

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК ДЛЯ НЕРУЙНІВНОЇ МАГНІТНОЇ ТА МАГНІТНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ ДЕФЕКТОСКОПІЇ*

І.В. Василенко¹, Н.В. Грабова¹, А.С. Литвиненко¹, В.В. Павліщук¹, С.В. Колотілов¹, М.Л. Казакевич²

¹Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. 03028, м. Київ, пр. Науки, 31.

E-mail: admini@inphyschem-nas.kiev.ua

²Державне підприємство «Колоран» Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України.

03028, м. Київ, пр. Науки, 31. E-mail: koloran@email.ua

Представлено результати розробки магнітної та магнітно-люмінесцентної рідини на основі нанорозмірних частинок CoFe_2O_4 , а також композитів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 та Fe_3O_4 з органічними полімерами. Показано, що використання рідини на основі CoFe_2O_4 для магнітної дефектоскопії дозволяє візуалізувати дефекти з шириною розкриття щонайменше 1,2 мкм. Додавання люмінесцентного барвника до магнітної рідини дає можливість одержати магнітно-люмінесцентний матеріал, використання якого дозволяє проявляти дефекти завдяки втягуванню усієї рідини в магнітне поле. Запропоновано простий спосіб приготування композицій для одержання реплік для методу магнітно-порошкової дефектоскопії, який полягає у створенні магнітних рідин Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 , що містять органічні полімери та затвердівають при видаленні розчинника. Розроблені матеріали характеризуються високою чутливістю в дефектоскопії та дозволяють легко отримувати їх без додаткових процедур та матеріалів. Бібліогр. 12, табл. 1, рис. 4.

Ключові слова: магнітна дефектоскопія, магнітно-люмінесцентна дефектоскопія, магнітні наночастинки, композиції, органічні полімери, репліки дефектів

Магнітно-порошкова дефектоскопія є зручним, швидким і надійним методом неруйнівного контролю виробів з феро- або феромагнітних матеріалів (зокрема, заліза, більшості сортів сталі і чавуну). Метод базується на візуалізації прихованого дефекту завдяки розподілу частинок магнітного матеріалу в локальних поверхневих магнітних полях намагніченого виробу, які спотворюються через наявність такого дефекту [1]. Перевагою методу магнітопорошкової дефектоскопії є відносна дешевизна, відсутність потреби в дорогому обладнанні, а також можливість виявлення підповерхневих дефектів з глибиною залягання до 3 мм (що не можна зробити методом капілярної дефектоскопії). Магнітопорошкова дефектоскопія широко застосовується в сучасній індустрії як для контролю нових виробів, так і для перевірки стану деталей в процесі експлуатації. Підвищення чутливості методу магнітної дефектоскопії можливе за рахунок зменшення розміру магнітних частинок та/або додавання барвника (зокрема, люмінесцентного).

Важливим завданням методу магнітно-порошкової дефектоскопії є фіксація результатів візуалізації дефектів. Наразі описано ряд методів, які можуть застосовуватися для фіксації зображення дефектів на поверхні виробів, таких, як послідовне нанесення на поверхню феритового порошку і шару фарби [2], розчинних силікатів [3] полівінілхлориду [4], а також використання застигаючої

індикаторної маси на основі магнітного порошку, полідиметилсилоксанового каучуку і мінерального наповнювача (SiO_2 , TiO_2 , ZnO тощо) з каталізатором вулканізації [5, 6]. Недоліками таких реплік є складний спосіб їх формування на поверхні виробу – наприклад, описане формування репліки магнітного порошку і полівінілхлориду включає ряд послідовних стадій обробки виробу і нанесення компонентів репліки (висушування, дві стадії нагрівання). Характеристики магнітного матеріалу для неруйнівної магнітної дефектоскопії значною мірою визначаються методом його виготовлення. Наразі існує проблема створення матеріалу, використання якого в методі магнітно-порошкової дефектоскопії дозволило б фіксувати зображення дефектів без застосування складних процедур або додаткових засобів (таких, як фотографії).

