

УДК 667.64:678.026

Л.Л. Моїсеєнко, В.В. Івченко, Г.Ю. Васильченко, А.В. Букетов

Херсонська державна морська академія

АДГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ, НАПОВНЕНИХ МАГНЕТИКАМИ РІЗНОЇ ФІЗИЧНОЇ ПРИРОДИ

Проаналізовано фізико-хімічні аспекти підвищення адгезійної міцності і зниження залишкових напружень у полімерних композитних матеріалах при введенні наповнювача різної магнітної природи. Отримані дані свідчать про те, що характер структуроутворення в композитах визначається взаємодією на межі поділу наповнювач-полімер і значно залежить від магнітних властивостей наповнювача та основи.

Постановка проблеми. Сьогодні композити з епоксидною матрицею ефективно використовують з метою поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей деталей машин у багатьох галузях промисловості. Однак, експлуатація технологічного устаткування в жорстких умовах, зокрема – робота механізмів під впливом агресивних середовищ, при знакозмінних навантаженнях і високих температурах, зумовлює підвищення вимог до експлуатаційних характеристик епоксидних композитних матеріалів. Тому створення нових матеріалів з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик, у тому числі і адгезійних властивостей, є одним з основних завдань сучасного матеріалознавства.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження питань адгезії до теперішнього часу розвивалось за двома напрямками: нагромадження експериментального матеріалу та розробка теорій адгезії [1]. Авторами [2-5] розроблена механічна теорія склеювання, адсорбційна, молекулярна, електрична, дифузійна, електрорелаксаційна та хімічна теорії адгезії, а також деякі інші концепції, що по-різному трактують механізм адгезії. Відсутність єдиної точки зору на адгезію полімерних композитних матеріалів (ПКМ) до металів пояснюється складністю і багатогранністю явищ на межі полімер-наповнювач. У зв'язку з цим при прогнозуванні подальших досліджень доцільним є аналіз позитивних аспектів розроблених концепцій, що пояснюють механізм формування адгезійних з'єднань в ПКМ.

Мета роботи – дослідити адгезійні властивості та показники залишкових напружень у епоксидних покриттях залежно від вмісту та природи наповнювача.

Матеріали та методика дослідження. При формуванні полімерної матриці використовували смола ЕД-16. Для забезпечення оптимальних реологічних властивостей та пластифікації матриці епоксидний олігомер модифікували аліфатичною смолою ДЕГ-1 у кількості 20 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-16. Даний склад має найбільш оптимальну адгезійну міцність до чорних металів та сплавів і достатні реологічні властивості при нанесенні захисних покриттів на довговимірні деталі складного профілю. Затверджували композит, використовуючи низькотемпературний твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) за режимом: формування клеєвого з'єднання циліндричних зразків із сталі Ст.3 та їх витримка протягом двох годин при 293 ± 2 К; нагрівання зі швидкістю 3 град/хв до температури 443 К і витримка – 2,0 год; повільне охолодження до 293 ± 2 К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували 48 год. на повітрі при температурі 293 ± 2 К з наступним проведенням фізико-механічних випробувань.

При дослідженні адгезійних властивостей полімеркомпозиційних покриттів до металеві поверхні вивчали вплив вмісту, магнітної та хімічної природи наповнювача у композиті на руйнівне напруження при рівномірному відриві (σ_p) пари склеєних зразків. Дослідження проводились згідно з ГОСТ 14760-69 шляхом вимірювання розривного зусилля відриву клеєвих з'єднань сталевих зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с. Кількість основного наповнювача змінювали від 30 до 150 мас.ч., а додаткових порошків дрібнодисперсної фази – від 10 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. полімерної матриці. Для визначення залишкових напружень ($\sigma_{вн}$) використовували консольний метод [6]. Магнітні властивості дисперсних сполук та наповнених композитів досліджували на установці для вимірювання магнітної сприйнятливості методом Фарадея. Похибка наважки досліджуваного матеріалу становил $(5-6) \cdot 10^{-6}$ кг.

Наповнювачі для полімеркомпозиційних матеріалів вибирали за їх магнітною природою: діаманетики (TiO_2 , Al_2O_3 , SiC), парамагнетики (TiC, TiB_2) та феромагнетик червоний шлам (ЧШ),

© Л.Л. Моїсеєнко, В.В. Івченко, Г.Ю. Васильченко, А.В. Букетов

що є побічним продуктом при виробництві оксиду алюмінію. Дані тугоплавкі сполуки характеризуються високою міцністю, твердістю та модулем пружності. Для регулювання адгезійних властивостей захисних покриттів використовували наповнювачі дисперсністю від 2-10 до 60-63 мкм.

