

COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL SIMULATION OF THE PROCESS OF SYNTHESIS OF POLYCRYSTALLINE SUPERHARD MATERIAL BASED ON CUBIC BN FROM WURTZITE MODIFICATION BN

V. T. Senyut, A. M. Parnitsky

Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus, Minsk, Belarus;
tel./fax: +375(17) 284-24-01, e-mail: vsenyut@tut.by

Using the method of computational and experimental modeling, a mathematical model of the technological process of synthesis of a polycrystalline superhard material based on cubic boron nitride (cBN) obtained from a powder of the wurtzite modification of BN after its modification with aluminum under high pressures and temperatures conditions is developed. As a result of modeling, the boundary P, T-parameters of PSTM synthesis and the optimal amount of aluminum addition used as a catalyst are calculated. It is determined that the synthesis of a material with a hardness of 28–30 GPa and a crack resistance of 7–10 MPa·m^{1/2} is carried out at pressures of 5–7 GPa in the temperature range of 2100–2250 °C, and the amount of Al is 7.5–10.0 wt.%.

УДК 678.6: 678.046.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОСТРУКТУРНЫМИ СИЛИКАТОРГАНИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

В. М. Шаповалов¹, И. И. Злотников²

¹Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси,
г. Гомель, Беларусь; тел.: +375(29) 656-46-28, e-mail: v.shapovalov@tut.by

²Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого,
г. Гомель, Беларусь; тел.: +375(29) 379-98-05, e-mail: zlotnikov@gstu.by

Изучено влияние специально синтезированных силикаорганических соединений в качестве наполнителей эпоксидной смолы. Наполнители были получены как продукты химического взаимодействия эпоксидного и фенолоформальдегидного олигомера с раствором силиката натрия. В результате проведенных исследований установлено, что использование этих соединений позволяет получать эпоксидные композиции, на основе которых можно изготавливать материалы и покрытия различного функционального назначения, пригодные для использования в строительстве для защиты бетонных и металлических конструкций от атмосферного воздействия. А при модифицировании сухими смазками можно получать износостойкие материалы, пригодные для восстановления изношенных деталей узлов трения.

Введение. Эпоксидные смолы (ЭС) в настоящее время широко применяются в качестве конструкционных материалов и покрытий различного функционального назначения во многих отраслях техники и промышленности, часто вытесняя цветные металлы, чугун и сталь. Отвержденные ЭС обладают высокими механической прочностью, химической стойкостью, адгезией к материалам различной природы (металлам, бетону, дереву, полимерам и др.), диэлектрическими свойствами, значительной термо- и теплостойкостью. Для повышения свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ЭС используют различные, чаще всего минеральные наполнители (кварц, стекло, стекловолокно, стекло- и углеродная ткань, тальк, асбест и др.), которые вводят в количестве до 50 мас.%. Свойства композиционных материалов на основе ЭС во многом зависят от физико-химических процессов на границе раздела полимерной матрицы и наполнителя, которые в свою очередь определяются природой, строением и химической активностью поверхности наполнителей [1–3].

Перспективным направлением в создании новых поколений ПКМ является синтез наполнителей и модификаторов с новыми уникальными свойствами. К таким ПКМ относятся мультигибридные наполнители, представляющие собой полидисперсную систему, частицы которой являются сложными органоминеральными продуктами без четкой границы раздела фаз [4]. Эти наполнители обладают высоким физико-химическим сродством к полимерам и одновременно являются жесткими армирующими наполнителями полимерной матрицы. Эффективным спо-

собом получения новых гибридных органо-неорганических наполнителей является золь-гель метод, позволяющий совмещать органические и неорганические компоненты на молекулярном уровне и широко варьировать свойства получаемых наноструктурных наполнителей.

Цель данных исследований – изучение влияния специально синтезированных наноструктурных силикаторганических наполнителей на свойства ПКМ и покрытий на основе ЭС.

Методика и материалы. В качестве связующего при изготовлении лабораторных образцов ПКМ был выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20. Для отверждения эпоксидных композиций использовали полиэтиленполиамин $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$, что позволило проводить отверждение при комнатных температурах. Отвердитель вводили при объемном соотношении к смоле 1 : 10. В качестве модификаторов ЭС использовали следующие органо-минеральные наполнители:

1. Фенолосиликатный наполнитель (ФСН), который получали путем химического взаимодействия водорастворимой фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 с водным раствором стандартного жидкого стекла (ЖС). Полученную бинарную органо-неорганическую систему коагулировали раствором хлорида железа $FeCl_3$. После завершения процесса золь-гель перехода, осадок отфильтровывали, промывали и сушили путем нагрева в микроволновой печи. Физико-химический анализ показал, что полученный осадок можно рассматривать как органосиликатный продукт, в котором микрокластеры аморфного SiO_2 различного размера (около 48 мас.%) интеркалированы в более крупные частицы фенолоформальдегидного олигомера RON (всего около 45 мас.%), часть которого находится в фенолятной форме $RONa$, в которой в результате катионного обмена часть ионов Na^+ замещается ионами Fe^{3+} , что может приводить к образованию ионной связи между силикатной и органической фазой. Наличие химического взаимодействия между органической и неорганической фазами подтверждается данными ИК-спектроскопии.

