

УДК 621.921:547.639

**В. С. Гаврилова^{1,*}, Е. А. Пащенко¹, С. В. Жильцова²,
В. М. Михальчук², Е. П. Мамуня³, С. Н. Дуб¹, В. Н. Ткач¹**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

²Донецкий национальный университет имени Василя Стуса,

г. Винница, Украина

³Институт химии высокомолекулярных соединений

НАН Украины, г. Киев, Украина

*vsghavrilova@gmail.com

Теплофизические и физико-механические свойства антифрикционной твердой смазки для холодного пластического деформирования титановых сплавов

Представлены результаты исследований теплофизических характеристик, термомеханических и механических свойств эпоксидно-полисилоксанового нанокompозита с разным содержанием модифицирующих добавок в присутствии высокодисперсных антифрикционных наполнителей. Показано, что совместное влияние модификатора (полисилоксановых частиц) и наполнителя (графита) на формирование структуры композита в процессе отверждения приводит к существенному улучшению его физико-механических свойств. Определен оптимальный состав композита для применения в качестве антифрикционной твердой смазки для холодного пластического деформирования титановых сплавов.

Ключевые слова: эпоксидно-полисилоксановый нанокompозит, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ, наноиндентирование, твердость, ползучесть, диссипация упругой энергии, твердая смазка для холодного пластического деформирования.

ВВЕДЕНИЕ

Обработка цилиндрических отверстий в деталях методом холодного пластического деформирования (ХПД) твердосплавными деформирующими протяжками по сравнению с обработкой резанием обеспечивает более высокую производительность, меньшую шероховатость обработанной поверхности, формирование упрочненного слоя, повышающего износостойкость, а также снижение отходов металла в стружку [1].

Процесс пластического деформирования осуществляется при высоких нормальных напряжениях, как правило, в несколько раз превосходящих предел текучести металла [2]. Поэтому при непосредственном контакте инструмента с деталью более мягкий обрабатываемый металл налипает на более твердый материал инструмента – происходит так называемое схватывание [3], которое особенно интенсивно проявляется в тяжелых режимах деформации – при обработке тугоплавких металлов и титановых сплавов [4]. Для

© В. С. ГАВРИЛОВА, Е. А. ПАЩЕНКО, С. В. ЖИЛЬЦОВА, В. М. МИХАЛЬЧУК, Е. П. МАМУНЯ, С. Н. ДУБ,

В. Н. ТКАЧ, 2017

предотвращения схватывания в этих случаях применяют твердые смазки. Разработка новых смазочных антифрикционных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными и улучшенными физико-механическими свойствами является актуальной задачей [5]. Анализ современной литературы дает возможность выделить нанокomпозиционные полимерные материалы с комбинированными наполнителями, которые можно использовать для решения этой задачи. Функциональные характеристики таких композитов могут быть значительно выше, чем у составляющих их компонентов. На свойства полимерных композиционных материалов, содержащих высокодисперсные наполнители, существенно влияет взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей, которое может приводить к значительному улучшению физико-механических свойств полимерного нанокomпозиционного материала. Эффективной твердой смазкой при ХПД титановых сплавов является покрытие рабочей поверхности детали эпоксидно-полисилоксановым композитом [6], имеющим повышенную адгезию к тугоплавким металлам и титановым сплавам [7].

В данной работе представлены результаты исследований теплофизических характеристик, термомеханических и механических свойств эпоксидно-полисилоксанового нанокomпозита с повышенной адгезией к титановым сплавам с разным содержанием модифицирующих добавок в присутствии высокодисперсных антифрикционных наполнителей, а также без их введения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований были изготовлены образцы эпоксидного полимера (ЭП) без добавок, а также с добавлением высокодисперсных наполнителей (полисилоксановых частиц (ПСЧ) на основе тетраалкоксисилана и его глицидилового производного, полученных золь-гель методом [8], и аэросила марки А-380) в отсутствие или при наличии антифрикционных наполнителей (графит, дисульфид молибдена MoS_2) в их составе. Состав композитов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Содержание и вид добавок в эпоксидном композите

Образец	Содержание диоксида кремния, % (по массе)		Вид антифрикционного наполнителя
	ПСЧ	Аэросил	
1	–	–	–
2	1	–	–
3	3	–	–
4	–	–	Графит
5	1	–	Графит
6	3	–	Графит
7	3	–	Дисульфид молибдена
8	–	3	Графит

Теплофизические характеристики композитов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Q2000 (“TA Instruments”, США) со скоростью нагрева 20 °С/мин в диапазоне температур 0–140 °С.

Исследования композитов методом термомеханического анализа [9] (ТМА) проводили на анализаторе ТМА Q400ЕМ (“TA Instruments”, США).

Кривые ТМА получены в режиме пенетрации (проникновения) индентора в образец композита, что идентично его деформации. Образец помещали на кварцевый столик и на него оказывал давление кварцевый индентор с наконечником диаметром 0,85 мм. Усилие, прилагаемое к индентору, составляло 0,28 Н, что создает постоянное сжимающее напряжение в образце 0,5 МПа.

Образцы вырезали из пластин композитов в виде квадратов с размером стороны 6 мм, толщина образцов составляла 0,3–0,4 мм.

Разогрев образцов производили с постоянной скоростью 5 °С⁻¹·мин. Регистрацию кривых ТМА производили в температурном диапазоне 25–160 °С.

По кривым ТМА определяли температуры стеклования и высокоэластичности T_c и T_3 . Производили также расчет относительной деформации L , %:

$$L = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100,$$

где Δl – деформация образца под нагрузкой, мкм; l_0 – начальная толщина образца под нагрузкой, мкм.

