

УДК 621.763.

В.М. Малець, В.П. Кашицький, П.П. Савчук, І.В. Боярська*Луцький національний технічний університет***ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА МІКРОСТРУКТУРИ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НАПОВНЕНИХ ДИСПЕРСНИМ ПОРОШКОМ ЗАЛІЗА**

В статті представлено дослідження формування властивостей та мікроструктури епоксикомполімерів наповнених дисперсними частинками заліза під впливом ультразвукового та електромагнітного випромінювання. Проаналізовано результати досліджень та вибрано оптимальний вид обробки.

Ключові слова: епоксикомполімерний матеріал, високодисперсний порошок, електромагнітне випромінювання.

В.М. Малец, В.П. Кашицкий, П.П. Савчук, И.В. Боярская**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ ЭПОКСИКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НАПОЛНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ ЖЕЛЕЗА**

В статье представлено исследование формирования свойств и микроструктуры эпоксикомполімерных наполненных дисперсными частицами железа под влиянием ультразвукового и электромагнитного излучения. Проанализированы результаты исследований и выбрано оптимальный вид обработки.

Ключевые слова: эпоксикомполімерный материал, высокодисперсный порошок, электромагнитное излучение.

V. Malets, V. Kashytskyi, P. Savchuk, I. Boiarska**INVESTIGATION OF PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE EPOXY COMPOSITION COATINGS FILLED WITH DISPERSE IRON POWDER**

The paper presents research of forming properties and microstructure epoxy composition full of fine particles of iron under the influence of ultrasonic and electromagnetic radiation. The results of research and select the best type of treatment.

Постановка проблеми. Розвиток промисловості вимагає створення нових матеріалів із заданими властивостями, у першу чергу, з підвищеною міцністю, твердістю й теплопровідністю, тепло- і термостійкістю, а також зі зниженим тепловим розширенням і низькою вартістю. Необхідний комплекс властивостей можливо отримати при розробці нових полімерних композиційних матеріалів, компоненти яких при високій адгезійній міцності здатні забезпечити високі фізико-механічні характеристики матеріалу. Композитні матеріали на основі епоксидних смол характеризується високою хімічною стійкістю до впливу агресивних середовищ, підвищеною зносостійкістю, що дозволяє їх широке застосування у вигляді покриттів для захисту металів і їх сплавів від корозії та спрацювання [1]. Однак, експлуатація технологічного устаткування при жорстких умовах, зокрема – робота механізмів під впливом динамічних та знакозмінних навантажень, зумовлює підвищення вимог до механічних характеристик епоксидних композитних покриттів [2].

Для отримання нових полімерних композитних покриттів з високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями до їх складу вводять високодисперсні наповнювачі. Малі розміри, хімічна та дифузійна активність, високі температури плавлення частинок дозволяють використовувати високодисперсні порошки металів або сполук як перспективний наповнювач для отримання композиційних покриттів [3].

Основним недоліком даних покриттів є формування в них неоднорідної структури внаслідок адсорбційної взаємодії полімерної матриці з наповнювачем та поверхнею металевої основи. Різна швидкість фізико-хімічних процесів при формуванні матеріалів супроводжується виникненням залишкових напружень, які у більшості випадків впливають на адгезійну та когезійну міцність системи. Одним зі способів підвищення експлуатаційних характеристик епоксикомполімерів з високодисперсним порошком є регулювання структуроутворення на межі поділу фаз шляхом зовнішнього впливу енергетичних полів.

Керування процесом структуроутворення у зонах міжфазної взаємодії при формуванні покриття дозволить додатково підвищити основні експлуатаційні характеристики. Тому важливими моментами є розробка складу та удосконалення технології суміщення компонентів у композиті для їх реалізації у промисловому виробництві. Фізико-хімічні процеси (хімічна взаємодія контактуючих тіл, адсорбція молекул і груп молекул на межі розподілу фаз, дифузія компонентів одного з контактуючих тіл в об'єм іншого), що відбуваються при взаємодії адгезиву з субстратом, ініціюються впливом зовнішнього опромінення. В даному плані перспективною є

обробка композиції на стадії формування фізичними полями для забезпечення максимальної взаємодії між складовими композиції [4-5].

