

Прочность сцепления при отрыве и сдвиге эпоксидных нанокompозитных покрытий, наполненных ультрадисперсным алмазом

А. В. Букетов^а, Н. А. Долгов^б, А. А. Сапронов^а, В. Д. Нигалатий^а

^а Херсонская государственная морская академия, Херсон, Украина

^б Институт проблем прочности им. Г. С. Писаренко НАН Украины, Киев, Украина

При формировании нанокompозитных материалов используется эпоксидный диановый олигомер ЭД-20, в качестве отвердителя – полиэтиленполиамин, наполнителя – ультрадисперсный алмаз с размером частиц 4–6 нм. При этом эпоксидную диановую смолу ЭД-20 подогревали до температуры 353 К и проводили гидродинамическое смешивание олигомера и нанонаполнителя с последующей ультразвуковой обработкой композиции. Исследовано влияние концентрации наночастиц ультрадисперсного алмаза на адгезионные свойства композитов. Адгезионные характеристики материалов определяли путем измерения разрушающих напряжений при равномерном отрыве склеенных цилиндрических образцов. Прочность сцепления при сдвиге исследовали путем измерения усилия при отрыве плоских металлических образцов, соединенных внахлестку с помощью адгезива (нанокompозитного материала). Площадь склеивания образцов при испытаниях на отрыв и сдвиг была одинаковой. При концентрации наночастиц 0,010...0,025 мас.ч на 100 мас.ч эпоксидного олигомера ЭД-20 прочность сцепления при отрыве составляет 25,0...26,3 МПа. Установлено, что с введением наночастиц оптимальной концентрации прочность сцепления при отрыве повышается в 1,5 раза (до 34,3 МПа), при сдвиге – в 1,3 раза (до 10,8 МПа) по сравнению с необработанной матрицей. После введения наночастиц концентрацией 0,075...1,0 мас.ч адгезионная прочность материалов снижается. Исследована поверхность отрыва соединения нанокompозитное покрытие – металлическая основа. Показано, что прочность сцепления при отрыве покрытия с когезионным характером разрушения максимальная, в то время как прочность сцепления при сдвиге покрытия со смешанным (адгезионно-когезионным) характером разрушения – повышена.

Ключевые слова: ультрадисперсный алмаз, эпоксидный нанокompозит, прочность сцепления при отрыве, прочность сцепления при сдвиге.

Введение. В настоящее время применение композиционных материалов (КМ) в различных отраслях промышленности является весьма актуальным. При этом необходимо учитывать, что ресурс работы большинства механизмов и деталей в значительной степени определяется стабильностью их эксплуатационных характеристик. Использование покрытий на основе КМ позволяет защитить технологическое оборудование от воздействия внешних факторов (агрессивная среда, знакопеременные температуры и др.). При этом существенное внимание уделяется исследованию адгезионной прочности, так как она обеспечивает способность покрытий сопротивляться отслаиванию в процессе эксплуатации.

Развитие нанотехнологий позволяет улучшать механические характеристики КМ, в частности нанодисперсные частицы влияют на их прочность [1, 2]. Частицы наноалмазов повышают механические характеристики электрохимических покрытий на основе хрома [3–7], никеля [8–11], меди [10] и цинка [10]. Однако наиболее перспективным является их использование в полимерных композиционных материалах для увеличения износо- и коррозионной стойкости [12–16].

Среди наноматериалов (фуллерены, нанотрубки) ультрадисперсный алмаз (УДА) имеет улучшенные физико-химические и механические характеристики. Поверхность УДА, полученного в нестационарных (жестких) условиях взрыва, является негладкой и может содержать кислородсодержащие функциональные группы. Поэтому его

частицы обладают комплексом улучшенных свойств благодаря химическому и физическому взаимодействию со связующим, что позволяет значительно повысить адгезионную прочность материалов [17–22].

Цель работы заключается в установлении оптимальной концентрации ультрадисперсного алмазного наполнителя в эпоксидных нанокompозитных материалах с улучшенными адгезионными свойствами.

Материалы и методика исследования. В качестве основного компонента для связующего при формировании эпоксидных КМ использовали эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), который характеризуется высокой адгезионной и когезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на поверхности сложного профиля.