Обговорення експериментальних результатів. У попередніх роботах [7, 8] експериментально встановлено залежність величини адгезійної міцності від вмісту наповнювачів різної магнітної природи. Показано, що адгезійна міцність захисних покриттів до феромагнітної поверхні значно залежить від магнітної природи матеріалу наповнювача. Встановлено, що наповнення композицій парамагнітними сполуками дозволяє значно збільшити адгезійну міцність покриттів порівняно з діаманетиками. Ефект поліпшення адгезії при введенні у зв'язувач сполук червоного шламу, TiC, TiB₂ максимально реалізується внаслідок рівномірного розподілу часток наповнювача на поверхні субстрату за рахунок взаємодії дисперсних добавок та сталюї феромагнітної основи. Дані залежності адгезійної міцності від вмісту наповнювачів порівнювали із даними магнітної сприйнятності окремо взятих порошків та наповнених композитів при різних значеннях напруженості зовнішнього поля (таблиця 1). Показано, що адгезійна міцність та магнітна сприйнятність полімеркомпозитів корелюють між собою: при високих показниках магнітної сприйнятності магнетика підвищується адгезійна міцність покриття до сталі Ст.3.

Таблиця 1

Залежність адгезійної міцності від магнітної сприйнятності полімерних композитів

№	Матеріал і магнітна природа наповнювача	σ_p , МПа *	$\sigma_{вн}$, МПа*	Полімерний композит		
				Напруженість магнітного поля, Тл		
				0,1	0,2	0,3
1	ЧШ(Ф)	78,1	1,8	-9071,1	+7874,1	-
2	TiC(П)	73,6	2,8	+132,9	+107,4	-
3	TiB ₂ (П)	76,2	2,3	+103,7	+79,6	+65,9
4	TiO ₂ (Д)	68,3	2,9	+25,9	+19,7	+16,1
5	SiC(Д)	61,8	3,6	+43,5	+37,9	+35,2

* Вміст наповнювача 50 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці

Відповідно до відомих положень адсорбційної теорії адгезії структура надмолекулярних агрегатів і форма макромолекул залежать від вмісту та хімічної природи наповнювача [5, 6]. Нами досліджено і показано залежність адгезійної міцності полімеркомпозитів від магнітної природи наповнювача, що, очевидно, пов'язано із значним впливом магнітного поля дисперсних часток на процеси структуроутворення у ПКМ та здатністю макромолекул полімеру до адсорбції. Зв'язування макромолекул в єдину сітку та зміна їхніх конформацій під впливом магнітного моменту наповнювача визначає структуру адсорбційних шарів у гетерогенних матеріалах. Результати таблиці 1 дозволяють стверджувати, що дана структура, як і сама адсорбція, залежить від магнітної природи та величини магнітного моменту дисперсного наповнювача. Крім того, припускали, що внаслідок впливу на покриття зовнішнього магнітного поля основи у феро- та парамагнітних дисперсних частках наповнювача, на відміну від діаманетичних, виникає і посилюється некомпенсований магнітний момент, що взаємодіє з магнітним полем доменної структури сталюї основи. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено, що при використанні даних наповнювачів магнітна взаємодія субстрату з дисперсними частками призводить до швидкого і повного впорядкування структури. Підвищення адгезії і значно менша швидкість перебігу релаксаційних процесів свідчить про існування на границі субстрат – полімер великої кількості

каталітично-активних центрів, що взаємодіють з полімером за рахунок виникнення водневих зв'язків між карбонільними групами смоли та гідроксильними групами дисперсного наповнювача.

При дослідженні структури покриттів, наповнених діамагнітними частками, виявлено наявність асоціатів структурних елементів, розміщених хаотично у товщі полімеру, причому агрегація часток спостерігається у матеріалі, що знаходиться близько до основи. Відсутність орієнтованих впорядкованих структур у покриттях з діамагнітними наповнювачами і наявність їх у системах, наповнених феро- та парамагнітними частками, свідчить про різні механізми структуроутворення в даних композиціях, зумовлені взаємодією між частками та субстратом. Встановлено, що структура таких систем залежить від природи основи. Встановлено, що за однакових умов полімеризації орієнтуючий вплив скляної поверхні на процес структуроутворення проявляється менше внаслідок відсутності магнітної взаємодії наповнювача та субстрату. При цьому, структура шарів покриття на границі із склом суттєво відрізняється від структури покриттів на сталі Ст.3. Композити, сформовані на скляній основі, характеризуються неоднорідністю структури, хаотичним розподілом та агрегацією компонентів як на поверхні основи, так і у товщині покриття.