Отже, метою даної роботи є встановлення особливостей впливу ультразвуку та електромагнітної обробки на структуру та механічні властивості епоксикомпозитів наповнених високодисперсними частинками заліза.

Матеріали і методи досліджень. В якості об'єкта дослідження обрано полімеркомпозиційний матеріал на основі епоксидної смоли марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), що являє собою рідкий реакційноздатний олігомерний продукт на основі дигліциділового ефіру дифенілолпропану. Епоксидні полімери характеризуються високою адгезією до металу, скла, кераміки, стійкістю в агресивних середовищах, високою твердістю та еластичністю. Для полімеризації епоксидних композицій використано затверджувач поліетиленполіамін - ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), який має високу швидкість взаємодії первинних і вторинних аміногруп з епоксидними групами при кімнатній температурі.

В якості наповнювача використано високодисперсний порошок заліза марки Р-20, що має у своєму складі не менше 97 % основної речовини - металевого заліза. Вміст домішок вуглецю становить до 1,2 % мас., азоту - до 0,9 % мас. і кисню - до 0,7 % мас., які знаходяться у вигляді карбідів, нітридів та оксидів. Високодисперсний порошок заліза виготовляється шляхом термічного розкладання пентакарбоніта заліза, що призводить до утворення складної шаруватої структури сферичних частинок карбонільного заліза, яке характеризується специфічними електромагнітними властивостями.

Формування матеріалу полягало в отриманні однорідної композиції до складу якої входили необхідні компоненти. Композицію формували двома способами: I – до епоксидної смоли вводили твердник ПЕПА (12 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20) та наповнювачі з механічним вимішуванням складових на кожному етапі; II – до епоксидної смоли вводили наповнювач (30 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли), здійснювали механічне вимішування компонентів, заливали у спеціальну форму та піддавали впливу ультразвукового та електромагнітного випромінювання. Після обробки вводили твердник ПЕПА (12 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20). Визначення оптимального способу формування полімеркомпозитів здійснювали, оцінюючи їх вплив на механічні характеристики композитного матеріалу.

Обробку ультразвуком здійснювали в лабораторній ультразвуковій установці в середовищі води при частоті 20 кГц. Підготовлену полімерну композицію у посудині розташовували на відстані 10 мм від джерела ультразвукових хвиль. Оптимальна тривалість обробки складала 15 хв.

Для вивчення впливу магнітного поля використовували електромагнітний змішувач. Обробку здійснювали в повітряному середовищі, при частоті 50 МГц. Підготовлену композицію розташовували над джерелом електромагнітних хвиль. Тверднення матеріалу проведено за наступним режимом: витримка протягом 24 год при температурі 18 °С; 1 год з витримкою при 70 °С, 1 год при 100 °С, 4 год при 130 °С.

Розроблені епоксикомпозиційні покриття досліджували на адгезійну міцність при нормальному відриві (ГОСТ 14759-69) та міцність при стисненні (ГОСТ 4651–82).

Дослідження мікроструктури проводили на растровому електронному мікроскопі (РЕМ-106 И).

Обговорення результатів. Експериментально встановлено, що введення в епоксиолімер твердника після обробки зовнішнім полем (рис. 1) призводить до підвищення даної адгезійної міцності на 15...50 %, оскільки при дії ультразвукового або електромагнітного полів спостерігається підвищення температури композиції та зменшення її в'язкості, в результаті чого після додавання ПЕПА зростає ймовірність утворення більшої кількості хімічних зв'язків між макромолекулами твердника та епоксидної смолою.

