

УДК 667.64:678.026

П. Стухляк, докт. техн. наук; В. Карташов

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ ТА ЗАЛИШКОВИХ НАПРУЖЕНЬ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ВІД ОБРОБКИ ЗМІННИМ МАГНІТНИМ ПОЛЕМ НИЗЬКОЇ ЧАСТОТИ

Резюме. Досліджено вплив змінного магнітного поля низької частоти ($\nu=20 \div 20 \cdot 10^3$ Гц) на адгезійну міцність епоксидної матриці та композиту з ферромагнітним наповнювачем до металевої основи. Визначено оптимальні режими магнітної обробки для отримання матеріалу із заданими властивостями та науково обгрунтовано співвідношення компонентів у епоксикомпозиті.

Ключові слова: епоксидний олігомер, поліетиленполіамін, композитний матеріал, адгезійна міцність, дисперсний наповнювач.

P. Stuhlyak, V. Kartashov

THE INVESTIGATE OF ADHESION STRENGTH AND RESIDUAL STRESSES OF EPOXYCOMPOSITE MATERIALS PROCESSED BY ALTERNATING LOW FREQUENCY MAGNETIC FIELD

The summary. The influence of an alternating magnetic field with low frequency ($\nu=20 \div 20 \cdot 10^3$ Hz) on the adhesion strength of epoxy matrix and composite with ferromagnetic filler to metal base are investigated. Identify the optimal regimes for magnetic handle to get materials with desired properties and expressed scientific evidence for ratio of components in epoxykomposite.

Key words: epoxy oligomer, polietylenpoliamin, composite material, adhesion strength, disperse filler.

Постановка проблеми. Композитні матеріали (КМ) набули поширення у багатьох галузях промисловості України завдяки своїм високим експлуатаційним характеристикам в умовах впливу агресивних середовищ і зарекомендували себе як один із засобів суттєвого підвищення надійності технологічного устаткування за рахунок збільшення ресурсу роботи механізмів і машин. У цьому напрямку перспективним є використання КМ на основі епоксидного зв'язувача, що володіє високими фізико-механічними характеристиками, адгезією до металевої основи та має розвинену сировинну базу. На сьогодні вимоги до захисних покривів зростають, і рівень розробок епоксидних композитів вже не повною мірою задовольняє потреби промисловості. Для підвищення експлуатаційних характеристик КМ важливим є розвиток нових методів модифікування з можливістю їх формування у виробничих умовах без суттєвої зміни технології ремонту різноманітних механізмів та машин. Перспективним у цьому напрямку є дослідження впливу на властивості КМ зовнішніх енергетичних полів [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для покращення фізико-механічних характеристик зазвичай проводять регулювання структури полімеркомпозитних покриттів за рахунок уведення в матрицю наповнювачів різної природи та обробки композицій зовнішніми фізичними полями. Така обробка у процесі формування матеріалів підвищує їх характеристики шляхом регулювання параметрів надмолекулярної структури полімеру й орієнтованого розподілу часток наповнювача на межі розподілу фаз «основа – покриття» [3]. Проте дані твердження справедливі лише для оброблення композицій з ферромагнітними властивостями високочастотним змінним магнітним полем, коли за наявності зовнішнього поля намагніченість у

ферромагнетику, роль якого виконує полімерна композиція, за наявності зовнішнього поля, зростає стрибкоподібно. Це, згідно з роботами Беркгаузена, Ребіндера та Вейса, зумовлено збільшенням об'єму доменів, вектори намагніченості котрих співпадають з напрямком силових ліній напруженості магнітного поля за рахунок доменів із протилежними напрямками намагніченості.

Однак, на нашу думку, недостатньо уваги приділено питанням дослідження впливу на експлуатаційні характеристики композитних матеріалів, найперше – обробки композиції змінним магнітним полем низької частоти (< 1 МГц).