Мета роботи полягала в розробці композицій на основі магнітних частинок, що дозволятимуть підвищити чутливість методу магнітної дефектоскопії, а також фіксувати її результати шляхом створення реплік. Ідея роботи полягала в тому, що використання нанорозмірних частинок, зокрема, у поєднанні з люмінесцентними барвниками, дозволить підвищити чутливість одержаних на їх основі матеріалів у порівнянні з матеріалами на основі магнітних частинок мікронного розміру, а створення композицій магнітних частинок з полімерами дозволить одержувати репліки результату

* За результатами виконання цільової комплексної програми НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин» («Ресурс»), отриманих за 2016-2020 рр.

© І.В. Василенко, Н.В. Грабова, А.С. Литвиненко, В.В. Павліщук, С.В. Колотілов, М.Л. Казакевич, 2020

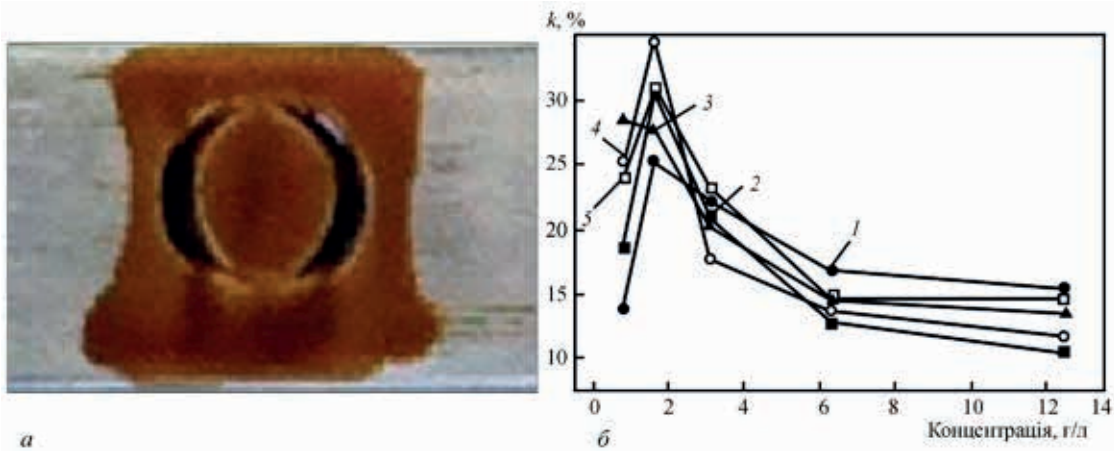


Рис. 1. Приклад візуалізації дефекту із використанням магнітної рідини на основі CoFe_2O_4 (а) та вплив концентрації магнітної рідини на контраст зображення дефекту (б). Витрата магнітної рідини, $\text{мл}/\text{м}^2$: 1 – 42; 2 – 82; 3 – 125; 4 – 167; 5 – 208

візуалізації дефекту без додаткових процедур та матеріалів, безпосередньо після проведення самої процедури дефектоскопії.

Матеріали для дефектоскопії на основі магнітних рідин. За результатами роботи розроблено магнітну рідину на основі наночастинок CoFe_2O_4 середнім розміром 8 нм (за даними ТЕМ (трансмісійної електронної мікроскопії)) [7]. Наночастинки формуються при термічному розкладі гетерометалічного комплексу $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з використанням тетраетиленгліколю як розчинника та олеїнової кислоти, яка виконує роль поверхнево-активної речовини, що обмежує ріст кристалів.

При використанні такої рідини дефект (тріщина з шириною розкриття 1,2 $\mu\text{м}$) проявляється у вигляді широкої чорної смуги (скупчення магнітної рідини), що з обох сторін оточена смугами з найменшою кількістю магнітної рідини. За класифікацією згідно з ГОСТ магнітна рідина відноситься до найвищого умовного рівня чутливості – А [8]. Показано, що використання магнітної рідини в методі магнітно-порошкової дефектоскопії дає можливість виявляти дефекти, паралельні (для області дуги) магнітному полю, що неможливо реалізувати, використовуючи магнітну суспензію.

