і впливом МО на проходження фізико-хімічних процесів на межі поділу фаз “наповнювач – олігомер” при зшиванні КМ. Зауважимо, що вибирали частки наповнювача однакової дисперсності (63мкм), з незначною різницею показників питомої площі поверхні.

Отримані результати добре узгоджуються з результатами досліджень фізико-механічних і теплофізичних властивостей, наведених у розділі 2. Як зазначалося вище, адгезійна та когезійна міцність матеріалу залежить від ступеня зшивання матриці, у тому числі і у стані ЗПШ. Ступінь зшивання або густина таких шарів, у свою чергу, визначається кількістю фізичних та хімічних зв'язків між макромолекулами полімера і поверхнею дисперсних часток. Проведеними дослідженнями підтверджено, що густину просторової сітки – гель-фракцію, яку оцінювали за результатами експерименту, можна регулювати вмістом наповнювача та його природою, а також режимами зовнішнього модифікування композицій магнітним полем.

У зв'язку з вище викладеним, цікавим було дослідження вмісту гель-золь-фракції у КМ після УФО при різному вмісті дисперсного наповнювача певної магнітної природи. Експериментально встановлено (рис. 3.7), що вміст гель-фракції зменшується після УФО при вмісті наповнювача у епоксикомпозитах до 30мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли.

Збільшення вмісту феро- (газової сажі) і парамагнітного (оксиду хрому) наповнювача до 50мас.ч. на 100мас.ч. ЕД-20 забезпечує підвищення вмісту гель-фракції у композиті. Це пов'язано з тим, що при опроміненні матеріалу відбувається активація олігомерних макромолекул з утворенням активних радикалів. Вільні радикали більш рухливі, порівняно з макромолекулами, завдяки чому краще взаємодіють з активними центрами на поверхні дисперсних часток. При

цьому ланцюгова реакція збільшення активності зв'язувача за рахунок збільшення кількості вільних радикалів продовжується і після завершення процесу УФО, тобто спостерігали “пост-ефект”. Кількість парамагнітних центрів у матеріалі зростає, що визначали, використовуючи метод електронного парамагнітного резонансу [128]. Такий “пост-ефект” приводить до суттєвого збільшення кількості зв'язків зшивання у матриці при формуванні матеріалу і залежить від топології та активності поверхні наповнювача.

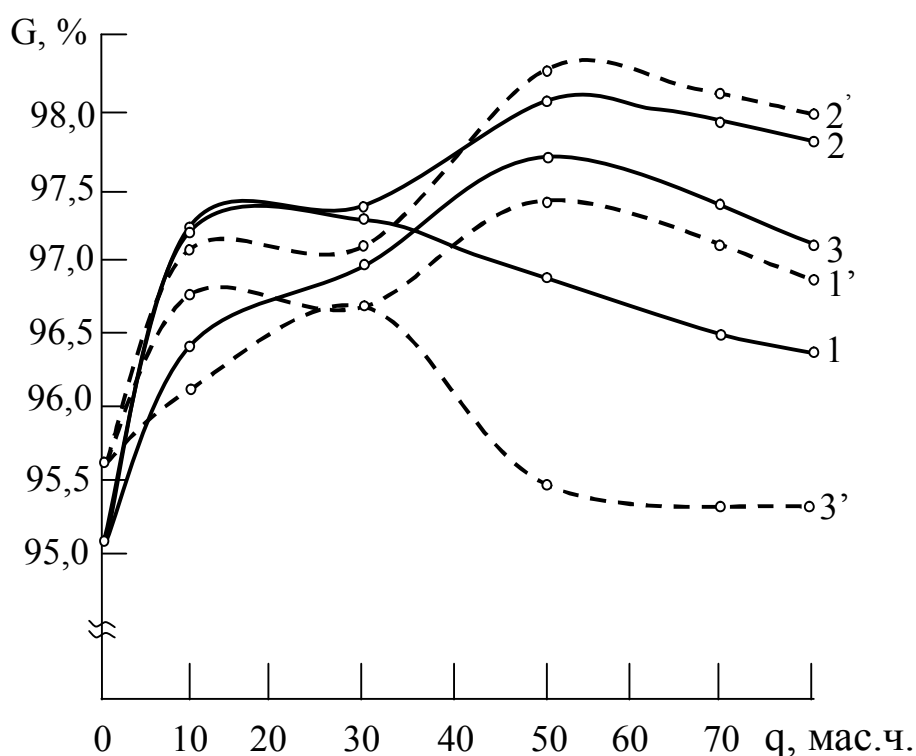


Рис. 3.7. Залежність вмісту гель-фракції від вмісту дисперсних часток у епоксикомпозитах, які містять: 1, 1' – газова сажа; 2, 2' – оксид хрому; 3, 3' – електрокорунд.

Штриховою лінією позначено матеріали модифіковані ультрафіолетовим опроміненням.

Експериментально встановлено (рис. 3.7), що мінімальний необхідний вміст наповнювача (газова сажа і оксид хрому) – 50мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20. При цьому менший вміст дисперсних часток у системі не забезпечує

повної рекомбінації вільних радикалів у зв'язувачі, що сприяє зростанню вмісту золь-фракції у КМ.

Отже, експериментально встановлено, що поліпшення експлуатаційних характеристик при оптимальному вмісті наповнювачів досягли обробленням олігомерних композицій, які містять феромагнітні дисперсні частки, постійним магнітним полем і ультрафіолетовим опроміненням. Це дозволяє суттєво підвищити адгезію матеріалу до металевої основи. Крім того, попереднє ультрафіолетове опромінення епоксидної смоли забезпечує зростання адгезійних характеристик КМ при незначному вмісті наповнювача. При цьому слід врахувати, що ультрафіолетове опромінення композицій не сприяє значному підвищенню адгезії при високому вмісті наповнювача (більше 80 - 100мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли). Результатами досліджень вмісту гель-фракції немодифікованих і модифікованих епоксикомпозитів підтверджено достовірність результатів досліджень адгезійних і когезійних властивостей розроблених композитів. Встановлено, що після модифікування матеріалу магнітним полем і ультрафіолетовим опроміненням (при оптимальному вмісті наповнювача) вміст гель-фракції у композитах при зшиванні зростає на 4 - 6%. Це свідчить про зростання ступеня зшивання матриці у зовнішніх поверхневих шарах навколо наповнювача, що, у свою чергу, підвищує експлуатаційні характеристики створених матеріалів.

3.3.2. Дослідження повзучості епоксикомпозитів, сформованих під впливом енергетичних полів

Значна кількість обладнання, де як захисні покриття використовують полімеркомпозити, працює в умовах значних статичних навантажень, зокрема, направляючі вузлів тертя, опорна арматура, ущільнення та ін. Саме тому, при комплексних дослідженнях експлуатаційних характеристик композитів важливим є визначення впливу механічного статичного навантаження на повзучість полімеркомпозитних матеріалів, наповнених дисперсними частками різної природи. При дослідженні релаксаційних властивостей КМ під час

повзучості велике значення має тривалість і величина зовнішнього навантаження на зразок. Сьогодні недостатньо приділено уваги дослідженням властивостей вказаних матеріалів, що формуються під дією комплексного впливу зовнішніх енергетичних полів. У цьому плані результати досліджень залежності повзучості необроблених і модифікованих енергетичними полями матеріалів, що містять різні за природою наповнювачі, будуть корисними при розробці нових епоксикомпозитних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Міжмолекулярна взаємодія пов'язана з релаксаційними процесами, які відбуваються у полімерних композитах при зшиванні [51]. Тривалість релаксаційних процесів залежить від природи та сили міжмолекулярної взаємодії, зміни конформаційного набору макромолекул і температури зовнішнього середовища. Враховуючи, що устаткування експлуатується на підприємствах за нормальних умов, дослідження повзучості КМ проводили при сталій температурі $T = 293 \pm 0,5\text{K}$. Релаксаційні явища у полімерах простіше вивчати при зміні тільки одного з параметрів, що характеризують процес деформації, наприклад, при зміні деформуючого напруження, але сталій деформації і температурі, або при сталих напруженнях і температурі, але змінній деформації. При достатньо великому навантаженні на зразок макромолекули епоксидного полімера не встигають змінити своє розташування в об'ємі матриці під впливом ззовні прикладеного навантаження, внаслідок хімічної і фізичної взаємодії на межі поділу фаз. Тому зміна конформаційного набору фрагментів матриці після прикладення зовнішніх сил відбувається лише частково. При достатньо високих навантаженнях зразка на початкових етапах досліджень не відбувається перегрупування макромолекул, чи сегментів, полімера. Відбувається порушення термодинамічної і кінетичної рівноваги системи, що викликає зростання похибки експерименту на подальших етапах дослідження вибраних матеріалів. Саме тому експериментально встановлено оптимальне значення величини навантаження ($F = 50\text{H}$), при

якому досліджували релаксаційні процеси, які відбуваються на різних етапах деформації. Тривалість його впливу становила 72 год. Встановлено, що продовження часу експерименту не є раціональним, бо подальших значних змін деформації досліджуваних зразків не спостерігали. Зміна деформації у цьому випадку була у межах похибки експерименту.

