

УДК 621.763

¹В.М. Малець, ²І.В. Швець, ¹В.П. Кашицький, ¹П.П. Савчук
 Луцький національний технічний університет, Україна
 Кременецька обласна гуманітарно-педагогічна академія ім. Тараса Шевченка, Україна
**ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НАПОВНЕНИХ
 ДИСПЕРСНИМ ПОРОШКОМ ЦИРКОНІЮ**

В статті досліджено вплив вмісту порошку цирконію на адгезійну міцність епоксидних композитів. Введення високодисперсних частинок цирконію за оптимального вмісту забезпечує значне підвищення адгезійної характеристики, що вказує на перспективу створення високоякісних зносостійких покриттів з даним наповнювачем.

Ключові слова: епоксикомпозитний матеріал, порошок цирконію, адгезійна міцність, внутрішні напруження.

Рис. 3. Літ. 5.

В.М. Малець, І.В. Швець, В.П. Кашицький, П.П. Савчук
**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭПОКСИКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ
 НАПОЛНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ ЦИРКОНИЯ**

Оптимизация состава эпоксикомпозитных покрытий наполненных дисперсным порошком циркония. В статье исследовано влияние содержания порошка циркония на адгезионную прочность эпоксидных композитов. Введение высокодисперсных частиц циркония при оптимальном содержании обеспечивает значительное повышение адгезионной характеристики, указывает на перспективу создания высококачественных износостойких покрытий с данным наполнителем.

Ключевые слова: эпоксикомпозитный материал, порошок циркония, адгезионная прочность, внутренние напряжения.

М.М. Malets, I.V.Shvetc, V.P.Kashytskyi, P. Savshuk
**OPTIMIZATION OF COATINGS EPOKSYKOMPOZYTYNYH FILLED WITH
 ZIRCONIUM DISPERSED POWDER**

The article presents the results of research of the influence the content of zirconium powder on the adhesive strength epoxy composites. The introduction of fine particles of zirconium for optimal content provides a significant increase in adhesion characteristics, indicating the prospect of high wear-resistant coatings with this filler.

Keywords: epoksykompozytnyy material, zirconium powder, adhesive strength, internal stress.

Формування на поверхнях деталей обладнання зносо- та корозійностійких покриттів є одним з способів вирішення проблеми підвищення ресурсу експлуатації машин та механізмів. Вимоги, що пред'являються до захисних функціональних покриттів досить різноманітні: висока стійкість проти великих теплових навантажень, висока адгезія до підкладки, мала газопроникність покриття, ідентичність термічного розширення покриття і підкладки, однак найчастіше покриття повинно характеризуватися комплексом властивостей, які забезпечать їх тривалу роботу в складних умовах експлуатації. Застосування композитних покриттів на полімерній основі забезпечує високий корозійний захист поверхні, однак не захищає поверхню в більшості випадків від зношування. Використання фізичного та хімічного модифікування терморектопластів сприяє підвищенню фізико-механічних, теплофізичних та експлуатаційних властивостей полімеркомполімерів. Перспективним матеріалом у вирішенні даної задачі є застосування в якості наповнювача високодисперсного порошку цирконію.

З швидким розвитком промисловості зростає кількість практичних застосувань порошку цирконію. Завдяки високим фізико-хімічним характеристикам цирконій знаходить широке застосування в різних галузях виробництва: ядерній енергетиці, металургії, вугільній та хімічній промисловості, авіаційно-космічній техніці, електроніці та медицині. Він використовується в якості конструкційних, термобар'єрних, теплозахисних, електроізоляційних, зносостійких матеріалів [1, 2]. Цирконій поєднує в собі унікальні різноманітні властивості: підвищену корозійну і радіаційну стійкість, іонну провідність, термостійкість та зносостійкість, високу міцність, пластичність, твердість та пружність, біологічну сумісність [3], що стимулює дослідження по створенню захисних епоксикомпозитних покриттів з новими властивостями на його основі.

