

УДК 667.64:678.026

П. Стухляк¹, докт. техн. наук; І. Добротвор¹, канд. фіз.-мат. наук;
М. Митник¹, канд. техн. наук; О. Яструбчак², канд. техн. наук

¹ Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя
² Державний університет «Люблінська політехніка»

ТЕХНОЛОГІЯ НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ОЦІНОК ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУР ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Резюме. Ступінь зшивання у зовнішніх поверхневих шарах суттєво впливає на адгезійну та когезійну міцність епоксидних композитних матеріалів і визначає їх фізико-механічні властивості, а значить і експлуатаційні властивості. Окреслені межі таких шарів навколо частинки дисперсного наповнювача є нечітким (розмитим) об'єктом, а метричні параметри є нечіткими числами. Тому перспективою є розроблення нових методів досліджень структури матриці навколо наповнювача на основі світлової мікроскопії з подальшим опрацюванням отриманих зображень із використанням програмного забезпечення. Запропоновані в роботі методи досліджень і технологія формування можуть бути використані для матеріалів із наповнювачами різної фізичної природи й товщини покриття. На основі досліджень метричних характеристик цифрових зображень зовнішніх поверхневих шарів у тонких плівках епоксидних композитів з дисперсними наповнювачами та використанням теорії нечітких множин розроблено технологічну схему нанесення захисного покриття вузлів обладнання.

Ключові слова: міжфазна взаємодія, поверхневі шари, матриця, наповнювач, функція приналежності, технологія, покриття.

P. Stuhlayk; I. Dobrotvor; M. Mytnyk; O. Jastrubczak

DEPOSITION TECHNOLOGY OF PROTECTIVE COATINGS BASED ON THE ASSESSMENTS CHARACTERISTICS OF THE EPOXY COMPOSITES STRUCTURES

Summary. Primary concern in the formation of epoxy composites is to provide optimal conditions for physical-chemical interactions at the interface «oligomer-filler». Between the phase layers formed around the dispersed filler particles or having physical and mechanical properties significantly different from those of other regions of the composite material formed during curing. Growth rate of interphase layers strongly depends on the nature of the filler, its dispersion, the content of epoxy composites, the distribution of matrix material, physical and mechanical properties that can also be changed during curing. Thus, the geometric parameters of interphase layers, their interpenetration and interaction with the filler cause significant changes in the mechanical properties of epoxy composites, instantaneous modulus CM during curing period in particular. The method of external imaging of surface layers using mathematical imaging and defining the limits of spatial clusters in the presence of dispersed filler particles. Limits of the external surface layers around the dispersed filler particles of the blurry object and its metric parameters are not exact numbers. That is why the prospect is to develop new methods for studying the structure of matrix around the filler basing on light microscopy with the subsequent processing of images using software. The proposed methods of research and technology of forming can be used for materials with fillers of different coating physical nature and thickness. Basing on the metric studies of digital outer surface layers images characteristics of epoxy composites thin films with dispersed fillers and the exploration of fuzzy set theory technological scheme of applying the protective coating equipment units has been developed. Implementation at the control sites revealed that the application of the technology of protective coating is especially effective in the protection against corrosion of metal structures and equipment in corrosive environments, as well as the atmospheric corrosion of parts and components of manufacturing equipment, provided corrosion durability, reliability and wear resistance of equipment is in 2,5–2,7, 3,0–3,5 times higher and 2–3 respectively.

Key words: interfacial interaction, surface layers, matrix, filler, the supplies function, technology, coverage.

Постановка проблеми. На даний час для покращення роботи механізмів і машин ефективним є використання композитних полімерних покриттів на їх робочих поверхнях. У цьому плані перспективним є використання композитів на основі епоксидних матеріалів. Підвищення експлуатаційних характеристик вказаних матеріалів можливе при направленому їх регулюванні за рахунок зміни структурних параметрів епоксидного зв'язувача.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На цей період розроблені методи дослідження структури матриці композитних матеріалів (КМ) навколо наповнювача є трудомісткими і відзначаються значною похибкою експерименту [1,2]. Ці методи є непрямими. Тому перспективою є розроблення нових методів досліджень структури матриці навколо наповнювача на основі світлової мікроскопії з подальшим опрацюванням отриманих зображень із використанням програмного забезпечення у системі MathCAD. Це дозволить якісно і кількісно оцінити структурні характеристики матеріалу з незначною похибкою експерименту, що у подальшому забезпечить підбір інгредієнтів КМ з оптимальними експлуатаційними характеристиками.