Для сшивания, т.е. физического и химического взаимодействия компонентов при полимеризации эпоксидных композиций, использовали отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА, ТУ 6-05-241-202-78). Известно [23], что ПЭПА является низкомолекулярным веществом, которое состоит из таких взаимосвязанных компонентов: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Для сшивания КМ в композицию добавляли отвердитель при стехиометрическом соотношении компонентов (мас.ч): ЭД-20:ПЭПА – 100:10.

В качестве наполнителя использовали УДА, полученный методом детонационного синтеза в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. Размер наночастиц алмаза (4–6 нм) определяли методом электронной микроскопии.

В составе синтезированного УДА в структуре наночастиц кроме углерода (80...88%), который в основном находится в алмазной фазе, имеется значительное количество гетероатомов, причем их концентрация зависит от условий синтеза материала, его очистки и последующей обработки [19–21]. В частицах присутствует также кислород (10% и больше), водород (0,5...1,5%), азот (2...3%) и огнеупорный остаток (0,5...8,0%), включающий оксиды, карбиды и соли различных элементов, таких как Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и т.п. [17–22]. Эти соединения наряду с неалмазным углеродом относятся к группе твердофазных примесей. Общий вид наполнителя показан на рис. 1.

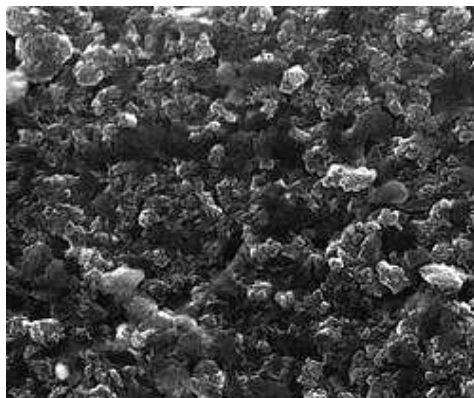


Рис. 1. Частицы УДА наполнителя [24].

Эпоксидный КМ с УДА наполнителем формировали по следующей технологии: предварительное дозирование эпоксидной диановой смолы ЭД-20; подогрев ее до температуры $T = 353 \pm 2$ К и выдержка в этих условиях $20 \pm 0,1$ мин; дозирование нанонаполнителя и дальнейшее введение его в эпоксидное связующее; гидродинамическое совмещение олигомера ЭД-20 и нанонаполнителя при $1 \pm 0,1$ мин; ультразвуковая обработка композиции $1,5 \pm 0,1$ мин и ее охлаждение до комнатной температуры в течение 60 ± 5 мин; введение отвердителя ПЭПА и перемешивание компо-

зиции в течение $5 \pm 0,1$ мин. В дальнейшем отверждение КМ проводили по экспериментально установленному режиму: формирование образцов и их выдержка в течение $12 \pm 0,1$ ч при температуре $T = 293 \pm 2$ К; нагрев со скоростью 3 К/мин до температуры $T = 393 \pm 2$ К и выдержка $2 \pm 0,05$ ч, затем медленное охлаждение до $T = 293 \pm 2$ К. С целью стабилизации структурных процессов перед проведением испытаний образцы из КМ выдерживали 24 ч на воздухе при $T = 293 \pm 2$ К.

Исследовали прочность сцепления при отрыве и сдвиге разработанных покрытий. Для испытаний изготавливали по десять образцов с различной концентрацией наполнителя.

Прочность сцепления матрицы с металлической основой исследовали путем измерения разрушающих напряжений (метод грибков) при равномерном отрыве пары склеенных образцов согласно ГОСТ 14760-69 (рис. 2,а). Диаметр рабочей части стальных образцов d при отрыве составлял 25 мм. Прочность сцепления при сдвиге исследовали в соответствии с ГОСТ 14759-69, аналогично измеряя силу отрыва клеевых соединений стальных образцов (рис. 2,б) на автоматизированной разрывной машине УМ-5 при скорости нагружения 10 Н/с. Отметим, что площадь склеивания образцов, которые исследовали при отрыве и сдвиге, была одинаковой.