Відомо, що процес релаксації напруження відбуватиметься тим швидше, чим менша міжмолекулярна взаємодія [135, 136]. Тому спочатку було досліджено релаксаційні процеси у епоксидній матриці на основі смоли ЕД-20 після попереднього оброблення як ультрафіолетовим опроміненням, так і у постійному магнітному полі. Для порівняння проведено також дослідження необробленої епоксидної матриці. Встановлено, що попереднє оброблення матриці ультрафіолетовим опроміненням і постійним магнітним полем забезпечує значний ефект у зменшенні повзучості полімерів. Аналізуючи результати експерименту (рис. 3.8, табл. 3.5) можна стверджувати, що попереднє ультрафіолетове опромінення та магнітне оброблення епоксидної смоли не однозначно впливають на структуроутворення матриці при зшиванні. На початковому етапі навантаження необробленої матриці максимальний прогин у зразку становить $\Delta L = 101 \times 10^{-3}$ м (табл. 3.5). Попереднє ультрафіолетове опромінення епоксидного олігомера забезпечує зменшення початкового прогину на 7 - 9%, а попереднє магнітне оброблення епоксидної смоли зменшує початковий прогин зразка на 25 - 30%. Це означає, що попереднє модифікування епоксидного олігомера зовнішніми енергетичними полями зумовлює підвищення жорсткості матеріалу внаслідок поліпшення міжмолекулярної взаємодії та підвищення ступеня зшивання матриці. Експериментально встановлено підвищення вмісту гель-фракції матриці після ультрафіолетового опромінення та магнітного оброблення на 2 - 4%. Аналіз обчислення коефіцієнта релаксації необроблених зразків при дослідженні їх протягом 72 год. дозволяє стверджувати, що у процесі дослідження відбувається руйнування ефективних зв'язків структурної сітки вихідної епоксидної матриці, що призводить до значної повзучості матеріалу. Це підтверджено високими показниками як

початкового прогину зразків, так і максимальними значеннями коефіцієнта повзучості ($K_n = 1,32$) і відносної деформації матеріалу ($\varepsilon=24,06\%$). Коефіцієнт повзучості КМ визначали за формулою:

$$K_n = \frac{l_K}{l_n}, \quad (3.6)$$

де:

l_n - абсолютне значення прогину зразка після початкового навантаження;

l_K - абсолютне значення прогину зразка після кінцевого навантаження.

Відносну деформацію зразків визначали, виходячи зі значень початкового та кінцевого прогину зразка (на початку і в кінці експерименту), за формулою:

$$\varepsilon = \frac{l_K - l_n}{l_n} \cdot 100\%. \quad (3.7)$$

Після модифікування олігомера енергетичними полями відбувається зростання когезійної міцності системи і ступеня зшивання матриці, що сприяє збільшенню жорсткості і, відповідно, зменшенню повзучості досліджуваних матеріалів. Коефіцієнт повзучості матриці після ультрафіолетового опромінення має мінімальне значення: $K_n = 1,18$.

Досліджено вплив зовні прикладених навантажень на деформаційні характеристики матеріалів, що піддавались дії ультрафіолетового опромінення і магнітного оброблення. Визначали повзучість КМ, наповнених дисперсними частками різної хімічної та магнітної природи. На рис. 3.9 показано графік залежності абсолютної деформації КМ з дисперсними наповнювачами різної магнітної природи, модифікованих ультрафіолетовим полем, від тривалості впливу статичного навантаження.

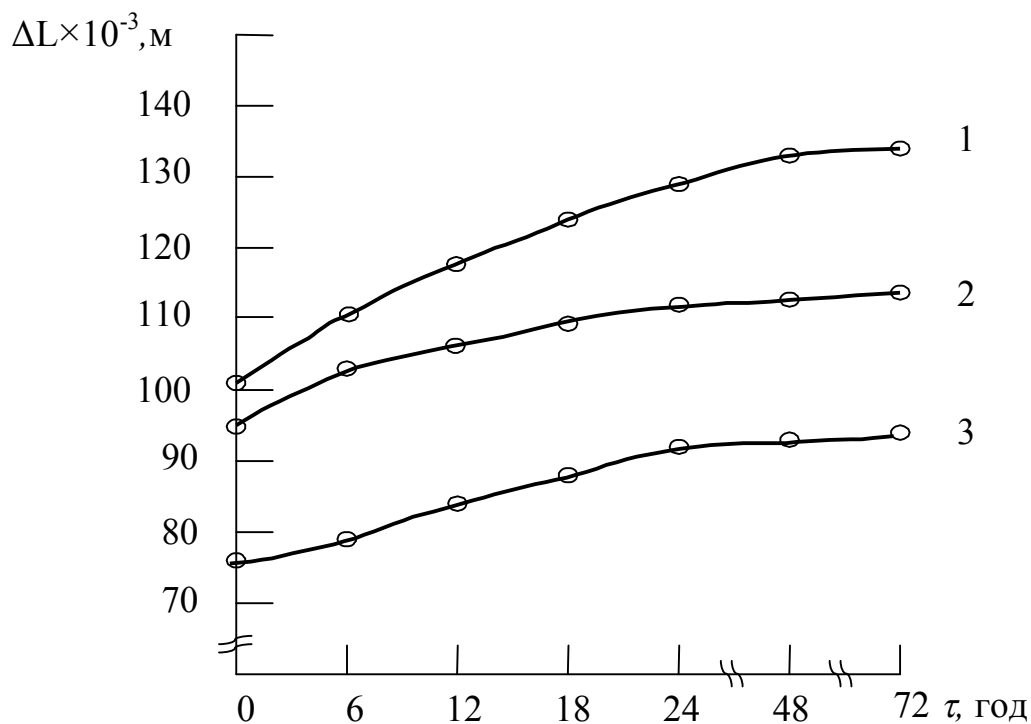


Рис. 3.8. Залежність абсолютної деформації композитів від тривалості впливу статичного навантаження при $F=50\text{Н}$: 1 – епоксидна матриця; 2 – епоксидна матриця після ультрафіолетового опромінення; 3 – епоксидна матриця після магнітного оброблення.

Таблиця 3.5

Вплив ультрафіолетового опромінення і магнітного оброблення на повзучість епоксидної матриці

Вид оброблення	Абсолютне значення прогину зразка після початкового навантаження, $l_{\text{п}} \cdot 10^{-3}\text{м}$	Коефіцієнт повзучості, $K_{\text{п}}$	Відносна деформація, $\varepsilon, \%$
–	101	1,32	24,06
МО	77	1,20	17,20
УФО	95	1,18	15,17

МО – магнітне оброблення епоксидної смоли; УФО – ультрафіолетове опромінення епоксидної смоли.