Отже, наведені дані свідчать про те, що особливості магнітної природи та морфологічні будови субстрату, що зумовлюють характер розподілу наповнювача на поверхні основи, визначають структуру захисного покриття. Доменна структура поверхні основи, взаємодіючи з частками наповнювача, що виконують роль центрів структуроутворення, визначає специфіку перебігу полімеризаційних процесів при формуванні проміжних прошарків у гетерогенних системах.

Основною умовою отримання матеріалів з оптимальними міцнісними властивостями є забезпечення високої адгезії на межі поділу фаз при одночасному зниженні залишкових напружень, що є причиною руйнування композиційних систем у процесі формування і експлуатації. У зв'язку з цим велике наукове і практичне значення має розробка фізико-хімічних методів зниження залишкових напружень, спрямованих на збільшення у системі молекулярної взаємодії шляхом регулювання процесу структуроутворення.

Дані кінетики зміни залишкових напружень на границі полімер композит -основа показують, що магнітна природа добавки та її вміст значно впливають на фізико-хімічні процеси при формуванні композиту [8]. Дилатометричними дослідженнями встановлено кореляцію між залишковими напруженнями і ТКЛР наповнених матеріалів залежно від концентрації дисперсних часток. Однак слід відзначити, що дана кореляція не є правилом, так як у нерівноважних умовах циклічної полімеризації на вищезгадані властивості композитів значно впливають різноманітні фактори. Зокрема, експериментальні дані, отримані для полімеркомпозитних покриттів [8], свідчать про відсутність однозначної залежності залишкових напружень від величини усадки і різниці ТКЛР наповнювача та полімера. Усадка композиції максимальна в початковий період формування покриття, коли із системи вилучається найбільше води. При цьому на даній стадії твердіння у покриттях практично не виникають залишкові напруження, що пов'язано із значною конформаційною рухливістю макромолекул у незатвердженному композиті. У роботах [1-5] значну увагу приділено вивченню дефектів граничних прошарків, що забезпечують когезійне руйнування пари склесних зразків в експериментальних дослідженнях. Згідно з даними роботами дефекти граничних прошарків зумовлені перш за все термодинамічним фактором, що є результатом недостатнього змочування наповнювача полімерною матрицею та гальмування релаксаційних процесів. На нашу думку, крім вищезгаданих факторів, суттєво впливає на запобігання дефектності структури у граничних прошарках магнітна природа наповнювача. Встановлено, що значне зменшення усадки спостерігається при введенні в полімерні системи активних наповнювачів ЧШ, TiC, TiB₂ при вмісті 100-150 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці. Це пов'язано із формуванням навколо дисперсних часток проміжних прошарків високої густини під впливом магнітного поля наповнювача. Даний фактор забезпечує щільне впаковування макромолекул полімеру та суттєве підвищення тиксотропних властивостей ПКМ за рахунок великого вмісту наповнювача у системі і, відповідно, значного об'єму граничних прошарків у матриці.

Дослідженнями встановлено, що вміст тиксотропної добавки суттєво впливає на формування і властивості покриттів (рис.1). Показано, що при введенні дрібнодисперсного ЧШ (2-10 мкм) у межах 10-30 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці та 80 мас.ч. наповнювачів дисперсністю 63 мкм (TiC, TiO₂, Al₂O₃, SiC) адгезійна міцність зростає на 6-10% при одночасному різкому зменшенні залишкових напружень незалежно від природи наповнювача. При цьому в покритті

спостерігається дискретний розподіл основного наповнювача, у проміжках якого розміщені менш дисперсні частинки червоного шламу. Збільшення вмісту ЧШ призводить до перенаповнення композиції, недостатнього змочування дисперсних часток, що є причиною зниження адгезійних та фізико-механічних характеристик систем. Дані досліджень фізико-механічних властивостей ПКМ показують, що модуль пружності при згинанні та ударна в'язкість матеріалів знижуються на 5-8% при зростанні вмісту ЧШ. Це підтверджує граничний вміст полідисперсного наповнювача у розроблених покриттях.