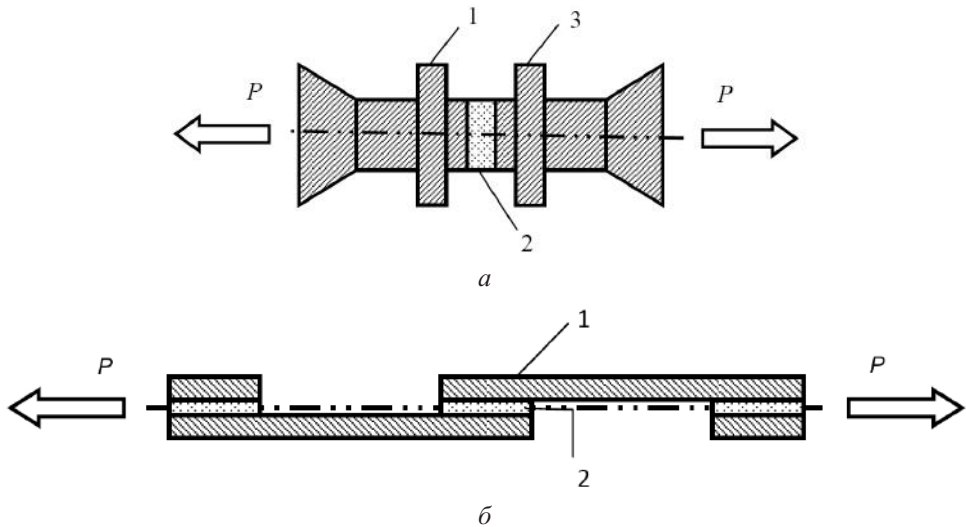


Рис. 2. Схема формирования образцов для исследования прочности сцепления при отрыве (а) и сдвиге (б): 1, 3 – основа; 2 – КМ.

Результаты исследований и их обсуждение. В [12] исследовали физико-механические характеристики эпоксидных композитов при различной концентрации УДА наполнителя. Определена его оптимальная концентрация q в КМ с повышенными прочностными свойствами, составляющая 0,050 мас.ч на 100 мас.ч олигомера ЭД-20. Для такого материала имеем: предел прочности при изгибе $\sigma_{изг} = 73,1$ МПа; остаточные напряжения $\sigma_{ост} = 1,04$ МПа; модуль упругости $E = 3,2$ ГПа; теплостойкость по Мартенсу $T = 341$ К. Однако значительный интерес представляет разработка эпоксидных материалов и защитных покрытий на их основе с повышенными механическими свойствами. Ниже приведены результаты исследования прочности сцепления при сдвиге и отрыве разработанных нанокompозитных материалов [12].

На первом этапе исследовали влияние концентрации наночастиц на прочность сцепления КМ при отрыве σ_a . Установлено, что прочность сцепления σ_a модифицированной ультразвуком эпоксидной матрицы составляет 24,4 МПа (на рис. 3

кривая 1). Введение наночастиц концентрацией $q = 0,010...0,025$ мас.ч в эпоксидный олигомер приводит к повышению характеристик прочности сцепления при отрыве до 25,0...26,3 МПа. Поскольку прочность сцепления при отрыве увеличивается при незначительном введении наночастиц, по-видимому, на их поверхности содержатся активные функциональные группы. При этом наблюдается смешанный (адгезионно-когезионный) характер отрыва (рис. 4,а). С повышением концентрации наночастиц до 0,05 мас.ч на зависимости адгезионной прочности от концентрации добавок отмечается максимум, при этом $\sigma_a = 34,3$ МПа. Вероятно, улучшение механических свойств КМ обусловлено образованием пространственной сетки полимера с равномерно распределенными частицами по объему, которые формируют упорядоченную структуру и ускоряют протекание физико-химических процессов взаимодействия композиции с основой. Следовательно, такие материалы характеризуются повышенными адгезионными свойствами, о чем свидетельствует когезионный характер отрыва эпоксидных нанокompозитных покрытий (рис. 4,б).

