



УДК 667.64:678.026

## ОПТИМІЗАЦІЯ ЧАСУ ОБРОБКИ ФЕРОМАГНІТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ТА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ У ВИСОКОЧАСТОТНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ З УРАХУВАННЯМ ЯВИЩА МАГНІТНОЇ В'ЯЗКОСТІ

*Букетов А.В., Скирденко В.О.*

*Херсонська державна морська академія*

*Аналіз проведених досліджень впливу параметрів високочастотної магнітної обробки та отримане рівняння регресії другого порядку дозволили встановити, що домінуючий вплив на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів з частками сталі 45 та залізного сурику має час обробки як композиції, так і наповнювача в індукторі установки. Додатково з метою з'ясування впливу часу обробки на адгезійну міцність епоксикомпозитів, наповнених феромагнітними матеріалами, була проведена серія однофакторних досліджень, яка дала можливість встановити наступне. Внаслідок явища магнітної в'язкості намагніченість встановлюється після зміни напруженості поля лише через деякий час. У нашому випадку для зазначених феромагнітних наповнювачів намагніченість матеріалів спостерігали в межах від 5-ти до 10-ти хв обробки і надалі вона майже не змінюється.*

*Ключові слова: епоксидний композит, феромагнітні наповнювачі, адгезійна міцність, магнітна в'язкість.*

**Постановка проблеми.** Епоксидні смоли, завдяки своїй універсальності та спрощеній технології полімеризації, знайшли широке застосування при виробництві полімерних композитних матеріалів для захисних покриттів різного функціонального призначення. Це, в першу чергу, відноситься до формування виробів і покриттів у машинобудуванні, суднобудуванні, електрорадіотехніці, будівництві та ін. Переважно епоксидні композити використовують в промисловості у вигляді полімерних компаундів, клеїв, захисних покриттів чи полімербетонів. Завдяки унікальному поєднанню комплексу експлуатаційних характеристик, таких як поліпшені когезійні властивості, добра адгезія до різного роду матеріалів (субстратів), висока стійкість до дії агресивних середовищ, порівняно висока теплостійкість та відмінні діелектричні характеристики, епоксидні КМ значно переважають існуючі традиційні матеріали, в яких застосовують мінеральні зв'язувачі на основі інших синтетичних смол. При цьому міцність епоксидних полімерів, що містять пластифікатори, наповнювачі і модифікатори, а також поверхнево-активні речовини може досягати при розтягу 100...150 МПа, при стисканні 300...400 МПа, при згинанні 200...220 МПа, а модуль пружності, в деяких випадках, може досягати 5 ГПа [1]. У цьому сенсі однією з найважливіших переваг застосування епоксидних композитів у промисловості, будівництві, ремонті автотранспортної техніки та виробництві продукції електрорадіопідприємств є можливість у широких межах модифікувати структуру і, як наслідок, підвищувати експлуатаційні характеристики епоксиолімерів і композитів на їх основі.

Найбільш широко застосовують фізико-хімічні методи модифікації структури епоксиолімерів шляхом регулювання складу епоксикомпозитів, введенням, в першу чергу, в епоксидний зв'язувач різних за своєю природою та дисперсністю наповнювачів, а також пластифікаторів, поверхнево-активних речовин та інших модифікаторів [2]. У результаті варіювання зазначених речовин можливо отримати полімерні матеріали з наперед заданим комплексом фізико-механічних та експлуатаційних характеристик.

