



УДК 667.64:678.026

ВПЛИВ ВМІСТУ І ПРИРОДИ ДРІБНОДИСПЕРСНОГО НАПОВНЮВАЧА НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРУ ПОЛІМЕРНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Сапронов О.О., Нігалатій В.Д., Клецов К.М.

Херсонська державна морська академія,

Смирнов І.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,

Долгов М.А.

Інститут проблем міцності ім. Г.С. Писаренка НАН України, м. Київ

Досліджено залежність вмісту дисперсних наповнювачів на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних композитів для формування адгезійного і когезійного шару покриттів. Установлено, що дисперсність наповнювача визначає його критичний вміст у зв'язувачі. Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу композитних матеріалів наповнених дрібнодисперсними частками пічної сажі та бору кристалічного. Аналіз фрактограм зламу дозволив встановити фізико-хімічні процеси взаємодії в системі на межі поділу фаз.

Ключові слова: епоксидний композит, дрібнодисперсний наповнювач, адгезійний і когезійний шар, фрактограми зламу.

Постановка проблеми. Проблема захисту металів та сплавів від корозії існує досить давно. Тому збільшення міжремонтного ресурсу експлуатації технологічного устаткування за рахунок захисту від корозії металевих конструкцій є важливою науково-технічною проблемою сьогодення. Найбільш доступним і перспективним способом такого захисту є нанесення на поверхню обладнання антикорозійних покриттів. Однак, незважаючи на велику кількість розроблених вітчизняних і закордонних покриттів, проблема захисту від корозії залишається досить актуальною і не до кінця вирішеною. Це пояснюється наступними чинниками: відсутністю простих і надійних способів контролю захисних властивостей покриттів, великою вартістю якісних захисних покриттів, недостатнім вивченням процесів руйнування покриттів в умовах впливу зовнішніх чинників на елементи конструкцій, що захищають та які експлуатуються в різних агресивних середовищах.

Слід зазначити, що полімерні матеріали, які містять дрібнодисперсні мінеральні чи полімерні наповнювачі, є типовими гетерогенними системами з високорозвиненою поверхнею розділу фаз. При цьому гетерогенність визначається як власне наявністю дисперсної фази у полімерній матриці, так і відмінностями у структурі полімеру в поверхневих шарах і у об'ємі. Наповнення зв'язувача різними за формою і природою дрібнодисперсними частками є одним із способів надання композитним матеріалам (КМ), а, отже, і покриттям на їх основі, прогнозованих технологічних та експлуатаційних властивостей [1]. Слід зазначити, що важливим є не тільки активність наповнювача до зв'язувача, але і його вартість та наявність їх на території України. Зважаючи на вище зазначене, КМ знайшли широке застосування у багатьох галузях промисловості, зокрема і в суднобудуванні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. З кожним роком створюються нові КМ на основі різних матриць та наповнювачів. Використання таких матеріалів забезпечує підвищення надійності устаткування і водночас зменшення маси та вартості виробів, збільшення ресурсу роботи та покращення властивостей матеріалів. Властивості зв'язувача і наповнювача суттєво впливають на перебіг фізико-хімічних процесів при формуванні КМ, що визначає його експлуатаційні характеристики [2]. Тому важливе значення на початковому етапі формування матеріалу має дослідження властивостей полімерного зв'язувача і вплив на нього введених добавок. Зважаючи на це, до важливих показників експлуатаційної надійності КМ насамперед слід віднести адгезійну і когезійну міцність, які насамперед залежать від розміру і форми наповнювача, його вмісту



у полімері, а також температурно-часових режимів формування захисних покриттів. Виходячи з цього, одним із важливих напрямків дослідження та технології виготовлення композитів, у тому числі і на епоксидній основі, є визначення оптимального вмісту наповнювача у системі «епоксидний олігомер – дрібнодисперсний наповнювач – твердник», що в свою чергу дозволяє використовувати КМ в якості антикорозійних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Мета роботи – на основі залежності властивостей матеріалів від вмісту наповнювачів встановити критичний вміст дисперсних часток у епоксидному зв'язувачі для формування захисних покриттів з необхідним комплексом характеристик.

Матеріали та методика дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [1], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Зшивали КМ, вводячи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювачі використано дрібнодисперсні частки пічної сажі (ПГМ-33) і бору кристалічного (БК). ПГМ-33 – це вуглецевий матеріал, що утворюється при неповному згорянні або термічному розкладанні вуглеводнів. Останні містяться в природному або промисловому газі, в рідких продуктах (оливах) нафтового або кам'яновугільного походження. Елементарний склад ПГМ-33: С = 98,9 %; Н = 0,4 %; S = < 0,1 %; О = 0,6 %; мінеральний залишок - 0,1 % [3].

Бор кристалічний має ромбоєдричну форму (густина $\rho = 2,45 \text{ г/см}^3$), яка складається з майже правильних ікосаєдрів В12 із частково деформованим кубічним щільним формоутворенням. Ця фаза формується за присутності вуглецю або азоту і залежно від способу отримання приймає наступний вигляд – $B_{50}C_2$ або $B_{50}N_2$.

