

УДК 667.64:678.026

Букетов А.В., д.т.н., Скирденко В.О., аспірант

**МОДИФІКАЦІЯ ВИСОКОЧАСТОТНИМ
ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМ ІМПУЛЬСНИМ ПОЛЕМ
ІНГРЕДІЄНТІВ ЗАХИСНИХ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ З
ПОЛІПШЕНИМИ КОГЕЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ
ПІДЙОМНО-ТРАНСПОРТНИХ МАШИН**

Постановка проблеми. Аналіз результатів експериментальних досліджень, наведених у працях [1, 2], дозволяє констатувати про необхідність оптимізації режимів і параметрів енергетичного впливу під час формування захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками для підйомно-транспортних машин. При цьому модифіковані покриття різного функціонального призначення повинні відзначатися водночас поліпшеними адгезійними та когезійними властивостями. Для поліпшення механічних властивостей матеріалів для захисних покриттів регулюють їх фазовий склад і структуру, а також об'єм і ступінь зшивання міжфазових шарів [1]. Цього досягають оптимізацією температурно-часових режимів зшивання, регулюванням вмісту дисперсних наповнювачів та фізичною модифікацією композицій до введення твердника на попередній стадії формування матеріалів.

Виходячи з цього, завданням сучасного матеріалознавства є підвищення показників (або їх співвідношення) механічних властивостей матеріалів у комплексі. Як правило в задачах оптимізації визначають функцію мети, що має формальну або змістовну інтерпретацію. На наступному етапі відшуковують параметри, що надають цій функції значення екстремуму. У цьому аспекті важливою проблемою є визначення глобального або локального характеру екстремуму. У кінцевому варіанті екстремальному значенню функції мети майже завжди буде відповідати точка у просторі стану, яка ілюструє залежність вихідного параметру від вхідних керованих чи некерованих критеріїв. У більшості випадків оптимальне співвідношення між показниками вхідних критеріїв забезпечує досягнення точки екстремуму вихідного параметру, яка є єдиною у вибраному діапазоні параметрів експерименту [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Авторами праць [1-3] встановлено, що для отримання композитних матеріалів (КМ) з поліпшеною когезійною міцністю необхідно у епоксидний зв'язувач вводити частки наповнювача різної дисперсності за критичного вмісту. При цьому важливо враховувати топологію поверхні та хімічну активність до взаємодії з макромолекулами олігомеру введених добавок. Це має велике значення при регулюванні фізико-хімічної

взаємодії на межі поділу фаз «полімер-наповнювач». Доведено [1], що інтенсивність перебігу процесів міжфазової взаємодії визначає адгезійні та когезійні властивості епоксидних КМ. Надалі поліпшувати зазначені властивості матеріалів і захисних покриттів на їх основі можливо додатковою модифікацією композицій та їх інгредієнтів високочастотним електромагнітним імпульсним полем (ВЕІП) [4]. Попередньо за результатами досліджень було встановлено [1, 4], що серед великої кількості входних параметрів магнітної обробки як незалежно наповнювачів, так і композицій в цілому, домінуючими є час обробки інгредієнтів у полі індуктора та напруженість ВЕІП. Тому актуальним завданням на даному етапі дослідження є встановлення оптимальних режимів магнітного опромінення композицій для отримання матеріалів з поліпшеними когезійними властивостями.

Мета роботи – встановити вплив тривалості обробки ВЕІП композицій та окремо феромагнітних наповнювачів на когезійну міцність епоксикомпозитних матеріалів.

Матеріали та методика дослідження. При формуванні КМ в якості епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Твердник вводили у епоксидний олігомер при співвідношенні – ЕД-20 : ПЕПА – 10 : 1. Як наповнювач використовували феромагнітні частки таких матеріалів: сталь 45 (ГОСТ 1050-88) дисперсністю 63 мкм та залізний сурик (Fe_2O_3) (ГОСТ 8135-74) дисперсністю 10...20 мкм. Вміст часток у епоксидних композиціях становив – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20.

Обробку ВЕІП незалежно наповнювача та епоксидних композицій проводили на розробленій установці, схему якої описано у праці [4]. Параметри ВЕІП: напруженість поля – $H = 1265 \text{ А/м}$, частота – $f = 2,25 \text{ МГц}$.