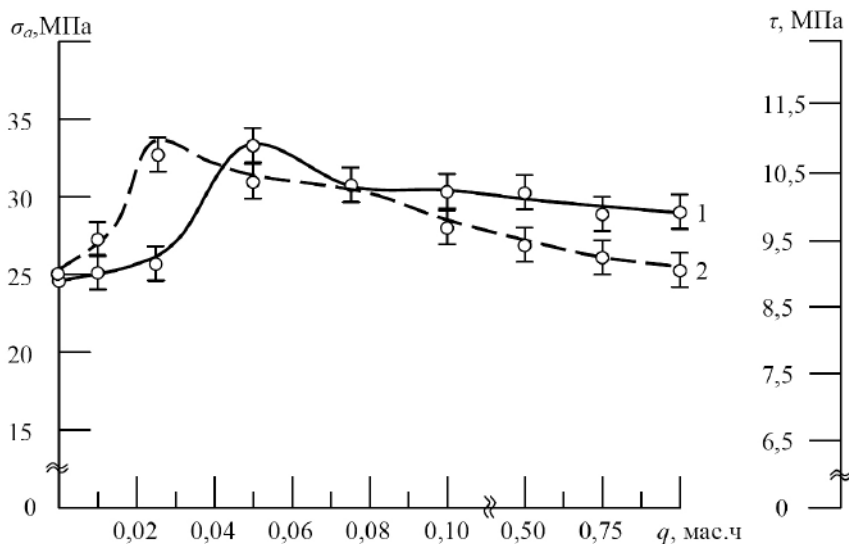
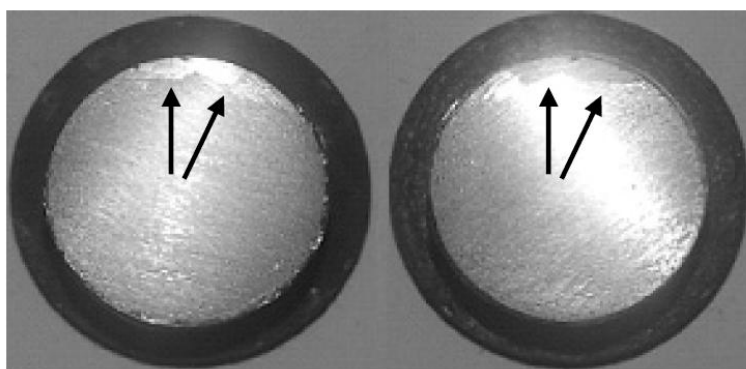


Рис. 3. Зависимость прочности сцепления КМ при отрыве σ_a (1) и сдвиге τ (2) от концентрации наночастиц.

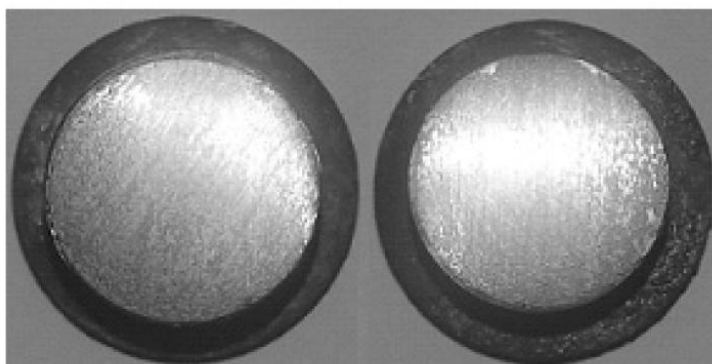
Кроме того, введение наночастиц концентрацией 0,50 мас.ч и больше приводит к их перенасыщению в объеме композиции. При этом формируется адгезив с дефектной структурой из-за наличия незначительных агломератов, которые при полимеризации обуславливают возникновение микропор.

Данные дефекты, являясь концентраторами напряжений, под влиянием нагрузки (разрыва) приводят к преждевременному разрушению адгезионного соединения. Для таких композитов присущ также смешанный характер разрушения при отрыве (рис. 4,б). Наибольшая площадь разрушения характерна для образцов с концентрацией наполнителя 0,075...1,0 мас.ч.