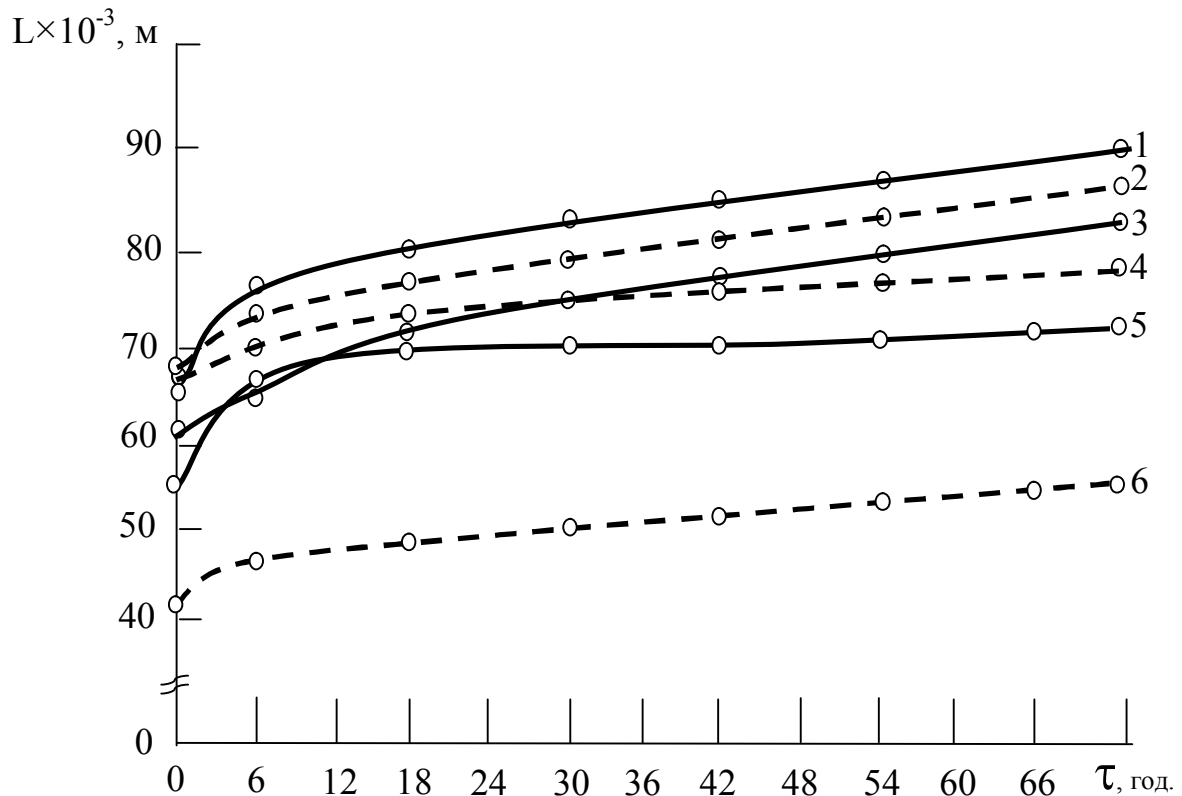


Рис. 3.9. Залежність абсолютної деформації від тривалості впливу статичного навантаження при $F = 50\text{Н}$ у композитах, що містять 50мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. епоксидної смоли: 1, 2 – електрокорунд; 3, 4 – оксид хрому; 5, 6 – газова сажа.

Штриховою лінією позначено матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням.

Криві 5 і 6 (рис. 3.9), які характеризують КМ, наповнений феромагнітними частками газової сажі, достатньо добре відображають ефект впливу магнітних властивостей наповнювача на структуроутворення матеріалу і, відповідно, на його експлуатаційні характеристики. Встановлено, що абсолютне значення прогину зразка після початкового навантаження в результаті ультрафіолетового опромінення зменшилось на 14%, при цьому коефіцієнт повзучості також зменшується від 1,25 для не модифікованого матеріалу до 1,21 для матеріалу після ультрафіолетового опромінення (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Вплив ультрафіолетового опромінення на повзучість епоксикомпозитів

Наповнювач	Види оброблення	Абсолютне значення прогину зразка після початкового навантаження, $l_p \times 10^{-3} \text{ м}$	Коефіцієнт повзучості, K_p	Відносна деформація, $\varepsilon, \%$
Електрокорунд	–	67	1,32	24,71
	УФО	69	1,24	19,77
Cr_2O_3	–	62	1,27	21,52
	УФО	68	1,10	9,33
Газова сажа	–	55	1,25	20,29
	УФО	41	1,21	18,00

УФО – ультрафіолетове опромінення композицій.

Крім того, результати досліджень повзучості епоксикомпозитів після магнітного оброблення демонструють значне зменшення (порівняно з необробленими матеріалами) показників початкового прогину зразків після навантаження, а також коефіцієнта повзучості і відносної деформації незалежно від природи наповнювача (рис. 3.10). Ці результати також підтверджують вплив магнітного оброблення на процеси структуроутворення матриці.

Використання як наповнювача феромагнетика фериту з одночасним магнітним обробленням композицій забезпечує мінімальні показники відносної деформації та коефіцієнта повзучості, порівняно з іншими досліджуваними матеріалами (табл. 3.7). Це свідчить про позитивний вплив поверхні наповнювача, та його магнітних властивостей на процеси міжфазової взаємодії при зшиванні матеріалів.

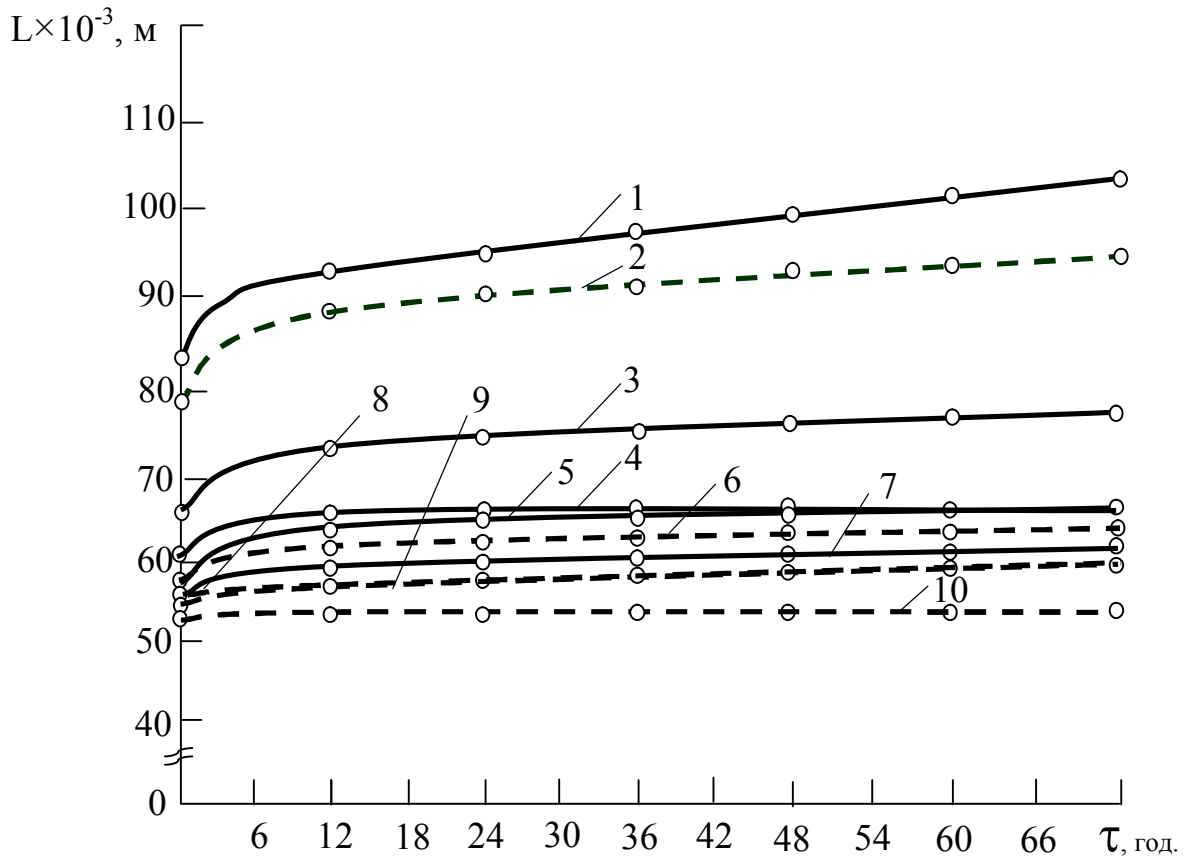


Рис. 3.10. Залежність абсолютної деформації від тривалості впливу статичного навантаження при $F = 50\text{Н}$, що містять 50мас.ч. наповнювача на 100мас.ч. епоксидної смоли: 1, 3 – оксид міді; 2, 6 – ферит; 4, 5 – коричневий шлам; 7, 9 – цемент М400; 8, 10 – технічний графіт.

Штриховою лінією позначено матеріали, модифіковані магнітним полем.