Крім того цирконій в сучасному економічному житті України займає одне з першорядних значень, оскільки Україна по запасам цирконієвих пісків займає провідне місце у світі і перше серед країн СНД [4]. Тому міцні, зносо- та теплостійкі, антикорозійні захисні покриття для деталей машин та механізмів можуть стати ще однією областю застосування цирконію, що дозволить суттєво розвинути економіку країни. Заміна дефіцитних дорогіших і тугоплавких металів і нержавіючих сплавів цирконієвими матеріалами в автомобілебудуванні, транспортному та хімічному машинобудуванні, електроприладобудуванні та інших галузях промисловості не тільки економічно вигідна, а в більшості випадків технічно доцільна.

В науці та техніці актуальним є питання отримання, вивчення властивостей і використання високодисперсних та нанорозмірних порошків останнім часом широко обговорюються в світовій літературі, оскільки перспективи їх застосування обіцяють суттєвий прогрес у матеріалознавстві і у фізиці твердого тіла взагалі. Оскільки зниження розмірів часток вихідного порошку від макро- до мікро- та нанометрів дозволяє не тільки підвищити щільність і поліпшити механічні характеристики матеріалів, але й істотно змінити їх фізичні властивості. При цьому зміни стосуються основних характеристик: параметрів ґратки, електронної структури, температури плавлення і фазових перетворень, температури Дебая і Кюрі, швидкості дифузії і хімічних реакцій. Незвичайні властивості нанопорошків обумовлені як особливостями будови окремих частинок, включаючи велику частку поверхні, так і комплексною їх поведінкою, властивою лише таким малим об'єктам.

Для забезпечення однорідності розподілу високодисперсних армуючих елементів і високої стабільності фазового складу композицію опромінують зовнішніми енергетичними полями. Застосування даних полів дає змогу змінювати як надмолекулярну структуру, густину, так і механічні властивості епоксикомпозиційних матеріалів. Перспективною є обробка електромагнітним опроміненням полімерних композитів, яка сприяє більш рівномірному розподілу структурних складових, активізації взаємодії на межі поділу фаз та зменшенню дефектності системи [5].

Як об'єкт дослідження обрано епоксидну смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), що являє собою реакційноздатний олігомерний продукт на основі дигліциділового ефіру дифенілолпропану. Епоксидно-діанова смола характеризується високою адгезією до металу, скла, кераміки, стійкістю в агресивних середовищах, високою твердістю та еластичністю. Для полімеризації епоксидних композицій використовували затверджувач поліетиленполіамін - ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), який має високу швидкість взаємодії первинних і вторинних аміногруп з епоксидними групами вже при кімнатній температурі.

Цирконій у вільному стані при нормальних умовах являє собою блискучий сріблясто-білий метал щільністю $6,45 \text{ г / см}^3$. У тонкоподрібненому стані утворює порошок чорного кольору. Чистий, не містить домішок цирконій дуже пластичний і з легкістю піддається холодній та гарячій обробці. Твердість за Брінеллем становить $640-670 \text{ Мн / м}^2$ або $64-67 \text{ кгс / мм}^2$. Цирконій - метал високих температур: температура плавлення ($t_{\text{пл}}$) високочистого цирконію $1845 \text{ }^\circ \text{C}$, температура кипіння

($t_{\text{кип}}$) $3580-3700 \text{ }^\circ \text{C}$. Двоокис цирконію ZrO_2 - одна із найбільш тугоплавких речовин природи. Вона плавиться при температурі $2680 \text{ }^\circ \text{C}$. Такі властивості металу і його діоксиду зумовили їх широке застосування в металургії. Цирконій парамагнітний, його питома магнітна сприйнятливість збільшується при нагріванні металу. Так при температурі $-73 \text{ }^\circ \text{C}$ питома магнітна сприйнятливість цирконію дорівнює $1,28 \text{ }^\circ \text{C}$, а при $327 \text{ }^\circ \text{C}$ - $1,41 \text{ }^\circ \text{C}$.

