

УДК 667.64:678.026

О.О. САПРОНОВ

Херсонська державна морська академія

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ЗЛАМУ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ, НАПОВНЕНИХ УЛЬТРАДИСПЕРСНИМ АЛМАЗОМ

Методом оптичної мікроскопії досліджено поверхню зламу композитних матеріалів із різним вмістом наночастинок ультрадисперсного алмазу. Для формування композитних матеріалів використано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20, який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні технологічного устаткування. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА, що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. На основі аналізу світлин поверхні руйнування наноккомпозитів виявлено матеріали (за вмісту ультрадисперсного алмазу – $q = 0,01 \dots 0,05$ мас.ч.) із впорядкованою структурою, що дозволяє констатувати про термодинамічну рівновагу у системах після зшивання, а, отже, і про стабільність їх механічної міцності у процесі експлуатації.

Ключові слова: ультрадисперсний алмаз, епоксидний композит, поверхня руйнування, злам.

А.А. САПРОНОВ

Херсонская государственная морская академия

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗЛОМА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ АЛМАЗОМ

Методом оптической микроскопии исследовано поверхность излома композитных материалов с различным содержанием наночастиц ультрадисперсного алмаза. Для формирования композитных материалов использован эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20, который характеризуется высокой адгезионной и когезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на поверхности технологического оборудования. Для сшивания эпоксидных композиций использован отвердитель полиэтиленполиамин ПЕПА, что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. На основе анализа изображения поверхности разрушения наноккомпозитов выявлены материалы (за содержания ультрадисперсного алмаза – $q = 0,01 \dots 0,05$ мас.ч.) с упорядоченной структурой, что позволяет констатировать о термодинамическом равновесии в системах после сшивания, а, следовательно, и о стабильности их механической прочности в процессе эксплуатации.

Ключевые слова: ультрадисперсний алмаз, епоксидний композит, поверхність руйнування, излом.

А.А. SAPRONOV

Kherson state Maritime Academy

INVESTIGATING THE STRUCTURE OF ULTRADISPERSY ALMATIC COMPOSITE MATERIAL

The optical microscopy method investigated the surface of the fracture of composite materials with different content of nanoparticles of ultradex diamond. For the formation of composite materials, an epoxy dyanoic oligomer of the mark ED-20 was used, which is characterized by high adhesion and cohesive strength, slight shrinkage and technological efficiency when applied on the surface of the technological equipment. For crosslinking of epoxy compositions, polyethylenepolyamine PEPA has been used, which allows to assert materials at room temperatures. On the basis of the analysis of the image of the surface of nanocomposite destruction, the materials (according to the content of the ultra-disperse diamond – $q = 0,01 \dots 0,05$ mass.ch.) with an ordered structure have been discovered, which allows us to establish the thermodynamic equilibrium in the systems after the stitching, and, consequently, the stability of their mechanical strength in the process of operation.

Key words: ultradex diamond, epoxy composite, surface of fracture, fracture.

Постановка проблеми

Суттєві досягнення в галузі фізико-хімії полімерів і їх технології формування, дозволили створити нові композитні матеріали, які за експлуатаційними характеристиками у більшості випадків перевершують традиційні метали і сплави. Основною умовою зміцнення полімерів унаслідок введення наповнювачів є повне змочування всієї поверхні часток полімером. Змочування також є досить важливим

фактором, що визначає можливість структуроутворення в наповнених полімерах. Враховуючи, що на сьогодні використовують широкий спектр нанодисперсних наповнювачів (фулерени, ультрадисперсні алмази, нанотрубки, графени та ін.) для зміцнення полімерних матриць, проблема змочування часток зв'язувачем і їх рівномірний розподіл за об'ємом є нагальним питанням сьогодення. Одним із способів забезпечення вищенаведених умов є застосування ультразвукового диспергування. При цьому наночастки у епоксидному зв'язувачі стають центрами утворення суцільної просторової сітки, що формується у результаті орієнтації молекул полімеру під впливом силового поля часток наповнювача. Таким чином, виникнення певних структур у наповнених полімерах й обумовлена ними (впливом питомої площі поверхні нанопоповнювача) зміна властивостей полімерів є одним з найважливіших факторів, що визначають зміцнення полімерів. Поверхня часток наповнювача завжди неоднорідна, тобто на ній є ділянки з різною ліофільністю, що надає поверхні своєрідну структуру та забезпечує не лише хімічну взаємодію, а й топологічну, за рахунок утворення фізичних зв'язків на молекулярному рівні. Додатково, на процес структуроутворення полімерів впливає зближення часток на незначну відстань зі збереженням тонкого міжфазового шару полімерного середовища, що забезпечує високі показники міцності сформованих полімерів [1-3]

