

УДК 629.7.023.222

В.А. Кузнецова¹, И.С. Деев¹, В.Г. Железняк¹, А.А. Силаева¹

ИЗНОСОСТОЙКОЕ ЛАКОКРАСОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ С КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-68-76

Разработан лакокрасочный материал, наполненный мелкодисперсными квазикристаллами. В качестве основы для полимерной матрицы выбраны эпоксидные смолы, как наиболее востребованный материал для защитных адгезионно-прочных покрытий. Определена оптимальная степень дисперсности квазикристаллических наполнителей и их содержание в эпоксидно-полиамидной матрице. Показано, что лакокрасочные покрытия, наполненные квазикристаллами, обладают повышенной износостойкостью, а по физико-механическим свойствам не уступают выпускаемым аналогам.

Ключевые слова: квазикристаллы, износостойкие покрытия, композиционные материалы, металлополимеры, полимерная матрица, лакокрасочные материалы, эпоксидно-полиамидные покрытия.

V.A. Kuznetzova¹, I.S. Deev¹, V.G. Zheleznyak¹, A.A. Silaeva¹

ANTI WEAR COATING WITH QUASICRYSTAL FILLER

The paint and varnish material filled with finely divided quasicrystals, and system of coverings on its basis is developed. As basis for polymeric matrix epoxies, as the most demanded material for anti wear coatings have been chosen. Optimum degree of dispersion of quasicrystal fillers and its content in epoxy and polyamide matrix is defined. The paint coatings filled with quasicrystals, possess the increased wear resistance, and its physico-mechanical properties do not concede to let-out analogs.

Keywords: quasicrystals, anti wear coatings, composite materials, metal-polymers, polymeric matrix, paint and varnish materials, epoxy-polyamide coatings.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие авиационной и оборонной техники на современном этапе предъявляет особые требования к качеству и внешнему виду лакокрасочных покрытий, применяемых для защиты и декоративной окраски агрегатов и различных элементов, поскольку от качества защитных лакокрасочных покрытий зависит ресурс работы вышеуказанных изделий [1–3].

Анализ основных тенденций в области современного материаловедения позволяет сделать вывод о практическом достижении предела свойств традиционно применяемых материалов, в том числе полимерных [4, 5]. Дальнейшее развитие новых технологий в приоритетных областях, таких как авиастроение, судостроение, энергетика, электроника и др., возможно только на основе использования принципиально новых классов материалов – в частности, наполнителей. Поэтому создание и практическое применение материалов с неравновесной структурой, в первую очередь – аморфной и нанокристаллической, является приоритетной задачей. К таким материалам относятся квазикристаллы [6, 7].

Использование квазикристаллической фазы в том или ином материале позволяет, в частности, одновременно снизить коэффициент трения и увеличить прочность и износостойкость [8]. Опыт использования квазикристаллов для получения полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами пока, судя по имеющимся данным, ограничен. Однако в некоторых работах для получения полимерных композиционных материалов с повышенной износостойкостью и пониженным коэффициентом трения применяли квазикристаллы системы Al–Cu–Fe для армирования ряда полимеров, включая эпоксидные смолы. Во всех случаях получены существенные положительные результаты: износ сводился к незначительной величине.

Квазикристаллы обладают одновременно целым набором свойств: низкий коэффициент трения, низкая теплопроводность, высокая твердость, низкая электропроводность, пластичность при высоких температурах, благодаря чему они могут быть использованы в различных композиционных материалах для увеличения их стойкости к воздействию различных эксплуатационных факторов [9].

Известно, что свойства полимерных покрытий определяются не только составом и химической природой полимерной матрицы, но также структурой и природой вводимых в полимер наполнителей. Наполненные полимерные композиции представляют собой гетерогенную систему с высокоразвитой поверхностью раздела фаз. Одним из основных процессов, определяющих свойства наполненных систем, является адсорбция полимеров на поверхности высокодисперсного наполнителя [10–12].

Для достижения таких важнейших характеристик покрытий, как износостойкость и твердость, в полимерные композиции вводят различные виды мелкодисперсных наполнителей, таких как порошки алюминия, нитрида бора, карбида кремния, корунда, а также керамические сферы, а в качестве полимерной матрицы может использоваться эпоксидный олигомер [13].

Повышение вышеуказанных характеристик при создании адгезионно-прочных износостойких покрытий может быть достигнуто оптимизацией состава полимерного пленкообразователя, отвечающего заданным требованиям по адгезионным и физико-механическим характеристикам (применение модифицированных эпоксидных и полиуретановых композиций), а также использованием наполнителей с высокой твердостью – в частности, квазикристаллов, для повышения твердости, прочности и износостойкости покрытий [14, 15].

Данная работа посвящена исследованию свойств лакокрасочных покрытий, содержащих квазикристаллический наполнитель системы Al–Cu–Fe.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия», комплексная проблема 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [5].

Материалы и методы

Для выяснения возможности создания и применения покрытий, наполненных квазикристаллами, требовалось выбрать полимерную матрицу, установить оптимальное соотношение компонентов в композиции и выяснить влияние наполнителя на свойства покрытий. Для этого провели всесторонние исследования полученного лакокрасочного материала и покрытий на его основе.