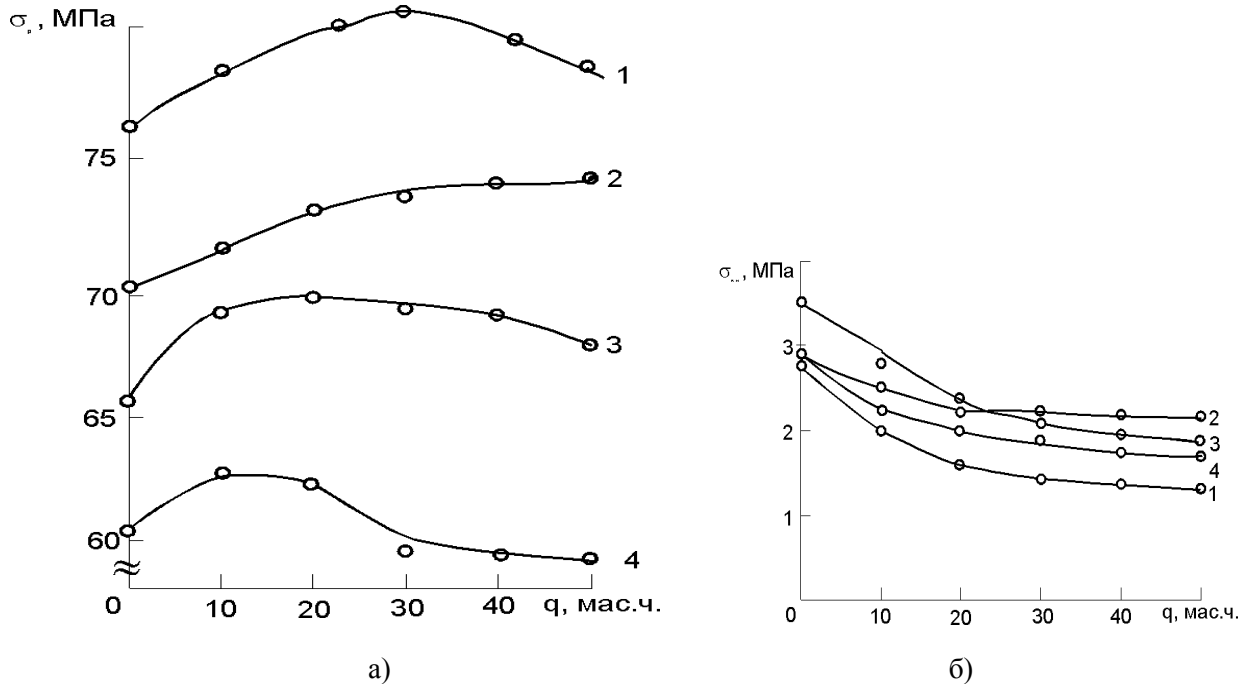


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві (а) та залишкових напружень (б) полімеркомпозитних покриттів від вмісту червоного шламу при 80 мас.ч.: 1 – TiC; 2 – TiO₂; 3 – Al₂O₃; 4 – SiC.

Висновки. Отже, отримані дані свідчать, що характер структуроутворення полімеркомпозитних систем значною мірою визначається формуванням граничних прошарків на поверхні дисперсної фази наповнювача. Товщина, густина та дефектність структури прошарків залежить від величини магнітного моменту тугоплавких сполук, що визначається їхньою магнітною сприйнятністю. Показано, що подальше поліпшення властивостей наповнених гетерогенних систем досягається шляхом регулювання умов структуроутворення внаслідок зменшення хімічної і структурної неоднорідності матеріалу під впливом магнітного поля дисперсних часток наповнювача.

1. Арсланов В.В., Чалых А.Е. Состояние и перспективы развития теории адгезионных соединений // Защита металлов.-1989.-Т.25.-№4.-С.547-554.
2. Москвитин Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания.-М.: Лесная промышленность, 1974.-192с.
3. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей.- М.:Госхимиздат, 1947.-421с.
4. Кротова Н.А. О склеивании и прилипании.- М.:АН СССР,1956.-204с.
5. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия полимеров.- М.: Ростехиздат, 1960.-166с.
6. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий.- М.: Химия, 1984.- 368с.
7. Buketov A.V., Stukhlyak P.D., Dobrotvor I.H., Mytnyk M.M., Dolgov N.A. Effect of the nature of fillers and ultraviolet irradiation on the mechanical properties of epoxy composite coating // Strength Materials.-Vol. 41, Number 4.- 2009.- P. 431-435.
8. Dobrotvor I.H., Stukhlyak P.D., Buketov A.V. Determination of the ranges of the optimal content of a dispersed filler in epoxy composites // Materials Science. Chemistry and Materials Science.- New York.-Vol. 45, Number 6.- 2009.- P.790-797.