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Значної уваги приділяють розробці, дослідженню властивостей та застосуванню нових полімерних матеріалів різного функціонального призначення. Аналіз наукових праць [2-5] дозволяє констатувати, що одним з перспективних способів поліпшення властивостей композитних матеріалів (КМ) є введення нанодисперсного наповнювача у термореактивний полімер. Ультрадисперсні алмази (УДА) характеризуються високою поверхневою енергією, обумовленою великою питомою площею поверхні, а також присутністю на поверхні функціональних груп з великою кількістю неспарених електронів. Це призводить до зміни кінетики процесу зшивання матриці і значному поліпшенню властивостей КМ. За рахунок вище наведеного УДА можуть бути активними модифікаторами і структуроутворювачами при введенні їх у як у термопласти, так і реактопласти, що суттєво підвищує експлуатаційні характеристики композитів різного функціонального призначення. Тому актуальним є дослідження впливу активних нанодобавок на процеси структуроутворення епоксидних композитів.

Формулювання мети дослідження

Дослідити вплив ультрадисперсного алмазу на характер руйнування композитних матеріалів

Викладення основного матеріалу дослідження

Основним компонентом для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується комплексом покращених властивостей порівняно з іншими відомими реактопластами, а саме: високою міцністю адгезійних з'єднань до металевої основи, можливістю затверджування при низьких температурах, малою усадкою, відсутністю виділення летких речовин при формуванні у виробі, технологічністю при нанесенні на деталі зі складним профілем поверхні, розвиненою сировинною базою.

Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), який дозволяє зшивати матеріали при кімнатних температурах. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких структурних мономерних ланок: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Різні стадії зшивання моделювали і досліджували при введенні твердника у композицію за стехіометричного співвідношення компонентів (10 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20).

Як наповнювач використовували ультрадисперсний алмаз (УДА), отриманий методом детонаційного синтезу в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України. Методом електронної мікроскопії визначили розмір наночасток алмазу, який склав $d = 4...6$ нм.

УДА складається з вуглецю (80...88%), який, в основному, знаходиться в алмазній фазі. Додатково у частках присутній кисень (10% і більше), водень (0,5...1,5%), азот (2...3%) і вогнетривкий залишок (0,5...8,0%), який складається з оксидів, карбідів і солей різних елементів, таких як Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb і т.п. [3-7]. Ці сполуки разом з неалмазним вуглецем відносяться до групи твердофазних домішок.

Наповнений УДА епоксидний композит, формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = (353 \pm 2)$ К і її витримка при цій температурі впродовж часу $\tau = (20 \pm 0,1)$ хв; дозування наповнювача і подальше його введення в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне поєднання олігомеру ЕД-20 і нанопоповнювача впродовж часу $\tau = (1 \pm 0,1)$ хв; ультразвукова обробка композиції впродовж часу $\tau = (1,5 \pm 0,1)$ хв; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = (60 \pm 5)$ хв; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу $\tau = (5 \pm 0,1)$ хв. Потім проводили полімеризацію КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків і їх витримка впродовж часу $\tau = (12,0 \pm 0,1)$ год за температури $T = (293 \pm 2)$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = (393 \pm 2)$ К, витримка КМ впродовж часу $\tau = (2,0 \pm 0,05)$ год, повільне охолодження до температури

$T = (293 \pm 2)$ К. З метою стабілізації структурних процесів перед проведенням випробувань зразки з КМ витримували впродовж $\tau = 24$ год на повітрі за температури $T = (293 \pm 2)$ К.

Дослідження структури КМ проводили на металографічному мікроскопі. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Levenhuk TourView».

На основі попередніх результатів дослідження встановлено [6-8], що для формування композитних матеріалів із підвищеними показниками адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей доцільно вводити ультрадисперсний алмаз за вмісту – $q = 0,010 \dots 0,050$ мас.ч. За такого наповнення адгезійна міцність композитів при відриві становить – $\sigma_a = 34,3$ МПа, при зсуві – $\tau = 9,8$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 1,04$ МПа., модуль пружності при згинанні – $E = 3,2$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{zc} = 73,1$ МПа, теплостійкість за Мартенсом – $T = 341$ К.

При цьому аналіз характеру руйнування композитних матеріалів методом оптичної мікроскопії дозволяє підтвердити результати когезійної міцності та визначити оптимальний вплив добавок при формуванні захисних покриттів.