Предварительно, для устранения термической предыстории и внутренних напряжений, образцы нагревали в термошкафу при 150 °С в течение 3 ч с медленным охлаждением.

Расчет эффективной молекулярной массы сегмента между соседними узлами в полимерной сетке M_c , г·моль⁻¹, проводили по формуле

$$M_c = \frac{3R\rho T_3}{E_3},$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж·(моль·К)⁻¹; ρ – плотность образца, г·см⁻³; T_3 – температура высокоэластичности, К; E_3 – модуль высокоэластичности, МПа.

Исследование структуры и элементного состава образцов проводили на растровом электронном микроскопе EVO 50XVP (“Carl Zeiss”, Германия).

Вязкоупругое механическое поведение полимеров при деформировании изучали способом циклического наноиндентирования (НИ), которое позволяет наблюдать рассеяние энергии при упругом деформировании образца индентором. Образцы нанокомпозита были нанесены на поверхность пластин из стали 45. Испытания проводили на нанотвердомере Nano Indenter G200 (“MTS Systems”, США) индентором Берковича. Применяли трехкратное нагружение индентора, каждый раз до более высокой нагрузки – $P = 2,5, 5$ и 10 мН. Длительность нагружения составляла 5, 15 и 40 с, длительность выдержки индентора под максимальной нагрузкой – 10 с. Из полученных зависимостей перемещения индентора от приложенной нагрузки до максимального значения 10 мН (при трех скоростях нагружения – 2,0, 0,67 и 0,25 мН/с) по методу Оливера и Фара [10] определяли твердость H и модуль упругости E .

В полимерах из-за диссипации упругой энергии при циклическом нагружении индентора образуются широкие петели гистерезиса (вязкоупругость) и увеличивается глубина отпечатка во время выдержки индентора под максимальной нагрузкой (ползучесть) (рис. 1). Площадь петли гистерезиса на графике зависимости перемещения индентора от приложенной нагрузки характеризует диссипацию упругой энергии E_d .

Участок выдержки индентора при нагрузке 10 мН в течение 10 с (см. рис. 1) использовали для определения параметров ползучести образцов по методике [11], базирующейся на построении зависимостей скорости дефор-

магии под индентором Берковича от напряжения в отпечатке. Скорость деформации $\frac{d\varepsilon}{dt}$ при наноиндентировании вычисляли как $\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$, где h – текущая глубина отпечатка в процессе проникновения индентора, t – время. В качестве меры напряжения в отпечатке применяли среднее контактное давление, которое находили делением нагрузки, приложенной к индентору, на текущую площадь проекции отпечатка. Основным параметр ползучести – показатель степени B для зависимости скорости деформации от напряжения σ – определяли из степенных уравнений вида

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^B,$$

которыми описывали полученные экспериментальные зависимости скорости деформации в отпечатке от среднего контактного давления на участке выдержки индентора под максимальной нагрузкой.

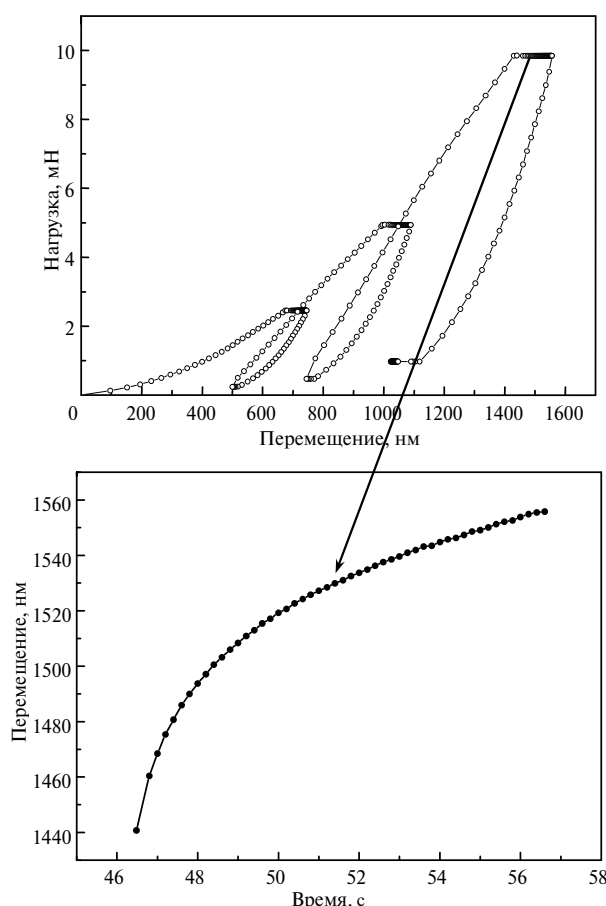


Рис. 1. Зависимость перемещения индентора от времени при его выдержке под максимальной нагрузкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены термограммы ДСК изученных композитов. Как видно, на термограммах зафиксировано изменение теплового потока из-за скачка теплоемкости, которое соответствует переходу стеклования.

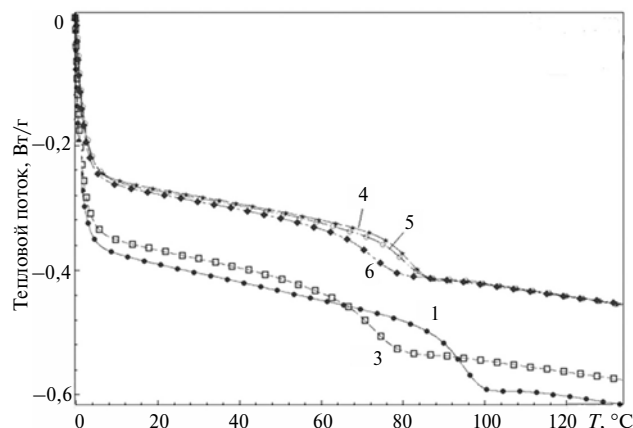


Рис. 2. Термограммы ДСК образцов полимера 1 и композитов 3–6.