2. Эпоксисиликатный наполнитель (ЭСН) получали совмещением водорастворимого алифатического эпоксидного олигомера марки ДЭГ-1 с водным раствором ЖС в количестве 10 мас.%. Полученный бинарный органо-неорганический раствор коагулировали хлоридом железа. После завершения процесса золь-гель перехода осажденный продукт промывали, сушили и диспергировали. Исследования показали, что полученный продукт можно рассматривать как органосиликатную микрогетерогенную систему, в которой кластеры аморфного диоксида кремния SiO_2 различного размера внедрены в более крупные частицы эпоксидного олигомера. При этом ионы поливалентных металлов оказываются имплантированными как в структуру SiO_2 с образованием соответствующих металлосиликатных соединений общей формулы $MeO \cdot nSiO_2$, так и в макромолекулы эпоксидного олигомера с образованием металлоорганических соединений, что подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями.

3. Для сравнительных экспериментов использовали промышленно выпускаемый диоксид кремния (сажа белая) марки БС 100.

Наполнители вводили в ЭС, предварительно подогретую до температуры 60–70 °С, и тщательно перемешивали с использованием ультразвукового диспергирования, затем в смесь вводили отвердитель и также перемешивали. Лабораторные образцы получали методом свободной заливки в кюветы.

Адгезионную прочность измеряли методом нормального отрыва на стальных цилиндрических образцах диаметром 10 мм, склеенных основаниями, исследуемыми эпоксидными составами. Образцы выдерживали в течение 5 ч при нагрузке 15 кПа и температуре 20–22 °С, а затем термообработывали при температуре 110–120 °С в течение 1 ч. Испытания проводили через 3 сут после склеивания.

Измерение адгезионной прочности проводили на измерительном комплексе INSTRON 8801. Образцы растягивали со скоростью 0,1 мм/с. Определение разрушающего напряжения при сжатии проводили также на комплексе INSTRON 8801 по стандартной методике на цилиндрических образцах диаметром 12 мм. Теплостойкость по Мартенсу определяли по ГОСТ 21341-2014, нагревая образец со скоростью 3 °С/мин под действием постоянного изгибающего напряжения $5 \pm 0,5$ МПа, пока он не деформируется на заданную величину (6 мм). Величину водопоглощения образцов определяли гравиметрическим методом по формуле: $Q = (m - m_0)/m \times 100 \%$, где m – масса образца, выдержанного в дистиллированной воде в течение 24 ч при температуре 20 °С; m_0 – масса исходного образца.

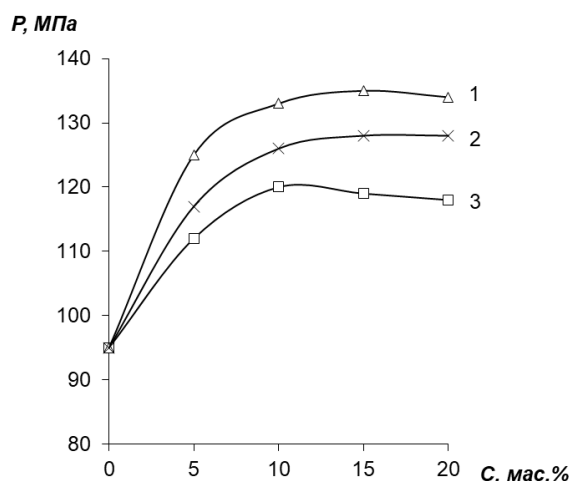


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии эпоксидной смолы ЭД-20 от содержания наполнителей: 1 – ЭСН; 2 – ФСН; 3 – диоксид кремния

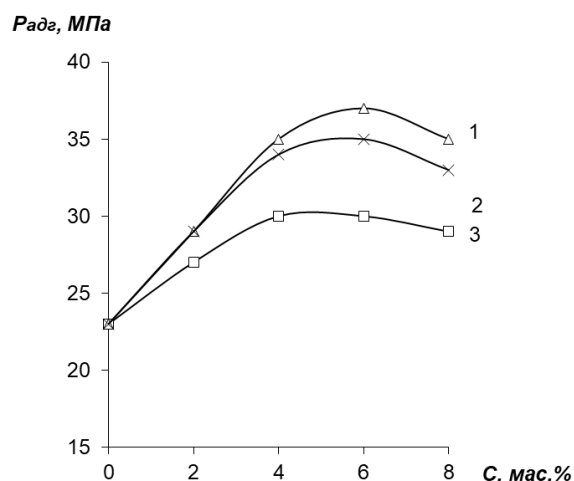


Рис. 2. Зависимость адгезии к стали эпоксидной смолы ЭД-20 от содержания наполнителей: 1 – ЭСН; 2 – ФСН; 3 – диоксид кремния

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены результаты испытания на механическую прочность полученных композиционных материалов на основе ЭС. Как следует из рис. 1, максимум механической прочности для всех образцов достигается при степени их наполнения около 10–15 мас.%. При дальнейшем повышении содержания наполнителей в эпоксидной смоле механическая прочность образцов медленно уменьшается.