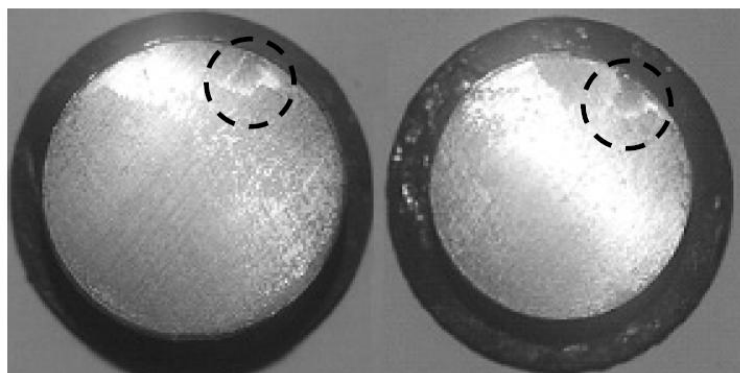
При исследовании прочности сцепления в случае сдвига КМ получены несколько другие результаты (на рис. 3 кривая 2). С введением наночастиц концентрацией 0,010 мас.ч в эпоксидный олигомер прочность сцепления τ увеличивается с 8,7 МПа (для полимерной матрицы) до 9,3 МПа. В таких КМ наблюдается преимущественно смешанный характер разрушения с элементами отслаивания (рис. 5,а). Максимальное сопротивление материалов разрушению от действия касательных напряжений в области адгезионного контакта имеет место при концентрации наночастиц



а



б



в

Рис. 4. Характер разрушения при отрыве эпоксидных КМ с различной концентрацией наполнителя: а – $q = 0,010...0,025$ мас.ч; б – $q = 0,05$ мас.ч; в – $q = 0,075...1,0$ мас.ч. (Стрелками и штрихом обозначены области со смешанным (адгезионно-когезионным) характером разрушения при отрыве.)

0,025 мас.ч. Такие материалы характеризуются повышенной прочностью сцепления (10,8 МПа). При этом отмечается также смешанный характер разрушения при отрыве (рис. 5,б). На повышение прочности сцепления при сдвиге влияет снижение остаточных напряжений при введении наночастиц в эпоксидную матрицу [12].

При повышении концентрации наночастиц до 0,05 мас.ч остаточные напряжения увеличиваются и, как следствие, уменьшается прочность сцепления при сдвиге.

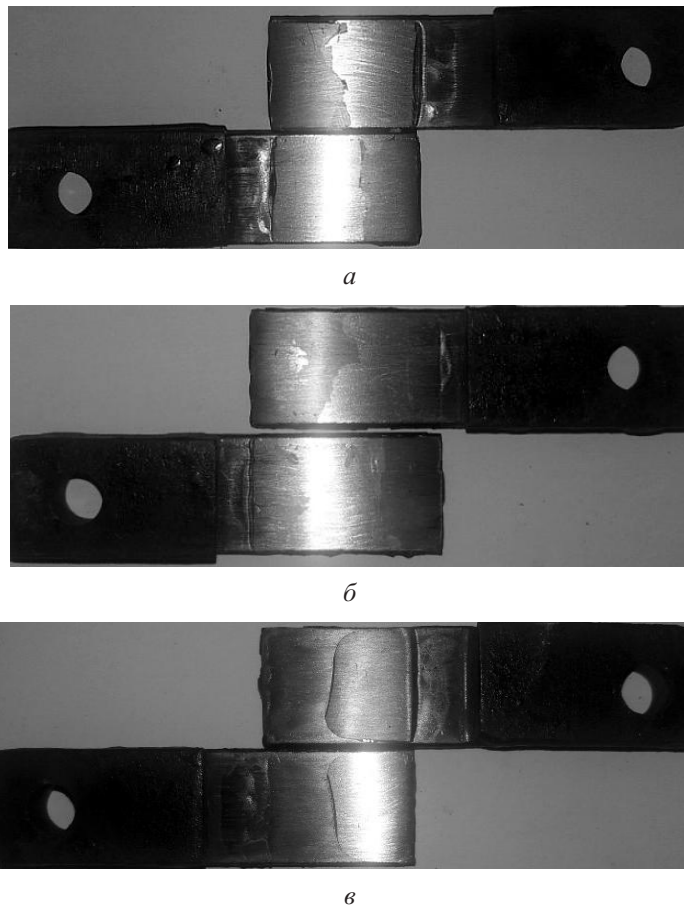


Рис. 5. Образцы эпоксидных нанокompозитов с различной концентрацией наполнителя после испытаний на сдвиг: а – $q = 0,010$ мас.ч; б – $q = 0,025$ мас.ч; в – $q = 0,05...1,0$ мас.ч.