У процесі експлуатації епоксидні композитні матеріали (ЕКМ) піддаються комплексу зовнішніх впливів, а саме: статичному і динамічному навантаженню, високим і низьким температурам в доволі широкому діапазоні, а також дії агресивного середовища, що може призвести до різкого зниження початкових експлуатаційних характеристик, а у деяких випадках – до руйнування матеріалу. Тому, з практичного погляду, важливим питанням під час проектування і дослідження деталей машин у комплексі із захисними



епоксидними покриттями виникає необхідність визначати допустиму область їх використання, що, у свою чергу, надасть можливість надійного прогнозування їх працездатності і довговічності.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Обробка ЕКМ енергетичними полями (магнітним, ультразвуковим, електростатичним, ультрафіолетовим, радіаційним) дає можливість в широкому діапазоні регулювати параметри структури і властивості композитів, не змінюючи їх хімічного складу. Наявність при цьому в епоксидній матриці активних дисперсних часток, як правило, буде створювати умови для отримання ЕКМ із заданою структурою, що зумовлює формування матеріалів з поліпшеними властивостями. У працях [3–6] доведено, що обробка зовнішніми полями у процесі формування матеріалів підвищує їх експлуатаційні характеристики. Це зумовлено орієнтацією ланцюгів макромолекул навколо часток наповнювача, що передбачає формування структури матеріалів з підвищеним вмістом гель-фракції. Особливу зацікавленість викликають експериментальні дослідження у напрямку впливу як постійного, так і змінного магнітного поля на властивості композитів. У першу чергу це стосується обробки феро- та феромагнетиків, що вводять у склад епоксидного зв'язувача як наповнювач. У цьому аспекті цікавим є використання високочастотної магнітної обробки (ВЧМО) (1...300 МГц) як безпосередньо епоксидного зв'язувача чи феромагнітних наповнювачів незалежно, так і композицій в цілому. При цьому слід враховувати складні практичні умови експлуатації магнітооброблених матеріалів, які повинні мати комплекс не тільки магнітних, але й інших фізичних властивостей: електричних, механічних, теплових та ін.

Раніше проведені нами дослідження [7] дозволили встановити, що серед основних параметрів ВЧМО домінуючий вплив як на адгезійну міцність при відриві, так і на інші властивості ЕКМ, наповнених частками залізного сурику ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та сталі 45, має час обробки у полі індуктора установки для магнітної обробки. Тому важливим на даному етапі досліджень є оптимізація тривалості магнітної обробки незалежно наповнювача та композицій для отримання матеріалів з поліпшеними властивостями.

**Мета роботи** – встановити залежність властивостей епоксидних композитів від тривалості обробки у високочастотному магнітному полі феромагнітного наповнювача і композицій в цілому.

**Матеріали та методика дослідження.** Як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано 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:

- 1) залізний сурик (8...12 мкм), що складається із суміші мікроелементів і оксиду заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (ГОСТ 8135-74 );
- 2) сталь 45 (63 мкм).

Вибір технологічних режимів формування ЕКМ є одним з основних напрямків регулювання їхніх властивостей, тому епоксидні композити формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20 і наповнювача та подальше введення його в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дисперсних часток; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу  $\tau = 5 \pm 0,1$  хв. Надалі затверджували ЕКМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу  $\tau = 12,0 \pm 0,1$  год при температурі  $T = 293 \pm 2$  К, нагрівання зі швидкістю  $v = 3$  К/хв до температури  $T = 393 \pm 2$  К, витримання ЕКМ упродовж часу  $\tau = 2,0 \pm 0,05$  год, повільне охолодження до температури  $T = 293 \pm 2$  К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу  $\tau = 24$  год на повітрі при температурі  $T = 293 \pm 2$  К з наступним проведенням експериментальних випробувань.



Адгезійну міцність ЕКМ до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження при рівномірному відриві пари склесених зразків («метод грибків»). Дослідження проводили згідно ГОСТ 14760-69, вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження  $v = 10$  Н/с. Діаметр робочої частини сталених зразків становив  $d = 25$  мм.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Склад і властивості інгредієнтів, як відомо, визначають основні властивості гетерогенних матеріалів [1, 2]. При цьому важливим аспектом поліпшення властивостей ЕКМ є застосування ВЧМО інгредієнтів чи композицій в цілому на попередній стадії формування матеріалів (до введення твердника). Це дозволить прогнозовано здійснити вплив на процеси міжфазової взаємодії і, як результат, забезпечить покращення фізико-механічних властивостей композитів, у тому числі і їх адгезійних властивостей. З метою вибору критично необхідної кількості феромагнітних наповнювачів у ЕКМ попередньо було проведено комплекс експериментів і встановлено, що найбільшу адгезійну міцність мають матеріали із залізним суриком ( $q = 50$  мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20 (тут і далі за текстом вміст наповнювача наведено на 100 мас.ч. епоксидної смоли)) та частками сталі 45 ( $q = 20$  мас.ч.). Вплив ВЧМО на адгезійні властивості ЕКМ з даними частками досліджували, використовуючи метод математичного планування експерименту. Зокрема, застосовували ортогональний центральний композиційний план (ОЦКП)  $2^3$ . При цьому змінні фактори варіювали в наступних межах:

- частота магнітного поля в індукторі ( $X_1$ )  $f = 0,78 \dots 4,25$  МГц;
- напруженість магнітного поля ( $X_2$ )  $H = 740 \dots 1800$  А/м;
- час витримки композиції в індукторі до введення твердника ( $X_3$ )  $t = 8 \dots 73$  с.

На початковому етапі було проведено серію досліджень, яка охоплювала п'ятнадцять експериментів. Дослідження проводили відповідно до рандомізації з наступною математичною обробкою результатів згідно загальноприйнятої методики та алгоритму дій [8]. У результаті отримали наступне рівняння регресії:

$$Y = 46,02 + 0,55 X_1 + 2,42 X_2 + 7,50 X_3 - 0,61 X_1 X_2 + 0,44 X_1 X_3 + 7,72 X_2 X_3 - 1,78 X_1^2 + 3,47 X_2^2 - 1,17 X_3^2.$$

Проводили перевірку значущості коефіцієнтів наведеного рівняння за критерієм Стьюдента. При рівні значущості  $\alpha = 0,05$  і числі ступеня вільності  $f_y = 60$  за методикою, наведеною у праці [8], знаходили табличне значення критерію Стьюдента –  $t_{\text{таб}} = 2$ . Порівнюючи коефіцієнти рівняння регресії з табличним значенням критерію Стьюдента встановили, що коефіцієнти рівняння при  $X_1$ ,  $X_1 X_2$ ,  $X_1 X_3$ ,  $X_1^2$  та  $X_3^2$  є незначущими. В кінцевому варіанті перетворене рівняння регресії, яке адекватно описує досліджуваний процес має вигляд:

$$Y = 46,02 + 2,42 X_2 + 7,50 X_3 + 7,72 X_2 X_3 + 3,47 X_2^2.$$

Аналізуючи вплив параметрів ВЧМО на адгезійну міцність ЕКМ з частками залізного сурику ( $q = 50$  мас.ч.) відповідно до отриманого рівняння регресії можна стверджувати, що найбільший вплив на поліпшення властивостей адгезиву має час обробки ( $X_3$ ) композиції в індукторі. Порівняно з параметром ( $X_2$ ) – напруженістю магнітного поля, зазначений параметр ( $X_3$ ) є більше, ніж у три рази, інтенсивнішим.

Аналізуючи отримані результати дослідження припускали, що збільшення адгезійної міцності ЕКМ при відриві можливе при зростанні часу ВЧМО безпосередньо часток феромагнітного наповнювача перед його введенням у епоксидний зв'язувач, а також композицій в цілому. З цією метою і для перевірки висловленого припущення була проведена серія однофакторних експериментів стосовно дослідження впливу часу ВЧМО наповнювача та композицій незалежно на адгезійні властивості ЕКМ. Варіювання діапазону часу проводили в межах  $\Delta t = 0 \dots 20$  хв при стабілізації інших параметрів ВЧМО: частота поля  $f = 2,25$  МГц, напруженість –  $H = 1265$  А/м. На рис. 1 наведено результати



дослідження адгезійної міцності ЕКМ незалежно з частками залізного сурику ( $q = 50$  мас.ч.) та сталі 45 ( $q = 20$  мас.ч.).