Мета роботи. Дослідити вплив змінного магнітного поля низької частоти ($\nu=20 \div 20 \cdot 10^3$ Гц) на адгезійну міцність та залишкові напруження у покриттях, сформованих на металевій основі зі сталі Ст 3.

Матеріали та методика досліджень. Для формування полімерної матриці використовували епоксидний олігомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), а для зшивання – низькотемпературний твердник поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78). Наповнювач – ферит марки 1500НМ3 дисперсністю $60 \mu\text{m}$ – вводили у кількості від 0 до 80 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача (тут і далі по тексту концентрацію наповнювача наведено у масових частках на 100 мас.ч. зв'язувача).

Для дослідження впливу магнітного поля на властивості КМ та покриттів на їх основі спроектовано та виготовлено пристрій, котрим обробляли компоненти олігомерного зв'язувача й епоксидних композицій з різним умістом дисперсного наповнювача. Оброблення композицій здійснювали до введення твердника протягом 10...60 хв, бо експериментально виявлено, що саме у такому діапазоні часу вплив магнітної обробки є максимально ефективним. Подальше збільшення тривалості модифікування композицій не призводить до підвищення експлуатаційних характеристик композитів на епоксидній основі. Частоту змінного магнітного поля, яке створює робочий каскад соленоїда, задавали звуковим генератором ГЗ-33 у межах 20 Гц–200 кГц. Індукція магнітного поля при цьому становила 675 Тл – 0,35 Тл відповідно.

Осцилограми режимів обробки зображено на рис. 1 та 2.

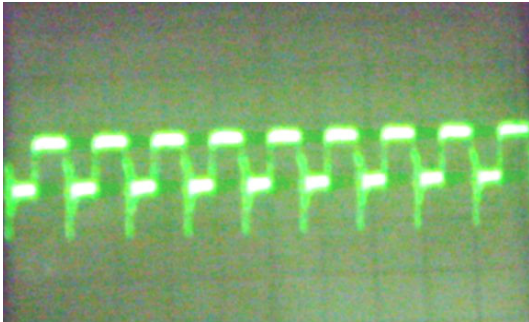


Рисунок 1. Осцилограма режиму обробки змінним магнітним полем при частоті 20 кГц

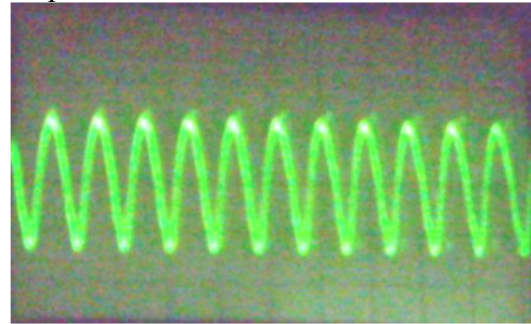


Рисунок 2. Осцилограма режиму обробки змінним магнітним полем при частоті 20 Гц

Циліндричні зразки для дослідження адгезійної міцності полімеркомпозитних покриттів до металевої основи зі сталі Ст. 3 склеювали епоксидною композицією та витримували протягом 36 год за нормальних умов, після чого піддавали термообробці при $T=393 \pm 2$ К протягом 2 год. Далі зразки витримували за нормальних умов протягом 60 год і проводили випробування адгезійної міцності згідно з ГОСТом 14760-69 на розривній машині Р-5, вимірюючи зусилля розриву клеєного з'єднання сталевих зразків.

Для визначення залишкових напружень полімеркомпозиційних покриттів використовували консольний метод [4]. Величину $\sigma_{\text{вн}}$ визначали за формулою

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

де H – відхилення пластинки-основи від початкового положення, м; E – модуль пружності пластинки-основи ($E = 2 \cdot 10^5$ МПа); L – довжина пластинки-основи з покриттям, м; δ – товщина пластинки-основи, м; δ^* – товщина покриття, м.