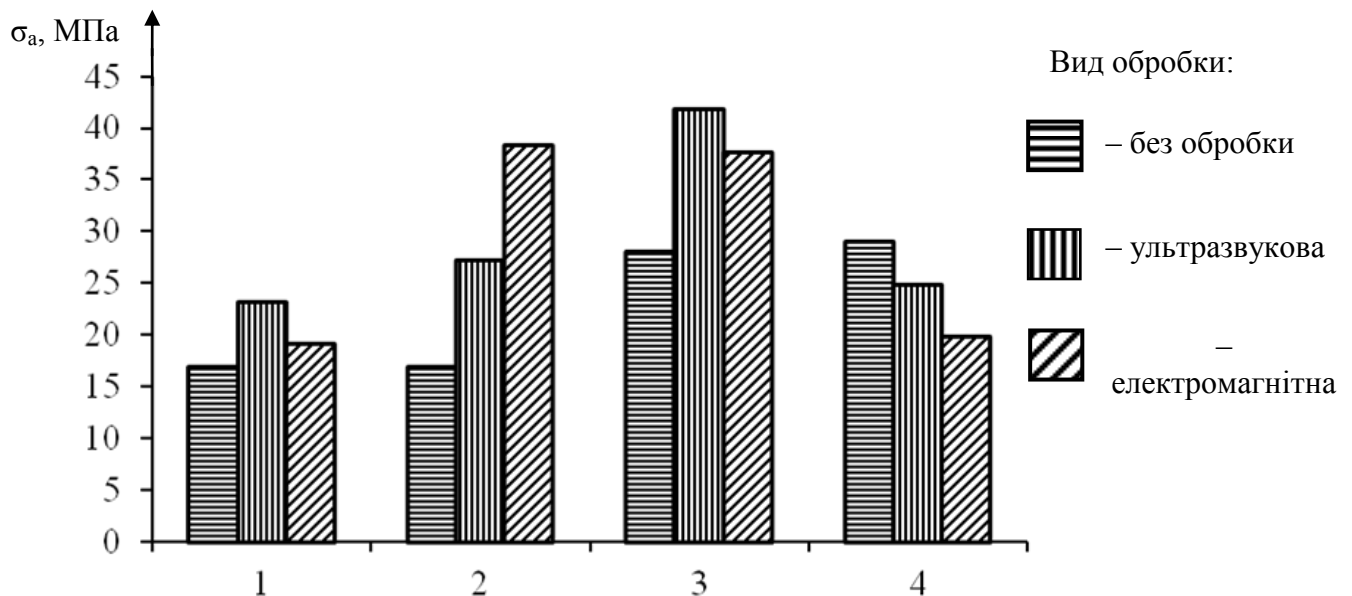


Рис. 1 – Залежність адгезійної міцності епоксиполімеру (1, 2) та епоксикомпозиту наповненого порошком заліза (3, 4) від способу введення твердника: 1, 3 – I-спосіб; 2, 4 – II-спосіб

При введенні твердника до обробки зовнішнім полем для епоксикомпозитів зафіксовано максимальні значення адгезійної міцності (ультразвукова обробка – $\sigma_a = 41,8$ МПа, електромагнітна обробка – $\sigma_a = 38,5$ МПа) через рівномірний розподіл наповнювача в системі. Введення твердника після обробки призводить до зменшення адгезійної міцності на 30...50 % ($\sigma_a = 24,8$ МПа для ультразвукової обробки, $\sigma_a = 19,9$ МПа для електромагнітної обробки), оскільки обробка композиції зовнішнім полем без твердника призводить до утворення первинних вузлів зшивання між кінцевими групами епоксидної складової та гідроксильними групами на поверхні частинок наповнювача, які при наступному введенні ПЕПА руйнуються через механічне вимішування з наступним повторним структуруванням системи та утворенням агломератів частинок наповнювача.

У випадку введення твердника до обробки зовнішнім полем відбувається формування первинних вузлів зшивання, які зберігаються при подальшому формуванні композиції.

В аналогічних епоксикомпозитах без обробки спостерігається зниження величини адгезійної міцності на 33 % ($\sigma_a = 28$ МПа), що очевидно пов'язано з недостатньою кількістю хімічних зв'язків між макромолекулами епоксидного компонента. Обробка даних зразків електромагнітним полем призводить до підвищення досліджуваної характеристики майже в 1,5 раза ($\sigma_a = 37,7$ МПа), що обумовлено із підвищенням кількості вузлів зшивання епоксидної матриці з наповнювачем.