Ефективність магнітних рідин можна оцінити за аналізом контрасту зображення дефекту в залежності від кількості нанесеної рідини та інших факторів. Контраст зображення розраховували за формулою (1), відповідно до якої 100 % контрасту відповідає чорному зображенню дефекту на білому фоні; 0 % – чорному зображенню на чорному фоні, або сірому на сірому фоні, або білому на білому.

$$k = \frac{B_{\Phi} - B_{\text{д}}}{B_{\text{б}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де k – контраст; B_{Φ} – яскравість фону; $B_{\text{д}}$ – яскравість дефекту; $B_{\text{б}}$ – яскравість білого зображення.

З аналізу залежності контрасту зображення від витрати магнітної рідини можна зробити ви-

сновак про відсутність впливу кількості рідини на якість зображення. Значення напруженості магнітного поля в діапазоні 11...19 $\text{кА}/\text{м}$ також не має суттєвого впливу на контраст. Таким чином, напруженість магнітного поля та кількість рідини в дослідженому діапазоні (11...19 $\text{кА}/\text{м}$ та 42...208 $\text{мл}/\text{м}^2$ відповідно) не мають суттєвого впливу на контраст зображення, що спрощує технологічний процес виявлення дефектів.

Залежність контрасту від концентрації магнітної рідини проходить через максимум (рис. 1). Оптимальна концентрація магнітної рідини становить 1,6 $\text{г}/\text{л}$, що суттєво менше порівняно з концентрацією, передбаченою за ГОСТ (5–25 $\text{г}/\text{л}$) [2]. У випадку суспензій магнітних мікрочастинок зображення тріщин формують лише мікрочастинки, тому малі тріщини на темному фоні деталей не візуалізуються. На відміну від суспензій мікрочастинок, уся магнітна рідина на основі наночастинок (розчинник разом з наночастинками) втягується в магнітне поле біля дефектів, зображення стає ширшим, внаслідок чого дефекти краще візуалізуються.

В порівнянні з відомими магнітними суспензіями для магнітно-порошкової дефектоскопії магнітна рідина характеризується значно вищою агрегативною та седиментаційною стійкістю, осад не випадає впродовж кількох місяців.

Завдяки тому, що зображення дефекту формують не магнітні частинки, а матеріал в цілому разом з розчинником, немає необхідності іммобілізувати барвник на магнітній частинці (на відміну від суспензій магнітних мікрочастинок) [9]. Шляхом змішування розчину люмінору 490-РТ і магнітної рідини на основі CoFe_2O_4 в керосині можна приготувати ефективний матеріал для магнітно-люмінесцентної дефектоскопії. Встановлено, що найбільш контрастне зображення формується при використанні такої магнітно-люмінесцентної рідини з концентрацією CoFe_2O_4 3 $\text{г}/\text{л}$ (рис. 2). При використанні більших концентра-