Одна з найкращих властивостей цирконію - це його висока корозійна стійкість по відношенню до багатьох агресивних середовищ. За звичайних умов цирконій інертний по відношенню до атмосферних газів і води, не реагує з соляною і сірчаною (концентрацією до 50%) кислотами. Найбільше опір цирконій надає лугам, це єдиний метал стійкий в лугах, що містять аміак.

Така стійкість пояснюється утворенням захисної оксидної плівки на його поверхні, яка запобігає руйнуванню металу. Щоб повністю окислити цирконій потрібно нагріти його до $700 \text{ }^\circ \text{C}$, тільки тоді плівка частково зруйнується, частково розчиниться в металі. На відміну від компактного металевого цирконію метал у вигляді стружки або порошку легко самозаймаються на повітрі вже при кімнатних температурах в результаті механічної дії, удару, тертя. При попаданні на цирконій іскри або полум'я, можливо миттєве його займання. Такий процес є екзотермічним і відбувається з великим виділенням тепла. Пилоподібний цирконій в суміші з повітрям здатний вибухати. Цирконієвий порошок повинен зберігатись у зволоженому стані з вологістю 15 - 20%. Зволоження проводиться 50% -ним розчином етилового спирту. Всі види робіт з легкозаймистим дрібнодисперсним порошком (виробництво, дроблення, просівання, розтирання, пресування, приготування суспензій та їх використання) повинні бути проведені в окремому приміщенні, обладнані вентиляцією, і проводиться в металевих витяжних шафах далеко від відкритого полум'я, гарячих печей і розжарених предметів.

Оцінку механічних характеристик виконували при дослідженні адгезійної міцності та величини внутрішніх напружень епоксикомпозитних покриттів наповнених дисперсним порошком цирконію. Концентрація наповнювача знаходилась в діапазоні від 0 до 16 мас. ч. на 100 мас. ч. олігомера.

Розроблені покриття досліджували на адгезійну міцність за методикою нормального відриву (ГОСТ 14759-69). При визначенні границі адгезійної міцності за нормального відриву, досліджуваний матеріал наносили на торцеву поверхню стержнів (грибків) з конічним виступом у місці захватів для самоцентрування. Дослідження проводили на розривній машині марки УММ-5 при швидкості переміщення нижньої траверси 2 мм/хв .

Внутрішні напруження визначали консольним методом за ГОСТ 13036-67, який базується на вимірюванні відхилення від початкового положення вільного кінця консольно закріпленої пружної металевої пластини. Деформація пластини відбувається під дією внутрішніх напружень, які виникають в покриттях. Покриття наносили на пластинку-основу з пружної сталі з відомими фізико-механічними характеристиками розміром 80x15 мм, товщиною 0,25...0,3 мм.

Адгезія полімерних покриттів залежить від природи полімеру, субстрату та стану його поверхні. Рівень адгезійного з'єднання полімерного покриття з матеріалом підложки визначається інтенсивністю їх молекулярної і хімічної взаємодії на межі контакту двох фаз.

Керування процесом структуроутворення у зонах міжфазної взаємодії при формуванні покриття дозволить додатково підвищити основні експлуатаційні характеристики. Тому важливими є розробка та удосконалення технології суміщення компонентів у композиті для їх реалізації у промисловому виробництві. Фізико-хімічні процеси (хімічна взаємодія контактуючих тіл, адсорбція молекул і груп молекул на межі розподілу фаз, дифузія компонентів одного з контактуючих тіл в об'єм іншого), що відбуваються при взаємодії адгезиву з субстратом, ініціюються впливом зовнішнього опромінення. Тому на попередньому етапі формування композицію піддавали впливу електромагнітних хвиль.