Епоксидний композит, наповнений частками дрібнодисперсних наповнювачів, формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2 \text{ К}$ і її витримка при даній температурі упродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1 \text{ хв.}$; дозування дрібнодисперсного наповнювача та подальше введення його в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дисперсного наповнювача упродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1 \text{ хв.}$; УЗО композиції упродовж часу $\tau_3 = 1,5 \pm 0,1 \text{ хв.}$; охолодження композиції до кімнатної температури упродовж часу $\tau = 60 \pm 5 \text{ хв.}$; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції упродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1 \text{ хв.}$ Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання упродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1 \text{ год.}$ при температурі $T = 293 \pm 2 \text{ К}$, нагрівання зі швидкістю $v = 3 \text{ К/хв.}$ до температури $T = 393 \pm 2 \text{ К}$, витримання КМ упродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05 \text{ год.}$, повільне охолодження до температури $T = 293 \pm 2 \text{ К}$. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували упродовж часу $\tau = 24 \text{ год.}$ на повітрі при температурі $T = 293 \pm 2 \text{ К}$ з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У роботі досліджували наступні властивості КМ: адгезійна міцність при відриві, залишкові напруження, руйнівні напруження та модуль пружності при згинанні, теплостійкість (за Мартенсом).

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибоків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно ГОСТу 14760-69. Вимірювали силу відривання клейових з'єднань сталевих зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10 \text{ Н/с}$. Діаметр робочої частини сталевих зразків при відриві становив – $d = 25 \text{ мм}$. Залишкові



напруження у матриці визначали консольним методом [4]. Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,5$ мм формували на сталевій основі. Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм, товщина – $\delta = 0,3$ мм.

Руйнівне напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно ГОСТу 4648-71 і ГОСТу 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм. Теплостійкість (за Мартенсом) КМ визначали згідно ГОСТу 21341-75. Методика дослідження полягає у визначенні температури, при якій досліджуваній зразок нагрівали зі швидкістю $v = 3$ К/хв. під дією постійного згинаючого навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа, внаслідок чого він деформується на задану величину ($h = 6$ мм).

Дослідження структури КМ проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

Результати досліджень та їх обговорення. Відомо [1, 5], що властивості епоксидних КМ суттєво залежать не лише від фізичної природи і вмісту наповнювача, але й від його дисперсності. Зважаючи на зазначене, використовували як наповнювач частки ПГМ-33 і БК з дисперсністю $8 \dots 12$ мкм. На початковому етапі досліджували вплив вмісту дрібнодисперсних наповнювачів на міцність адгезійних з'єднань при відриві (σ_a) і залишкові напруження (σ_3) у КМ.

Експериментально встановлено (рис. 1), що міцність адгезійних з'єднань модифікованої ультразвуком епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,4$ МПа. Введення у епоксидний олігомер часток дрібнодисперсного наповнювача ПГМ-33 за вмісту $q = 5$ мас.ч. (тут і далі за текстом вміст дисперсних часток наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру) призводить до незначного зниження показників міцності адгезійних з'єднань при відриві відносно матриці і становить $\sigma_a = 23,0$ МПа (рис. 1, крива 1). Наступне введення ПГМ-33 у зв'язувач за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. приводить до монотонного підвищення міцності адгезійних з'єднань до $\sigma_a = 32,6 \dots 45,0$ МПа. Можна припустити, що за наявності дисперсних часток розміром $8 \dots 12$ мкм відбувається міжфазова взаємодія компонентів системи «зв'язувач – наповнювач». При цьому, на наш погляд, важливе значення (за незначного вмісту наповнювача у системі) мають ван-дер-ваальсові сили взаємодії, які починають діяти, коли відстань між молекулами адгезиву і активними центрами на поверхні субстрату є меншою, ніж $0,5$ нм (5Å) [5]. Слід зазначити, що субстратом у нашому випадку була поверхня як металевої основи, так і наповнювача. Крім того, слід звернути увагу на те, що композицію додатково обробляли ультразвуком. Відомо [1], що під час впливу високочастотних імпульсів відбувається рівномірний розподіл дрібнодисперсних часток наповнювача за об'ємом, додаткове змочування наповнювача зв'язувачем, а також утворення вільних радикалів у епоксидному олігомері. Тому підвищення міцності адгезійних з'єднань КМ за вмісту часток $q = 10 \dots 20$ мас.ч. зумовлено комплексом наступних чинників: рівномірним розподілом часток ПГМ-33 у об'ємі зв'язувача, активацією макромолекул з утворенням вільних радикалів і впливом ван-дер-ваальсових сил взаємодії між компонентами системи.

Введення дисперсного наповнювача за вмісту $q = 30$ мас.ч. сприяє утворенню максимуму на кривій залежності міцності адгезійних з'єднань від вмісту наповнювача ($\sigma_a = 55,0$ МПа). Можна припустити, що це зумовлено не тільки дією ван-дер-ваальсових сил взаємодії, а й збільшенням енергії адсорбції, що в свою чергу приводить до поліпшення міжмолекулярної взаємодії компонентів системи. Надалі збільшення вмісту часток ПГМ-33 до $q = 40 \dots 50$ мас.ч. призводить до погіршення адгезії КМ, показники якої становлять $\sigma_a = 27,0 \dots 44,0$ МПа. Це зумовлено підвищенням в'язкості системи, що супроводжується збільшенням температури композиції при механічному суміщенні компонентів і, як наслідок, формується матеріал зі значною кількістю дефектів. Крім того, при цьому слід зауважити наступне. Додатково у процесі експериментальних досліджень



встановлено, що введення дрібнодисперсної пічної сажі за вмісту понад $q = 50$ мас.ч. не є раціональним, позаяк відбувається скипання компонентів при механічному суміщенні.