Основными параметрами, характеризующими теплофизические свойства полимеров, являются температура стеклования T_c и изменение теплоемкости при стекловании (ΔC_p). Результаты измерений параметров образцов композитов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Теплофизические параметры образцов композитов по данным ДСК

Образец	T_c , °C	ΔC_p , Дж/(г·К)	$\Delta C_{pн}$, Дж/(г·К)	$T_c \Delta C_{pн}$, Дж/г
1	94,8	0,292	0,292	107
3	72,7	0,253	0,290	100
4	81,9	0,210	0,300	106
5	80,6	0,158	0,289	102
6	73,3	0,188	0,280	97

На рис. 2 видно, что термограммы композитов, содержащих и не содержащих наполнитель, образуют два семейства, что связано с разной теплоемкостью таких образцов. Присутствие модификатора ПСЧ смещает область стеклования в сторону меньших температур (кривая 3) по сравнению с чистым эпоксидным полимером (кривая 1), что свидетельствует о снижении степени сшивания эпоксидной матрицы композита в присутствии ПСЧ. Эти данные согласуются с результатами, полученными методом термомеханического анализа, и будут обсуждаться далее.

Из данных табл. 2 следует, что скачок теплоемкости при стекловании ΔC_p закономерно уменьшается с введением наполнителя (графита) в состав композита, что связано с уменьшением в нем количества полимера. В табл. 2 также приведены значения $\Delta C_{pн}$, учитывающие скачок теплоемкости только в полимерной части композита. Как видно, этот параметр имеет меньшее значение для образцов 5 и 6, чем для образцов других составов. Это свидетельствует об изменении структуры образцов 5 и 6 под влиянием совместного воздействия модификатора ПСЧ и наполнителя графита.

Существует эмпирическая зависимость, описывающая процесс стеклования [12]:

$$\Delta C_{pн} T_c \approx 115 \text{ Дж/г},$$

которая выполняется для большого числа полимеров и фактически характеризует изменение свободного объема при стекловании. Как видно из табл. 2, к этому универсальному значению приближается значение $\Delta C_{p,n}T_c$ для чистого эпоксидного полимера (образец 1). Для остальных композитов эта величина снижается вследствие влияния модификатора и наполнителя на структуру полимера. Авторы [13] также наблюдали отклонение $\Delta C_{p,n}T_c$ от значения 115 Дж/г в меньшую сторону, которое связали с возможным перераспределением системы физических связей, изменением плотности сшивки и/или уменьшением подвижности сегментов из-за стерических ограничений (уменьшения возможных конформаций). Для серии исследуемых в данной работе образцов самое низкое значение $\Delta C_{p,n}T_c$ получено для образца 6, где проявляется совместное влияние модификатора ПСЧ и наполнителя графита, как следствие образования менее дефектной структуры. Это наглядно демонстрирует сравнение структуры образцов 4 и 6 (рис. 3) и элементного состава ее участков (табл. 3) по данным, полученным методом растровой электронной микроскопии. Как видно на рис. 3, в образце 6 поры практически отсутствуют. В то же время в образце 4 присутствует значительное количество макропор, идентифицированных методом рентгеноспектрального анализа (см. табл. 3), что может свидетельствовать о худшей смачиваемости поверхности графита полимерной матрицей, не содержащей модифицирующих добавок ПСЧ.

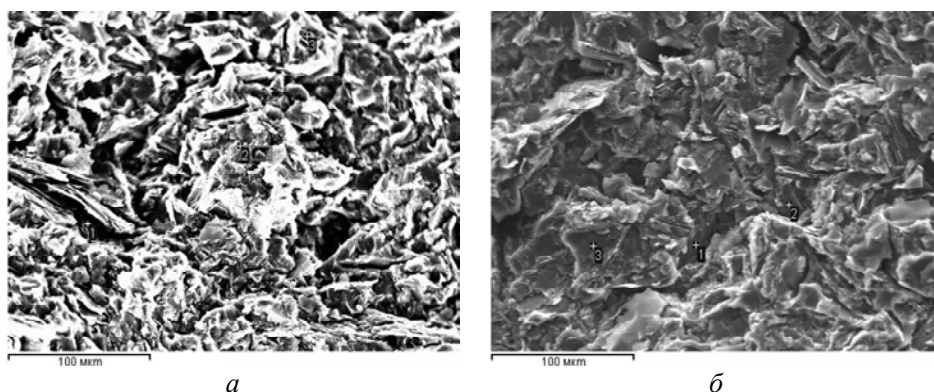


Рис. 3. Структура композитов: образцы 4 (а) и 6 (б); элементный состав выделенных участков представлен в табл. 3.