Формування дослідних зразків полягало в отриманні однорідної композиції до складу якої входили необхідні компоненти з механічним вимішуванням складових на кожному етапі для забезпечення високої однорідності системи. Сформовану композицію наносили на підготовлену

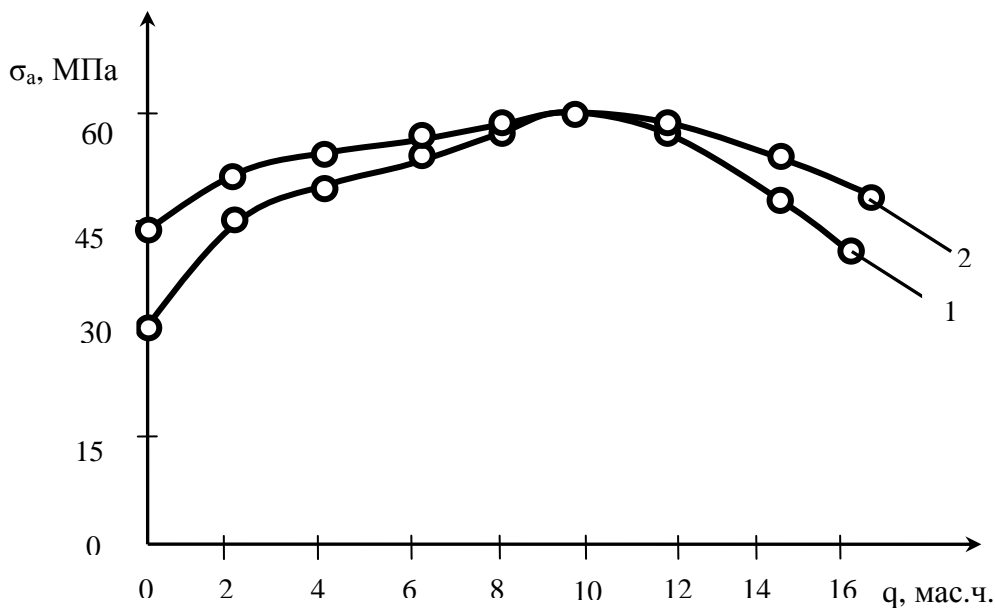


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності епоксикомпозиту від вмісту високодисперсного порошку цирконію: 1- без обробки; 2- електромагнітна обробка

поверхню. Поверхню попередньо обробляли абразивом для досягнення необхідної шорсткості і знежирювали ацетоном.

Для вивчення впливу магнітного поля використовували магнітну мішалку. Обробку здійснювали в повітряному середовищі, при частоті 50 МГц. Підготовлену композицію у посудині розміром 6x4 см розташовували над джерелом електромагнітних хвиль. Оптимальна тривалість обробки складала 15 хв.

Тверднення матеріалу у дослідженнях здійснювали за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання протягом 24 годин при температурі 18 °С з метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки; термічну обробку здійснено у печі при ступінчастому режимі: 70 °С з витримкою протягом 1 год, 100 °С – 1 год, 130 °С – 4 год.

В результаті проведених досліджень встановлено (рис. 1), що при незначному введенні порошку цирконію (2 мас.ч.) в епоксидну матрицю відбувається різкий ріст (на 40 %) адгезійної міцності епоксикомпозитного матеріалу (51,2 МПа) порівняно з ненаповненою системою.

Подальше збільшення вмісту порошку в композиції призводить до плавного зростання значень показників адгезійної міцності. Очевидно, порошок цирконію сприяє утворенню міцного зв'язку між поверхнею наповнювача і епоксидної матрицею з мінімальними внутрішніми напруженнями, завдяки високій здатності до змочування полімером та утворенню однорідної композиції. Встановлено, що діапазон критичного вмісту дисперсних часток у матриці становить 8 – 12 мас.ч., при якому адгезійна міцність досягає максимальних значень.