Аналіз результатів експериментів, поданих на рис. 3.8 - 3.10, дозволяє стверджувати про зменшення повзучості матеріалу після попереднього зовнішнього оброблення як епоксидної матриці, так і олігомерних композицій магнітним полем і ультрафіолетовим опроміненням. У результаті ультрафіолетового опромінення формується більш жорсткий матеріал порівняно з вихідним. У результаті магнітного оброблення отримуємо епоксикомпозит, який відзначається значною когезійною міцністю, а деформаційні властивості якого змінюються не суттєво.

Таблиця 3.7

**Вплив магнітного оброблення на повзучість
епоксикомпозитів**

Наповнювач	Вид оброблення	Абсолютне значення прогину зразка після початкового навантаження, $I_{II} \times 10^{-3} \text{ м}$	Коефіцієнт повзучості, K_{II}	Відносна деформація, $\varepsilon, \%$
Оксид міді	–	83	1,22	17,82
	МО	79	1,15	13,18
Ферит	–	57	1,11	9,52
	МО	54	1,06	5,26
Коричневий шлам	–	58	1,17	14,71
	МО	55	1,13	11,29
Цемент	–	65	1,12	10,96
	МО	56	1,11	9,68
Технічний графіт	–	61	1,11	10,29
	МО	58	1,12	10,76

МО – магнітне оброблення композицій

У композитах при навантаженні релаксаційні процеси ускладнюються внаслідок наявності у ЗПШ матриці надмолекулярних структур у вигляді глобул чи фібрил. Форма, розмір і ступінь впорядкованості цих елементів надмолекулярної структури залежить від природи і вмісту наповнювача. У результаті, залежно від природи і вмісту наповнювача у композиті, на межі поділу фаз може виникати більш щита, або більш дефектна сітка полімера, порівняно з полімером у об'ємі матриці. Водночас, після оброблення

композицій енергетичними полями змінюється швидкість дифузійних процесів, як біля поверхні наповнювача, так і у об'ємі матриці, що забезпечує вищий вміст гелі-фракції при формуванні матеріалу і поліпшує релаксаційні та фізико-механічні властивості композитів при експлуатації.

Отже, у результаті дослідження повзучості епоксидної матриці встановлено, що попереднє ультрафіолетове опромінення олігомера забезпечує поліпшення фізико-механічних властивостей зв'язувача на 7 - 9%, а попереднє оброблення олігомера магнітним полем – на 25 - 30%, порівняно з необробленим зв'язувачем, відповідно. Введення у матрицю дисперсних часток, незалежно від їхньої хімічної і магнітної природи, з подальшим ультрафіолетовим опроміненням композицій забезпечує суттєве зменшення коефіцієнта повзучості і відносної деформації усіх матеріалів. Це свідчить про підвищення жорсткості матеріалу і вмісту гелі-фракції у зв'язувачі модифікованих композитів, що пов'язано з підвищенням взаємодії на межі поділу фаз “матриця – наповнювач”. Попереднє оброблення композицій у зовнішньому магнітному полі також дозволяє поліпшити фізико-механічні властивості композитів, проте слід врахувати додатковий позитивний вплив магнітної природи феромагнітних часток у процесі формування матеріалів на підвищення вказаних характеристик після їх формування.

3.4. Дослідження адгезійної міцності покриттів з матеріалів, що містять двокомпонентний наповнювач після оброблення енергетичними полями

Висока хімічна стійкість до впливу умов зовнішнього середовища, добрі діелектричні властивості сприяють розширенню переліку галузей застосування епоксидних композитів у тому числі і у вигляді покриттів для захисту металів і сплавів від корозії та спрацювання. Важливим для формування КМ і систем на епоксидній основі, які мають необхідний комплекс експлуатаційних характеристик, є дослідження адгезійної міцності створюваних покриттів. При формуванні систем з прогнозованими властивостями, у тому

числі й адгезійними, необхідно раціонально поєднувати властивості матриці та інгредієнтів КМ, досягати економного використання матеріалу і забезпечувати оптимальні технологічні режими зшивання його формування [134 - 139].

Поліпшити адгезійні та експлуатаційні властивості епоксидних композитних покриттів (КП) можна введенням у зв'язувач різних за фізичною природою дисперсних і волокнистих наповнювачів [137, 140, 141]. Спостерігали поліпшення вказаних характеристик у композитах, коли матеріал матриці частково або повністю знаходиться у стані ЗПШ. Одним з важливих аспектів формування ЗПШ у матриці є вплив магнітних характеристик і дисперсності наповнювача на експлуатаційні характеристики КМ. Для дослідження захисних КП було вибрано як основний наповнювач порошки коричневого шламу (КШ) (ферромагнетик), оксиду міді (парамагнетик) та цементу марки А-400 (діамагнетик) дисперсністю 63мкм. З метою поліпшення тиксотропних властивостей гетерогенних систем, що підвищує адгезійні і когезійні характеристики КП, у композит додатково вводили дрібнодисперсні порошки фериту (ферромагнетик), газової сажі (ферромагнетик) і оксиду хрому (парамагнетик) дисперсністю 10 - 20мкм.

Результатами попередніх досліджень (п. 3.2, 3.3) встановлено вплив попереднього магнітного оброблення та ультрафіолетового опромінення епоксидних композицій на фізико-механічні і теплофізичні властивості КМ, які містять дисперсні наповнювачі різної хімічної і магнітної природи. Наступним етапом було проведення досліджень з метою визначення впливу комплексного МО і УФО композицій на зміну адгезійної міцності захисних покриттів, що містять двокомпонентний полідисперсний наповнювач. При формуванні захисних покриттів проводили поетапне оброблення магнітним полем наповнювача і композицій, а також УФО епоксидної смоли і композицій. Крім того, встановлено, що лише підбір оптимального вмісту і дисперсності інгредієнтів композицій забезпечує максимальне поліпшення властивостей епоксикомпозитів [137]. Виходячи з цього при формуванні КП використано двокомпонентний

полідисперсний наповнювач. Вміст основного наповнювача вибрано на основі результатів попередніх досліджень адгезійної міцності і фізико-механічних властивостей. Встановлено, що оптимальний вміст основного наповнювача з дисперсністю 63мкм становить 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли. З метою поліпшення міжфазової взаємодії і, відповідно, для підвищення адгезійних та когезійних характеристик епоксидних систем, додатково вводили дрібнодисперсний наповнювач у межах 5 - 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли. Зазначимо, що комплексне оброблення інгредієнтів зв'язувача проводили енергетичними полями за такими режимами:

- УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО композиції;
- УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача;
- МО композиції з подальшим УФО композиції.

Результати досліджень адгезійної міцності захисних покриттів з двокомпонентним дисперсним наповнювачем при різних варіантах модифікування композицій енергетичними полями наведено на рис. 3.11 - 3.13.

Незалежно від природи двокомпонентного дисперсного наповнювача і його вмісту усі варіанти комплексного оброблення забезпечують підвищення адгезійної міцності досліджуваних КП. Зауважимо, що підвищення адгезії відбувається лише до певного оптимального вмісту дрібнодисперсного наповнювача, який становить 20 - 40мас.ч. на 100мас.ч. ЕД-20 у присутності основного наповнювача у кількості 80мас.ч. на 100мас.ч. ЕД-20 (тут і далі за текстом вміст наповнювача у мас.ч. наведено на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20). Найбільше підвищення адгезійної міцності для вибраних покриттів спостерігали при комплексному обробленні композицій за варіантом 3: УФО смоли з подальшим МО наповнювача (рис. 3.11 - 3.13). Залежно від природи і вмісту наповнювача модифікування інгредієнтів композиції за таким варіантом забезпечує збільшення адгезійної міцності на з 61 до 74МПа. Зокрема показано, що для покриття, наповненого оксидом міді (80мас.ч.) і феритом (40мас.ч.), поетапне оброблення магнітним полем композиції з наступним УФО композиції, а також одночасне УФО смоли і

МО наповнювача (варіант 4 і 3), забезпечує підвищення адгезійної міцності з 65,2МПа (для необробленого композиту) до 74,8МПа та 75,3МПа відповідно. Комплексне оброблення матеріалу вказаного покриття за варіантом 2 (УФО смоли з подальшим МО композиції) забезпечує не таке суттєве підвищення адгезійної міцності покриття (до $\sigma_a = 68,7$ МПа). Отримані результати показують, що важливими при комплексному обробленні епоксидних композицій є не лише технологічні режими модифікування, але й послідовність оброблення композицій енергетичними полями та незалежне модифікування інгредієнтів системи.