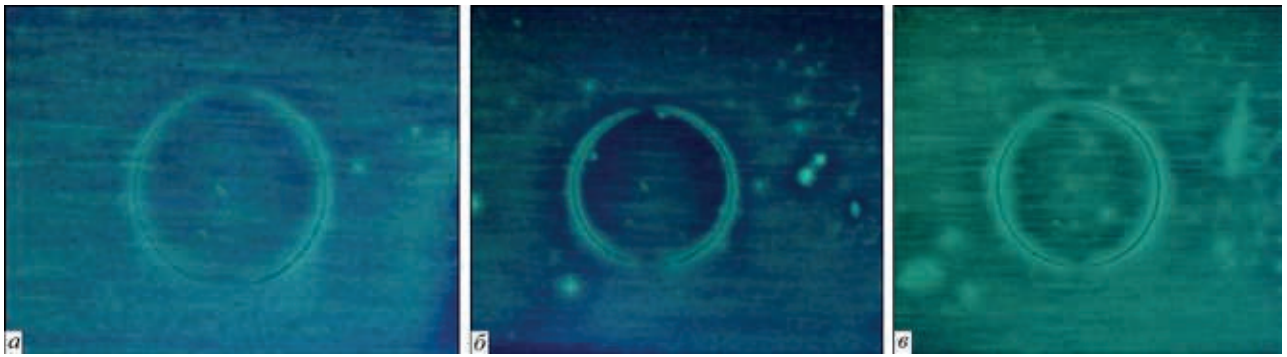


Рис. 2. Дефектограми, отримані на сталевій пластині із використанням магнітно-люмінесцентної композиції з концентрацією 1,5 г/л (а), 3 (б) і 6 (в)

цій формується менш яскраве зображення, а при використанні рідини з меншою концентрацією наночастинок зображення є менш контрастним за рахунок меншої ефективності перерозподілу рідини між об'єктом та дефектом.

Матеріали для дефектоскопії на основі магнітних наночастинок і полімерів. Для отримання реплік використано описані вище магнітні наночастинок CoFe_2O_4 з середнім розміром 8 нм та магнітні наночастинок Fe_3O_4 з середнім розміром 15 нм, одержані шляхом співсаджень з розчину солей Fe^{2+} та Fe^{3+} у співвідношенні 1:2 в лужному середовищі [10]. Розмір частинок визначено методом ТЕМ.

Досліджено композиції магнітних наночастинок на водній основі з поліетиленоксидом, карбоксиметилцелюлозою, полівінілацетатом (емульсія, після затвердіння повторно не розчиняється), полівініловим спиртом, желатином,

композиції магнітних наночастинок на неводній основі з полістиролом і поліуретаном, а також досліджено нанесення композиції магнітних наночастинок на попередньо сформовану плівку сополімеру фторвініл-фторпропілену. Як розчинник для композицій з полістиролом і поліуретаном використовували суміш толуолу з гексаном [11, 12].

Випробування композицій проводили на дефекті на сталевій пластинці з шириною розкриття 1,2 мкм, що відноситься до рівня чутливості А. Після нанесення на поверхню намагніченого зразку, не знімаючи магніт, композицію висушували шляхом нагріву до 50...60 °С феном в слабкому потоці повітря для уникнення механічної деформації плівки. Процес сушки займав біля 10 хв. Після висушування плівки магніт прибирали, а утворену репліку плівку за можливості знімали з використанням шпателью. У випадку нерозчинного в воді сополіме-



Рис. 3. Залежність вигляду репліки Fe_3O_4 /полістирол/толуол від концентрації Fe_3O_4 в композиції 0,5 г/л (а); 1 (б); 2 (в)

Порівняння композицій на основі магнітних рідин та полімерів

Полімер, його оптимальна концентрація	Переваги	Недоліки
Поліетиленоксид, 0,5 % ¹	утворює еластичну плівку	крихка репліка
Фторвініл-фторпропіленовий сополімер ²		нерозчинний в воді
Полівініловий спирт, 2 % ¹		важкорозчинний
Полівінілацетат, 5 % ¹		дестабілізує магнітну рідину
Карбоксиметилцелюлоза ¹		утворює в'язкі розчини – низька чутливість
Желатин, 2,5 % ¹	утворює міцну стійку плівку, контрастне зображення	необхідність роботи з гарячими розчинами. Репліка деформується при зберіганні у вологому повітрі
Полістирол, 2 % ³		плівка важко відокремлюється від поверхні
Поліуретан, 5 % ³		

Примітки. 1 – магнітна рідина на основі CoFe_2O_4 , розчин в воді; 2 – на попередньо сформовану плівку сополімеру в толуолі наносили магнітну рідину на основі CoFe_2O_4 в воді; 3 – магнітна рідина на основі Fe_3O_4 , розчин в суміші толуол-гексан.