Експериментально встановлено (рис. 1,а), що на початковому етапі обробки (у діапазоні часу  $\Delta t = 0,1 \dots 5$  хв) спостерігали зниження адгезійної міцності ЕКМ з  $\sigma_a = 42$  МПа (для необробленого матеріалу) до  $\sigma_a = 40$  МПа (при ВЧМО композиції) і з  $\sigma_a = 42$  МПа до  $\sigma_a = 35$  МПа (при ВЧМО наповнювача залізного сурику). Надалі збільшення часу обробки з  $t = 5$  хв до  $t = 10$  хв забезпечує збільшення адгезійної міцності ЕКМ до  $\sigma_a = 55$  МПа (при ВЧМО композиції) і до  $\sigma_a = 47$  МПа (при ВЧМО наповнювача залізного сурику). Доведено, що збільшення часу ВЧМО композиції і наповнювача понад  $t = 10$  хв приводить до стабілізації адгезійних властивостей ЕКМ (рис. 1а).

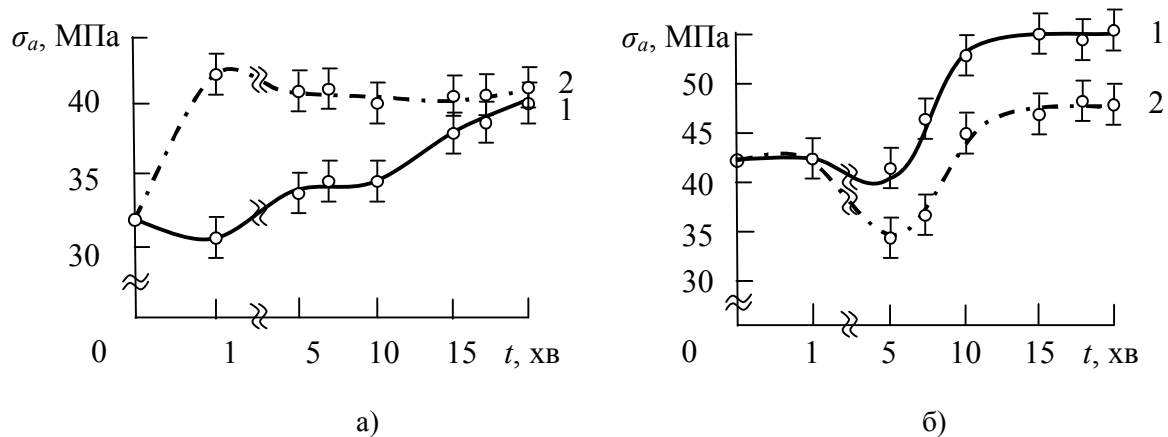


Рисунок 1 – Залежність адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ) ЕКМ, наповнених частками залізного сурику (50 мас.ч.) (а) та сталі 45 (б), від тривалості ВЧМО: 1 – обробка композиції; 2 – обробка наповнювача

Аналогічно досліджували залежність впливу часу ВЧМО композиції та незалежно наповнювача (сталь 45) за вмісту  $q = 20$  мас.ч. на адгезійну міцність ЕКМ. Встановлено монотонне збільшення показників адгезійної міцності ЕКМ при збільшенні часу ВЧМО композиції (рис. 1б). При цьому за тривалості ВЧМО композиції  $t = 20$  хв адгезійна міцність ЕКМ зростає з  $\sigma_a = 32$  МПа (для необробленого матеріалу) до  $\sigma_a = 41$  МПа. Іншу картину спостерігали при обробці магнітним полем часток наповнювача. Встановлено, що ВЧМО часток сталі 45 впродовж часу  $t = 1$  хв приводить до максимуму на кривій залежності адгезійної міцності ЕКМ від тривалості обробки (рис. 1,б). За такого часу обробки наповнювача адгезійна міцність ЕКМ зростає від  $\sigma_a = 32$  МПа до  $\sigma_a = 43$  МПа. Надалі за збільшення тривалості ВЧМО до  $t = 20$  хв адгезійна міцність матеріалів зменшується до величини  $\sigma_a = 41$  МПа.