Збільшення вмісту наповнювача до 16 мас.ч. призводить до поступового зменшення адгезійної міцності, що в основному пов'язане з появою різноманітних дефектів на поверхні покриттів (порожнини, пори). Невисокі значення адгезійної міцності при підвищенні вмісту наповнювача можна пояснити також підвищеною в'язкістю композиції, що не дозволяє їй рівномірно заповнити мікронерівності підложки.

Аналіз поверхні клейового шва (рис. 2) показав, що для композиційного покриття без додаткової обробки (рисунок 2, а) властивий адгезійний характер руйнування, що зумовлено низькою адгезійною здатністю полімеру.

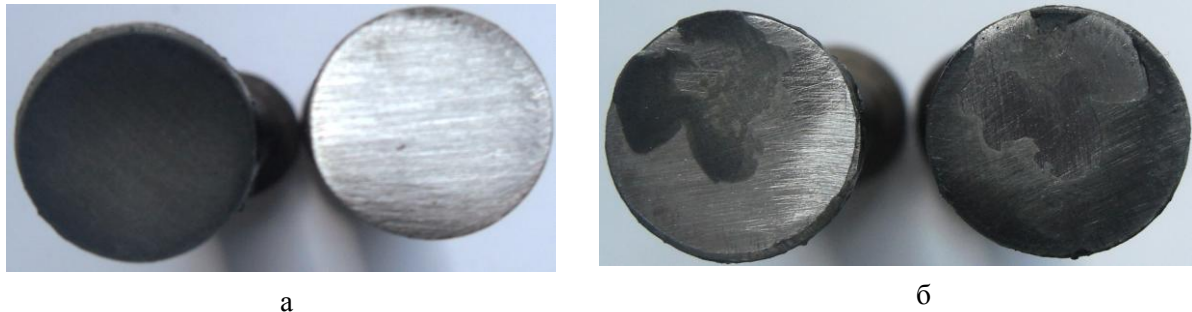


Рис. 2. Загальний вигляд поверхні клейового шва композиційних покриттів наповнених високодисперсним порошком цирконію після досліджень на адгезійну міцність: а – без обробки; б- електромагнітна обробка

Для епоксикомпозитного матеріалу, що піддавались впливу електромагнітного випромінювання, спостерігається когезійний характер руйнування клейового шва (рисунок 2, б), що обумовлено підвищенням адгезійної міцності полімеру. Електромагнітний вплив забезпечує збільшення внутрішньої енергії та ентропії системи. Це призводить до активації ланцюгів макромолекул з утворенням під впливом опромінення вільних радикалів і подальшою їх рекомбінацією у процесі зшивання зв'язуючого.

В зразках, що піддавались впливу електромагнітного випромінювання спостерігається когезійний характер руйнування клейового шва (рисунок 2, б), що обумовлено підвищенням адгезійної міцності полімеру. Електромагнітний вплив забезпечує збільшення внутрішньої енергії та ентропії системи. Це призводить до активації ланцюгів макромолекул з утворенням під впливом опромінення вільних радикалів і подальшою їх рекомбінацією у процесі зшивання зв'язуючого.

