

В процессе рассеяния энергии вибраций композит подвергается переменному во времени пространственно неоднородному силовому воздействию. При этом при импульсном воздействии, например, в зоне абразивного резания, разные участки объема композита встречают очередной волновой фронт вибраций, находясь в разных фазах свойственных им обратимых структурных перестроек. Тем не менее, полученные результаты свидетельствуют, что в композитах различных структур формируется единый канал преимущественного рассеяния поступающей энергии вибраций. Оптимальной следует считать такую структуру материала, которая обеспечивает вовлечение наибольшей доли мод собственных колебаний демпфирующих элементов композита в процесс самофокусировки, отвечающий за эффективное нетепловое рассеяние внешней энергии.

Наведено експериментальні дані, що описують процес демпфування композиційними матеріалами на полімерних зв'язках, що містять нанометричні демпфуючі елементи, представлені масивними металокомплексними фрагментами, прищепленими до сітчастого полімеру. Обґрунтовано уявлення про механізм структурних переходів, які обумовлюють розсіювання енергії механічних коливань в ході адаптивних змін у будові інструментальних композитів

Ключові слова: інструментальний композит, комплексні сполуки, час релаксації.

Experimental data describing damping of vibration process in composite cross – linked polymer materials containing nanometric elements with massive metal complexes is presented. The mechanism of structural transitions causing power dissipation of mechanical vibrations during adaptive changes in the structure is grounded.

Keywords: composite tool, metal complexes, relaxation time.

Поступила 29.06.2015 г.

УДК 621.921:547.639

В. С. Гаврилова¹; **С. Н. Дуб**¹, д-р. техн. наук; **С. В. Жильцова**², канд. хим. наук;
Е. А. Пащенко¹, д-р. техн. наук; **Э. Н. Луцак**¹

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Донецкий национальный университет, г. Винница, Украина

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА

Представлены результаты исследования методом наноиндентирования механических свойств эпоксидно-полисилоксановых композитов с добавками высокодисперсных наполнителей. Показано, что базисный эпоксидный полимер без добавок имеет максимальную ползучесть. При увеличении содержания в композитах добавок кремнийорганического наполнителя и графита увеличивается их твердость и снижается ползучесть. Определен состав композита, для которого диссипация упругой энергии минимальна.

Ключевые слова: эпоксидно-полисилоксановый нанокompозит, наноиндентирование, твердость, ползучесть, диссипация упругой энергии.

Введение

Улучшение эксплуатационных свойств полимерных покрытий для осуществления холодного пластического деформирования высокопрочных материалов остается актуальной задачей. На свойства полимерных композиционных материалов, содержащих высокодисперсные наполнители, существенно влияет взаимодействие на границе раздела фаз наполнитель – матрица. Для гетерогенных систем особенно велика роль релаксационных процессов, так как из-за больших степени наполнения, скорости и температуры формирования отвержденная система характеризуется высоким уровнем остаточных напряжений, возникающих вследствие заторможенности релаксационных процессов и различия термических коэффициентов линейного расширения полимера и наполнителя [1].

В местах перенапряжений материал при эксплуатации разрушается. Эффективным методом снижения остаточных напряжений является введение микроколичеств модифицирующих веществ, способствующих ускорению релаксационных процессов и образованию более равномерной и менее напряженной надмолекулярной структуры полимера. Молекулярная подвижность в системе определяется химической природой компонентов и интенсивностью их взаимодействия [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования методом наноиндентирования механических свойств эпоксидно-полисилоксанового нанокомпозита с разным содержанием модифицирующих добавок в присутствии высокодисперсных антифрикционных наполнителей, а также без их введения.