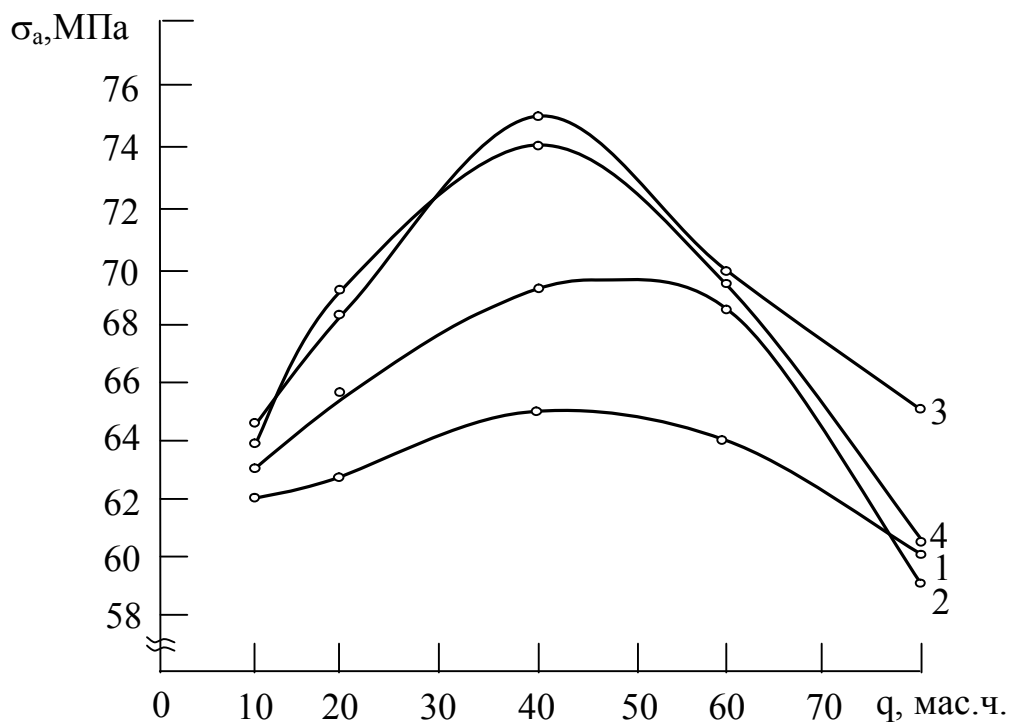


Рис. 3.11. Залежність адгезійної міцності захисних покриттів на основі епоксидної матриці від вмісту додаткового наповнювача фериту (при вмісті основного наповнювача оксиду міді – 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20) та режимів модифікування композиції енергетичними полями:

- 1 – необроблена композиція;
- 2 – композиція, модифікована за режимом: УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО композиції;
- 3 – композиція, модифікована за режимом: УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача;
- 4 – композиція, модифікована за режимом: МО композиції з подальшим УФО композиції.

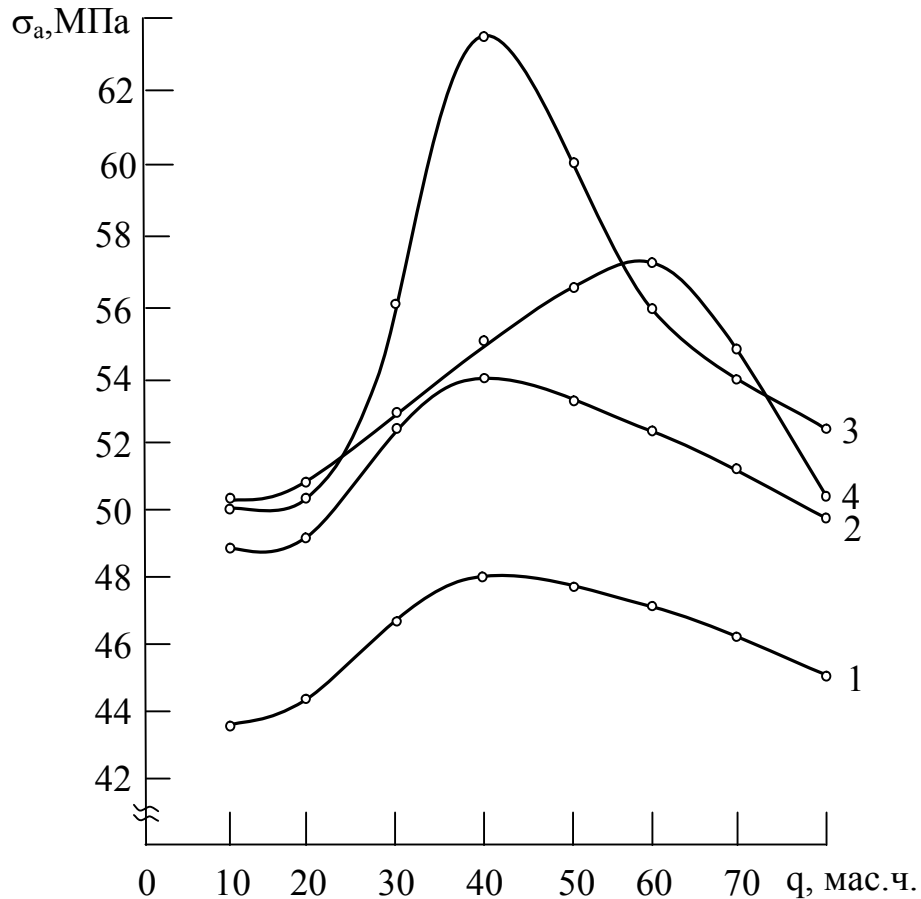


Рис. 3.12. Залежність адгезійної міцності захисних покриттів на основі епоксидної матриці від вмісту додаткового наповнювача оксиду хрому (при вмісті основного наповнювача коричневого шламу – 80мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20) та режимів модифікування композиції енергетичними полями:

- 1 – необроблена композиція;
- 2 – композиція, модифікована за режимом: УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО композиції;
- 3 – композиція, модифікована за режимом: УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача;
- 4 – композиція, модифікована за режимом: МО композиції з подальшим УФО композиції.

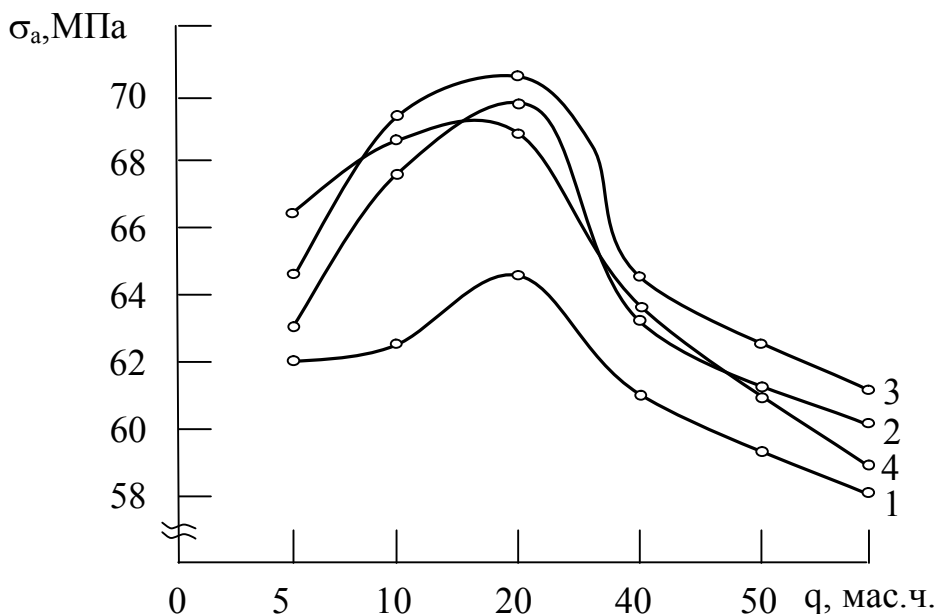


Рис. 3.13. Залежність адгезійної міцності захисних покриттів на основі епоксидної матриці від вмісту додаткового наповнювача газопорошкової сажі (при вмісті основного наповнювача цементу – 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20) та режимів модифікування композиції енергетичними полями:

- 1 – необроблена композиція;
- 2 – композиція, модифікована за режимом: УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО композиції;
- 3 – композиція, модифікована за режимом: УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача;
- 4 – композиція, модифікована за режимом: МО композиції з подальшим УФО композиції.