Отримані результати дослідження можна пояснити наступним. Початкове зниження, а потім зростання величини адгезійної міцності ЕКМ з порошками залізного сурику та сталі 45, на наш погляд, можна пояснити затримкою у часі збільшення магнітних характеристик феромагнетиків залежно від зміни напруженості зовнішнього магнітного поля. Внаслідок магнітної в'язкості залишкова намагніченість зразків встановлюється після зміни напруженості поля через певний проміжок часу: від десяти до десятків хвилин чи годин. Залежно від структури феромагнетика і умов його намагніченості, а також температури зовнішнього середовища магнітна в'язкість може мати різну природу. При аперіодичній зміні напруженості поля у інтервалі значень, близьких до коерцитивної сили, намагніченість, зазвичай, зумовлена незворотнім зміщенням меж між доменами. Тоді в'язкістий ефект у матеріалах зумовлений в основному вихровими мікрострумами. Останні, у свою чергу, виникають в результаті перемагнічування доменів. Час встановлення магнітного стану в цьому випадку пропорційний диференціальній магнітній сприйнятності і для чистих феромагнітних металів зворотно пропорційний абсолютній температурі. Саме цим, очевидно, можна пояснити підвищення адгезійної міцності ЕКМ з феромагнітними частками сталі 45.



Водночас різке зниження (у діапазоні часу ВЧМО  $\Delta t = 0,1 \dots 5$  хв), а потім підвищення (у діапазоні часу ВЧМО  $\Delta t = 5 \dots 10$  хв) адгезійної міцності ЕКМ з частками залізного сурику можна пояснити іншим типом магнітної в'язкості, що зумовлений наявністю домішок у матеріалі наповнювача. Переміщуючись, внаслідок зміни вектора напруженості поля, доменні межі затримуються в місцях концентрації атомів домішок. Тому процес намагнічування сповільнюється. З часом, після дифузії атомів домішок, межі доменів розширюються. Таким чином процес намагнічування продовжується. При цьому надалі перемагнічуються домени, котрі при зміні поля отримали недостатньо енергії для швидкого перемагнічування [6]. На наш погляд, у ЕКМ з частками залізного сурику характерним є прояв дифузійного виду магнітної в'язкості, що визначається дифузією домішок або дефектами кристалічної структури. Вона ґрунтується на теоретичних положеннях про перевагу дифузії домішок у міжатомні проміжки кристалу, котрі певним чином орієнтовані відносно напрямку спонтанної намагніченості. Це створює локальну наведену анізотропію, що призводить до стабілізації доменної структури. Тому в результаті впливу ВЧМО нова доменна структура встановлюється не одразу, а тільки після дифузійного перерозподілу домішок, що і є причиною магнітної в'язкості.

**Висновки.** Проведені в роботі експериментальні дослідження дозволяють констатувати наступне.

1. Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальні параметри високочастотної магнітної обробки незалежно феромагнітного наповнювача та епоксидних композицій в цілому: частота поля  $f = 2,25$  МГц, напруженість –  $H = 1265$  А/м. Доведено, що найбільший вплив на поліпшення адгезійних властивостей матеріалів має час обробки композиції в індукторі установки. Порівняно з напруженістю магнітного поля, зазначений параметр є більше, ніж у три рази, інтенсивнішим.

2. Експериментально встановлено оптимальний час обробки ( $t = 10$  хв) магнітним полем композитів, наповнених частками залізного сурику (50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли). Така модифікація приводить до збільшення адгезійної міцності матеріалів з  $\sigma_a = 42$  МПа (для необробленого матеріалу) до  $\sigma_a = 55$  МПа (при обробці композиції) і до  $\sigma_a = 47$  МПа (при обробці наповнювача).

3. Доведено, що високочастотна магнітна обробка композиції з частками сталі 45 (20 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли) впродовж  $t = 20$  хв забезпечує зростання показників адгезійної міцності з  $\sigma_a = 32$  МПа (для необробленого матеріалу) до  $\sigma_a = 41$  МПа. Навпаки, оптимальний час обробки часток сталі 45 становить  $t = 1$  хв. За таких умов модифікації формуються матеріали, які відзначаються адгезійною міцністю  $\sigma_a = 43$  МПа.