При введенні дрібнодисперсних часток бору кристалічного встановлено такі закономірності. Наповнення системи частками БК за вмісту $q = 5 \dots 20$ мас.ч. сприяє монотонному зростанню міцності адгезійних з'єднань з $\sigma_a = 24,4$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_a = 31,0 \dots 36,6$ МПа (рис. 1, крива 2). Максимум на кривій залежності міцності адгезійних з'єднань від вмісту БК встановлено за умови введення добавки при $q = 30$ мас.ч. У цьому випадку спостерігали показники міцності адгезійних з'єднань – $\sigma_a = 41,0$ МПа. Як зазначено вище, встановлений максимум пов'язаний не тільки впливом сил міжмолекулярної взаємодії, але й формуванням надмолекулярних структур навколо часток наповнювача за його критичного вмісту. За рахунок адсорбційної взаємодії відбувається зміна кінетики процесу зшивання матриці. При цьому адсорбована макромолекула своїми функціональними групами взаємодіє з активними центрами на поверхні наповнювача або з іншими макромолекулами, внаслідок чого спостерігається зростання міцності адгезійних з'єднань. Введення наповнювача за вмісту $q = 40 \dots 50$ мас.ч. призводить до зменшення міцності адгезійних з'єднань до $\sigma_a = 25,0 \dots 36,0$ МПа. Поясненням цього є гальмування процесів міжфазової фізико-хімічної взаємодії при введенні у зв'язувач надмірної кількості наповнювача. Це зумовлює підвищення в'язкості системи і водночас зменшення ступеня змочування наповнювача. В результаті вище зазначених явищ утворюються концентратори напружень у КМ, які сприяють утворенню дефектів. В результаті міцність адгезійних з'єднань зменшується.

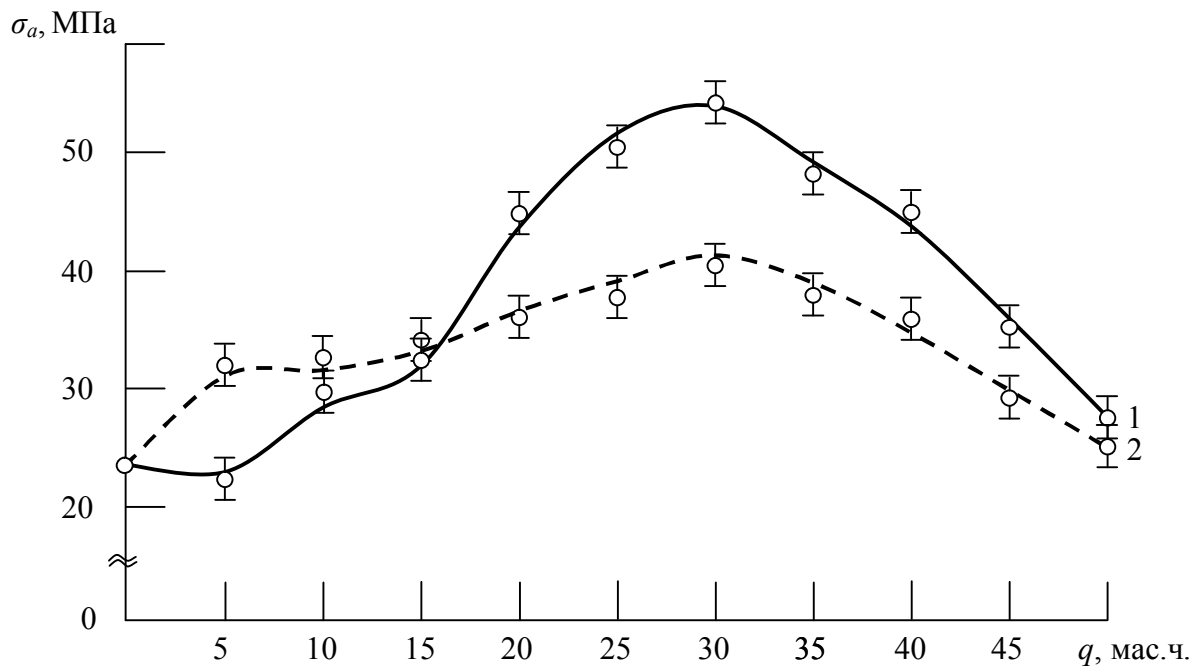


Рисунок 1 – Залежність адгезійних властивостей (σ_a) КМ від вмісту дрібнодисперсних наповнювачів: 1 – пічна сажа; 2 – бор кристалічний