Таблица 3. Содержание элементов на разных участках структуры композитов

Образец	Участок	Содержание элементов, % (по массе)		
		C	O	Si
4	1	–	–	–
	2	100,00	–	–
	3	83,33	16,67	–
6	1	83,10	14,40	2,50
	2	93,08	6,92	–
	3	95,58	1,41	3,01

Результаты термомеханического анализа также свидетельствуют о влиянии наполнителей на структуру полученных композитов. На рис. 4, а приведены экспериментальные зависимости деформации образцов 1–3 от температуры. В стеклообразном состоянии композиты не проявляют термического расширения при приложенной нагрузке. Появление сформированных золь-гель методом частиц ПСЧ в эпоксидной матрице приводит к смещению кривых в сторону более низких температур по сравнению с эпоксидным полимером – значения T_c и T_3 снижаются (табл. 4), причем с увеличением количества ПСЧ эффект становится более выраженным. Температура стеклования уменьшается с 90 °С для эпоксидного полимера до 75 и 71 °С в образцах 2 и 3 при содержании 1 и 3 % (по массе) ПСЧ соответственно. При этом растет высокоэластическая деформация L_3 : ее значение увеличивается с 6,0 % для немодифицированного эпоксидного полимера до 7,4 и 10,2 % для образцов 2 и 3 соответственно. Это свидетельствует об уменьшении степени сшивания эпоксидной матрицы в присутствии ПСЧ, что приводит к ее пластификации и относительному снижению физико-механических характеристик композитов. На это указывает повышение значений эффективной молекулярной массы межузлового сегмента M_c образцов 2 и 3 по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером – образцом 1 (см. табл. 4). Видно, что при наличии 1 и 3 % (по массе) ПСЧ в полимерной матрице композита плотность сшивки снижается на ~ 20 и 70 % соответственно.

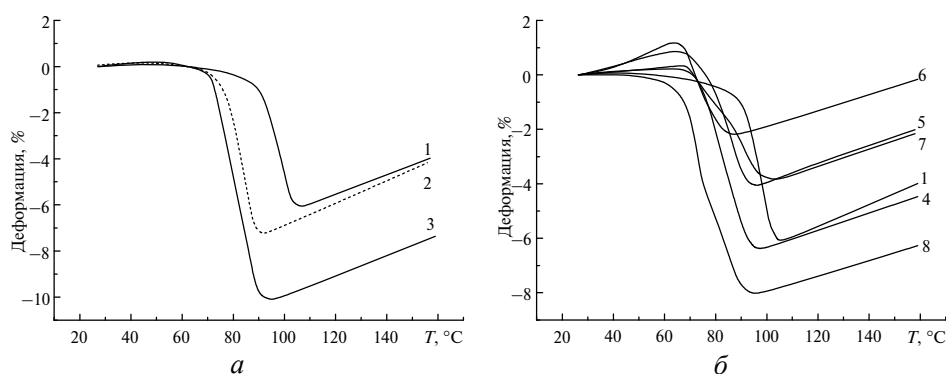


Рис. 4. Кривые ТМА композитов для образцов 1–3 (а) и 1, 4–8 (б).

Таблица 4. Характеристики композитов, полученные по данным термомеханического анализа

Образец	T_c , °С	T_3 , °С	$T_3 - T_c$, °С	L_3 , %	$\alpha \cdot 10^4$, °С ⁻¹	ρ , г·см ⁻³	M_c , г·моль ⁻¹
1	62	103	41	6,0	–	1,15	1340
2	63	89	26	7,4	–	1,16	1600
3	63	90	27	10,2	–	1,18	2250
4	69	92	23	6,6	0,8	1,36	1690
5	70	90	20	4,8	2,9	1,37	1230
6	67	83	16	3,4	4,1	1,36	850
7	70	98	28	4,1	0,8	1,51	1180
8	50–67	91	41–24	8,0	–	1,37	2060

Снижение плотности сшивки полимерной матрицы композитов обусловлено особенностями формирования частиц силоксановой составляющей. В частности, в процессе кислотно-катализируемого золь-гель синтеза образуются разветвленные полисилоксановые частицы с высоким содержанием гидроксильных групп [14]. На поверхности ПСЧ на стадии отверждения может происходить избирательная адсорбция формирующих полимерную матрицу компонентов, приводящая к нарушению их стехиометрического соотношения. В подобных системах это приводит к повышению содержания экстрагируемых низкомолекулярных соединений (золь-фракции) [15]. Дополнительный вклад в снижение плотности сшивания вносит возможная адсорбция на поверхности ПСЧ спирта как продукта гидролиза этоксисиланов. В то же время, часть этокси-групп остаются непрореагировавшими (в связи с использованием полустехиометрического соотношения воды) и доступными для взаимодействия с ангидридным отвердителем. Все эти факторы способствуют снижению плотности сшивания полимерной матрицы композитов. В [16] было показано, что даже при использовании стехиометрического количества воды для гидролиза этоксисиланов наблюдали снижение плотности сшивания, хотя и выраженное в меньшей степени.

Известно, что введение в полимеры минеральных наполнителей способно существенно изменять физико-механические характеристики материалов. Для улучшения эксплуатационных свойств полученных эпоксидно-полисилоксановых композитов в неотвержденные композиции были введены добавки дисульфида молибдена, графита. Для сравнения эффекта от введения силоксановой составляющей, сформированной *in situ*, в эпоксидную матрицу был введен аэросил А-380 в количестве 3 % (по массе). На рис. 4, б показаны кривые ТМА образцов 4–8, дополнительно содержащих добавки графита и дисульфида молибдена, которые существенно меняют свойства композитов. Анализ кривых ТМА и значений параметров температурного перехода стеклования (см. табл. 4) указывают на то, что лучшими физико-механическими показателями обладает образец 6, содержащий 3 % (по массе) ПСЧ и графит (см. рис. 4, б, кривая 6). Хотя для данного образца характерны самые низкие значения T_c и T_3 (67 и 83 °С соответственно), он имеет минимальное (3,4 %) значение высокоэластической деформации L_3 и минимальным (16 °С) интервалом стеклования T_3-T_c по сравнению с другими образцами. Последние параметры говорят о хорошей совместимости графита с эпоксидной смолой, модифицированной ПСЧ. Стоит отметить, что образец 6 характеризуется также более высоким значением густоты сшивания по сравнению с остальными изученными: M_c повышается на 35 % относительно образца 1. Образец 5, содержащий 1 % (по массе) ПСЧ и графит, характеризуется более высокими значениями T_c , T_3 , T_3-T_c и L_3 . К этим образцам по своим характеристикам приближается образец 7, в котором вместо графита в таком же количестве использован дисульфид молибдена. Композит обладает низким значением высокоэластической деформации ($L_e = 4,1$ %), однако разность T_3-T_c является достаточно большой (28 °С), что говорит о широком температурном интервале стеклования. Увеличение интервала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое указывает на повышение неоднородности композита по молекулярной подвижности. При этом плотность сшивки образца 7 меньше, чем у образца композита того же состава, в котором в качестве антифрикционного наполнителя использован графит (образец 6), но практически в полтора раза выше, чем у композита, содержащего 3 % (по массе) ПСЧ, без наполнителя (образец 3) (см. табл. 4).