Отже, аналіз наведених фрактограм дозволив встановити, що поверхня зламу епоксидної матриці характеризується наявністю розгалужених вузьких та широких ліній сколювання (рис. 1, а), що характеризує напружений стан матеріалу та опосередковано свідчать про можливу крихкість полімеру у процесі експлуатації.

Поверхня зламу нанокомпозитів (НКМ) з частками УДА за вмісту $q = 0,010$ мас.ч. характеризується рівномірним розподілом напружень у системі, про що свідчить наявність прямих і, у деяких випадках, паралельних ліній сколювання у напрямку прикладання ударного навантаження (рис. 1, б). Це є опосередкованим свідченням зростання жорсткості полімерної системи, а, отже, і збільшення опору руйнування КМ, внаслідок впливу статичних, динамічних та навантажень ударного характеру.

При введенні часток УДА за вмісту $q = 0,025 \dots 0,075$ мас.ч. у епоксидний олігомер ЕД-20 спостерігали на поверхні зламу розгалуження магістральної тріщини у двох напрямках, а також характерними є прямі лінії сколювання, що поширюються у різних напрямках (рис. 1, в-д). Очевидно, нанодисперсні частки наповнювача є бар'єром на шляху поширення тріщин, що особливо важливо у випадку значної міжфазової взаємодії при структуроутворенні композитів. У такому випадку навколо часток формуються зовнішні поверхневі шари полімеру, які за когезійними властивостями значно переважають властивості матриці у об'ємі. Крім того, враховуючи значну адгезійну міцність на межі поділу фаз «наповнювач – полімер» можна констатувати, що наночастки УДА разом із поверхневими шарами є значним бар'єром для поширення тріщин.

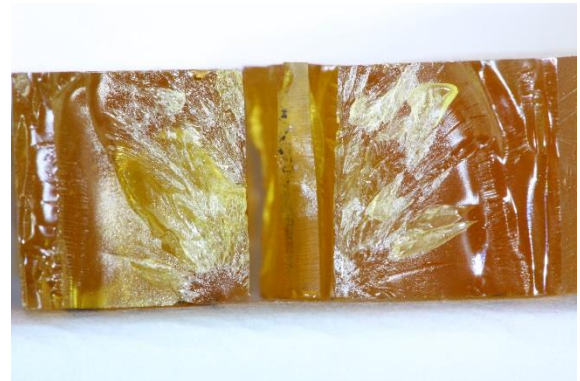
Збільшення вмісту УДА до $q = 0,100 \dots 0,500$ мас.ч. призводить до формування дефектної структури у об'ємі полімеру, що характерно при збільшенні значень залишкових напружень внаслідок агломерування наночасток. Це сприяє появі втомних мікротріщин, які швидко переходять у магістральні та призводять до передчасного руйнування НКМ, що забезпечує зниження когезійної міцності розроблених композитів. Отже, такі НКМ характеризуються напруженим та кінетичною невірноваженим станом гетерогенної системи (рис. 1, е, є).



а)



б)



в)



г)



д)