Не менш важливим з практичної і теоретичної точки зору є дослідження залишкових напружень у КМ. Встановлено, що величина залишкових напружень для модифікованої ультразвуком матриці становить $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Введення часток ПГМ-33 за вмісту $q = 5$ мас.ч. призводить до зменшення залишкових напружень відносно модифікованої матриці і становить $\sigma_3 = 0,70$ МПа (рис. 2, крива 1). Подальше введення дисперсного наповнювача за вмісту $q = 10 \dots 20$ мас.ч. приводить до збільшення залишкових напружень ($\sigma_3 = 0,81 \dots 0,84$ МПа). Максимум на кривій залежності залишкових напружень від вмісту пічної сажі встановлено при вмісті часток $q = 30$ мас.ч. ($\sigma_3 = 0,93$ МПа). Тобто, наведені дані добре узгоджуються з результатами



експериментальних досліджень міцності адгезійних з'єднань при відриві. Адгезійна міцність за даного вмісту наповнювача ($q = 30$ мас.ч.) також є максимальною. Зважаючи на проведені експериментальні дослідження, можна стверджувати про інтенсифікацію процесів зшивання матеріалів за такого наповнення. Це свідчить про виникнення значної кількості як фізичних, так і хімічних зв'язків на межі поділу фаз «полімер – наповнювач», «полімер – металева основа», що, у свою чергу, підвищує ступінь зшивання композитів та приводить не лише до підвищення показників міцності адгезійних з'єднань, але й залишкових напружень. Надалі введення наповнювача за вмісту $q = 40...50$ мас.ч. призводить до зменшення залишкових напружень до $\sigma_3 = 0,90...0,92$ МПа, а, отже, і зменшення ступеня зшивання КМ за рахунок формування дефектної структури розробленого матеріалу.

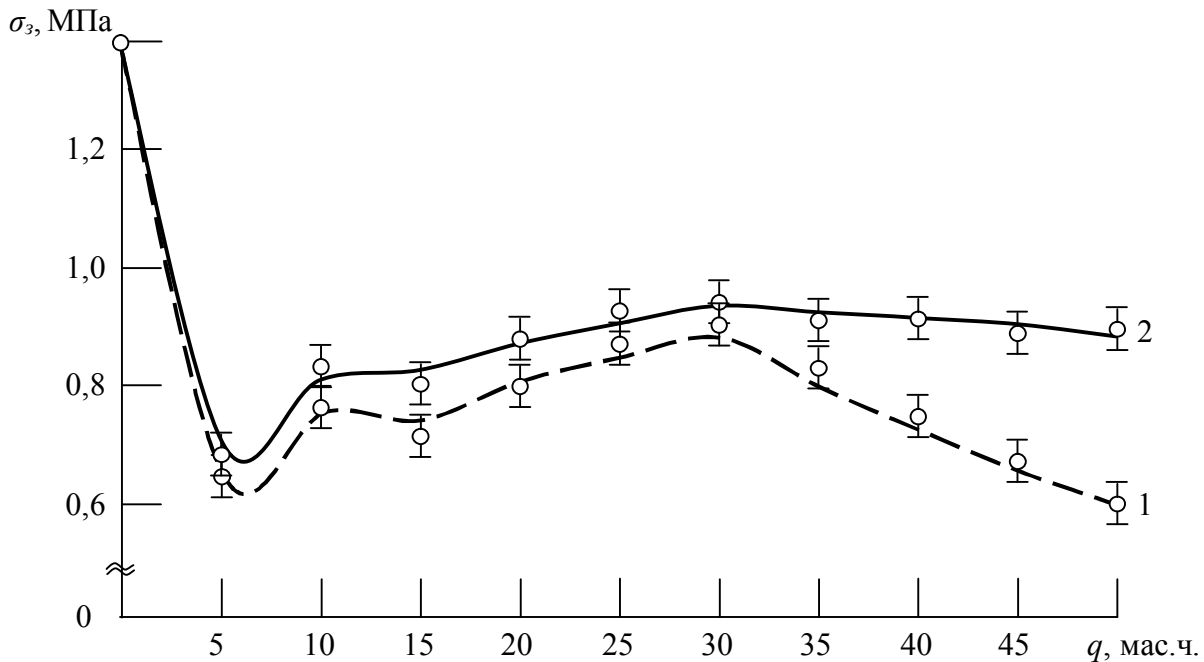


Рисунок 2 – Залежність залишкових напружень (σ_3) КМ від вмісту дисперсних наповнювачів:
1 – пічна сажа; 2 – бор кристалічний

Експериментально встановлено, що динаміка залишкових напружень КМ від вмісту БК корелює з аналогічною залежністю міцності адгезійних з'єднань при відриві зразків. Зокрема, введення дисперсного наповнювача за вмісту $q = 5$ мас.ч. призводить до зменшення залишкових напружень відносно модифікованої матриці і становить $\sigma_3 = 0,62$ МПа (рис. 2, крива 2). Проте подальше введення дрібнодисперсного наповнювача за вмісту $q = 10...20$ мас.ч. приводить до збільшення залишкових напружень до $\sigma_3 = 0,73...0,78$ МПа. Максимум на кривій залежності залишкових напружень від вмісту часток БК встановлено при $q = 30$ мас.ч., при цьому $\sigma_3 = 0,89$ МПа. Надалі збільшення вмісту дисперсного наповнювача призводить до зменшення показників залишкових напружень (при $q = 40...50$ мас.ч. залишкові напруження становлять $\sigma_3 = 0,60...0,73$ МПа).