Из приведенных данных следует, что высокие физико-механические свойства композит приобретает в случае комбинации ПСЧ и графита в качестве наполнителя, причем большее содержание ПСЧ в образце 6 обеспечивает лучшие свойства композита по сравнению с образцом 5, где концентрация ПСЧ была ниже при одинаковом содержании графита. В то же время повышение концентрации ПСЧ в композитах, не содержащих графит (образцы 2 и 3), приводит к уменьшению модуля упругости и твердости (табл. 5). Такой эффект может быть обусловлен тем, что с повышением содержания силоксановой составляющей увеличивается совместимость графита с эпоксидной матрицей, поскольку увеличивается содержание глицидиловых фрагментов (за счет групп, присутствующих в структуре ПСЧ), одновременно повышается содержание гидроксильных групп, которые способны к взаимодействию с поверхностью графитовых частиц. При этом для образцов 5 и 6 наблюдается сужение интервала перехода T_c-T_e , что может быть вызвано более равномерным распределением графитовых частиц в модифицированной ПСЧ эпоксидной матрице за счет улучшения смачиваемости полимерной матрицей поверхности графита.

Таблица 5. Механические свойства, определенные методом НИ

Образец	E , ГПа	H , ГПа	h_{\max} , нм	P , мН	t , с	dP/dt , нН/с	$E_d \cdot 10^{12}$, Дж	
							$P = 2,5$ Н	$P = 5$ мН
1	4,3	0,200	1550	9,33	5	1,96	108	310
	4,4	0,197	1580	9,66	15	0,65	71,2	213
	4,8	0,178	1640	9,75	40	0,25	39,4	128
2	4,7	0,209	1500	9,30	5	1,96	110	322
	5,0	0,215	1510	9,69	15	0,65	69,7	216
	5,3	0,195	1560	9,74	40	0,25	36,4	133
3	7,9	0,257	1320	9,42	5	1,96	115	321
	6,4	0,237	1410	9,63	15	0,65	72,5	217
	6,1	0,201	1520	9,73	40	0,25	41,1	145
5	12,2	0,434	1010	9,36	5	–	96,5	248
	9,0	0,342	1170	9,67	15	–	65,3	166
	11,9	0,375	1120	9,75	40	–	0,03	32,0
6	15,2	0,423	1060	9,52	5	1,96	66,0	134
	12,3	0,432	1040	9,68	15	0,65	–	–
	12,0	0,316	1190	9,75	40	0,25	44,0	138
7	5,43	0,237	–	–	5	–	137	385
	5,69	0,237	–	–	15	–	92,4	289
	5,75	0,208	–	–	40	–	62,9	201
8	5,26	0,200	–	–	5	–	125	338
	5,87	0,199	–	–	15	–	74,1	213
	6,15	0,182	–	–	40	–	41,4	129
Эталон – плавленый кварц	73,7	9,22	257	9,26	5	1,96	0	0
	74,3	9,54	261	9,68	15	0,65	0	0
	74,2	9,47	262	9,76	40	0,25	0	0

Эти предположения подтверждаются данными, полученными методом расстровой электронной микроскопии, которые свидетельствуют о существенном

изменении структуры полимера при введении вышеуказанных наполнителей (рис. 5). На рис. 5, *a* представлена однородная однофазная структура исходного эпоксидного полимера. Введение ПСЧ вызывает образование участков с выраженной слоевой морфологией (см. рис. 5, *б*), а введение графита приводит к дальнейшему уменьшению зерен эпоксидной матрицы и образованию гетерофазной слоевой структуры с равномерным распределением фаз (см. рис. 5, *в*), что существенно улучшает механические свойства композита. Большая площадь поверхности полисилоксановых частиц и частиц графита, а также возможное наличие специфических взаимодействий функциональных групп этих компонентов системы как между собой, так и с составляющими полимерной матрицы, способствуют повышению механических свойств композитов, о чем свидетельствует образование более шероховатой поверхности излома. По-видимому, наличие подобных связей, удерживающих частицы графита в матрице композита, противодействует выведению частиц графита из структуры композита при больших механических напряжениях, которые возникают в нем, когда он служит твердой смазкой в ходе холодного пластического деформирования титановых сплавов. Подобное улучшение распределения в эпоксидной матрице композита частиц оксида графена за счет модифицирования наночастицами SiO₂ с поверхностными аминогруппами, полученными золь-гель методом, описано в [17]. При этом происходило значительное повышение барьерных и антикоррозионных свойств покрытия. Повышение прочности композитов при введении в качестве наполнителя функционализированного силоксановыми частицами оксида графена наблюдали авторы [18], указывая как одну из причин подобного эффекта межфазные взаимодействия поверхностных групп частиц с полимерной матрицей.