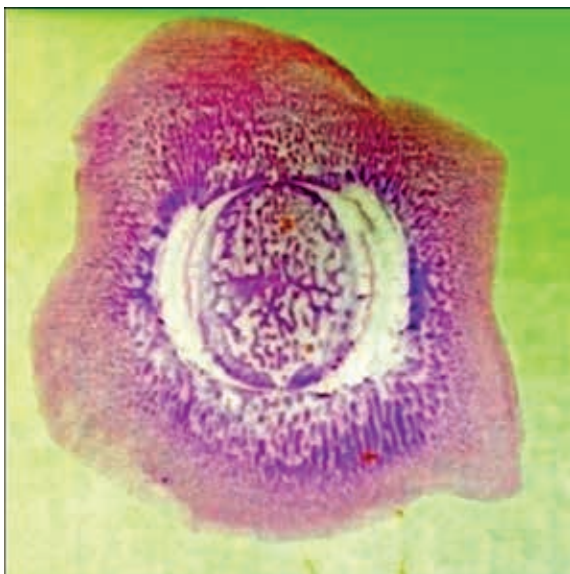


Рис. 4. Зображення дефекту (репліка), отримане з використанням магнітно-люмінесцентної композиції з полівініловим спиртом. Рисунок подано в інвертованому забарвленні для кращого відтворення при друці

ру фторвінілу-фторпропіленову на поверхню зразка наносили розчин полімеру в толуолі, висушували, на отриману плівку наносили магнітну рідину на основі води, зразок намагнічували, висушували, після чого відокремлювали плівку полімеру разом з зображенням дефекту. В таблиці наведено переваги і недоліки утворених плівок, а на рис. 3 показано репліки, отримані із використанням композиції Fe_3O_4 з полістиролом і поліуретаном.

На основі композиції магнітної рідини $CoFe_2O_4$ з полівініловим спиртом шляхом додавання водного розчину флуоресцеїну створено магнітно-люмінесцентну композицію. При використанні такої композиції зображення дефекту формується шляхом втягування всієї композиції в магнітне поле дефекту, а після висихання композиції скупчення масиву магнітних частинок, що осіли в зоні дефекту, гасить люмінесценцію флуоресцеїну, і зображення дефекту в світлі УФ лампи виглядає як чорні смуги на яскраво зеленому фоні (рис. 4).

Висновки

Розроблено метод синтезу хімічно- та седиментаційно-стійкої магнітної рідини на основі наночастинок $CoFe_2O_4$ розміром 8 нм, олеїнової кислоти та керосину. За результатами випробування розробленої магнітної рідини встановлено, що напруженість магнітного поля в межах 11...19 кА/м та кількість рідини в межах 42...208 мл/м² не мають суттєвого впливу на контраст зображення дефекту, а максимальний контраст зображення дефекту досягається при концентрації магнітних частинок в рідині 1,6 г/л.

Показано, що зображення дефекту формують не магнітні частинки, а матеріал в цілому разом з розчинником, тому додавання люмінесцентно-

го барвника до рідини дозволяє одержати магнітно-люмінесцентний матеріал для дефектоскопії.

Серед композицій для одержання реплік за методом магнітно-порошкової дефектоскопії на основі магнітних рідин Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$ і органічних полімерів найбільш перспективними є композиції з полівініацетатом, полістиролом та поліуретаном. Знайдено оптимальний вміст полімерів в композиціях, що забезпечує створення найбільш контрастних зображень. Розроблені матеріали характеризуються високою чутливістю в дефектоскопії та дозволяють легко одержувати репліки без додаткових процедур та матеріалів.