Одним із головних завдань при формуванні КМ є забезпечення оптимальних умов фізико-хімічної взаємодії на межі поділу фаз «олігомер-наповнювач» [3]. Важливим етапом вирішення даної проблеми є розроблення методик отримання інформації про міжфазову взаємодію макромолекул зв'язувача з активними центрами на поверхні мінерального наповнювача при формуванні матеріалу, а також визначення впливу такої взаємодії на властивості епоксикомпозитних матеріалів при експлуатації [4,5]. Важливим є дослідження процесів утворення перехідних зон міжфазної взаємодії (ЗМВ) між наповнювачем та зв'язувачем, властивості матеріалу яких відрізняються від властивостей матриці, а також процесу їх формування при структуроутворенні матеріалів на межі поділу фаз «наповнювач-зв'язувач» [6,7]. Слід зауважити, що на даний час багато уваги приділено дослідженням структурних характеристик епоксидних композитів та їх фізико-механічним та експлуатаційним властивостям при введенні волокнистих, дисперсних та нанодисперсних наповнювачів [8–10]. Цікавим є оцінювання кореляції структурних характеристик з їх корозійною тривкістю, у тому числі й при обробці епоксидних композитів силовими полями в умовах довготривалої експлуатації, коли присутні деструктивні процеси [11–13]. У зв'язку з цим розроблення технології нанесення епоксикомпозитних покриттів на основі оцінювань їх структурних характеристик є актуальним завданням сьогодення.

Метою роботи є розроблення технології формування КМ із покращеними фізико-механічними властивостями, засновані на оцінках геометричних параметрів зовнішніх поверхневих шарів навколо частинок наповнювача в процесі тверднення, що надасть можливість створювати захисні покриття технологічного обладнання із оптимальними властивостями.

Постановка завдання досліджень. Дослідження характеристик перехідних зон на межі поділу фаз можна здійснити, вивчаючи параметри зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ), що дозволить направлено регулювати властивості матеріалу при його формуванні. Під ЗПШ ми розуміємо той матеріал в околі межі поділу фаз, що відрізняється за структурою і властивостями, в тому числі й оптичними, від матеріалу в об'ємі матриці. Як правило, у більшості випадків властивості таких зон визначають властивості матеріалу в цілому. У зв'язку з цим актуальним з наукової та практичної точки зору є дослідження ЗПШ при формуванні матеріалу.

Результати досліджень. За матрицю досліджуваних матеріалів вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, який зшивали поліетиленполіаміном (ПЕПА) при стехіометричному співвідношенні компонентів. Як наповнювачі вибрано дисперсні частинки однакового розміру різної магнітної природи, а саме: феромагнетик (ферит марки 1500 НМ3), парамагнетик (карбід бору) і діамагнетик (карбід кремнію). Концентрація наповнювача становила 50 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера ЕД-20.

При визначенні градієнта зображення композитів на першому етапі проводили попереднє спостереження характеристик поверхонь композитів з допомогою Led Microscope No.9882, фотографування зразків у серії випробувань тонких плівок покриттів (100–120 мкм) у форматі BMP проводили цифровим фотоапаратом OLYMPUS C-8080. Далі отримували матрицю (масив), кожен елемент якої відповідає інтенсивності чорно-білого прояву одного пікселя зображення у межах від 0 до 255. Для комплексного порівняння характеристик КМ використовували розроблену методику числового опрацювання з допомогою програм, складених на базі MathCAD 14, цифрових фотографій досліджуваних матеріалів з результатами досліджень КМ. Фото отримували з допомогою металографічного мікроскопа МА 200. При цьому використовувався оптоволоконний освітлювач С-HGFI HG із вбудованим джерелом живлення для галогенної лампи (12V, 50W) та можливістю встановлення поляризаційного блока на вибір із пластиною в $\frac{1}{4}$ довжини вибраної хвилі освітлення або ж без пластини. Масштабна сітка МА2-MR на окулярах МА 200 давала можливість підвищувати зручність та точність замірів протяжностей досліджуваних структур ЗПШ. Спостереження проводились у відбитому світлі.