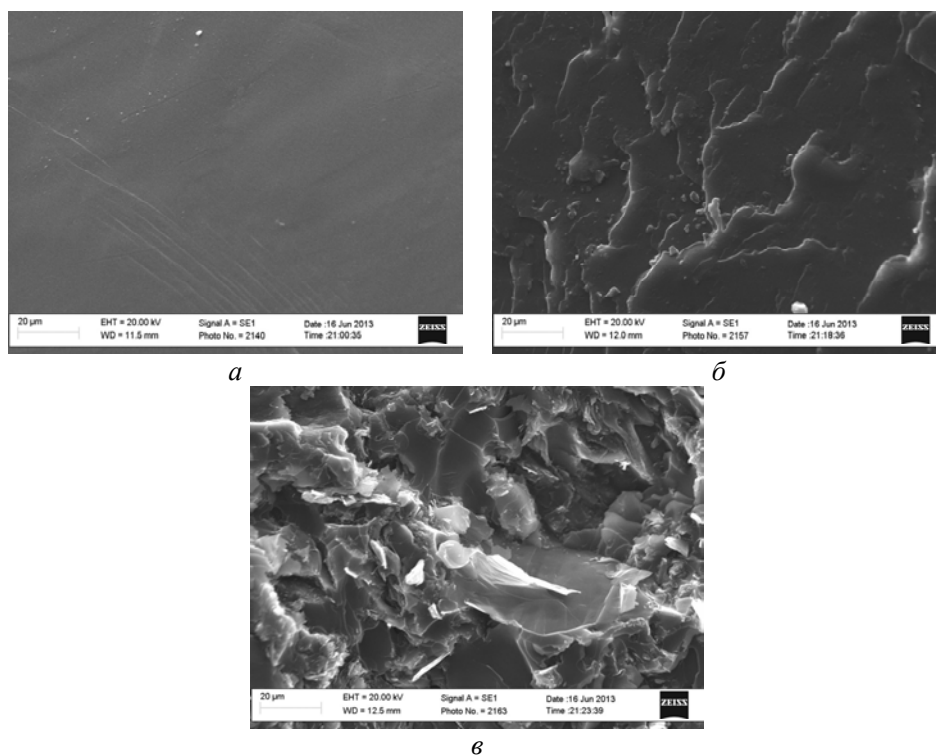


Рис. 5. Трансформация структуры эпоксидного полимера, образец 1 (*a*), при введении в него полисилоксановых частиц, образец 3 (*б*), с последующим добавлением графита, образец 6 (*в*).

Замена графита на дисульфид молибдена снижает характеристики композита, однако они остаются намного выше, чем для композитов, которые не содержат антифрикционный наполнитель (образцы 2, 3) (см. рис. 4, табл. 4). Если вместо синтезированного золь-гель методом модификатора ПСЧ ввести аэросил (образец 8), то характеристики такого композита являются худшими во всем ряду композитов, содержащих наполнители (см. табл. 4). Эти данные еще раз подчеркивают роль, которую играет модификатор ПСЧ в обеспечении необходимых физико-механических характеристик композита. Действительно, при введении одного графита без модификатора ПСЧ в эпоксидную матрицу (образец 4), получаем невысокие значения физико-механических параметров композитов по данным ТМА по сравнению с рассмотренными выше образцами 5 и 6.

Представляет интерес поведение композитов в стеклообразном состоянии, т. е. в температурной области ниже температуры стеклования T_g . На рис. 6, *a* показаны кривые ТМА образцов 1–3 для области стеклообразного состояния в интервале температур 30–70 °С. Как видно, начиная с температуры 55 °С, происходит деформация образцов, обусловленная пенетрацией, и образец проявляет вклад вязкоупругих свойств задолго до температуры стеклования, что свидетельствует о расширении интервала стеклования в сторону меньших температур. Увеличение концентрации модификатора ПСЧ с 1 до 3 % (по массе) не приводит к изменению вида кривых, только сдвигает начало стеклования к более низкой температуре.

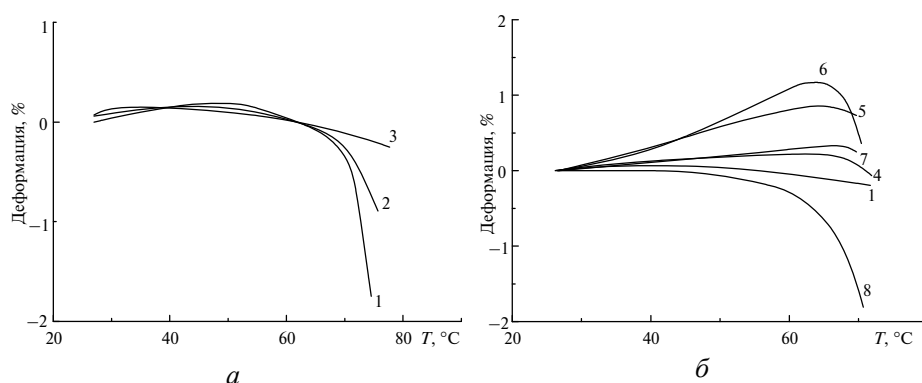


Рис. 6. Кривые ТМА в области ниже температуры стеклования T_g для образцов 1–3 (*a*) и 1, 4–8 (*б*).