Такая концентрация наночастиц (наблюдается максимальное повышение прочности сцепления при отрыве) обуславливает формирование упорядоченной структуры КМ в результате ускоренного протекания физико-химических процессов взаимодействия адгезива с основой. В то же время возрастает жесткость системы, что приводит к ограниченной подвижности макромолекул и сегментов олигомера. Макромолекулы адгезива в этом случае характеризуются незначительной способностью удлиняться, что вызывает преждевременное разрушение КМ под воздействием нагрузки. Поэтому прочность сцепления при сдвиге таких материалов является незначительной.

После введения наночастиц концентрацией 0,075...1,0 мас.ч адгезионная прочность материалов снижается. Характер разрушения после испытаний на сдвиг преимущественно адгезионный (рис. 5,в), что присуще КМ с небольшими показателями прочности сцепления (9,2...10,1 МПа).

Заключение. На основе экспериментальных исследований установлена оптимальная концентрация УДА наполнителя в КМ с улучшенными адгезионными свойствами (0,05 мас.ч на 100 мас.ч олигомера ЭД-20). Прочность сцепления таких материалов при отрыве $\sigma_a = 34,3$ МПа, при сдвиге $\tau = 9,8$ МПа. Уменьшение концентрации наночастиц в композитах до 0,025 мас.ч позволяет повысить прочность сцепления при сдвиге (10,8 МПа), при этом прочность сцепления при отрыве снижается (26,3 МПа).

Резюме

При формуванні нанокompозитних матеріалів використовується епоксидний діановий олігомер ЕД-20, як отвержувач – поліетиленполіамін, як наповнювач – ультрадисперсний алмаз із розміром частинок 4–6 нм. При цьому епоксидну діанову смолу ЕД-20 підігрівали до температури 353 К та проводили гідродинамічне змішування олігомера і нанонаповнювача з подальшою ультразвуковою обробкою композиції. Досліджено вплив концентрації наночастинок ультрадисперсного алмазу на адгезійні властивості композитів. Адгезійні характеристики матеріалів визначали шляхом вимірювання руйнівного напруження при рівномірному відриві склеєних циліндричних зразків. Міцність зчеплення при зсуві досліджували при вимірюванні зусилля при відриві плоских металевих зразків, з'єднаних внапуск за допомогою адгезиву (нанокompозитного матеріалу). Площа склеювання зразків при випробуваннях на відрив і зсув була однаковою. За концентрації наночастинок 0,010...0,025 мас.ч на 100 мас.ч епоксидного олігомера ЕД-20 міцність зчеплення при відриві становила 25,0...26,3 МПа. Установлено, що з введенням наночастинок оптимальної концентрації міцність зчеплення при відриві підвищується в 1,5 раза (до 34,3 МПа), при зсуві – в 1,3 раза (до 10,8 МПа) порівняно з необробленою матрицею. Після введення наночастинок концентрацією 0,075...1,0 мас.ч адгезійна міцність матеріалів знижується. Досліджено поверхню відриву з'єднання нанокompозитне покриття – металева основа. Показано, що міцність зчеплення при відриві покриття з когезійним характером руйнування максимальна, в той час як міцність зчеплення при зсуві покриття зі змішаним (адгезійно-когезійним) характером руйнування – підвищена.