Для дослідження градієнта зображень, фотографії були перетворені у матриці (лістинг 1) [9]. Це дозволило оцінити параметри структурних характеристик композитного матеріалу у ЗМВ. У подальшому було розраховано різниці матриці D на основі масивів яскравостей C різної грубозернистості, що дає можливість формувати комірки розміром $h \times h$ пікселів (лістинг 2).

Лістинг 1.

```
file1 := "E:\exp1.bmp" A := READBMP(file1)
q := cols(A)  q = 281  r := rows(A)  r = 226
a1 := 0  a2 := 127  b1 := 0  b2 := 127
i = a1..a2  j = b1..b2  C := submatrix(A, a1, a2, b1, b2)
```

Лістинг 2.

```
C := submatrix(R, 0, r-1, 0, c-1)  i:=0..r-2  j:=0..c-2  h:=4
Dij := submatrix[R, h·i, h·(i+1), h·j, h·(j+1)]  – матриця h-грубозернистості
Mij := mean(Dij)  – матриця середніх значень h-зерен зображення
Mij := max(Dij)  lij := min(Dij)  d := m-1  – різницева матриця
```

При розпізнаванні характеристик ЗПШ отримували зображення, які зазвичай містили сторонні шуми, спричинені технічними умовами. Виділивши фрагмент числового двовимірного масиву A , що відповідає досліджуваному об'єкту, застосовували з допомогою дискретної згортки процес маскуванню масиву P оригіналу, що дозволяє позбутись завад із подальшим використанням операторів модуля градієнта поля яскравостей до отриманої матриці C зображення тонких плівок епоксикомпозитного покриття [14].

Як маску вибрано матрицю $h3$, згортку здійснювали за допомогою оператора кореляції $Z3$ програми Mathcad 14 (лістинг 3). В якості прикладу наведено фрагмент КМ з дисперсним наповнювачем ферит (рис.1).

Лістинг 3.

$A := \text{READBMP}(F), P := \text{submatrix}(A, r1, r2, c1, c2)$

$$h3 := 1/9 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad Z3 := \text{correl2d}(P, h3)$$

$\text{dif}(m, n) := Z3_{m,n} - Z3_{m-1,n} \quad \text{djf}(m, n) := Z3_{m,n} - Z3_{m,n-1}$

$$\text{gf}(m, n) := (\text{dif}(m, n)^2 + (\text{djf}(m, n)^2)^{1/2}$$

Окреслені межі ЗПШ навколо частинки дисперсного наповнювача є нечітким (розмитим) об'єктом, а метричні параметри є нечіткими числами. Тому подальші дослідження є сенс проводити, використовуючи апарат теорії нечітких множин [14].

Обчислимо параметри функції приналежності точки тонкої плівки композиту до ЗПШ, побудованої на основі дискретного статистичного розподілу відстаней точок поверхневих шарів до поверхні найближчої частинки наповнювача. Попередній аналіз досліджуваного розподілу дає всі підстави передбачати s-подібну або ж арктангенціальну форму графіка функції приналежності (рис.2), параметри якої обчислюємо з допомогою операторів мінімізації похибки при знаходженні коренів нелінійних рівнянь програми Mathcad (лістинг 4).

Зауважимо, що така програма може бути використана для будь-яких інших композитів із дисперсними наповнювачами з ефективним діаметром зерна 40–60 мкм. Графіки функцій приналежності для наповнювачів: карбід кремнію, карбід бору, оксид міді, електрокорунд.