Епоксидні композити формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20 і наповнювача та подальше введення його в епоксидну зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дисперсних часток; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції упродовж часу $\tau = 300 \pm 10 \text{ с}$. Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1 \text{ год}$ при температурі $T = 293 \pm 2 \text{ К}$, нагрівання зі швидкістю $v = 0,05 \text{ К/с}$ до температури $T = 393 \pm 2 \text{ К}$, витримання КМ впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05 \text{ год}$, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2 \text{ К}$. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу $\tau = 24 \text{ год}$ на повітрі при

температурі $T = 293 \pm 2$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні КМ визначали згідно ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм. У роботі використано чотириточкову схему навантаження, що дало можливість, порівняно з триточковою схемою, нівелювати поперечно діючі сили, які виникають у зразку при згинанні. Таким чином отримали чистий момент згину, за значенням якого визначали модуль пружності і руйнівні напруження при згинанні композитів.

При проведенні експериментальних досліджень з використанням однофакторного плану попередньо визначали мінімальну кількість дубльованих дослідів, яка, у свою чергу, повинна бути достовірною при оцінюванні результату експерименту. Оцінювали кількість дубльованих дослідів на основі коефіцієнту варіації V , котрий визначали зі співвідношення:

$$V = \frac{\sigma}{\bar{X}},$$

де σ – емпіричне середньоквадратичне відхилення досліджуваної величини;

\bar{X} – середнє значення досліджуваної величини.

Встановивши значення рівня вірогідності P і відносної похибки k , можна визначити мінімально допустимий коефіцієнт варіації V , який відповідає кількості проведених дубльованих дослідів m :

$$V = \frac{k\sqrt{m}}{t},$$

де t – критерій Стьюдента.

Критерій Стьюдента визначали за таблицями [5], залежно від рівня вірогідності P та числа ступеня вільності f ($f = m - 1$). Достатньою вважали кількість дубльованих дослідів у випадку, коли виконувалась наступна умова:

$$V \leq V_k.$$

На початковому етапі досліджень було проведено серію дубльованих дослідів з метою визначення модуля пружності при згинанні КМ за конкретно вибраних значень вхідних параметрів ВЕІО композицій. Це, зокрема: частота коливань ВЕІО – $f = 2,25$ МГц, напруженість ВЕІО – $H = 1265$ А/м, тривалість опромінення – $t = 10$ хв.

На першому етапі було проведено шість дубльованих дослідів і отримано наступні значення модуля пружності композитів E (ГПа): $E_1 = 4,30$; $E_2 = 4,26$; $E_3 = 4,28$; $E_4 = 4,31$; $E_5 = 4,30$; $E_6 = 4,25$. Середнє значення дубльованих дослідів становить: $\bar{X} = 4,28$ ГПа. Надалі розраховували середньоквадратичне відхилення σ за формулою:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - E_i)^2}{m}}.$$

Підставивши відповідні значення, отримали: $\sigma = 0,022$.

Коефіцієнт варіації за результатами проведених дубльованих дослідів визначали за формулою:

$$V = \frac{\sigma}{\bar{X}} = \frac{0,022}{4,28} = 0,005.$$

Табличне значення коефіцієнту варіації визначали за формулою:

$$V_k = \frac{k\sqrt{m}}{t} = \frac{0,2\sqrt{6}}{2,571} = 0,19.$$

Згідно праці авторів [5] визначили, що для рівня вірогідності $P = 0,95$ і ступеня вільності $f = 5$ табличне значення критерію Стьюдента становить $t = 2,571$.

Порівнявши значення отриманих величин, встановили, що умова $V \leq V_k$ виконується. Надалі перевіряли, чи достатньо буде шести дубльованих дослідів, коли рівень вірогідності складатиме $P = 0,99$. Відносну похибку, згідно рекомендацій [5], приймали $k = 0,25$. Табличне значення коефіцієнту варіації визначали за формулою:

$$V_k = \frac{k\sqrt{m}}{t} = \frac{0,25\sqrt{6}}{4,032} = 0,15.$$

Встановлено, що умова $V \leq V_k$ виконується. Це свідчить про те, що до основного експерименту можна включити лише 5-6 дубльованих дослідів і вони будуть відображати показники досліджуваної величини з вірогідністю $P = 0,99$.

Результати досліджень та їх обговорення. Попередньо встановлено [1, 4] що ВЕП сприяє підвищенню адгезійної міцності епоксидних композитів з феромагнітними наповнювачами. Проте,

покриття, виконані із застосуванням зазначених матеріалів, повинні мати не тільки поліпшені адгезійні властивості, але й когезійну міцність. Зазначимо, що аналіз когезійної міцності КМ проводили за показниками модуля пружності та руйнівних напружень при згинанні розроблених композитів. Дані властивості вибрано, виходячи з умов експлуатації підйомно-транспортних машин на сучасних судах морського та річкового транспорту.