Методика исследования

Для исследования изготовили образцы эпоксидного полимера (ЭП) сетчатого строения без добавок (исх.), а также с добавлением высокодисперсных наполнителей (кремнийорганический наполнитель (КОН), полученный золь-гель методом, аэросил марки А-380), в отсутствие или при наличии антифрикционных наполнителей (графит, дисульфид молибдена MoS_2) в их составе (см. таблицу). Указанные образцы нанокомпозитов нанесли на поверхность пластинок из стали 45.

Вязкоупругое механическое поведение полимеров при деформировании изучали способом циклического наноиндентирования (НИ), которое позволяет наблюдать рассеяние упругой энергии в контакте при его упругом деформировании индентором. Испытания проводили с помощью нанотвердомера индентором Берковича. Применяли трехкратное нагружение индентора, каждый раз до более высокой нагрузки P : 2,5; 5 и 10 мН. Длительность нагружения составляла 5, 15 и 40 с, продолжительность выдержки индентора под максимальной нагрузкой – 10 с. Из полученных зависимостей перемещения индентора от приложенной нагрузки (при трех скоростях нагружения – 0,25, 0,67 и 2,0 мН/с до максимального значения 10 мН) определяли твердость и модуль упругости.

Механические свойства, определенные методом НИ

№ п/п	Состав образцов	E , ГПа	H , ГПа	h_{max} , нм	P , мН	t , с	dP/dt , нН/с	E_d , 10^{-12} ·Дж	
								$P = 2,5$ мН	$P = 5$ мН
1	ЭП	4,3	0,200	1549	9,33	5	1,96	107,86	309,64
		4,4	0,197	1583	9,66	15	0,65	71,22	212,62
		4,8	0,178	1641	9,75	40	0,25	39,43	128,42
2	ЭП + 1% КОН	4,7	0,209	1504	9,30	5	1,96	109,83	321,61
		5,0	0,215	1511	9,69	15	0,65	69,70	216,48
		5,3	0,195	1564	9,74	40	0,25	36,36	132,59
3	ЭП + 3% КОН	7,9	0,257	1321	9,42	5	1,96	115,27	320,89
		6,4	0,237	1406	9,63	15	0,65	72,47	216,85
		6,1	0,201	1521	9,73	40	0,25	41,13	145,11
4	ЭП + 1% КОН + графит	12,2	0,434	1011	9,36	5	–	96,49	248,04
		9,0	0,342	1170	9,67	15	–	65,26	166,42
		11,9	0,375	1121	9,75	40	–	0,03	32,02
5	ЭП + 3% КОН + графит	15,2	0,423	1059	9,52	5	1,96	65,99	134,44
		12,3	0,432	1044	9,68	15	0,65	–	–
		12,0	0,316	1190	9,75	40	0,25	44,04	137,80
6	ЭП + 3% КОН + MoS_2	5,43	0,237	–	–	5	–	137,064	385,05
		5,69	0,237	–	–	15	–	92,367	288,769
		5,75	0,208	–	–	40	–	62,867	200,643
7	ЭП + 3% А-380 + графит	5,26	0,200	–	–	5	–	124,744	338,326
		5,87	0,199	–	–	15	–	74,104	212,623
		6,15	0,182	–	–	40	–	41,416	128,675
8	Эталон – плавленый кварц	73,7	9,22	257	9,26	5	1,96	127,995	370,642
		74,3	9,54	261	9,68	15	0,65	76,580	245,558
		74,2	9,47	262	9,76	40	0,25	36,433	133,380

В полимерах из-за диссипации упругой энергии образуются петли гистерезиса при повторном нагружении индентора (вязкоупругость) и увеличивается глубины отпечатка при выдержке