Список літератури

- (1976) *Неразрушающий контроль металлов и изделий*. Справочник. Самойлович Г.С. (ред.). Москва, Машиностроение.
- Райнсхаген К. Способ визуализации дефектов на поверхности; заявитель и патентовладелец «Швайссиндустри Орликон Бюрле АГ». СССР Пат. № 456433. № 1375553/25-28, заявл. 06.11.69, опубл. 05.01.75, бюллетень № 1.
- Walther K.G., Walther R.G. Method and apparatus for Magnetic testing of metallic work pieces. США Пат. 4,992,732. Assignee Magfoil & It GmbH. № 345,762, filed 01.01.1989, published 12.02.1991.
- Purdy R. (1968) *Non-destructive Testing*, 363–369.
- Савенкова А.В., Семеновская И.Б., Семенова Л.В. Индикаторная масса для магнитопорошкового контроля. СССР Пат. № 557306. № 2327791/28, заявл. 23.02.76, опубл. 05.05.77, бюллетень № 17.
- Алексеев Б.Ф., Савенкова А.В., Семеновская И.Б., Мурашова В.Г., Захарова З.М., Коновалова Е.А. Индикаторная масса для магнитопорошковой дефектоскопии. СССР Пат. № 637652. № 2483635/25-28, заявл. 04.05.77, опубл. 15.12.78. Бюллетень № 46.
- Василенко І.В., Колотілов С.В., Казакевич М.Л., Павлищук В.В. (2017) Магнітна рідина для магнітопорошкової дефектоскопії. Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. № 201611965, заявл. 25.11.16, патент на корисну модель № 116493 зареєстр. 25.05.2017, опубл. 25.05.2017 р., бюл. № 10.
- (1992) ГОСТ 21105-87. Контроль неразрушающий. Магнитно-порошковый метод; Введ. 01.01.1988 взамен ГОСТ 21105-75; перизд. (апрель 1992 г.) с Изменением № 1, утвержденным в сентябре 1989 г. (ИУС 1-90). Москва, Изд-во стандартов.
- Василенко І.В., Казакевич М.Л., Павлищук В.В. (2018) Создание магнитных и магнитно-люминесцентных жидкостей на основе наночастиц $CoFe_2O_4$ для неразрушающей дефектоскопии. *Теоретическая и экспериментальная химия*, **54**, 333–337.
- Giri J., Thakurta S.G., Bellare J. et al. (2005) Preparation and characterization of phospholipid stabilized uniform sized magnetite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, **293**, 62–68.
- N.V. Grabovaya, I.V. Vasylenko, A.S. Lytvynenko et al. (2019) Composites of magnetic nanoparticles and polymers for non-destructive flaw detection. Abstract book of International research and practice conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019), Lviv, August 27–30, 2019, Ukraine, 137.
- Василенко І.В., Грабова Н.В., Литвиненко А.С., Павлищук В.В., Колотілов С.В. (2020) Композити магнітних наночастинок і полімерів для неруйнівної дефектоскопії. Заявка на патент № а202001161 Україна. Заявник і патентовласник Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України.

References

- (1976) *Nondestructive testing of metals and products: Reference book*. Ed. by G.S. Samoilovich. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].