Покриття формували на сталій основі товщиною $\delta = 0,3$ мм. З метою стабілізації структурних процесів зразки після витримки протягом 24 годин при температурі 293 ± 2 К та двочасової термообробки при $T = 443 \pm 2$ К витримували 48 год за нормальних умов.

Ступінь зшивання композитів визначали за вмістом у зразку гель-золь-фракції. Метод ґрунтується на здатності розчинної частини матеріалу (золь-фракція), яка не зв'язана в полімерну сітку (гель-фракція), вимиватися органічним розчинником толуолом у процесі досліджень. Кількість золь-фракції досліджували за допомогою екстрактора Сокслета, що працює в автоматичному режимі [2]. Зразки для досліджень вибирали приблизно однакового об'єму та маси в межах від 1,0 до 1,2 г. Уміст золь-фракції Z (%) обчислювали за формулою

$$Z = (G_o - G_n) \cdot 100/a, \quad (2)$$

де $(G_o - G_n)$ – маса патрона з наважкою композита до і після екстрагування протягом n годин; a – наважка композита, г.

Результати дослідження. Експериментально встановлено, що адгезійна міцність епоксидної матриці до сталеві основи, при вищенаведених режимах формоутворення, становить у середньому 22 МПа. Введення наповнювача марки ферит 1500НМ3 не призводить до зростання адгезійних властивостей композиту, що підтверджено експериментальними даними (рис. 3).

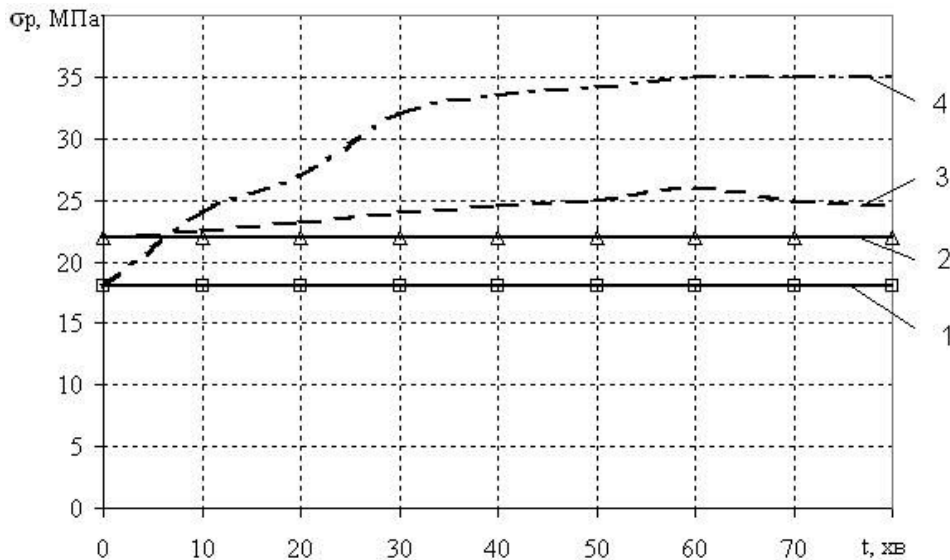


Рисунок 3. Залежність адгезійної міцності полімеркомпозиційного покриття від часу оброблення змінним магнітним полем при частоті 20Гц:

1 і 4 – полімерна композиція, наповнена феромагнітними додатками;

2 і 3 – епоксидна матриця.

Штриховою лінією позначено матеріали, модифіковані змінним магнітним полем.

Для покращення експлуатаційних властивостей полімер-композитних покриттів застосовували попереднє оброблення змінним магнітним полем за вищезгаданими режимами.