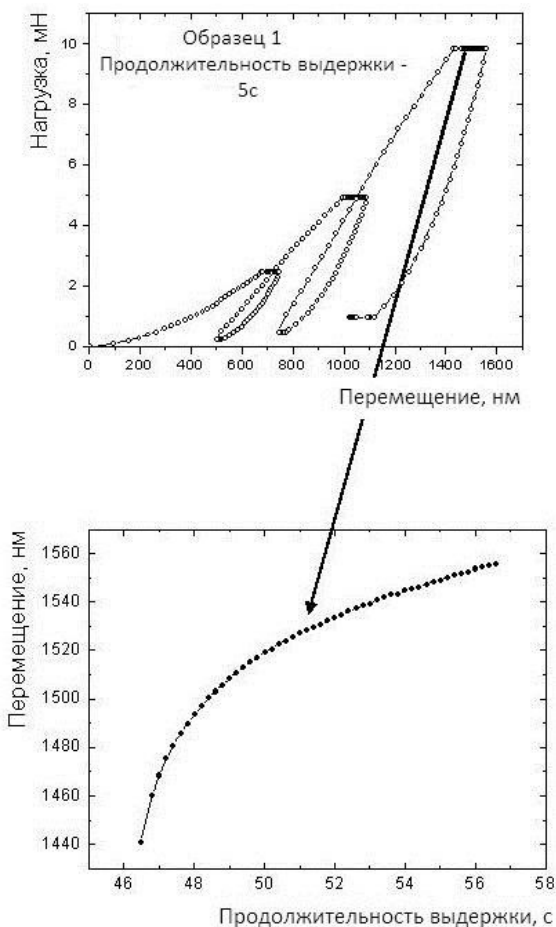


Рис. 1. Зависимость перемещения индентора от продолжительности выдержки индентора под максимальной нагрузкой

индентора под максимальной нагрузкой (ползучесть) (рис. 1). Площадь под петлей гистерезиса на графике зависимости перемещения индентора от приложенной нагрузки характеризует величину диссипации упругой энергии E_d .

Участок выдержки индентора при нагрузке 10 мН в течение 10 с (см. рис. 1) использовали для определения параметров ползучести образцов по методике [3], основанной на построении зависимости скорости деформации под индентором Берковича от напряжения в отпечатке. Скорость деформации $d\varepsilon/dt$ при наноиндентировании вычисляли как $(1/h)(dh/dt)$, где h – текущая глубина отпечатка при проникновении индентора, t – продолжительность процесса. В качестве меры напряжения в отпечатке применяли среднее контактное давление (СКД), которое находили путем деления нагрузки, приложенной к индентору, на площадь проекции отпечатка. Основной параметр ползучести – показатель степени B для зависимости скорости деформации от напряжения σ – определяли из степенных уравнений вида $\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^B$, которыми

описывали полученные экспериментальные зависимости скорости деформации в отпечатке от среднего контактного давления на участке выдержки индентора под максимальной нагрузкой.

Результаты исследования и их обсуждение

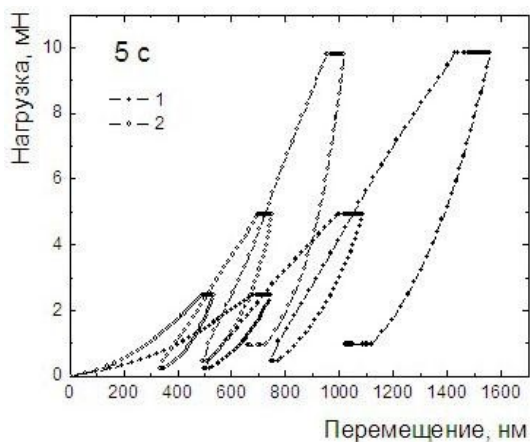


Рис. 2. Кривые нагружения индентора при испытаниях исходного образца 1(1) и образца 4(2)

Результаты измерения твердости образцов приведены в таблице. Твердость исходного образца – 0,20 ГПа, модуль упругости – около 4 ГПа. Это типичные значения для полимеров. Добавка наночастиц кремнийорганического наполнителя слабо влияет на твердость. Добавка наногрфита повышает твердость композита в два раза. Для всех образцов наблюдается рост твердости с увеличением скорости нагружения индентора, что типично для вязкоупругих материалов (рис. 2).