Експериментально встановлено, що величина адгезійної міцності, для епоксиполімера без обробки порівняно з полімеркомпозитами наповненими порошком заліза є значно нижчою ($\sigma_a = 16,9$ МПа). Низьке значення даної характеристики пояснюється формуванням системи з високими залишковими напруженнями, що пов'язано з наявністю агломератів, які утворилися за рахунок великої питомої енергії наповнювача. При проведенні додаткової обробки спостерігається підвищення даної характеристик на 27 %: $\sigma_a = 23,2$ МПа для ультразвукової обробки, та $\sigma_a = 19,2$ МПа для електромагнітної, оскільки дана обробка забезпечує вищий ступінь однорідності композиту внаслідок інтенсифікації взаємодії складових системи та зниження дефектності системи в цілому.

Випробування на стиснення показали, що межа міцності при стиску не залежить від способу введення твердника в композиційну систему, оскільки спостерігаються незначні зміни даної характеристики (рис. 2).

Для епоксиполімеру максимальні значення зафіксовано в зразках, що піддавались впливу ультразвукового випромінювання при додаванні твердника після обробки ($\sigma_{ст} = 12,5$ МПа) та електромагнітного випромінювання при введенні твердника до обробки ($\sigma_{ст} = 12,5$ МПа).

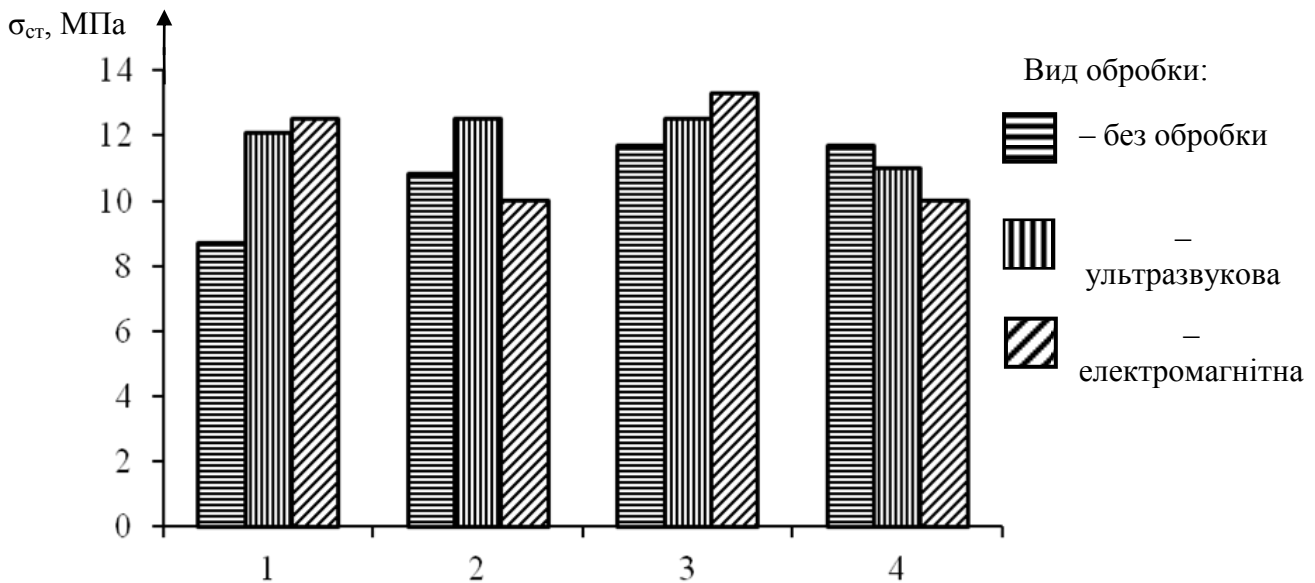


Рис. 2 – Залежність межі міцності на стиск епоксиполімеру (1, 2) та епоксикомпозиту наповненого порошком заліза (3, 4) від способу введення твердника: 1, 3 – I-спосіб; 2, 4 – II-спосіб

Для епоксикомпозитів наповнених порошком заліза максимальне значення межі міцності при стиску спостерігається в зразках оброблених ультразвуком ($\sigma_{ст} = 12,5$ МПа) та електромагнітним полем ($\sigma_{ст} = 13,3$ МПа), в яких ПЕПА введений до обробки. Мінімальне значення отримано при додаванні твердника після електромагнітної обробки ($\sigma_{ст} = 10$ МПа).