Зважаючи на проведені експериментальні дослідження було визначено оптимальний вміст наповнювачів для формування адгезійного шару захисних покриттів, який становить $q = 30$ мас.ч. наповнювача пічної сажі ПГМ-33 або $q = 30$ мас.ч. наповнювача бору кристалічного (БК) на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. поліетиленполіаміну.

Наступним етапом було дослідження впливу вмісту дрібнодисперсних наповнювачів на руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}), модуль пружності при згинанні (E) і теплостійкість (за Мартенсом) (T) КМ (табл. 1). Встановлено, що руйнівні напруження при згинанні модифікованої матриці становлять $\sigma_{32} = 48,00$ МПа. Максимальне значення руйнівних напружень $\sigma_{32} = 61,55$ МПа спостерігали при веденні



у зв'язувач часток ПГМ-33 за вмісту $q = 5$ мас.ч. Тобто вважали, що введення наповнювача зумовлює градієнт швидкості перебігу фізико-хімічних процесів у об'ємі КМ, внаслідок чого навколо часток формується матеріал у стані зовнішніх поверхневих шарів з підвищеним ступенем зшивання. Надалі підвищення вмісту часток ПГМ-33 у КМ до $q = 10...50$ мас.ч. призводить до погіршення когезійних властивостей КМ ($\sigma_{32} = 23,29...55,44$ МПа).

Таблиця 1 – Залежність руйнівного напруження, модуля пружності при згинанні, теплостійкості (за Мартенсом) від вмісту дрібнодисперсних наповнювачів

Вміст наповнювача, q , мас.ч.	Руйнівні напруження при згинанні, σ_{32} , МПа		Модуль пружності при згинанні, E , ГПа		Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	
	ПГМ-33	БК	ПГМ-33	БК	ПГМ-33	БК
–	48,00		2,90		341	
5	61,55	69,05	3,37	3,43	344	342
10	55,44	72,00	3,43	3,59	344	343
15	50,53	77,05	3,48	3,71	345	344
20	41,58	74,00	3,66	3,71	344	346
30	36,72	73,66	3,60	4,05	344	348
40	30,90	55,00	3,43	4,70	343	350
50	23,29	52,10	3,21	4,24	339	347

Введення дрібнодисперсного БК за вмісту $q = 5...10$ мас.ч. сприяє монотонному зростанню когезійних властивостей КМ, при цьому руйнівні напруження при згинанні збільшуються $\sigma_{32} = 48,00$ (для епоксидної матриці) до $\sigma_{32} = 69,05...72,00$ МПа. Максимальне значення руйнівних напружень спостерігали при введенні наповнювача за вмісту $q = 15$ мас.ч., при цьому $\sigma_{32} = 77,05$ МПа. Збільшення вмісту наповнювача до $q = 20...50$ мас.ч. призводить до незначного зменшення когезійної міцності КМ, позаяк $\sigma_{32} = 52,10...74,00$ МПа.

Слід зазначити, що дані результати не зовсім корелюють з попередньо дослідженими адгезійними властивостями та залишковими напруженнями у КМ. На наш погляд, це зумовлено тим, що при формуванні матеріалів на металевій основі (при дослідженні міцності адгезійних з'єднань і залишкових напружень) визначальне значення має взаємодія на межі поділу фаз «полімер – металева основа», «полімер – наповнювач». Водночас при дослідженні руйнівних напружень при згинанні визначальними є процеси взаємодії на межі поділу фаз «полімер – наповнювач». У цьому випадку введення часток різної фізичної природи за критичного вмісту зумовлює формування матеріалів зі значною густиною просторової сітки, що водночас приводить до не лише до поліпшення когезійних властивостей КМ, але й до підвищення жорсткості і крихкості композитів. Підтвердженням даного припущення є результати дослідження модуля пружності при згинанні КМ та їх теплостійкості.

Експериментально встановлено, що модуль пружності при згинанні модифікованої матриці становить $E = 2,90$ ГПа. При введенні дрібнодисперсного ПГМ-33 за вмісту $q = 5...15$ мас.ч. встановлено монотонне зростання модуля пружності до $E = 3,37...3,48$ ГПа. Максимальне збільшення модуля пружності при згинанні КМ ($E = 3,66$ ГПа) встановлено при введенні у зв'язувач ПГМ-33 за вмісту $q = 20$ мас.ч., що зумовлено ефективним змочуванням поверхні дисперсних часток. В результаті у процесі міжфазової фізико-хімічної взаємодії бере участь значна кількість активних центрів наповнювача, в зв'язку з чим після структуроутворення матеріалу покращуються фізико-механічні властивості КМ. Ведення наповнювача у епоксидний зв'язувач понад $q = 20$ мас.ч. (а саме, за вмісту $q = 30...50$ мас.ч.) призводить до зниження модуля пружності матеріалів до $E = 3,21...3,60$ ГПа (табл. 1).