2. Reinshagen, K. Method of visualization of surface defects; Schweissindustrie Oerlikon Buehrle AG. USSR Pat. 456433, 1375553/25-28, filed 06.11.69, published 05.01.75 [in Russian].
3. Walther, K.G., Walther, R.G. Method and apparatus for magnetic testing of metallic work pieces. USA Pat. 4,992,732. Assignee Magfoil & It GmbH, 345,762, filed 01.01.1989, published 12.02.1991.
4. Purdy, R. (1968) Non-destructive Testing, 363–369.
5. Savenkova, A.V., Semenovskaya, I.B., Semenova, L.B. Indicator mass for magnetic particle flaw detection. USSR Pat. 557306, 2327791/28, filed 23.02.76, published 05.05.77 [in Russian].
6. Alekseev, B.F., Savenkova, A.V., Semenovskaya, I.B., Murashova, V.G., Zakharova, Z.M., Konovalova, E.A. Indicator mass for magnetic particle flaw detection. USSR Pat. 637652, 2483635/25-28, filed 04.05.77, published 15.12.78 [in Russian].
7. Vasylenko, I.V., Kolotilov, S.V., Kazakevych, M.L., Pavlishchuk, V.V. (2017) Magnetic fluid for magnetic particle flaw detection. IPC of NANU, u 201611965, filed 25.11.16, Pat. on utility model, 116493, registered 25.05.2017, published 25.05.2017 [in Ukrainian].
8. (1992) GOST 21105-87. Nondestructive testing. Magnetic-particle method; Introd. 01.01.1988 instead of GOST 21105-75; reedit.. April 1992. Moscow, Izd-vo Standartov [in Russian].
9. Vasilenko, I.V., Kazakevich, M.L., Pavlishchuk, V.V. (2018) Development of magnetic and magnetic-luminescent fluids based on CoFe₂O₄ nanoparticles for nondestructive flaw detection. *Teoreticheskaya i Eksperimentalnaya Khimiya*, **54**, 333–337 [in Russian].
10. Giri, J., Thakurta, S.G., Bellare, J. et al. (2005) Preparation and characterization of phospholipid stabilized uniform sized magnetite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, **293**, 62–68.
11. Grabovaya, N.V., Vasylenko, I.V., Lytvynenko, A.S. et al. (2019) Composites of magnetic nanoparticles and polymers for non-destructive flaw detection. In: Abstr. of Papers of Int. Research and Practice Conf. on Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2019 (Lviv, August 27–30, 2019, Ukraine), 137.
12. Vasylenko, I.V., Grabova, N.V., Lytvynenko, A.S., Pavlishchuk, V.V., Kolotilov, S.V. (2020) Composites of magnetic nanoparticles and polymers for nondestructive flaw detection. Pat. Appl.a202001161, Ukraine, IPC [in Ukrainian].

COMPOSITES BASED ON MAGNETIC NANOPARTICLES FOR NONDESTRUCTIVE MAGNETIC AND MAGNETIC-LUMINESCENT FLAW DETECTION

I.V. Vasylenko¹, N.V. Grabova¹, A.S. Lytvynenko¹, V.V. Pavlishchuk¹, S.V. Kolotilov¹, M.L. Kazakevych²

¹L.V. Pissarzhevskii Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine. 31 Nauka Prosp., 03028, Kyiv, Ukraine.
E-mail: admini@inphyschem-nas.kiev.ua

²State Enterprise «Koloran» of L.V. Pissarzhevskii Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine. 31 Nauka Prosp., 03028, Kyiv, Ukraine. E-mail: koloran@email.ua

The paper presents the results of development of magnetic and magnetic-luminescent fluid based on nanosized CoFe₂O₄ particles, as well as composites of CoFe₂O₄ and Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with organic polymers. It is shown that application of CoFe₂O₄-based fluid for magnetic flaw detection allows visualization of defects with the total opening width of at least 1.2 ~m. Addition of luminescent dye to magnetic fluid enables producing magnetic-luminescent material, application of which allows detection of defects due to drawing of the entire fluid into the magnetic field. A simple technique is proposed for preparation of compositions to obtain replicas for magnetic particle flaw detection. It consists in development of Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ magnetic fluids, which contain organic polymers, and solidify upon removal of the solvent. Developed materials are characterized by a high sensitivity at flaw detection, and can be readily produced without additional procedures or materials. 12 Ref., 1 Table, рис. 4

Keywords: magnetic flaw detection, magnetic-luminescent flaw detection, magnetic nanoparticles, compositions, organic polymers, defect replicas

Надійшла до редакції 09.07.2020

«Kharkiv PromDays 2020»

28-30 жовтня 2020

Єдина промислова подія в Україні, що привертає увагу всіх фахівців машинобудівельної та енергетичної галузі.



«Арт-завод МЕХАНІКА»:
Харків, вул. Плеханівська, 126,
метро «Завод ім. Малишева»
(057) 756-20-48, (067) 579-64-47
E-mail: info@adt.com.ua
www.adt.com.ua