Максимальна межа міцності на стиск (рис. 2) зафіксована в епоксикомпозитах наповнених залізом при додатковій ультразвуковій обробці ($\sigma_{ст} = 14$ МПа). Обробка ультразвуком сприяє утворенню міцного адгезійного зв'язку між поверхнею наповнювача і епоксидною матрицею з мінімальними внутрішніми напруженнями, завдяки високій здатності до змочування полімером та утворенню однорідної композиції.

Встановлено, що введення твердника до обробки є оптимальним для розроблених матеріалів, оскільки, при даному формуванні спостерігається підвищення досліджуваних характеристик для епоксикомпозитів наповнених порошком заліза.

За результатами мікроструктурного аналізу встановлено, що для мікроструктури епоксикомпозиту наповненого високодисперсним порошком заліза без обробки (рис. 3) представлена дрібними часточками, що мають округлу форму та не рівномірно розподіленні по всьому об'єму епоксидної матриці. В мікроструктурі спостерігається велика кількість пор, розміри яких складають 30-100 мкм. Дані дефекти структури свідчать про нерівномірний розподіл макромолекул матриці та наявність повітряних включень через високу в'язкість полімерної композиції.

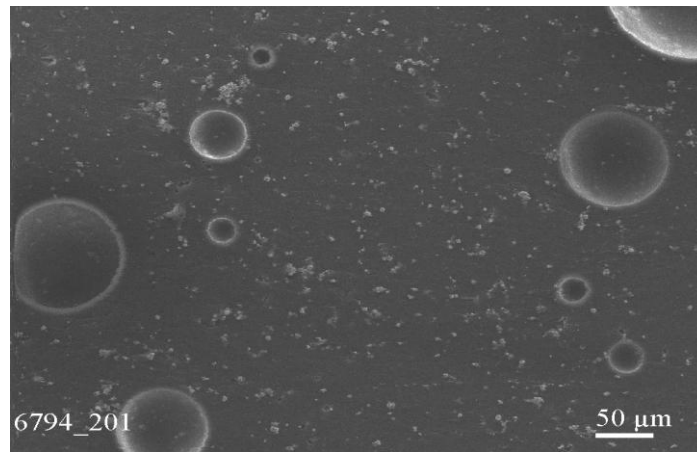


Рис. 3. Мікроструктура епоксикомпозиту наповненого дисперсними частинками заліза, x200

Ультразвукова обробка композицій сприяє інтенсивному суміщенню компонентів, підвищенню швидкості й ступеня зшивання. Також встановлено, що при ультразвуковій обробці відбувається дегазація композиції, що сприяє покращенню якості покриття, особливо при формуванні високонаповнених систем. Однак, ультразвукова обробка полімерної композиції призводить до утворення агломератів частинок різного розміру (5-15 мкм) та форми (рис. 4), що призводить до виникнення значних залишкових напружень і формування термодинамічно невірної системи.

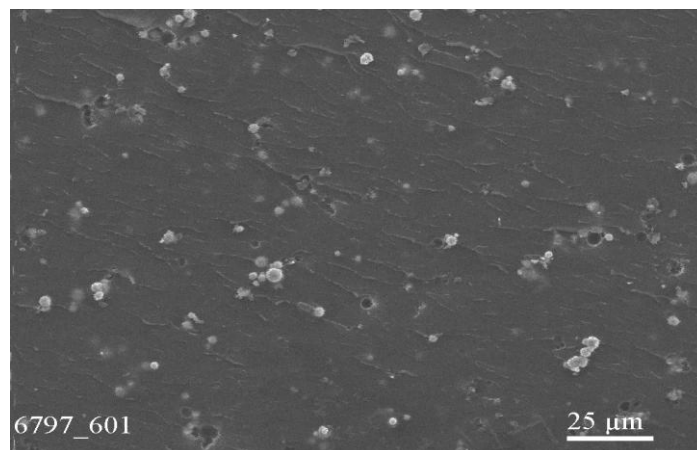


Рис. 4. Мікроструктура епоксикомпозиту наповненого дисперсними частинками заліза при обробці ультразвуком, x600

На наступному етапі результатами дослідження доведено вплив магнітних сил на запобігання агрегації часток заліза в олігомерній системі. Методом електронної мікроскопії підтверджено рівномірність розподілу наповнювача в об'ємі епоксидного олігомера у процесі зшивання, що забезпечує значне підвищення фізико-механічних властивостей епоксикомпозиту. Зокрема, мікроструктура епоксикомпозитів, оброблених магнітним полем (рис. 5), підтверджує суттєвий вплив електромагнітного випромінювання на структурні перетворення при формуванні композиційного матеріалу.