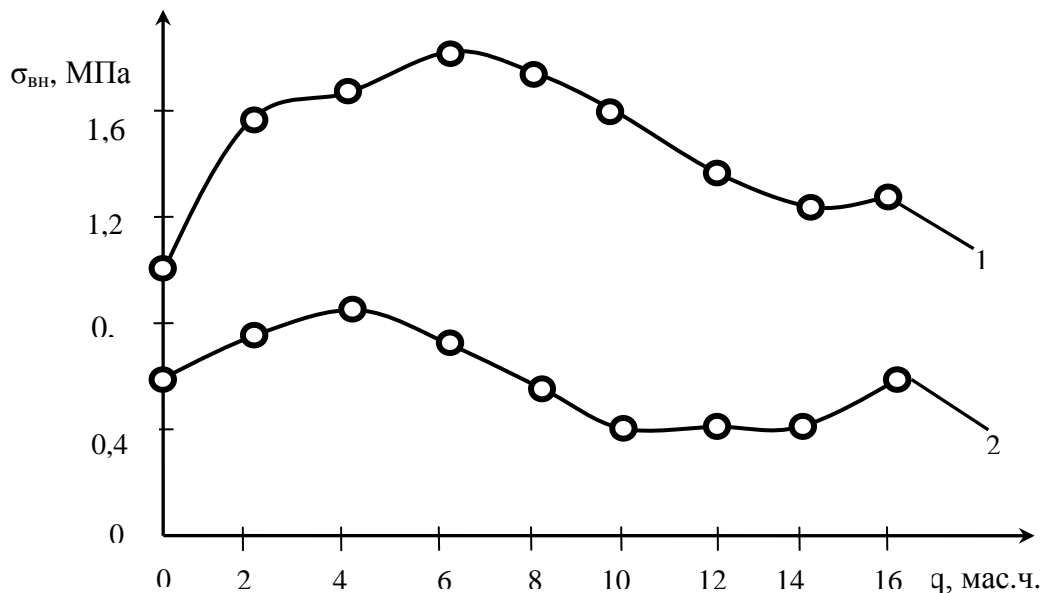


Рис. 3. Залежність величини внутрішніх напружень композиційних покриттів від вмісту наповнювача: 1- без обробки; 2- електромагнітна обробка

Експериментально встановлено (рисунок 3), що в необроблених зразках епоксиполімера та композиції зафіксовані високі значення внутрішніх напружень (1-1,6 МПа), що пов'язані з локальним зшиванням макромолекул матриці, при цьому процес відбувається хаотично та нерівномірно, відповідно, частина системи знаходиться в напруженому стані.

Величина залишкових напружень, визначених консольним методом, для епоксиполімерних матеріалів, що піддавались впливу додаткової обробки спадає на 40 % і становить – $\sigma_{вн} = 0,6$ МПа, для композиційних покриттів з цирконієм характерне зменшення залишкових напружень на 50-60 %. Дані зміни залишкових напружень показують, що парамагнітна природа частинок наповнювача при електромагнітному впливі впливає на фізико-хімічні процеси при формуванні покриттів.

Таким чином, із результатів експериментальних досліджень можна зробити висновок, що введення в епоксидну матрицю дрібнодисперсного наповнювача порошку цирконію сприяє підвищенню адгезійної характеристики композиту внаслідок покращення умов полімеризації за рахунок проведеної електромагнітної обробки. Покращення зумовлені тим, що у процесі додаткової обробки активуються макромолекули епоксидної смоли з утворенням вільних радикалів. Такі радикали є більш рухливими порівняно з макромолекулами олігомера і активніше взаємодіють із центрами на поверхні дисперсних частинок.

Максимальні значення адгезійної міцності епоксикопозиційне покриття має при вмісті порошку цирконію 10 мас.ч., яка становить 63,5 МПа. Встановлено, що введення даного наповнювача дає змогу підвищити адгезійну міцність епоксидної матриці на 95 %, тому композиційні матеріали на основі цирконію є дуже перспективними з точки зору їх використання в широкому спектрі технологічних задач.

1. Габелков С. В. Кинетика кристаллизации наночастиц аморфного оксида циркония // Доповіді Національної академії наук України, 2011, № 7, 2011. – С. 83-89
2. Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них / А.К. Шиков, А.Д. Никулин, А.В. Никулина и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 6. – С. 5-14.
3. Электронно-лучевая плавка циркония / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко // Вопросы атомной науки и техники. – ИФТГМТ ННЦ «ХФТИ», г. Харьков, 2000. – С. 3-11
4. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, К.А.Линдт, А.П.Мухачев, Н.Н.Пипипенко: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998. -89 с.
5. Букетов А.В. Закономірності впливу обробки енергетичними полями зв'язуючого і наповнювачів на властивості епоксикомпозитних матеріалів для захисних покриттів: дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДТУ, 2007. – 337 с.

Стаття прийнята до друку 25.03.2015.