Встановлено (рис. 3), що обробка змінним магнітним полем низької частоти епоксидної матриці сприяє незначному підвищенню адгезійної міцності до сталеві основи. На нашу думку, це можна пояснити, з одного боку, орієнтацією доменів і зміщенням просторового заряду на поверхню матеріалу, що після нанесення на сталеві зразки взаємодіє з магнітним полем доменів сталеві основи [2]. З іншого боку, експериментально встановлено підвищення ступеня зшивання матеріалу. Відомо, що попереднє магнітне оброблення епоксидних композицій збільшує ступінь зшивання матриці, у тому числі й у зовнішніх поверхневих шарах незалежно від вмісту наповнювачів [5], що добре узгоджується з нашими експериментальними даними.

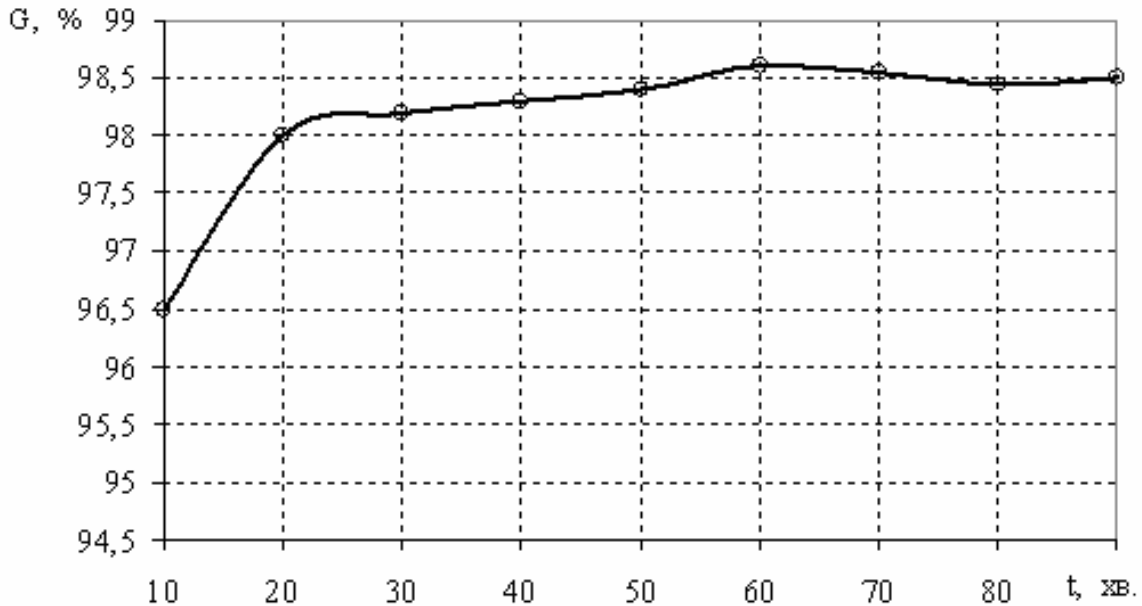


Рисунок 4. Залежність вмісту гель-фракції у зв'язувачі з феритовим наповнювачем від часу оброблення змінним магнітним полем частотою 20Гц

Доведено (рис. 4), що обробка змінним магнітним полем частотою 20 Гц полімерної композиції з феромагнітним наповнювачем протягом 60 хв забезпечує зростання вмісту гель-фракції з 96,5 % до 98,6 %, тобто фіксували збільшення ступеня зшивання зв'язувача.

Поступове підвищення адгезійної міцності спостерігали в середньому лише через 5–10 хв з початку оброблення. Це можна пояснити так: пристрій для оброблення зразків змінним магнітним полем недостатньо нагріває зразки в процесі оброблення (в середньому $T=318\dots323$ К), що призводить до низької рухомості полярних ділянок у зв'язку з високою в'язкістю зв'язувача. Відповідно і адгезив, маючи високий коефіцієнт змочування, краще заповнює нерівномірності й дефекти субстрату (поверхню основи та наповнювача) при зниженні в'язкості зв'язувача, що є умовою утворення повнішого контакту полімера і субстрату [6]. Тому обробка змінним магнітним полем низької частоти полімерних композицій, наповнених феромагнітними дрібнодисперсними частинками, забезпечує зростання адгезійної міцності на 25–35 % порівняно із необробленими композиціями. Про вплив нагріву на зміну досліджуваних фізико-механічних характеристик йдеться далі за текстом.