Аналіз результатів дослідження впливу вмісту дрібнодисперсного БК на модуль пружності КМ дозволив виявити наступне. Введення наповнювача за вмісту



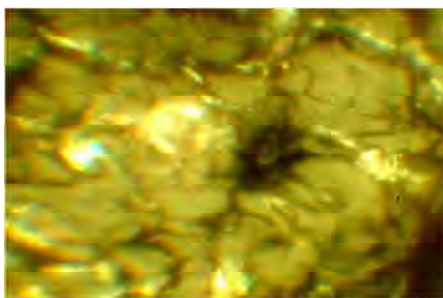
$q = 5 \dots 30$ мас.ч. приводить до монотонного зростання модуля пружності при згинанні з $E = 2,90$ ГПа (для епоксидної матриці) до $E = 3,43 \dots 4,05$ ГПа (табл. 1). Максимальне збільшення модуля пружності ($E = 4,70$ ГПа) встановлено за вмісту наповнювача у КМ – $q = 40$ мас.ч. Доведено, що надалі збільшення вмісту часток призводить до зменшення показників модуля пружності при згинанні КМ (табл. 1). У першу чергу це зумовлено утворенням матеріалу з пористою, а, отже, і дефектною структурою.

Цікавим з практичної точки зору є результати експериментальних досліджень теплостійкості (за Мартенсом) КМ. Встановлено, що теплостійкість модифікованої матриці становить $T = 341$ К. Введення у зв'язувач дисперсних часток ПГМ-33 за вмісту $q = 5 \dots 30$ мас.ч. сприяє зростанню теплостійкості відносно вихідної матриці, при цьому формуються матеріали з теплостійкістю в межах $T = 344 \dots 345$ К. Подальше введення дрібнодисперсного наповнювача за вмісту $q = 40 \dots 50$ мас.ч. призводить до погіршення теплофізичних властивостей матеріалу ($T = 339 \dots 343$ К).

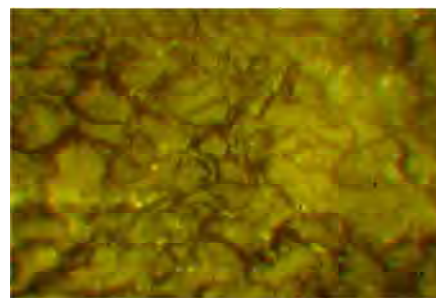
Додатково встановлено, що введення наповнювача БК за вмісту $q = 5 \dots 40$ мас.ч. приводить до монотонного зростання теплостійкості від $T = 341$ К (для епоксидної матриці) до $T = 342 \dots 350$ К. Слід зазначити, що отримані результати залежності теплостійкості від вмісту БК корелюють із динамікою руйнівних напружень і модуля пружності при згинанні досліджуваних КМ. Підтвердженням цього є те, що збільшення вмісту БК до $q = 50$ мас.ч. призводить до погіршення теплофізичних властивостей матеріалу ($T = 347$ К).

Отже, зважаючи на проведені експериментальні дослідження фізико-механічних властивостей і теплостійкості КМ з різним вмістом дрібнодисперсних наповнювачів, було оптимізовано вміст добавок для формування когезійного шару захисних покриттів. Встановлено, що для формування матеріалів з поліпшеними когезійними властивостями необхідно вводити $q = 15$ мас.ч. пічної сажі ПГМ-33 або $q = 30 \dots 40$ мас.ч. бору кристалічного (БК) на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. поліетиленполіаміну.

На останньому етапі методом оптичної мікроскопії досліджували топологію зламу КМ за різного вмісту дисперсних наповнювачів. Значна частина фрактограм зламу КМ, наповнених ПГМ-33 і БК, дає можливість стверджувати про міжфазову взаємодію полімеру з частками наповнювачів. Аналіз поверхні зламу КМ із вмістом часток ПГМ-33 $q = 5$ мас.ч. (рис. 3а) дозволяє констатувати, що при такому наповненні формуються матеріали з поліпшеними когезійними властивостями, але незначною їх стабільністю при подальшій експлуатації за рахунок термодинамічно і кінетично невірнівної структури. Досліджувана поверхня зламу КМ із вмістом часток ПГМ-33 $q = 10$ мас.ч. (рис. 3в) дозволяє констатувати, що при такому наповненні формуються матеріали з в'язким станом та хаотичним розподіленням наповнювача за об'ємом. Це забезпечує незначне збільшення адгезійних та водночас зниження когезійних властивостей КМ. Проте слід зазначити, що покращення міцності адгезійних з'єднань при вмісті $q = 30$ мас.ч. та когезійних властивостей КМ при вмісті ПГМ-33 $q = 15$ мас.ч. підтверджено структурами зламу КМ (рис. 3д, 3і). Структура зламу за вказаного наповнення характерна рівномірним розподілом наповнювача за об'ємом, що зумовлює структурні перетворення при зшиванні полімеру з утворенням надмолекулярних структур. При цьому збільшується ступінь зшивання матеріалу і поліпшуються його властивості. Водночас аналіз фрактограми КМ (рис. 3ж, 3л, 3н) дозволяє стверджувати про формування КМ з нерівномірним розподілом часток наповнювача, а також їх неповним змочуванням зв'язувачем, що сприяє утворенню дефектної структури досліджуваного матеріалу.