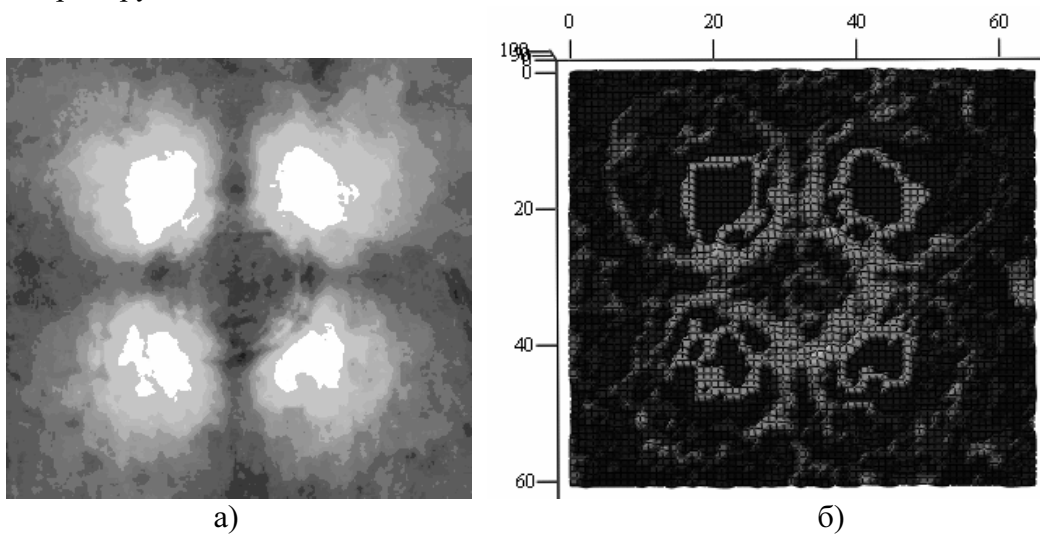


Рисунок 1. Фото фрагмента КМ у поляризованому відбитому світлі в околі дисперсної частки фериту (а) та діаграми градієнта яскравостей цього ж фрагмента (б)

Figure 1. Photo fragment of composite material in polarized reflected light at the ferrite particle dispersed threshold (a) and brightness gradient diagram of this fragment (б)

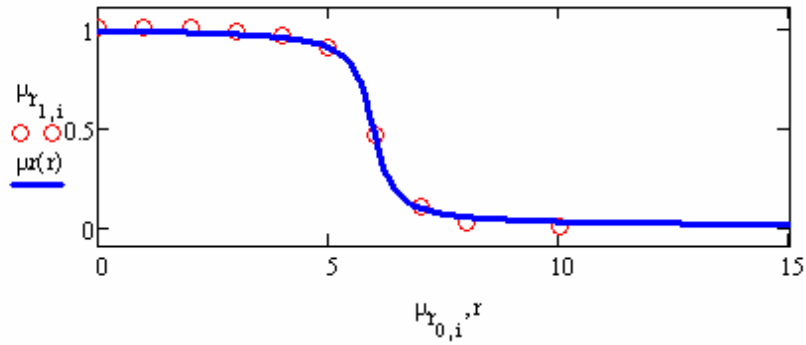


Рисунок 2. Функція приналежності $\mu_r(r)$ до ЗПШ точок композиту від відстані r до поверхні частинки дисперсного наповнювача та дискретні точки статистичного розподілу μ_r

Figure 2. The supplies of outer surface layers function $\mu_r(r)$ of distance r to the disperse filler particle surfaces and the statistical distribution μ_r discrete points

Для комплексного порівняння характеристик КМ використовували розроблену методику числового опрацювання фотографій досліджуваних матеріалів з результатами досліджень КМ [5]. Запропоновану методику використовували при розробленні технологічної схеми нанесення захисного покриття (рис.3).