Наибольшая механическая прочность смолы наблюдается при введении в ее состав ЭСН (кривая 1), что объясняется его более высокой способностью к химическому (хемоадсорбционному) взаимодействию со смолой.

На рис. 2 представлена зависимость адгезии эпоксидной смолы ЭД-20 к стали от процентного содержания в ней изучаемых наполнителей.

Как следует из данных рис. 2, максимальная адгезия эпоксидных композитов к стали достигается при содержании наполнителей около 5–6 мас.%. При этом наибольший эффект получен при использовании в качестве наполнителя порошка ЭСН, а менее всего адгезию повышает введение диоксида кремния. Это объясняется различием дисперсности данных наполнителей и более высокой химической активностью силикаторганических наполнителей.

В табл. 1 приведены свойства отвержденной эпоксидной смолы при оптимальном содержании наполнителей.

Таблица 1. Свойства отвержденной эпоксидной смолы

Показатель	Наполнитель		
	ЭСН	ФСН	Диоксид кремния
Теплостойкость, °С	105	110	95
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	120	114	135
Адгезия к стали, МПа	36	34	28
Водопоглощение за 24 ч, %	0,25	0,20	0,30

Проведенный анализ зависимости свойств отвержденной эпоксидной смолы от содержания в ней силикаторганических наполнителей показывает, что их использование позволяет получать композиционные материалы с достаточно высокими механическими и адгезионными свойствами. Эти композиции могут использоваться в первую очередь в виде жидких компаундов для получения покрытий различного функционального назначения с возможностью неоднократного нанесения при выработке ресурса. В частности, введением в состав композиций сухих смазок могут быть получены износостойкие антифрикционные материалы, пригодные для восстановления изношенных деталей узлов трения. А при введении пигментов и красителей можно изготавливать защитные и декоративные покрытия для использования в машиностроении, приборостроении и строительстве.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что наноструктурные силикаторганические соединения, полученные путем химического взаимодействия водорастворимого эпоксидного или фенолоформальдегидного олигомера с раствором натриевого жидкого стекла, являются перспективными наполнителями ЭС. Их использование позволяет получать композиции, на основе которых можно изготавливать материалы и покрытия различного назначения, например, пригодные для использования в строительстве для защиты бетонных и металлических конструкций от атмосферного воздействия. А при дополнительном модифицировании сухими смазками можно получать износостойкие материалы, пригодные, в частности, для восстановления изношенных деталей узлов трения.

Литература

1. Крыжановский, В. К. Технические свойства полимерных материалов / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко. – 2-е изд. – СПб : Профессия, 2005. – 248 с.
2. Факторы, определяющие функциональность дисперсно-упрочненных композитов на основе эпоксидных смол (машиностроение) / А. М. Михальченко [и др.] // Вестник Брянской государственной сельскохозяйственной академии. – 2015. – № 2–1. – С. 25–28.
3. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П. Д. Стухляк [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17, № 2. – С. 65–83.
4. Злотников, И. И. Разработка мультигибридных силикаторганических наполнителей для полимерных композиционных материалов / И. И. Злотников, В. М. Шаповалов // ПОЛИКОМТРИБ-2019 : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. – Гомель : ИММС НАН Беларуси, 2019. – 280 с. – 107 с.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY RESIN MODIFIED WITH NANOSTRUCTURED ORGANOSILICON FILLERS

V. M. Shapovalov¹, I. I. Zlotnikov²

¹*Bely Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems of NAS of Belarus, Gomel, Belarus;*

tel.: +375(29) 656-46-28, e-mail: v.shapovalov@tut.by

²*Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, Belarus;*

tel.: +375(29) 379-98-05, e-mail: zlotnikov@gstu.by

The influence of specially synthesized organosilicon compounds as epoxy resin fillers has been studied. Fillers were obtained as products of chemical interaction of epoxy and phenol-formaldehyde oligomer with sodium silicate solution. As a result of the conducted research, it has been established that the use of these compounds makes it possible to obtain epoxy compositions on the basis of which materials and coatings of various functional purposes can be made suitable for use in construction to protect concrete and metal structures from atmospheric exposure. And when modified with dry lubricants, to obtain wear-resistant materials suitable for restoring worn parts of friction units.