Як було зазначено вище, частота коливань ВЕП – $f = 2,25$ МГц, напруженість ВЕП – $H = 1265$ А/м. Тривалість опромінення незалежно часток наповнювача і композицій в цілому змінювали у діапазоні від $t = 1$ хв до $t = 20$ хв. Експериментально встановлено (рис. 1), що модуль пружності немодифікованих КМ з частками сталі 45 (50 мас.ч.) становить $E = 3,65$ ГПа. Модифікація ВЕП безпосередньо часток наповнювача впродовж часу $t = 1 \dots 5$ хв не приводить до підвищення модуля пружності матеріалів (різниця у значеннях знаходиться в межах похибки експерименту). Збільшення тривалості модифікування наповнювача (з наступним його введенням у епоксидний зв'язувач) до $t = 10$ хв забезпечує збільшення модуля пружності КМ з $E = 3,65$ ГПа (для вихідного КМ) до $E = 4,35$ ГПа. Надалі зростання тривалості ВЕП до $t = 15$ хв сприяє збільшенню модуля пружності КМ до $E = 4,50$ ГПа. Збільшення тривалості ВЕП понад $t = 15$ хв не забезпечує поліпшення когезійних властивостей КМ.

При ВЕП композицій з частками сталі 45 спостерігали наступну тенденцію. На початковому етапі (за тривалості ВЕП впродовж часу $t = 1 \dots 5$ хв) спостерігали зниження показників модуля пружності КМ з $E = 3,65$ ГПа (для вихідного КМ) до $E = 3,50$ ГПа. Збільшення тривалості ВЕП композицій до $t = 10 \dots 15$ хв сприяє підвищенню показників модуля пружності КМ до $E = 4,15 \dots 4,30$ ГПа. Надалі збільшення тривалості обробки композицій не забезпечує поліпшення когезійної міцності КМ. Отже, можна констатувати, що оптимальним часом ВЕП як наповнювача, так і композицій є $t = 10 \dots 15$ хв. При цьому доцільно проводити ВЕП безпосередньо наповнювача, що забезпечує підвищення модуля пружності КМ з $E = 3,65$ ГПа (для вихідного КМ) до $E = 4,35 \dots 4,50$ ГПа. Модифікація ВЕП композицій при аналогічних режимах зумовлює підвищення модуля пружності КМ до $E = 4,15 \dots 4,30$ ГПа. Модифікацію ВЕП наповнювача чи композицій понад $t = 15$ хв проводити немає необхідності, позаяк це не приводить до суттєвого збільшення величини модуля пружності КМ і, з точки зору збільшення енергетичних витрат, є недоцільним.

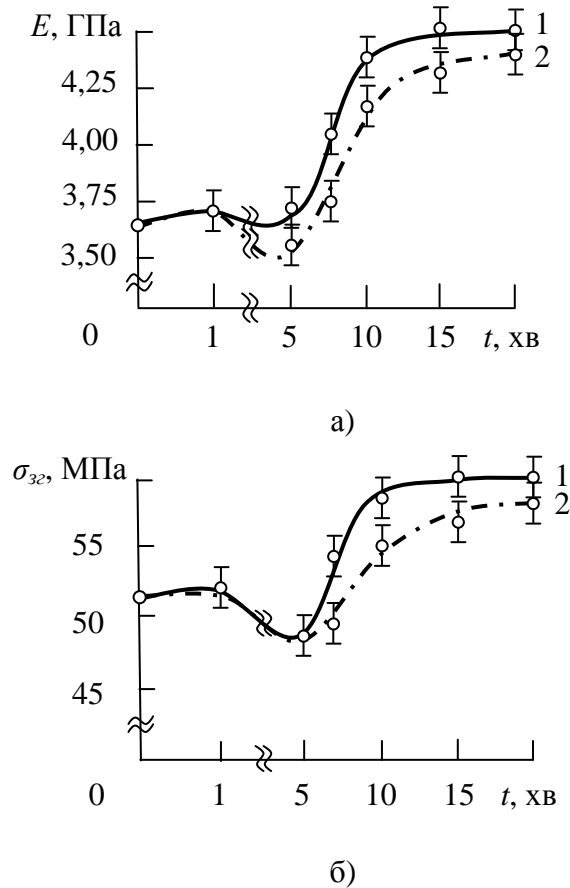


Рисунок 1 – Залежність модуля пружності (E) (а) і руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}) (б) КМ, наповнених частками сталі 45 (50 мас.ч.), від тривалості ВЕП: 1 – обробка наповнювача; 2 – обробка композиції.