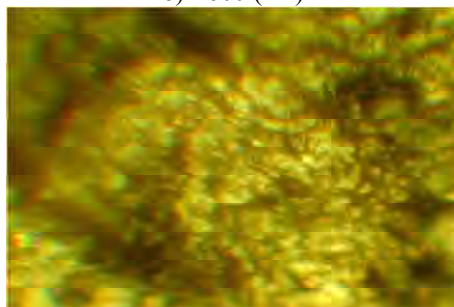
а) $\times 800$ (ПГМ-33)



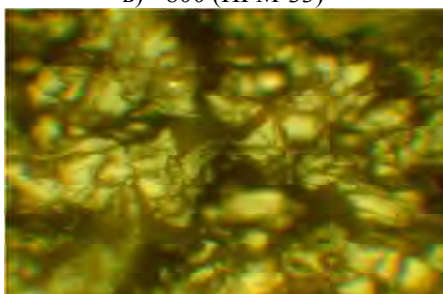
б) $\times 600$ (БК)



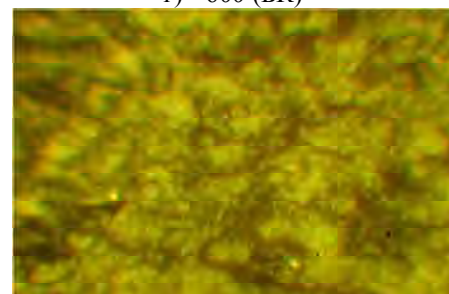
в) $\times 800$ (ПГМ-33)



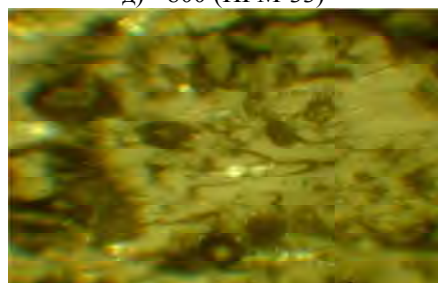
г) $\times 600$ (БК)



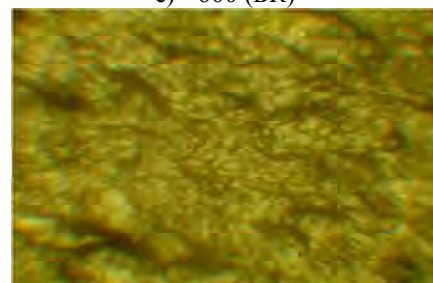
д) $\times 800$ (ПГМ-33)



е) $\times 600$ (БК)



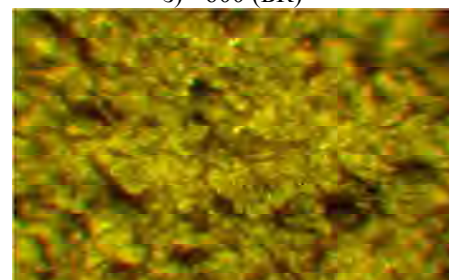
ж) $\times 800$ (ПГМ-33)



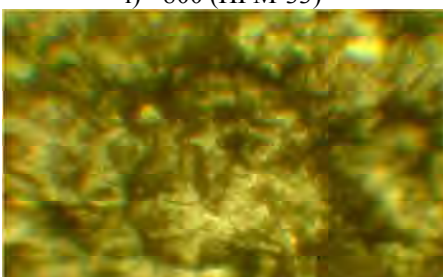
з) $\times 600$ (БК)



і) $\times 800$ (ПГМ-33)



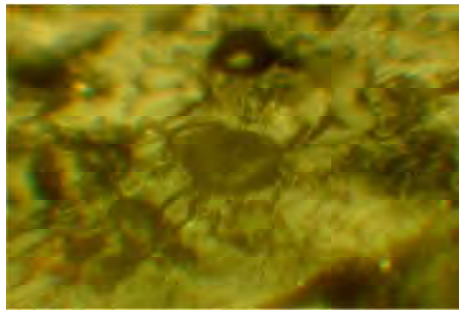
к) $\times 600$ (БК)



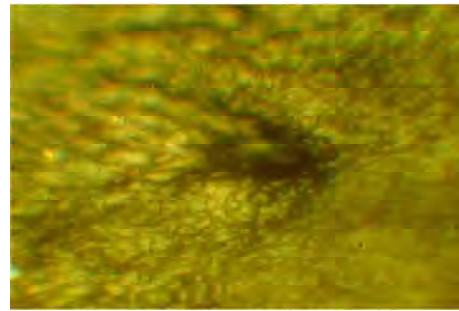
л) $\times 800$ (ПГМ-33)



м) $\times 800$ (БК)



н) $\times 800$ (ПГМ-33)



о) $\times 800$ (БК)

Рисунок 3 – Фрактограми зламу КМ: а) 5 мас.ч. ПГМ-33; б) 5 мас.ч. БК; в) 10 мас.ч. ПГМ-33; г) 10 мас.ч. БК; д) 15 мас.ч. ПГМ-33; е) 15 мас.ч. БК; ж) 20 мас.ч. ПГМ-33; з) 20 мас.ч. БК; і) 30 мас.ч. ПГМ-33; к) 30 мас.ч. БК; л) 40 мас.ч. ПГМ-33; м) 40 мас.ч. БК; н) 50 мас.ч. ПГМ-33; о) 50 мас.ч. БК

Додатково експериментальними дослідженнями встановлено, що при введенні БК за вмісту $q = 5...40$ мас.ч. спостерігали майже однорідну структуру зламу (рис. 3б, г, е, з, к, м). Така топологія поверхні зразків характерна для композитів з рівномірним розподілом напружень за об'ємом, які вказують на формування міцнозшитой структури матеріалів. Внаслідок цього КМ за даного наповнення частками БК відзначаються покращеними адгезійними та когезійними властивостями. Структура зламу КМ, наповненого $q = 50$ мас.ч. БК, вказує на перенасичення у зв'язувачі наповнювача. Свідченням цього є конгломерація часток у вигляді темного включення на фрагменті світлини (рис. 3о). Такі КМ відзначаються незначними адгезійними і когезійними властивостями.