На основі представлених вище результатів визначено оптимальний вміст двокомпонентного дисперсного наповнювача та режими комплексного оброблення зовнішніми енергетичними полями кожного зі сформованих захисних покриттів (табл. 3.8).

Отже, в результаті експериментальних досліджень встановлено, що комплексне модифікування епоксидних композицій на попередній стадії їх формування, залежно від природи і вмісту двокомпонентного дисперсного наповнювача дозволяє підвищити адгезійну міцність захисних покриттів на 12 - 34%. Показано, що можливі різні комбінації технологічних режимів комплексного модифікування епоксидних композицій енергетичними полями. Доведено, що поетапне оброблення

зовнішнім магнітним полем з подальшим ультрафіолетовим опроміненням композицій поліпшує властивості матеріалу покриттів, зокрема адгезійну міцність.

Таблиця 3.8

Режими формування та вміст вихідних інгредієнтів захисних покриттів

№	Вид і вміст (мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли) наповнювача		Режим модифікування
	Основний наповнювач	Додатковий наповнювач	
Покриття 1	Оксид міді (80)	Ферит (40)	1 - УФО смоли ЕД-20 з наступним МО наповнювача; 2 - МО композиції з наступним УФО композиції.
Покриття 2	КШ (80)	Оксид хрому (40)	1 - УФО смоли ЕД-20 з наступним МО наповнювача.
Покриття 3	Цемент (80)	ГС (20)	1 - УФО смоли ЕД-20 з наступним МО композиції; 2 - УФО смоли ЕД-20 з наступним МО наповнювача; 3 - МО композиції з наступним УФО композиції.

Поєднання комплексного модифікування епоксидних композицій зовнішніми енергетичними полями на попередньому етапі з подальшою термічною обробкою захисних покриттів при визначених режимах полімеризації слід розглядати як перспективний напрям регулювання

експлуатаційних характеристик матеріалів для захисних покриттів.

3.5. Дослідження міцності модифікованих енергетичними полями захисних покриттів в умовах циклічних навантажень

Конструкційна міцність і надійність технологічного устаткування істотно залежать від вибору матеріалів для їх виготовлення. Зокрема, при експлуатації технологічного устаткування однією з основних причин руйнування елементів конструкції є втома матеріалу, коли у ЗПШ виникають мікротріщини. Тому для попередження виникнення таких дефектів у більшості випадків використовують зміцнюючі захисні покриття. У зв'язку з цим прискорені випробування циклічної міцності матеріалів з такими захисними покриттями є актуальною проблемою дослідження систем “покриття – основа”.

З метою визначення впливу попереднього комплексного оброблення епоксидних композицій зовнішніми енергетичними полями на циклічну міцність покриттів нами запропоновано різні варіанти модифікування як композицій, так і окремих компонентів системи. Зовнішнє оброблення проводили до введення твердника за оптимальними режимами у визначеній послідовності відповідно до варіантів для кожного з трьох покриттів, досліджених у п. 3.4.

Дослідження проводили, використовуючи метод багатофакторного планування експерименту. Параметром оптимізації вибрано адгезійну міцність захисних покриттів. При виборі керованих факторів до вивчення процесу підходили комплексно, тобто враховували вплив конструкцій, технологічних та експлуатаційних факторів. Незалежними змінними (факторами) процесу формування матеріалів було вибрано:

X1 – вміст основного наповнювача;

X2 – вміст додаткового наповнювача;

X3 – спосіб комплексного оброблення композицій енергетичними полями.

Для опису процесу поліномом другого порядку вибрано план повного факторного експерименту 2^3 . Фактор ХЗ як спосіб оброблення композицій енергетичними полями, вибрано на основі попередніх досліджень адгезійної міцності захисних покриттів з двокомпонентним полідисперсним наповнювачем (п. 3.4). Зокрема, попередньо встановлено, що для покриття І, яке містить частки оксиду міді і фериту оптимальними є два варіанти комплексного оброблення:

- 1 - УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача;
- 2 - МО композиції з подальшим УФО композиції.

Виходячи з результатів дослідження адгезійної міцності захисних покриттів при оптимальному вмісті наповнювача можна стверджувати, що оброблення композицій за першим варіантом забезпечує поліпшення адгезійної міцності у 1,002 рази. Відповідно, прийняли фактор ХЗ для варіанту 2 рівним 1,000, а ХЗ для варіанту 1 рівним 1,002.

Аналогічно для покриття ІІ, що містить частки коричневого шламу і оксиду хрому, оптимальними встановлено такі самі два варіанти комплексного оброблення:

- 1 - УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача;
- 2 - МО композиції з подальшим УФО композиції.

Враховуючи результати дослідження адгезійної міцності захисних покриттів при оптимальному вмісті наповнювача, можна стверджувати, що оброблення композицій за першим варіантом забезпечує поліпшення адгезійної міцності у 1,110 рази. Відповідно, прийняли фактор ХЗ для варіанту 2 рівним 1,000, а ХЗ для варіанту 1 рівним 1,110.

Для покриття ІІІ, що містить частки цементу і газової сажі, оптимальними встановлено такі два варіанти комплексного оброблення:

- 1 - УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача;
- 2 - УФО композиції з подальшим МО композиції.

Враховуючи результати досліджень адгезійної міцності захисних покриттів при оптимальному вмісті наповнювача можна стверджувати, що оброблення композицій за першим варіантом забезпечує поліпшення адгезійної міцності у 1,072 рази. Відповідно, прийняли фактор ХЗ для варіанту 2 рівним 1,000, а ХЗ для варіанту 1 рівним 1,072.

Фактори незалежних змінних наведено у табл. 3.9 - 3.11.

Таблиця 3.9

Фактори незалежних змінних для покриття I

Вихідні дані планованого експерименту	X_1	X_2	X_3
Центр експерименту, X_{0i}	80	40	-
Інтервал варіацій, ΔX_i	20	10	-
Верхній рівень ($X_i = + 1$)	100	50	1,002
Нижній рівень ($X_i = - 1$)	60	30	1,000
Зіркова точка ($+\alpha = +1,215$)	110	55	-
Зіркова точка ($-\alpha = -1,215$)	50	25	-

Таблиця 3.10

Фактори незалежних змінних для покриття II

Вихідні дані планованого експерименту	X_1	X_2	X_3
Центр експерименту, X_{0i}	80	40	-
Інтервал варіацій, ΔX_i	20	10	-
Верхній рівень ($X_i = + 1$)	100	50	1,110
Нижній рівень ($X_i = - 1$)	60	30	1,000
Зіркова точка ($+\alpha = +1,215$)	110	55	-
Зіркова точка ($-\alpha = -1,215$)	50	25	-

Таблиця 3.11

Фактори незалежних змінних для покриття III

Вихідні дані планованого експерименту	X ₁	X ₂	X ₃
Центр експерименту, X _{0i}	80	20	-
Інтервал варіацій, ΔX _i	20	10	-
Верхній рівень (X _i = + 1)	100	30	1,072
Нижній рівень (X _i = - 1)	60	10	1,000
Зіркова точка (+α = +1,215)	110	35	-
Зіркова точка (-α = -1,215)	50	5	-

Відповідно до матриці планування досліджували 15 режимів формування КП (табл. 3.12). Результати експерименту для кожного з вибраних нами покриттів наведено у табл. 3.13.

За отриманими даними визначили коефіцієнти рівняння регресії.