Також слід зауважити, що зростання ступеня зшивання матеріалу забезпечує утворення більшої кількості хімічних зв'язків [7], що, в свою чергу, призводить до зростання залишкових напружень матеріалу (таблиця 1).

Таблиця 1. Значення залишкових напружень епоксидних композицій при різних частотах оброблюваного змінного магнітного поля

Значення залишкових напружень, МПа				
	Епоксидна композиція з феромагнітним наповнювачем		Епоксидна матриця	
	20Гц	20кГц	20Гц	20кГц
Необроблена ЗМП	2,2	2,2	1,8	1,8
Оброблена ЗМП	3,3	2,4	2,5	2,7

Аналізуючи отримані результати, можна констатувати, що введення у матрицю наповнювача феромагнітної природи з наступною магнітною обробкою призводить до суттєвого підвищення адгезійної міцності епоксидної композиції до сталеві основи за рахунок, по-перше, примусової орієнтації частинок наповнювача на поверхні поділу фаз «композит–металева основа», а по-друге, за рахунок підвищення ступеня зшивання матеріалу. Встановлено (рис. 3), що ефект підвищення адгезійної міцності спостерігали швидше у порівнянні з епоксидною матрицею. Зростання напруженості магнітного поля при обробці композиції внаслідок введення в соленоїд пристрою феромагнітного осердя, роль якого виконує сама оброблювана композиція, призводить до зростання адгезійної міцності. Подальша обробка змінним магнітним полем вже не призводить до підвищення адгезійної міцності. Встановлено, що у цьому випадку завершується орієнтований розподіл частинок наповнювача в матриці [8].

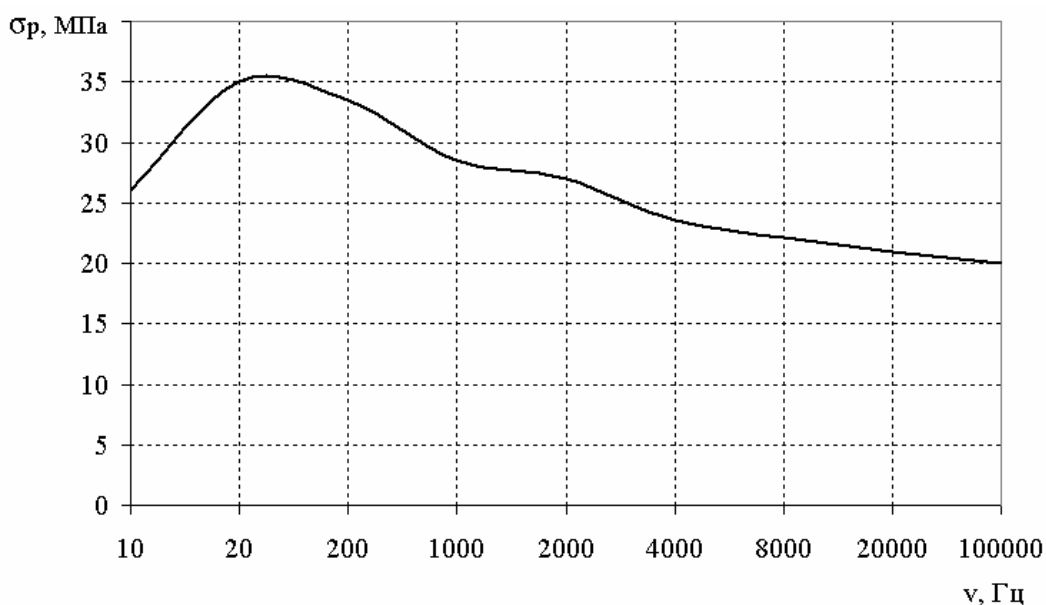


Рисунок 5. Залежність адгезійної міцності полімер-композиційного покриття від частоти змінного магнітного поля при тривалості оброблення 60 хв