Лістинг 4.

$$\mu(Par, A, B) := 1/2 - 1/\pi \cdot atan[A \cdot (Par - B)]$$

Матриця μ_r приналежності до ЗПШ: у першому рядку – відстань точки у мікронах до поверхні частки, у другому – статистична частота приналежності

$$\mu_r := \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 10 \\ 1 & 1 & 1 & 0,98 & 0,96 & 0,9 & 0,46 & 0,1 & 0,2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$n := cols(\mu_r) \quad n = 10 \quad A := 1 \quad B := 6$$

$$\text{Given} \quad \sum_{i=0}^{n-1} (\mu_{r_{1,i}} - \mu(\mu_{r_{0,i}}, A, B))^2 = 0$$

$$\begin{pmatrix} A_r \\ B_r \end{pmatrix} := \text{Minner}(A, B) \quad A_r = 3,159 \quad B_r = 5,96$$

$$\mu_r(r) := \mu(r, A_r, B_r) \quad i = 0..n-1 \quad r := 0, 0.1..20$$

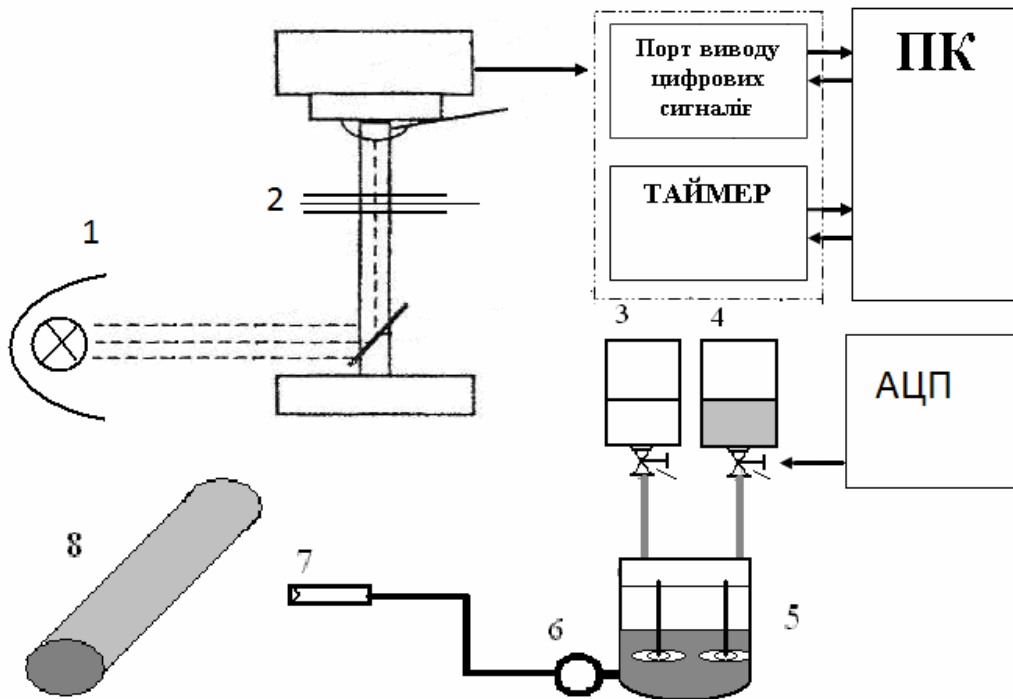


Рисунок 3. Технологічна схема використання оцінок характеристик епоксидних композитів для нанесення захисних покриттів: 1 – джерело світла, 2 – досліджуваний зразок у мікроскопі з прилаштованим цифровим фотоапаратом, 3 – ємність для твердника, 4 – ємність для розчинника, 5 – змішувач, 6 – насос, 7 – розпилювач, 8 – вузол, що підлягає покриттю.

Figure 3. Flowsheet using performance of epoxy composites assessments for application of protective coatings. 1 – light, 2 – the sample under microscope with digital camera, 3 – capacity for hardener, 4 – capacity for solvent, 5 – mixer, 6 – pump, 7 – sprayer, 8 – node to be covered

Відзначимо, що розмір поверхневих шарів у багатьох випадках має той самий порядок, що й товщина захисних покриттів з досліджуваного матеріалу. У цьому випадку тверда поверхня основи, на яку наносять покриття, буде впливати на кінетику утворення поверхневих шарів біля наповнювачів [6]. Це, у свою чергу, призведе до зміни фізико-механічних характеристик покриття і дозволить направлено регулювати когезійні характеристики досліджуваних матеріалів шляхом введення у матрицю оптимальної концентрації наповнювача. Розроблені матеріали для захисних покриттів і технологію їх формування впроваджено на підприємствах хімічної, легкої, газової та електротехнічної промисловості.