В указанных образцах нанокompозитных покрытий из-за их вязкоупругости происходит диссипация упругой энергии, что проявляется в образовании петель гистерезиса, ширина

которых увеличивается с повышением скорости деформации в контакте. Из всех исследованных

образцов наименьшие значения величины диссипации упругой энергии при максимальной скорости нагружения имеет композит на основе эпоксидного полимера с введенным химическим способом КОН (3%) и добавкой графита (образец 5 в таблице).

Вследствие ползучести исследуемых материалов глубина отпечатка со временем при постоянной нагрузке увеличивается. Максимальная ползучесть характерна для эпоксидной смолы (образец 1). Ползучесть резко снижается при увеличении содержания в композитах включений КОН и графита и вызванным этим повышением твердости (см. таблицу). На рис. 3 в двойных логарифмических координатах показана зависимость скорости деформации от напряжения образцов 1 и 4. Наклон кривой ползучести (показатель степени B в уравнении $\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^B$) изменяется от 18 до 24.

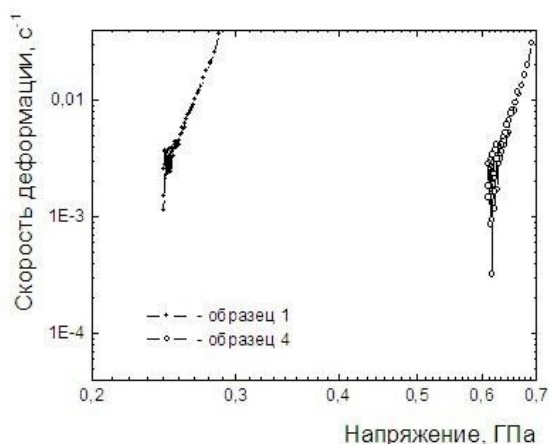


Рис. 3. Зависимость скорости деформации от напряжения образцов 1 и 4

Выводы

Базисный эпоксидный полимер без добавок имеет максимальную ползучесть. При увеличении содержания в композитах включений кремнийорганического наполнителя и графита и вызванном этим повышением твердости ползучесть резко снижается.

Наименьшие значения величины диссипации упругой энергии при максимальной скорости нагружения имеет композит на основе эпоксидного полимера с введенным кремнийорганическим наполнителем (3%) и добавкой графита.

Наведено результати дослідження методом наноіндентування механічних властивостей епоксидно-полісілоксанових композитів з добавками вискодисперсних наповнювачів. Показано, що базисний епоксидний полімер без добавок має максимальну повзучість. При збільшенні вмісту в композитах добавок кремнійорганічного наповнювача і графіту збільшується їх твердість і знижується повзучість. Визначено склад композиту, для якого дисипація пружної енергії мінімальна.

Ключові слова: епоксидно-полісілоксановий нанокомпозит, наноіндентування, твердість, повзучість, дисипація пружної енергії.

The results of nanoindentation research of mechanical properties of epoxy-polysiloxane composites with the addition of fine fillers are presented. It is shown that the base epoxy resin without additives has a maximum creep. By increasing the content of additives of the silicone filler and graphite in composites their hardness increases and creep is reduced. The composition of the composite was determined, for which the elastic energy dissipation is minimal.

Key words: epoxy-polysiloxane nanocomposite, nanoindentation, hardness, creep, elastic energy dissipation.

Литература

1. Макромолекулы на границе раздела фаз / под ред. Ю. С. Липатова. – К.: Наук. думка, 1971. – 263 с.
2. Гуль В. Е., Акутин М. С. Основы переработки пластмасс. – М.: Высш. шк., 1985. – 400 с.
3. Raman V., Berriche R. An investigation of the creep processes in tin and aluminium using a depth-sensing indentation technique // J. Mater. Res. – 1992. – 7. – P. 627–638.

Поступила 12.07.15