Середнє квадратичне відхилення для коефіцієнтів визначали за формулою [77-80]:

$$S(a_i) = \sqrt{S^2(a_i)} = \frac{S^2(y)}{\sum_l x_{il}}, \quad (3.8)$$

$$S^2(y) = \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n (Y_l - y_{il})^2, \quad (3.9)$$

$$S^2(Y) = \frac{S^2(y)}{n}, \quad (3.10)$$

де $S^2(y)$ – дисперсія відтворення;

$S^2(Y)$ – середня дисперсія відтворення;

N – кількість дослідів згідно з планом експерименту;

Таблиця 3.12

Матриця планування

X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1^2 - (X_1'')^2$	$X_2^2 - (X_2'')^2$	$X_3^2 - (X_3'')^2$	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$
+1	-1	-1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	-1	+1
+1	+1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	+1
+1	-1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	+1	-1	+1
+1	+1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	+1	+1
+1	-1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	+1	-1
+1	+1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	+1	-1	-1
+1	-1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	-1
+1	+1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	+1	-1	-1	-1
+1	-1,215	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	0
+1	+1,215	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	0
+1	0	-1,215	0	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	0
+1	0	-1,215	0	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	0
+1	0	+1,215	0	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	0
+1	0	0	-1,215	-0,73	-0,73	0,74	0	0	0	0
+1	+1	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	0

Таблиця 3.13

**Результати досліджень адгезійної міцності для покриттів
відповідно до матриці планування експерименту**

№	Адгезійна міцність σ_a , МПа					
	Покриття I		Покриття II		Покриття III	
	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2
1	63,4	63,7	48,6	49,2	64,6	65,4
2	65,3	66,2	56,2	56,7	62,3	63,4
3	68,1	68,4	62,2	62,6	67,1	67,8
4	66,7	67,5	56,3	56,7	65,4	65,9
5	70,2	70,9	60,0	60,8	62,3	62,9
6	69,3	69,9	63,2	63,4	68,1	68,8
7	74,3	74,8	54,1	54,9	70,1	70,6
8	68,4	68,8	50,9	51,6	65,7	66,3
9	72,2	72,6	49,8	50,6	64,3	64,6
10	73,1	73,6	58,6	59,5	67,5	67,8
11	68,1	68,7	61,2	61,6	69,0	69,7
12	71,2	71,9	53,5	53,9	66,1	66,5
13	73,9	74,6	61,8	62,6	62,1	62,3
14	65,1	65,4	56,3	56,7	69,0	69,6
15	68,3	68,8	60,4	60,9	64,5	64,8

n – кількість паралельних дослідів;

x_i – кодова змінна.

Значущість коефіцієнтів рівняння визначали за критерієм Ст'юдента:

$$t_i = \left| \frac{d_i}{S(a_i)} \right|, \quad (3.11)$$

де: a_i - значення коефіцієнту.

Умова значущості коефіцієнтів рівняння має вигляд $t_i > t_p$. Для рівня значущості $p = 0,05$ t_p визначали з таблиці [77]. Адекватність опису процесу отримання КМ перевіряли, використовуючи критерій Фішера:

$$F_i = \frac{S_R^2}{S^2(y)}, \quad (3.12)$$

$$S_R^2 = \frac{\sum_l^N Y_l^2 - \sum_i^N a_i \sum_l^N x_{il} y_l}{f_1}, \quad (3.13)$$

де S_R^2 - залишкова дисперсія;

f_1 – число ступенів вільності.

Число ступенів вільності f_1 та f_2 визначали за формулами:

$$f_1 = N - (k + 1), \quad (3.14)$$

$$f_2 = N(n - 1), \quad (3.15)$$

де: k – кількість коефіцієнтів поліному.

Для 5%-ного рівня значущості, враховуючи f_1 та f_2 , знаходили табличне значення F – критерію F_p [77]. За умови $F_i < F_p$ вважали, що поліном адекватно описує досліджуваний процес.

Для покриття І:

$$Y = 1,03 + 0,92X_1 - 0,01X_2 + 0,04X_3 - 0,15X_1^2 - 0,1X_2^2 + 0,12X_3^2 - 0,87X_1X_2 - 0,34X_1X_3 + 0,03X_2X_3 + 0,22X_1X_2X_3$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначили за критерієм згідно з формулою (3.11).

Дисперсія відтворення: $S^2(y) = 0,22$,

Середня дисперсія відтворення: $S^2(y) = 0,56$,

Табличне значення критерію Ст'юдента: $t_{0,05} = 2,042$.

У результаті відкидання незначущих коефіцієнтів рівняння має вигляд:

$$Y = 1,03 + 0,92X_1 - 0,87X_1X_2 - 0,34X_1X_3$$

Адекватність отриманої математичної моделі перевіряли за критерієм Фішера за формулою (3.12).

Залишкова дисперсія для степенів вільності $f_1 = 4$ та $f_2 = 30$ становить:

$$S_R^2 = 0,22$$

Критерій Фішера: $F_i = 1,65$.

Для 5%-ного рівня значущості табличне значення F – критерію складає: $F_p = 2,7$.

Оскільки $F_p > F_i$, то можна вважати, що рівняння адекватно описує вплив складу та режимів отримання композиції на їхні експлуатаційні характеристики.

Найбільшим значущим фактором є вміст основного наповнювача і співвідношення між вмістом основного і додаткового наповнювачів. Виходячи з цього, вміст основного наповнювача можна збільшити до 100мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли при цьому вміст додаткового наповнювача слід регулювати у межах 8 - 10%. Спосіб модифікування згідно з варіантом 1 або 2 суттєво не впливає на адгезійну міцність покриття, оскільки коефіцієнт при X_3 є найменшим за абсолютною величиною. Тому у подальшому можна використовувати будь-який з варіантів модифікування епоксидних композицій енергетичними полями.

Для покриття II:

$$Y = 2,12 - 0,12X_1 - 0,05X_2 - 1,13X_3 + 0,95X_1^2 - 0,67X_2^2 + 3,23X_3^2 + 0,12X_1X_2 - 0,22X_1X_3 + 1,34X_2X_3 - 0,162X_1X_2X_3$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначили за критерієм за формулою (3.11).

Дисперсія відтворення: $S^2(y) = 0,06$,

Середня дисперсія відтворення: $S^2(y) = 1,84$,

Табличне значення критерію Ст'юдента: $t_{0,05} = 2,042$.

У результаті відкидання незначущих коефіцієнтів рівняння має вигляд:

$$Y = 2,12 - 1,13X_3 + 0,95X_1^2 - 0,67X_2^2 + 3,23X_3^2 + 1,34X_2X_3$$

Адекватність одержаної математичної моделі перевіряли за критерієм Фішера згідно з формулою (3.12).

Залишкова дисперсія для степенів вільності $f_1 = 4$ та $f_2 = 30$ становить:

$$S_R^2 = 0,34$$

Критерій Фішера: $F_i = 0,82$.

Для 5%-ного рівня значущості табличне значення F – критерію складає: $F_p = 2,7$.

Оскільки $F_p > F_i$, то можна вважати, що рівняння адекватно описує вплив складу та режимів отримання композиції на їхні експлуатаційні характеристики.

Найбільшим значущим фактором є спосіб модифікування епоксидних композицій енергетичними полями, оскільки значення фактору X_3 є максимальним за абсолютною величиною. Тому у подальшому доцільним є спосіб оброблення: УФО смоли ЕД-20 з подальшим МО наповнювача.

Вміст додаткового наповнювача є менш значущим фактором, однак значення коефіцієнту при X_2 є відносно великим, тому додатковий наповнювач у розроблене покриття слід вводити у кількості 30 - 40мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера.

Найменш значущим фактором є вміст основного наповнювача, тому його слід залишити таким же.

Для покриття III:

$$Y = 4,02 + 0,54X_1 + 0,26X_2 + 0,13X_3 + 0,01X_1^2 - 1,29X_2^2 - 0,78X_3^2 - 2,35X_1X_2 - 0,67X_1X_3 + 1,87X_2X_3$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначили за критерієм згідно з формулою (3.11).

Дисперсія відтворення: $S^2(y) = 0,95$,

Середня дисперсія відтворення: $S^2(y) = 1,29$,

Табличне значення критерію Ст'юдента: $t_{0,05} = 2,042$.

У результаті відкидання незначущих коефіцієнтів рівняння має вигляд:

$$Y = 4,02 - 1,29X_2^2 - 0,78X_3^2 - 2,35X_1X_2 - 0,67X_1X_3 + 1,87X_2X_3$$

Адекватність одержаної математичної моделі перевіряли за критерієм Фішера за формулою (3.12).

Залишкова дисперсія для степенів вільності $f_1 = 4$ та $f_2 = 30$ становить:

$$S_R^2 = 1,26.$$

Критерій Фішера: $F_i = 2,3$.

Для 5%-ного рівня значущості табличне значення F – критерію складає: $F_p = 2,7$.

Оскільки $F_p > F_i$, то можна вважати, що рівняння адекватно описує вплив складу та режимів отримання композиції на їхні експлуатаційні характеристики.