Рисунок 4. Антикорозійні покриття для: а) кульового клапана та б) ємності для газоконденсату. Підприємство «Прикарпаття-трансгаз»

Figure 4. Anti-corrosion coatings for ball valve and capacity for condensate. «Prykarpattia-Transgas» Enterprise

Висновки. Запропоновані в роботі методи досліджень і технологія формування можуть бути використані для матеріалів з наповнювачами різної фізичної природи та товщини покриття. Це дозволить у подальшому оптимізувати методи отримання КМ із наперед заданими властивостями. Комплексні експериментальні дослідження й упровадження розроблених покриттів підтверджують доцільність і високу ефективність їх використання у різних галузях промисловості. В подальшому планується дослідження матеріалів та їх структурних характеристик при використанні наповнювачів.

Conclusions. The proposed methods of research and forming technology can be used for materials with fillers of different physical nature and coating thickness. This will further improve the methods of obtaining composites with predetermined properties. Comprehensive experimental study and implementation of the developed coatings testify the reasonability and high efficiency of their use in various industries. Further investigations of materials and their structural characteristics while using fillers are to be continued.

Список використаної літератури

1. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров [Текст] / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
2. Стухляк, П.Д. Вплив граничних прошарків на властивості композитних полімерних матеріалів (Огляд) [Текст] / П.Д. Стухляк, М.М. Митник, В.О. Орлов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – №1. – С.69–75.
3. Стухляк, П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями [Текст] / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, І.Г. Добротвор. – Тернопіль. – Збруч, 2008. – 208 с.
4. Дряхлушин, В.Ф. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия и ближнепольные оптические зонды: свойства, изготовление и контроль параметров [Текст] / В.Ф. Дряхлушин, В.П. Вейко, Н.Б. Вознесенский // Квант. Электроника. – 2007. – № 37(2). – С.193–203.
5. Бартнев, Г.М. Физика полимеров [Текст] / Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
6. Дослідження впливу ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних антикорозійних нанокompозитів [Текст] / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, М.В. Браїло, В.Л. Алексенко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – № 5. – С.126–132.
7. Низина, Т.А. Оптимизация свойств эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами [Текст] / Т.А. Низина, П.А. Кисляков // Строительные материалы. – 2009. – №9. – С.78–80.
8. Пул, Ч. Мир материалов и технологий: нанотехнологии [Текст] / Ч. Пул, Ф. Оуэнс; под ред. Ю.И. Головина. – М: Техносфера, 2010. – 330 с.
9. Куцай, О.М. Особливості структурної будови та властивостей наноалмазних плівкових покриттів [Текст] / О.М. Куцай. – 2011. – С.184–187.
10. Mikitaev, A. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications [Text] / A. Mikitaev [et al.]. – Nova Science Publishers, 2009. – P.329.
11. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів: В 2-х т. [Текст] / Спецвипуск журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів». – №9. – Львів: ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2012. – Т.2. – 400 с.
12. Buketov, A.V., Skirdenko V.O. Effect of pulsed magnetic field on properties of epoxy nanocomposites / A.V. Buketov, Yu.A. Karpenko, O.O. Sapronov // Metallurgy, vol.51. – №3. – 2012. – P.385.
13. Prabhu, T.N. Thermal Degradation of HDPE Short Fibres Reinforced Epoxy Composites [Text] / T.N. Prabhu, T.Demappa, V. Harish // OSR Journal of Applied Chemistry (IOSRJAC). – 2012. – 1(1). P.39–44.
14. Штовба, С.Д. Введение в теорию нечетких множеств и нечеткую логику [Электронный вариант]. – Режим доступа: <http://matlab.exponenta.ru/fuzzylogic/book1/index.php>.

Отримано 14.05.2014