На другому етапі досліджували вплив частоти змінного магнітного поля, яким

обробляли полімерні композиції, на їх адгезійну міцність до сталеві основи. Результати досліджень свідчать, що при обробці магнітним полем частотою 20 Гц досягається максимальне значення адгезійної міцності як для епоксидної матриці, так і для наповненої феромагнітним наповнювачем композиції, в той час як обробка магнітним полем із нижчою частотою вже не має суттєвого впливу на адгезійну міцність оброблюваної композиції. Експериментально встановлено (рис. 5), що підвищення частоти магнітного поля більше 20 Гц також не призводить до зростання адгезійної міцності, що можна пояснити зниженням індукції магнітного поля, яке створює соленоїд.

При дослідженні впливу змінного магнітного поля низької частоти на адгезійну міцність епоксидної композиції до сталеві основи підтверджено, що оптимальна концентрація наповнювача в епоксидній матриці у межах 25...35 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного зв'язувача (рис. 6).

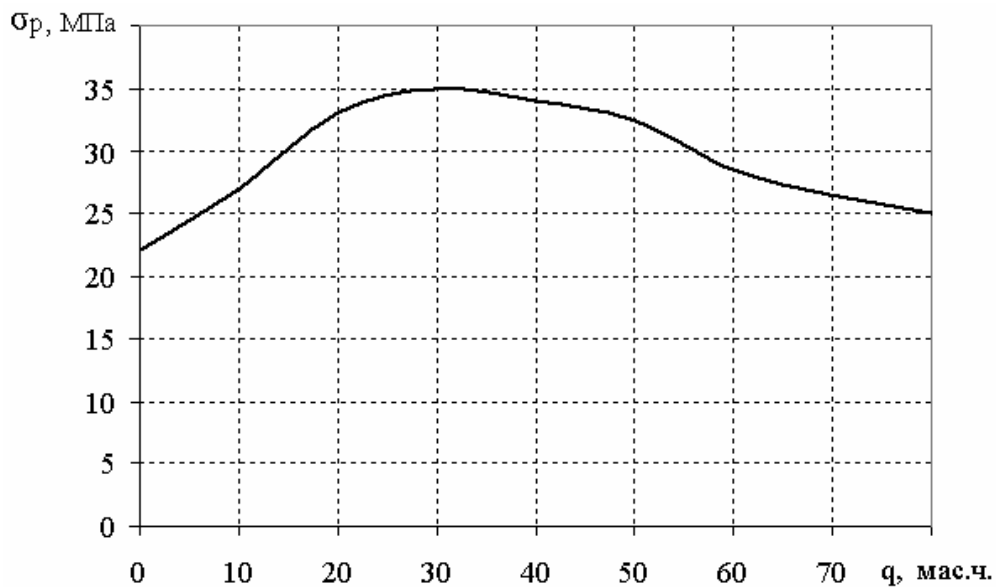


Рисунок 6. Залежність адгезійної міцності полімер-композиційного покриття, обробленого змінним магнітним полем, від концентрації феромагнітного наповнювача

Доведено (рис. 6), що при концентрації феромагнітного наповнювача у композиції менше 30 мас.ч. адгезійна міцність знижується. Це можна пояснити тим, що у матеріалі зі структурою однодоменого стану, сформованого внаслідок впливу зовнішнього намагнічуючого поля, відсутні граничні міждоменні шари. А завдяки енергії зовнішнього намагнічуючого поля дрібнодисперсна частинка наповнювача індукує власне магнітне поле, внаслідок чого магнітне поле наповнювача взаємодіє з магнітним полем доменів сталеві основи, що призводить до концентрування частинок у міждоменній зоні розсіювання, що добре узгоджується з результатами роботи [9]. Тому концентрація частинок наповнювача у межах 20...40 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача забезпечує кращу взаємодію намагніченого наповнювача і феромагнітної сталеві основи [10]. З іншого боку, введення надмірної кількості дисперсних частинок призводить до недостатнього їх змочування олігомером, що призводить до зниження адгезійної міцності.