Аналогічні висновки можна зробити, аналізуючи залежність руйнівних напружень при згинанні від тривалості ВЕП КМ з частками сталі 45. Експериментально встановлено, що руйнівні напруження при згинанні немодифікованих КМ, наповнених частками сталі 45, становлять $\sigma_{32} = 51$ МПа. Модифікація як наповнювача, так і композицій ВЕП впродовж часу $t = 1$ хв не приводить до зміни руйнівних напружень при згинанні КМ. Навпаки, при збільшенні часу ВЕП до $t = 5$ хв спостерігали зменшення руйнівних напружень від $\sigma_{32} = 51$ МПа (для вихідних КМ) до $\sigma_{32} = 48$ МПа. Надалі збільшення тривалості ВЕП забезпечує підвищення показників когезійних властивостей КМ, які досягають свого максимуму за часу модифікації впродовж $t = 10 \dots 15$ хв. За таких режимів ВЕП показники руйнівних напружень при згинанні становлять $\sigma_{32} = 58 \dots 60$ МПа (при модифікації наповнювача) та $\sigma_{32} = 55 \dots 57$ МПа (при модифікації композиції). При збільшен-

ні тривалості ВЕПІ понад $t = 10 \dots 15$ хв спостерігали стабілізацію значень руйнівних напружень при згинанні КМ. Це свідчить про те, що з економічної точки зору збільшення тривалості ВЕПІ понад $t = 15$ хв не є доцільним. Окремо слід зазначити, що при дослідженні залежності модуля пружності і руйнівного напруження при згинанні від тривалості ВЕІО спостерігали погіршення властивостей КМ у діапазоні часу модифікації – $\Delta t = 1 \dots 5$ хв. Такий ефект, на наш погляд, характеризує прояв явища магнітної в'язкості при високочастотній обробці матеріалів з феромагнітними властивостями [6].

На наступному етапі проводили аналогічні дослідження з метою виявлення впливу тривалості ВЕПІ на механічні властивості КМ, наповнених частками залізного сурику (10...20 мкм) за вмісту 50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Експериментально встановлено, що оптимальним часом ВЕПІ є $t = 15$ хв. За такого режиму ВЕПІ спостерігали підвищення модуля пружності з $E = 4,8$ ГПа (для вихідного КМ) до $E = 5,5$ ГПа (при ВЕПІ наповнювача) і до $E = 5,1$ ГПа (при ВЕПІ композиції).

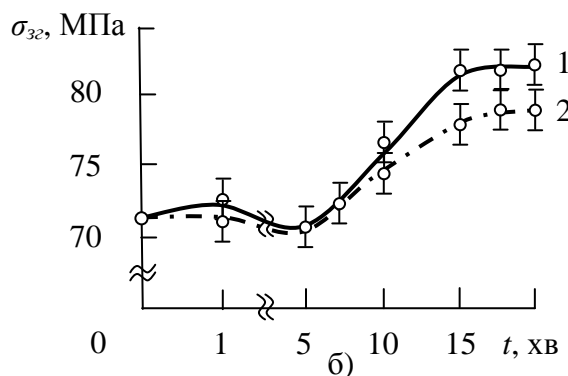
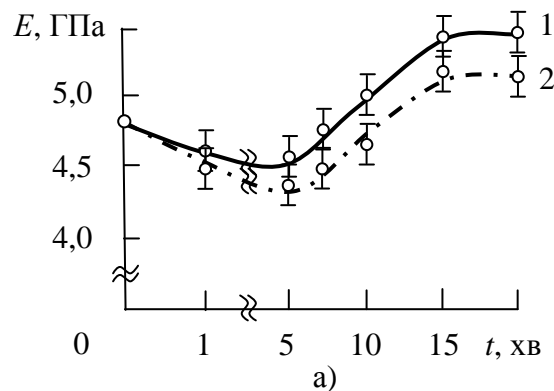


Рисунок 2 – Залежність модуля пружності (E) (а) і руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}) (б) КМ, наповнених частками залізного сурику (50 мас.ч.), від тривалості ВЕПІ: 1 – обробка наповнювача; 2 – обробка композиції.