Кривые ТМА композитов, содержащих антифрикционные наполнители (см. рис. 5, *б*), отличаются по форме от описанных выше и демонстрируют наличие термического расширения. Наивысшие значения коэффициента термического расширения α имеют образцы 6 и 5 (см. табл. 4). Образцы 7 и 4 показывают значительно меньшие значения α , а в образце 8 термическое расширение (при данной нагрузке на образец) в этой области отсутствует, как и в образцах 2 и 3, хотя этот композит содержит графит в качестве наполнителя. Эти данные коррелируют с приведенными выше результатами и подтверждают, что комбинация полученных золь-гель методом ПСЧ и наполнителя графита приводит к формированию структуры, способной к термическому расширению при действии на образец напряжения 0,5 МПа.

Результаты измерения твердости и модуля упругости образцов по данным механических испытаний методом наноиндентирования приведены в табл. 5.

Твердость исходного образца составляет 0,19 ГПа, модуль упругости – 4,5 ГПа. Это типичные значения для полимеров. Значение модуля упругости E для образцов 5 и 6 в два раза превышает его значение для остальных образцов (табл. 5). Твердость H также существенно выше для образцов 5 и 6 (в частности, в 2 раза выше ее значения для ненаполненного эпоксидного полимера (образец 1)). Для всех образцов наблюдается рост твердости с увеличением скорости нагружения индентора, что является типичным для вязкоупругих материалов.

Из-за ползучести исследованных материалов при комнатной температуре происходит рост глубины отпечатка h_{\max} со временем при постоянной нагрузке (см. табл. 5, рис. 7). Максимальную ползучесть наблюдали для немодифицированного эпоксидного полимера (образец 1). Ползучесть резко снижается при увеличении содержания в композитах ПСЧ и графита и вызванным этим увеличением твердости (см. табл. 5). На рис. 8 в двойных логарифмических координатах приведена зависимость скорости деформации от напряжений для образцов 1 и 6. Наклон кривой ползучести (показатель степени B в уравнении $\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^B$) изменяется в интервале от 18 до 24. Увеличение B означает уменьшение ползучести при деформировании образца.

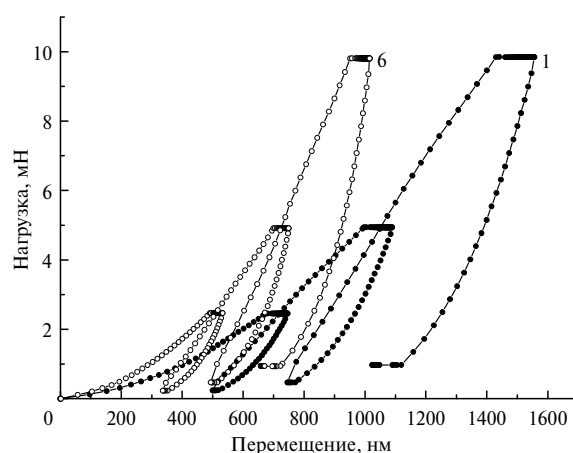


Рис. 7. Кривые нагружения индентора при испытаниях образцов 1 и 6.

В образцах нанокompозитных покрытий из-за их вязкоупругости происходит диссипация упругой энергии, что проявляется в образовании петель гистерезиса при повторном нагружении индентора, ширина которых увеличивается с ростом скорости деформации (см. рис. 8). Из всех исследованных образцов наименьшие значения величины диссипации упругой энергии при максимальной скорости нагружения имеет композит на основе эпоксидного полимера с 3 % (по массе) ПСЧ и добавкой графита (образец 6, см. табл. 5). Применение этого композита в качестве антифрикционной твердой смазки для холодного пластического деформирования титановых сплавов позволило осуществить многоцикловое деформирующее протягивание деталей из сплавов ВТ1-0, ВТ22 и ВТ6 при контактных давлениях до 3,2 ГПа [6].

ВЫВОДЫ

Изучение влияния полисилоксановых частиц, полученных золь-гель методом, антифрикционных наполнителей и их комбинации с ПСЧ на структуру и

физико-механические характеристики эпоксидных композитов позволило установить, что наличие ПСЧ приводит к снижению плотности сшивания полимерной матрицы композитов. На это указывает уменьшение температуры стеклования (по данным ДСК и ТМА) и увеличение высокоэластической деформации, а также повышение эффективной молекулярной массы межузловых цепей (по данным ТМА).

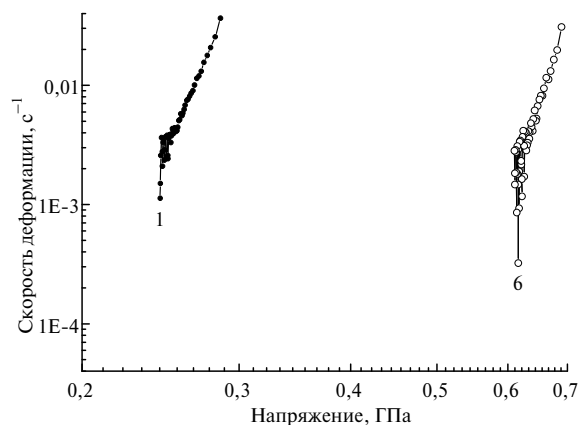


Рис. 8. Зависимость скорости деформации от напряжений для образцов 1 и 6.

Введение в полимерную матрицу графита, который слабо смачивается эпоксидными смолами, в целом незначительно изменяет физико-механические характеристики полученного композита по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером. Структура такого композита характеризуется наличием макропустот, что сопровождается снижением температур стеклования и высокоэластичности и повышением M_c .

Образцы композита, содержащие модификатор ПСЧ и наполнитель графит, обладают лучшими физико-механическими показателями, что является результатом совместного влияния модификатора и наполнителя на процесс формирования трехмерной сетки полимера в процессе отверждения и, как следствие, на структуру композита. Для таких образцов наблюдается снижение высокоэластической деформации, эффективной молекулярной массы межузлового сегмента, повышение прочности и твердости больше чем в два раза по сравнению с эпоксидным полимером, несмотря на пониженные значения температур стеклования и высокоэластичности.