Крім того, доведено, що згаданий вище незначний нагрів зразків полімерних композицій у процесі оброблення (у середньому до $T=318...323$ К) суттєво не впливає на зміну фізико-механічних властивостей отриманого композиційного матеріалу. Для

цього проводили додаткові експериментальні дослідження, порівнюючи адгезійну міцність та вміст гель-фракції в матеріалі таких зразків: контрольних, магнітна обробка та нагрів яких не проводились; термооброблених, які нагрівали в пічці за тих же умов, що й у пристрої для магнітного оброблення ($T=318\dots323\text{ K}$); зразків, оброблених магнітним полем. У результаті встановлено, що нагрівання, якому піддавали зразки у процесі магнітної обробки в пристрої, призводить до зміни адгезійної міцності на величину менше 1 %, а вміст гель-фракції – менше 0,5 %, що лежить у межах похибки експерименту. Отже, згаданий вище незначний нагрів зразків у пристрої для магнітної обробки можна не враховувати за чинник, що суттєво впливає на зміну характеристик отриманого матеріалу.

Висновки. Встановлено, що оброблення епоксидної матриці змінним магнітним полем низької частоти (20...200 Гц) з наступним нанесенням на сталеву основу покращує адгезійні характеристики. Для кращого ефекту в матрицю слід вводити дрібнодисперсний наповнювач з феромагнітними властивостями. Встановлено, що оптимальний уміст дисперсного додатка становить 20...40 мас.ч, а оптимальний час обробки 60 хв при частоті змінного магнітного поля 20 Гц. У подальшому планується дослідити вплив змінного магнітного поля із вищезгаданими параметрами на інші фізико-механічні характеристики полімер-композитних матеріалів із різними дрібнодисперсними наповнювачами.

Література

1. Терхунов А.Г. Комбинированные металлополимерные покрытия и материалы / А.Г. Терхунов, М.И.Черновол, В.М. Типунов. – К.: Техника, 1983. – 168 с.
2. Стухляк П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, І.Г. Добротвор. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
3. Електричні і адгезійні властивості електропровідних полімерних композицій / Є.П. Мамуня, С.Л. Василенко, Є.В. Лебедев, М.І. Шут // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 210–212.
3. Голотенко С. Фізико-механічні властивості захисних полімер-композитних покриттів, наповнених дисперсними наповнювачами, що підлягали обробці зовнішніми фізичними полями / С. Голотенко // Вісник ТНТУ. – 2010. – Том 15. – № 3. – С. 23–29.
4. Бартнев Г.М. Релаксационные явления в полимерах / Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленев. – Л.: Химия, 1972. – 257 с.
5. Кальба Є.М. Регулювання структури і властивостей полімеркомпозиційних зносостійких і корозійно-стійких покриттів магнітною обробкою [Текст]: Є.М. Кальба, А.В. Букетов: матеріали III Всеукраїнської конференції «Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики». – К.: КНПУ. – 1998. – С. 104–107.
6. Реологічні властивості металонаповненого епоксидного олігомера / В.В. Давиденко, Е.П. Мамуня, С.Л. Василенко та ін. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – №3. – С. 78–83.
7. Структура і електричні властивості електропровідних полімерних композицій / Мамуня Є. П., Василенко С. Л., Парашенко І. М. та ін. // Композ. полим. матер. — 2003. — Т. 25, № 1. — С.36—42.
8. Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы / А.А. Преображенский, Е.Г. Бишард. – М.: Высшая школа, 1986. – 352 с.
9. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1984. – 214 с.

Отримано 25.01.2011