1. Блохин А. Н., Таров В. П., Толстых М. С. Влияние нанодисперсных частиц на прочностные свойства полимерных матриц. *Вестн. Тамбов. гос. техн. ун-та*. 2012. **18**, № 3. С. 737–741.
2. Пыхтин А. А., Суриков П. В., Кандырин Л. Б., Кулезнев В. Н. Влияние ультрадисперсных наполнителей на свойства низкомолекулярных жидкостей и композиций на основе эпоксидных олигомеров. *Вестн. МИТХТ*. 2013. **8**, № 4. С. 113–117.
3. Исаков В. П., Лямкин А. И., Никитин Д. Н. и др. Структура и свойства композиционных электрохимических покрытий хрома с наноалмазами. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. **46**, № 5. С. 506–509.
4. Винокуров Е. Г., Орлова Л. А., Степко А. А., Бондарь В. В. Получение и свойства неорганических композиционных покрытий с детонационными наноалмазами. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. **50**, № 4. С. 390–393.
5. Буркат Г. К., Долматов В. Ю., Osawa E., Орлова Е. А. Исследование свойств хромо-алмазных покрытий на основе детонационных наноалмазов различных производителей. *Сверхтвердые материалы*. 2010. № 2. С. 43–59.
6. Витязь П. А., Штемплук Р. Г., Жорник В. И., Смиловенко О. О. Влияние состава дисперсной фазы на процесс электрохимического осаждения хрома с наноалмазом и структуру композиционного покрытия. *Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки*. 2008. № 8. С. 2–8.
7. Ropyak L. and Ostapovych V. Optimization of process parameters of chrome plating for providing quality indicators of reciprocating pumps parts. *Eastern-European J. Enterprise Technol.* 2016. **2**, No. 5 (80). P. 50–62. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.65719.

8. Чиганова Г. А., Мордвинова Л. Е. Влияние модифицирования наноалмазов на характеристики алмазосодержащих никелевых покрытий. *Неорганические материалы*. 2011. **47**, № 7. С. 801–805.
9. Полушин Н. И., Овчинникова М. С., Маслов А. Л., Кучина И. Ю. Исследование прочностных характеристик композиционных электрохимических никелевых покрытий с наноалмазами. *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 2015. **58**, № 7. С. 55–57.
10. Tseluikin V. N. Composite coatings modified with nanoparticles: structure and properties. *Nanotechnol. Russia*. 2014. **9**, Nos. 1–2. P. 1–14.
11. Hou K.-H., Wang H.-T., Sheu H.-H., and Ger M.-D. Preparation and wear resistance of electrodeposited Ni-W/diamond composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2014. **308**. P. 372–379.
12. Букетов А. В., Долгов Н. А., Сапронов А. А. и др. Механические характеристики эпоксидных нанокompозитных покрытий с частицами ультрадисперсного алмаза. *Пробл. прочности*. 2017. № 3. С. 149–157.
13. Zhai Y.-J., Wang Z.-C., Huang W., et al. Improved mechanical properties of epoxy reinforced by low content nanodiamond powder. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. **528**, No. 24. P. 7295–7300.
14. Ayatollahi M. R., Alishahi E., Doagou-R S., and Shadlou S. Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites. *Compos. Part B - Eng.* 2012. **43**, No. 8. P. 3425–3430.
15. Roy S., Mitra K., Desai C., et al. Detonation nanodiamonds and carbon nanotubes as reinforcements in epoxy composites – A comparative study. *J. Nanotechnol. Eng. Med.* 2013. **4**, No. 1. P. 011006-1–011006-7.
16. Spitalsky Z., Kromka A., Matejka L., et al. Effect of nanodiamond particles on properties of epoxy composites. *Adv. Compos. Lett.* 2008. **17**, No. 1. P. 29–34.
17. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Усп. химии*. 2001. **70**, № 7. С. 687–708.
18. Олейник Г. С., Котко А. В. Самоорганизация частиц ультрадисперсного алмаза в условиях нагрева при высоких давлениях. *Письма в журн. техн. физики*. 2008. **34**, № 15. С. 55–62.
19. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Ткач В. Н., Беявина Н. Н. Особенности самоорганизации ультрадисперсного алмаза при высоких давлении и температуре. *Сверхтвердые материалы*. 2010. № 4. С. 3–8.
20. Dubrovinskaia N., Eska G., Sheshin G. A., and Braun H. Superconductivity in polycrystalline boron-doped diamond synthesized at 20 GPa and 2700 K. *J. Appl. Phys.* 2006. **99**, No. 3. P. 033903-1–7.
21. Ekimov E. A., Sidorov V. A., Bauer E. D., et al. Superconductivity in diamond. *Nature*. 2004. **428**, No 4. P. 542–545.
22. Москвитин Н. И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. М.: Лесная пром-сть, 1974. 192 с.
23. Букетов А. В., Сапронов О. О., Алексенко В. Л. Эпоксидні нанокompозити. Херсон: ХДМА, 2015. 184 с.
24. <http://www.harisdiamond.com/ud.html>.

Поступила 13. 11. 2017