4. Обґрунтовано, що механізм поліпшення адгезійних властивостей матеріалів з феромагнітними наповнювачами зумовлений намагнічуванням інгредієнтів композицій, яке, у свою чергу, залежить від їх магнітної в'язкості. Показано, що намагнічування часток сталі 45 і, як наслідок, їхня активація до міжфазової взаємодії при зшиванні композитів зумовлена намагнічуванням і, відповідно, зміщенням меж доменів. Навпаки, при обробці магнітним полем композитів з частками залізного сурику спостерігали дифузійний вид магнітної в'язкості, що визначається дифузією домішок у матеріалі наповнювача, в результаті чого у часі намагнічування і зміна розмірів доменів подовжується.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Букетов А. В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, Є. М. Кальба. – Тернопіль : Збруч, 2005. – 182 с.
2. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, І. Г. Добротвор. – Тернопіль : Збруч, 2008. – 208 с.



3. 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.

4. Арсланов В. В. Состояние и перспективы развития теории адгезионных соединений / В. В. Арсланов, А. Е. Чалых // Защита металлов. – 1989. – Т. 25. – № 4. – С. 547-554.

5. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / под ред Дж.Кенига. – М. : Мир, 1982. – 420 с.

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

7. Букетов А. В. Установка для высокочастотного электромагнитного опромінювання / А. В. Букетов, В. О. Скирденко // 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.

8. Бондарь А. Г. Планирование эксперимента в химической технологии (основные положения, примеры и задачи): учебн. / А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха. – К. : Вища школа, 1976. – 184 с.

**Букетов А.В., Скирденко В.О. ОПТИМИЗАЦИЯ ВРЕМЕНИ ОБРАБОТКИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ С УЧЁТОМ ЯВЛЕНИЯ МАГНИТНОЙ ВЯЗКОСТИ**

*Анализ проведенных исследований влияния параметров высокочастотной магнитной обработки и полученное уравнение регрессии второго порядка позволили установить, что доминирующее влияние на физико-механические свойства эпоксикомпозитов с частицами стали 45 и железного сурика имеет время обработки как композиции, так и наполнителя в индукторе установки. Дополнительно с целью изучения влияния времени обработки на адгезионную прочность эпоксикомпозитов, наполненных ферромагнитными материалами, была проведена серия однофакторных исследований, которая позволила установить следующее. Вследствие явления магнитной вязкости намагниченность устанавливается после изменения напряженности поля только через некоторое время. В нашем случае для указанных ферромагнитных наполнителей намагниченность материалов наблюдали в пределах от 5-ти до 10-ти мин обработки и в дальнейшем она почти не меняется.*

*Ключевые слова: эпоксидный композит, ферромагнитные наполнители, адгезионная прочность, магнитная вязкость.*

**Buketov A.V., Skirdenko V.O. OPTIMIZATION OF PROCESSING TIME FERROMAGNETIC FILLER AND EPOXY COMPOSITIONS OF THE RF MAGNETIC FIELD WITH THE MAGNETIC VISCOSITY PHENOMENA**

*Analysis of the studies the influence of parameters of high-frequency magnetic treatment and received a second order regression equation revealed that the dominant influence on the physical and mechanical properties of the particles epoxy composites 45 steel and iron oxide has a processing time as the composition and filler in the inductor installation. Additionally, in order to study the influence of the processing time of the adhesion epoxy composites filled with ferromagnetic materials, a series of single-factor studies, which allowed to establish the following. Due to the phenomenon of magnetic viscosity magnetization is set after the change of the field strength only after some time. In this case, the magnetization of said ferromagnetic filler material was observed in the range of 5 to 10 minutes of treatment, and further it is almost unchanged.*

*Keywords: epoxy composite ferromagnetic fillers, adhesion strength, the magnetic viscosity.*

Статтю прийнято  
до редакції 27.03.14.