Висновки. За результатами проведених фізико-механічних і теплофізичних досліджень композитних епоксидних матеріалів встановлено критичний вміст дрібнодисперсних наповнювачів (8...12 мкм) для захисних покриттів з поліпшеними властивостями.

Встановлено, що для формування покриттів з підвищеними показниками адгезійної міцності до епоксидного олігомеру необхідно вводити частки пічної сажі ПГМ-33 за вмісту $q = 30$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД- 20. Для таких КМ міцність адгезійних з'єднань при відриві становить $\sigma_a = 55,0$ МПа, а залишкові напруження – $\sigma_3 = 0,93$ МПа. Водночас при введенні часток бору кристалічного за критичного вмісту $q = 30$ мас.ч. формуються матеріали з такими властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 41,0$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 0,89$ МПа.

Встановлено оптимальний вміст наповнювачів для формування композитів з поліпшеними когезійними властивостями. Доведено, що введення часток пічної сажі ПГМ-33 за критичного вмісту $q = 15$ мас.ч. формуються композити з такими властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 50,53$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,48$ ГПа, теплостійкість (за Мартенсом) – $T = 345$ К.

Для композитів, наповнених дрібнодисперсними частками бору кристалічного, виявлено такі критичні значення вмісту часток – $q = 30...40$ мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД- 20. У цьому випадку формуються матеріали з такими властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 73,66$ МПа; модуль пружності при згинанні – $E = 4,70$ ГПа; теплостійкість (за Мартенсом) – $T = 350$ К.

Слід зазначити, що при розробці захисних покриттів ефективність, надійність і тривалий час експлуатації досягається створенням багатошарових композитів. Тому в нашому випадку, зважаючи на проведені експериментальні дослідження, доцільно формувати двошарові покриття, використовуючи обидва досліджені наповнювачі за оптимального вмісту. Тобто, для формування адгезійного шару слід використовувати частки пічної сажі ПГМ-33 за вмісту $q = 30$ мас.ч., а для створення когезійного шару – частки бору кристалічного за вмісту $q = 40$ мас.ч, який відзначається покращеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями.



Результати, отримані методом оптичної мікроскопії, добре узгоджуються з випробуваннями фізико-механічних та теплофізичних властивостей матеріалів. При цьому аналіз фрактограм зламу дозволив, враховуючи структурні особливості взаємодії часток, оптимізувати вміст дисперсних наповнювачів для формування захисних покриттів з поліпшеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Букетов А. В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, І. В. Чихіра. – Тернопіль : Крок, 2011. – 201 с.
2. Нарусберг В. Л. Устойчивость и оптимизация оболочек из композитов / В. Л. Нарусберг, Г. А. Тетере. – Рига : Зинатне, 1988. – 299 с.
3. Энциклопедия полимеров / [ред. коллегия. В. А. Кабанов]. – Т. 2 – М. : Советская Энциклопедия, 1974. – 1032 с.
4. Корякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Корякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.
5. Справочник по композиционным материалам / [под ред. Дж. Любина ; пер. с англ. А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта ; под ред. Б. Э. Геллера]. – В 2-х кн. Кн. 1 – М. : Машиностроение, 1988. – 448 с.

Сапронов А.А., Нигалатий В.Д., Клевцов К.Н., Смирнов И.В., Долгов Н.А. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Исследована зависимость концентрации дисперсных наполнителей на физико-механические и теплофизические свойства эпоксидных композитов для формирования адгезионного и когезионного слоя покрытий. Установлено, что дисперсность наполнителя определяет его критическое содержание в связующем. Методом оптической микроскопии исследованы поверхность излома композитных материалов, наполненных мелкодисперсными частицами печной сажи и бора кристаллического. Анализ фрактограм излома позволил установить физико-химические процессы взаимодействия в системе на границе раздела фаз.

Ключевые слова: эпоксидный композит, мелкодисперсный наполнитель, адгезионный и когезионный слой, фрактограммы излома.

Sapronov A.A., Nyhalatyy V.D., Klevtsov K.N., Smirnov I.V., Dolhov M.A. THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION AND NATURE OF THE PARTICULATE FILLER ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF PROTECTIVE COATINGS

The dependence of the concentration of particulate fillers on the physical, mechanical and thermal properties of epoxy composites to form an adhesive layer coatings and cohesion. Found that the dispersion of the filler determines the content of the binder is critical. By optical microscopy the fracture surface of composite materials filled with fine particles furnace black and crystalline boron. Analysis of fraktograms break it possible to establish physical and chemical processes of interaction in the system at the interface.

Keywords: epoxy composite, particulate filler, adhesive and cohesive layer, fraktograms fracture.

Статтю прийнято
до редакції 24.10.2013