Аналогічно, впродовж часу ВЕП $t = 15$ хв спостерігали підвищення показників руйнівних напружень при згинанні КМ від $\sigma_{32} = 71$ МПа (для вихідного КМ) до $\sigma_{32} = 82$ МПа (при модифікації наповнювача) і до $\sigma_{32} = 78$ МПа (при модифікації композиції). Збільшення тривалості ВЕП понад $t = 15$ хв не приводить до поліпшення когезійних властивостей матеріалів, наповнених частками залізного сурику. Водночас слід зазначити, що для КМ з добавками залізного сурику, порівняно з композитами, наповненими сталевими частками, прояв явища магнітної в'язкості (під час модифікування ВЕП у діапазоні часу $t = 1...5$ хв) є більш вираженим. У цьому часовому діапазоні модифікування ВЕО інгредієнтів КМ показники когезійних властивостей матеріалів зменшуються, порівняно з вихідними композитами, на 6...11 %. На наш погляд, це зумовлено особливостями структури і магнітною сприйнятністю часток сталі 45 та залізного сурику. Дані характеристики, у першу чергу, визначають перебіг процесів намагнічування часток, що є важливим при структуроутворенні композитів під час зшивання.

Висновки. Наведені у роботі результати експериментальних досліджень дозволяють констатувати наступне.

1. Доведено, що обробка високочастотним електромагнітним імпульсним полем (при частоті – $f = 2,25$ МГц і напруженості – $H = 1265$ А/м) незалежно наповнювача і епоксидних композицій приводить до поліпшення когезійних властивостей матеріалів. Встановлено оптимальну тривалість обробки високочастотним полем інгредієнтів композитів, наповнених частками сталі 45 (63 мкм) – $t = 10...15$ хв. За такого режиму модифікування спостерігали підвищення модуля пружності композитів з $E = 3,65$ ГПа (для вихідного матеріалу) до $E = 4,35...4,50$ ГПа (при обробці наповнювача) і до $E = 4,15...4,30$ ГПа (при обробці композиції). Аналогічно, руйнівні напруження при згинанні збільшуються від $\sigma_{32} = 51$ МПа (для вихідного матеріалу) до $\sigma_{32} = 58...60$ МПа (при модифікації наповнювача) та до $\sigma_{32} = 55...57$ МПа (при модифікації композиції). Доведено, що модифікацію наповнювача чи композицій понад $t = 15$ хв проводити немає необхідності, позаяк це не приводить до суттєвого збільшення показників когезійних властивостей композитів і, з точки зору збільшення енергетичних витрат, є недоцільним.

2. Встановлено оптимальну тривалість обробки високочастотним полем інгредієнтів композитів, наповнених частками залізного сурику (10...20 мкм) – $t = 15$ хв. За такого модифікування спостерігали підвищення модуля пружності композитів з $E = 4,8$ ГПа (для вихідного матеріалу) до $E = 5,5$ ГПа (при обробці наповнювача) і до $E = 5,1$ ГПа (при обробці композиції). Аналогічно, руйнівні напруження при згинанні збільшуються від $\sigma_{32} = 71$ МПа (для вихідного матеріалу) до

$\sigma_{32} = 82$ МПа (при модифікації наповнювача) та до $\sigma_{32} = 78$ МПа (при модифікації композиції).

3. Аналізуючи отримані результати в цілому слід зазначити, що для досягнення високих показників когезійної міцності розроблених матеріалів для захисних покриттів, призначених для збільшення ресурсу експлуатації підйомно-транспортних машин, доцільно проводити обробку високочастотним електромагнітним імпульсним полем безпосередньо часток наповнювача з наступним його введенням у епоксидний зв'язувач. При цьому доведено, що такий спосіб модифікування забезпечує поліпшення властивостей композитів з ферромагнітним частками незалежно від їх дисперсності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Стухляк П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / А.В.Букетов, П.Д.Стухляк, І.Г.Добровтор. – Тернопіль: Збруч, 2008.-208с.

2. Білий Л. Дослідження впливу енергетичних полів на властивості епоксидних композитів / Л.Білий, Е.Ісаєв, В.Леонов [та ін.] // Вісник Тернопільського національного технічного університету.- 2011.- Спецвип.- Ч.1.- С.187-192.

3. Люкшин Б.А. Компьютерное конструирование наполненных полимерных композиций: монографія / Б.А. Люкшин, С.В. Панин, С.А. Бочкарёва, П.А. Люкшин, Н.Ю. Матолыгина, Ю.В. Осипов; под общ. ред. Б.А. Люкшина.- Томск. Гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2007.-216с.

4. Букетов А.В., Скирденко В.О. Установка для высокочастотного электромагнитного опроминювання // Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування (СЕУТТОО-2012)», 10-12 жовтня.- Херсон: ХДМА, 2012.-С. 226-227.

5. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента (при проведении исследований в лёгкой и текстильной промышленности) / В.Б.Тихомиров.-М.: Лёгкая индустрия, 1974.-167 с.

6. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В.Вонсовский.- М.: Наука, 1984.-214 с.