Использование вместо графита в качестве наполнителя эпоксидно-полисилоксановых композитов дисульфида молибдена приводит к ухудшению физико-механических характеристик материала при одинаковой степени наполнения. Замена модификатора ПСЧ в наполненном графитом композите на аэросил приводит к существенному ухудшению свойств композита. Таким образом, среди исследованных образцов только для пары ПСЧ–графит наблюдается значительное улучшение физико-механических свойств материала по сравнению с ненаполненным эпоксидным полимером и композитами, в которых ПСЧ и графит использовались по отдельности.

Согласно данным наноиндентирования, при использовании в композитах ПСЧ и графита наблюдается резкое снижение ползучести. Наименьшие значения диссипации упругой энергии при максимальной скорости нагружения имеет образец с содержанием 3 % (по массе) ПСЧ и добавкой графита – ползучесть уменьшается практически в два раза. Применение этого композита в

качестве антифрикционной твердой смазки позволило поднять контактное давление при ХПД титановых сплавов до 3,2 ГПа.

Наведено результати досліджень теплофізичних характеристик, термомеханічних і механічних властивостей епоксидно-полісилоксанового нанокompозиту з різним вмістом модифікуючих добавок у присутності високодисперсних антифрикційних наповнювачів. Показано, що спільний вплив модифікатора (полісилоксанових частинок) і наповнювача (графіту) на формування структури композиту в процесі твердіння приводить до істотного поліпшення його фізико-механічних властивостей. Визначено оптимальний склад композиту для використання в якості антифрикційного твердого змащення для холодного пластичного деформування титанових сплавів.

Ключові слова: епоксидно-полісилоксановий нанокompозит, диференціальна сканувальна калориметрія, термомеханічний аналіз, наноіндентування, твердість, повзучість, дисипація пружної енергії, тверде мастило для холодного пластичного деформування.

The research results of thermal performance, thermomechanical and mechanical properties of epoxy-polysiloxane nanocomposites with different content of builders in the presence of highly-disperse anti-friction fillers are presented. It is shown that the combined impact of modifier (polysiloxane particles) and filler (graphite) on the formation of the composite structure during the curing procedure leads to a considerable improvement of its physical and mechanical properties. The optimal composition of the composite for use as an anti-friction solid lubricant for cold plastic deformation of the titanium alloy was defined.

Keywords: epoxy-polysiloxane nanocomposite, differential scanning calorimetry, thermomechanical analysis, nanoindentation, hardness, creep, elastic energy dissipation, solid lubricant for cold plastic deformation.

1. Розенберг О. А. Механика взаимодействия инструмента с изделием при деформирующем протягивании. – Киев: Наук. думка, 1981. – 288 с.
2. Чуйко П. И., Колесников Н. В., Орро П. И., Савин Г. А. Определение контактных напряжений при волочении труб на короткой оправке // Технологические смазки. – Киев: УкрНИИНТИ, 1971. – С. 73–76.
3. Семенов А. П. Схватывание металлов. – М.: Машгиз, 1958. – 280 с.
4. Пасечник М. С. Теоретические основы разработки смазок для обработки металлов давлением // Технологические смазки. – Киев: УкрНИИНТИ, 1971. – С. 5–16.
5. Friedrich K., Schlarb A. K. Tribology of Polymeric Nanocomposites: Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings: Second Edition. – Oxford, UK: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2013. – 832 p.
6. Пат. на винахід 107527 Україна, МПК, С10М 175/00 С08L 63/00. Антифрикційний матеріал для холодної обробки металів тиском / В. С. Гаврилова, В. М. Михальчук, С. В. Жильцова и др. – Заявл. 24.07.13; Опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
7. Гаврилова В. С., Пащенко Е. А., Штомпель В. И. и др. Влияние наполнителей и материалов субстрата на структуру полимерной матрицы эпоксидно-полисилоксанового композита // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – Вып. 17. – С. 501–506.
8. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. – 208 с.
9. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 236 с.
10. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – 7, N 6. – P. 1564–1583.
11. Raman V., Berriche R. An investigation of the creep processes in tin and aluminium using a depth-sensing indentation technique // Ibid. – 1992. – 7, N 3. – P. 627–638.
12. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. – М.: Химия, 1982. – 120 с.
13. Leonova N. G., Mikhal'chuk V. M., Matunya Y. P. et al. Thermophysical properties of epoxy-polysiloxane composites of cationic polymerization // Polym. Sci. Ser. D. – 2013. – 6, N 3. – P. 210–217.

14. *Brinker C. J., Scherer G. W.* Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. – Academic Press, Inc., 1990. – 912 p.
15. *Zhylytsova S., Mykhalchuk V., Platonova O., Biloshenko V.* Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylolpropane // Chem. Chem. Technol. – 2011. – **5**, N 1. – P. 49–54.
16. *Zhil'tsova S. V., Mikhal'chuk V. M., Lyga R. I., Pavlii P. M.* Effect of sol formation conditions on the structure and properties of anhydride-cured epoxy-siloxane composites // Theor. Exp. Chem. – 2014. – **50**, N 3. – P. 191–196.
17. *Ramezanzadeh B., Haeri Z., Ramezanzadeh M.* A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance // Chem. Eng. J. – 2016. – **303**. – P. 511–528.
18. *Jiang T., Kuila T., Kim N. H. et al.* Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites // Compos. Sci. Technol. – 2013. – **79**. – P. 115–125.

Поступила 09.11.16