Найбільшим значущим фактором є вміст додаткового наповнювача, тому його можна регулювати у межах 10 - 30мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера. Вміст основного наповнювача при зменшенні вмісту додаткового наповнювача до 10мас.ч. слід збільшити до 100мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера.

Спосіб модифікування суттєво не впливає на адгезійну міцність покриття, оскільки коефіцієнт при X_3 є найменшим за абсолютною величиною. Тому у подальшому можна використовувати будь-який з варіантів модифікування епоксидних композицій енергетичними полями.

Враховуючи отримані результати дослідження адгезійної міцності захисних покриттів і математичного планування експерименту наступним етапом було визначення впливу комплексного оброблення енергетичними полями епоксидних композицій на втому матеріалу у процесі високочастотного навантаження. Було проведено дослідження циклічної міцності (σ_{-1}) сталі Ст.3 з нанесеними модифікованими покриттями, які містять двокомпонентні дисперсні частки.

Досліджено вплив окремо УФО і МО епоксидної матриці на циклічну міцність системи “основа – епоксидна матриця” (табл. 3.14). Аналіз результатів показує, що циклічна міцність матеріалу з покриттями після модифікування підвищується в середньому на 15 - 26%, порівняно з системою “основа – необроблена епоксидна матриця”. Циклічна міцність сталеві основи з матрицею після МО вища на 10 - 15% порівняно з міцністю основи з покриттям після УФО. Це пов’язано, у

першу чергу, з особливостями структуроутворення гомогенних систем після зовнішнього модифікування як на межі поділу фаз “покриття – основа”, так і у об’ємі матриці.

Таблиця 3.14

Вплив зовнішніх полів на циклічну міцність матриці

Матеріал	Спосіб оброблення	Значення циклічної міцності, σ_{-1} , МПа				
		Цикли навантаження				
		5×10^4	10^5	5×10^5	10^6	5×10^6
Зв’язувач	-	153	131	118	116	-
	МО	230	200	176	159	142
	УФО	205	172	146	134	-

МО – магнітне оброблення матеріалу; УФО – ультрафіолетове опромінення матеріалу.

Спочатку досліджували циклічну міцність композитних покриттів (КП) з оптимальним вмістом основного і додаткового наповнювача, визначено математичним плануванням експерименту. Важливим було визначення оптимального варіанту поетапного комплексного оброблення гетерогенних композицій енергетичними полями для підвищення циклічної міцності досліджуваних КП. Результати дослідження циклічної міцності сталі з покриттями (ПІ, ПІІ, ПІІІ) залежно від виду комплексного попереднього оброблення композицій енергетичними полями наведено у табл. 3.15 - 3.17. Обробляли композиції згідно з визначеними схемами (п.3.4).

Експериментально встановлено, що усі види покриттів незалежно від варіанту комплексного оброблення підвищують циклічну міцність (σ_{-1}) системи “сталева основа – епоксикомпозитне покриття”. Показано, що найбільш оптимальним режимом модифікування епоксидних композицій з метою підвищення циклічної міцності матеріалу незалежно

від магнітної природи основного і додаткового наповнювача є поетапне ультрафіолетове опромінення епоксидної смоли з подальшим магнітним обробленням композиції. У цьому випадку циклічна міцність зростає у 1,8 - 2,0 рази. Інші режими комплексного оброблення, такі як УФО смоли + МО наповнювача та МО композиції + УФО композиції не забезпечують такого суттєвого підвищення σ_{-1} , порівняно з системами, які містять необроблені покриття. Однак, показники циклічної міцності таких покриттів достатньо високі.

Мікроструктурними дослідженнями ділянок зламу зразків з покриттями встановлено, що зародження тріщини під впливом зовнішніх навантажень відбувається на межі поділу фаз “полімер – наповнювач”. Поширення мікротріщин на поверхні основи в значній мірі стримує велика кількість фізичних і хімічних зв’язків полімерних ланцюгів і сегментів макромолекул з активними центрами наповнювача.

Таблиця 3.15

Вплив оброблення композицій енергетичними полями на циклічну міцність покриттів, що містять оксид міді і ферит

Матеріал	Спосіб оброблення	Значення циклічної міцності, σ_{-1} , МПа					
		Цикли навантаження					
		5×10^4	10^5	5×10^5	10^6	5×10^6	10^7
Покриття I	1 варіант	203	180	162	156	140	-
	2 варіант	284	253	219	202	184	171
	3 варіант	314	272	234	208	193	174
	4 варіант	387	348	326	318	307	292

Таблиця 3.16

Вплив оброблення композицій енергетичними полями на циклічну міцність покриттів, що містять коричневий шлам і оксид хрому

Матеріал	Спосіб оброблення	Значення циклічної міцності, σ_{-1} , МПа					
		Цикли навантаження					
		5×10^4	10^5	5×10^5	10^6	5×10^6	10^7
Покриття II	1 варіант	194	183	176	171	168	-
	2 варіант	319	294	278	265	257	252
	3 варіант	267	252	237	225	218	216
	4 варіант	278	242	221	203	194	191

Таблиця 3.17

Вплив оброблення композицій енергетичними полями на циклічну міцність покриттів, що містять цемент і газову сажу

Матеріал	Спосіб оброблення	Значення циклічної міцності, σ_{-1} , МПа					
		Цикли навантаження					
		5×10^4	10^5	5×10^5	10^6	5×10^6	10^7
Покриття III	1 варіант	232	207	182	158	138	-
	2 варіант	282	264	246	238	224	232
	3 варіант	262	228	198	181	158	152
	4 варіант	204	186	172	159	152	143

Отже, як зазначалося вище, важливим є підвищення адгезійної міцності захисних покриттів до поверхні основи. Комплексне оброблення композицій енергетичними полями забезпечує поліпшення адгезійних властивостей покриттів, що у деяких випадках корелює з результатами циклічної міцності досліджуваних КП.

Крім того відомо, що при створенні поверхневих стискуючих напружень межа витривалості підвищується, а при створенні розтягуючих залишкових напружень – знижується [142]. Як зазначалося вище, спосіб комплексного оброблення композицій за варіантом 2 (УФО епоксидної смоли з подальшим МО композиції) характеризується найвищими значеннями межі витривалості (σ_1) для усіх видів покриттів. Причому покриття, сформовані за варіантом 3 і 4, відзначаються вищими адгезійними характеристиками. На наш погляд, спосіб формування покриттів за варіантами 3 і 4 зумовлює появу у міжфазовій ділянці залишкових напружень з високими показниками значень, внаслідок чого формується більш жорстка структура матеріалу покриття. Навпаки, попереднє УФО епоксидної смоли, яке зумовлює формування вільних радикалів, з подальшим МО композиції, що забезпечує фізичну взаємодію вільних радикалів у зовнішніх поверхневих шарах матриці навколо наповнювача і у шарі на межі поділу фаз “покриття – основа”, сприяють формуванню більш пластичного матеріалу покриття, який має високі адгезійні і когезійні властивості. Це підвищує циклічну міцність сталі з модифікованими покриттями в умовах навантажень високої частоти.

Отже, методом математичного планування експерименту визначено оптимальні технологічні режими, а також вміст інгредієнтів композиції, що дає можливість отримати захисні покриття з прогнозованими властивостями. Розроблено способи модифікування епоксидних композицій і матеріали для захисних покриттів, сформованих за запропонованими технологіями. Для кожного з варіантів захисних покриттів встановлено оптимальний вміст двокомпонентного полідисперсного наповнювача, а також схема попереднього комплексного оброблення енергетичними полями, що дозволяє

регулювати експлуатаційні характеристики матеріалу у подальшому.

Показано, що залежно від параметрів технологічного процесу формування покриттів (схем ультрафіолетового опромінення та магнітного оброблення композицій) зростає циклічна міцність захисних покриттів. Встановлено, що попереднє комплексне поетапне УФО епоксидної смоли з подальшим МО композиції забезпечує підвищення межі витривалості системи “основа - модифіковане покриття” у 1,8 - 2,0 рази порівняно з системою “основа - необроблене покриття”. Застосування отриманих результатів у процесі виробництва, ремонту та модернізації деталей механізмів і машин, що працюють в умовах знакозмінних циклічних навантажень дає практичну можливість прогнозувати довговічність конструктивних елементів і зменшити час на визначення пошкоджень у деталях.