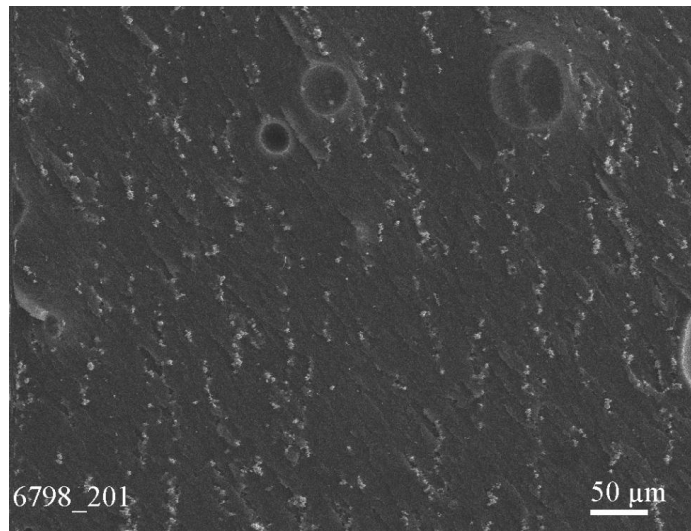


Рис. 5. Мікроструктура епоксикомпозиту наповненого дисперсними частинками заліза при обробці електромагнітним полем, х 200

При додатковій електромагнітній обробці, у результаті взаємодії частинок наповнювача з магнітним полем, виникає крутний момент, який прагне повернути частинку навколо своєї осі, перпендикулярної вектору напруженості електромагнітного поля і розмістити її паралельно силовим лініям магнітного поля, у результаті цього формується орієнтована структура.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Для підвищення однорідності розподілу армуючих елементів і стабільності фазового складу епоксиполімерну композицію необхідно опромінювати зовнішніми енергетичними полями. Застосування даних полів дає змогу змінювати як надмолекулярну структуру, так і механічні властивості епоксикомпозиційних матеріалів. Встановлено, що епоксидна композиція з дрібнодисперсними частинками заліза є більш чутливою до впливу обробки магнітним полем, порівняно із ультразвуковою обробкою. Це пояснюють тим, що при введенні дрібнодисперсного наповнювача в епоксидну матрицю має місце нерівномірність розподілу частинок наповнювача у полімерній композиції через високу в'язкість олігомера. Відомо, що при обробці змінним магнітним полем композицій з феромагнітним наповнювачем зростає напруженість магнітного поля. Це створює просторову орієнтацію та впорядкування ланцюгів макромолекул полімерів вздовж силових ліній напруженості магнітного поля, і спричинює формування орієнтованої структури полімеркомпозиту та активізує взаємодію матриці з дисперсними частинками наповнювача.

В подальшому планується провести дослідження комплексного впливу зовнішніх силових полів на процеси структурування та властивості епоксикомпозитних матеріалів наповнених дисперсним порошком заліза.

Використана література:

1. Спиридонова И.М., Суховая Е.В., Безрукавая О.Г., Ващенко А.П. Гранулированные борсодержащие железные материалы для износостойких композиционных покрытий // Техника машиностроения. – 2006. – №2. – С.75 – 78.
2. Спиридонова И.М., Суховая Е.В., Ващенко А.П. Износостойкие композиционные материалы для ремонта и восстановления деталей металлургического оборудования // Сварщик. – 2005. – №6. – С. 26 – 30.
3. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / Карякина М. И. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
4. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий / Санжаровский А. Т. – М.: Химия, 1978. – 184 с.
5. Букетов А.В. Закономерности влияния обработки энергетичными полями зв'язуючого і наповнювачів на властивості епоксикомпозитних матеріалів для захисних покриттів: дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДТУ, 2007. – 337 с.

Стаття надійшла до редакції 03.09.2015.