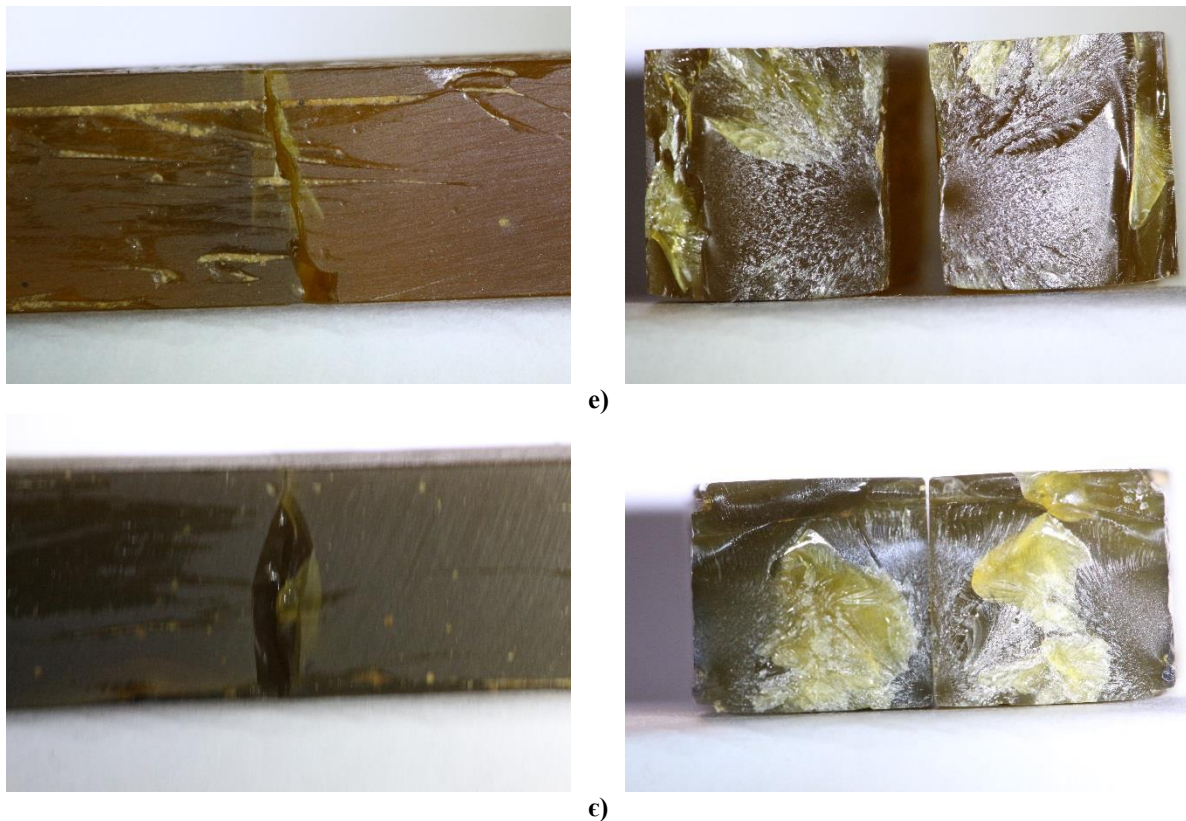


Рис. 1. Вид макроруйнування епоксидних композитів, наповнених частками УДА, q , мас.ч.: а) епоксидна матриця; б) 0,010; в) 0,025; г) 0,050; д) 0,075; е) 0,100; є) 0,500

Висновки

У роботі досліджено вплив ультрадисперсного алмазу на характер руйнування епоксидних композитних матеріалів. Методом оптичної мікроскопії встановлено оптимальний вміст ультрадисперсного алмазу, який становить $q = 0,010 \dots 0,050$ мас.ч. забезпечує формування однорідної структури полімеру. Очевидно, нанодисперсні частки наповнювача є бар'єром на шляху поширення тріщин, що забезпечує підвищення когезійної міцності і стабільність розроблених матеріалів у процесі експлуатації.

Список використаної літератури

1. Brooker R.D. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers / R.D. Brooker, A.J. Kinloch, A.C. Taylor // *Journal of Adhesion*, vol. 86. - P. 726-741, 2010.
2. Shergold H.L. The surface chemistry of diamond / H.L.Shergold, C.J.Hartley // *Int. J. Miner. Process.* – 1982. – V. 9. – No 3. – P. 219 – 233.
3. 17. Vidali G. Helium as a probe of the {111} surface of diamond / G.Vidali, M.W.Cole, W.H.Weinberg, W.H.Steele // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – V. 51. – No 2. – P. 118 – 121.
4. Ясний П.В., Марущак П.О., Панин С.В., Любутин П.С., Пилипенко А.П., Бицак Р.Т. Стадийность деформирования и закономерности разрушения теплостойкости стали 25Х1М1Ф, поврежденной сеткой трещин термической усталости // *Физическая мезомеханика.* – 2011. – Т.14. – №6. – С.99 – 109.
5. Стухляк П.Д. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, С.В. Панин, П.О. Марущак и др. // *Физическая мезомеханика.* – 2014. – Т.17. – №2. – С.65 – 83.
6. Buketov, A. V. Mechanical Characteristics of Epoxy Nanocomposite Coatings with Ultradisperse Diamond Particles / A. V. Buketov, N. A. Dolgov, A. A. Sapronov, V. D. Nigalatii, N. V. Babich // [Strength of Materials](#). – Vol. 49, No 3. – 2017. – P.473-480.
7. Букетов А.В. Епоксидні нанокompозити: монографія / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, В.Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с.
8. Букетов А.В. Дослідження властивостей епоксидних композитів, наповнених нанодисперсним алмазом, методом ІЧ-спектрального аналізу та оптичної мікроскопії / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, // *Вісник ХНТУ*, 2013. – № 4. – С. 190-198.