В качестве объектов исследования выбраны эпоксидные олигомеры с различной молекулярной массой (от 1600 до 3500 а.е.м.), которые отверждались низкомолекулярным полиамидом марки ПО-200. В качестве наполнителей в олигомерные композиции вводили мелкодисперсный квазикристаллический порошок системы Al–Cu–Fe дисперсностью 40 и 10 мкм в количестве 50 и 100% (по массе).

Исследовано влияние дисперсности и содержания квазикристаллического наполнителя системы Al–Cu–Fe на технологические (вязкость, степень дисперсности) и физико-механические свойства отвержденных покрытий на основе эпоксидно-полиамидных полимерных композиций. Качество покрытий оценивали с помощью стандартных методик: прочность при ударе (ГОСТ 4765–73) на приборе У-1А; прочность пленки покрытия при растяжении (эластичность) на приборе «Пресс Эриксона» (ГОСТ 29309–2007); адгезию покрытий (ГОСТ 15140–78) методом решетчатых надрезов. Определение твердости проводили на маятниковом приборе ТМЛ-2124. Износостойкость определяли в соответствии с ISO 7784-2 на электронном абразиметре Табера после 300 циклов испытаний.

Изменение структуры покрытий после испытаний на износостойкость оценивали по результатам исследования покрытий методами сканирующей электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии, которые проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-35CF и атомном силовом микроскопе Nanotop 207. В последнем приборе применялись кремниевые кантилеверы NSG 01 фирмы NT-MDT с резонансной частотой 160 кГц и коэффициентом жесткости 5 Н/м. Разрешение по осям X и Y составляло 15 нм, по оси Z: 0,1 нм. Сканирование проводили в полуконтактной *mode*.

Результаты

После изготовления эпоксидно-полиамидных композиций для лакокрасочных покрытий с мелкодисперсным квазикристаллическим наполнителем системы Al–Cu–Fe определяли их технологические свойства. В табл. 1 и 2 приведены результаты определения технологических и физико-механических характеристик покрытий, полученных на основе полимерных композиций с различным содержанием квазикристаллического наполнителя. Исследуемые покрытия имели толщину в диапазоне 80–100 мкм.

На технологические и физико-механические характеристики эпоксидно-полиамидных покрытий, содержащих квазикристаллический наполнитель, существенное влияние оказывает как дисперсность квазикристаллического наполнителя, так и молекулярная масса эпоксидного олигомера (табл. 1 и 2). С уменьшением дисперсности наполнителя с ~40 до ~10 мкм уменьшается степень дисперсности композиций (по «Клину») и возрастает их условная вязкость, а также повышаются прочностные пленки покрытия при ударе, растяжении и изгибе (эластичность). С увеличением молекулярной массы олигомеров возрастают условная вязкость композиции и эластичность пленки покрытия. Молекулярная масса пленкообразующего, т. е. частота сшивки эпоксидного олигомера, оказывает значительное влияние на адгезию покрытий.

Таблица 1

Технологические свойства наполненных эпоксидных композиций

Технологические свойства	Значения свойств для композиции «эпоксидный олигомер с молекулярной массой, а.е.м.+полиамид ПО-200»					
	1600		2500		3500	
	с дисперсностью наполнителя, мкм					
	~40	~10	~40	~10	~40	~10
Степень перетира (дисперсность), мкм	35	10	30	10	30	10
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом Ø4 мм, с	15,8	31,2	21,3	45,0	36,6	56,0

Установлено, что наилучший результат по технологическим свойствам показали композиции для покрытий на основе эпоксидного олигомера с молекулярной массой 1600 а.е.м., отверждаемого низкомолекулярным полиамидом ПО-200.

Таблица 2

Адгезионные и механические свойства покрытий

Связующее «эпоксидный олигомер с молекулярной массой, а.е.м.+полиамид ПО-200»	Дисперсность наполнителя, мкм	Концентрация наполнителя, % (по массе)	Адгезия, балл		Механическая прочность при		
			в исходном состоянии	после 14 сут испытаний в воде	ударе, см (Дж)	растяжении, мм	изгибе, мм
1600	~40	50	1–2	2	45 (4,5)	5,6	2
		100	1–2	2	40 (4,0)	5,2	2
	~10	50	1	1–2	50 (5,0)	7,0	1
		100	1	1–2	50 (5,0)	6,8	1
2500	~40	50	2	2–3	45 (4,5)	5,5	2
		100	2	2–3	40 (4,0)	5,1	2
	~10	50	1	2	50 (5,0)	7,3	1
		100	1	2	50 (5,0)	6,8	1
3500	~40	50	2	3	40 (4,0)	5,6	1
		100	2	3	40 (4,0)	5,3	1
	~10	50	1–2	2	50 (5,0)	7,3	1
		100	1–2	2	45 (4,5)	7,0	1

Эти покрытия выбраны для проведения эксперимента по определению их износостойкости, результаты которого представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Таблица 3

Износостойкость покрытий на основе эпоксидного олигомера с молекулярной массой 1600 а.е.м.

Дисперсность квазикристаллического наполнителя, мкм	Концентрация квазикристаллического наполнителя, % (по массе)	Износостойкость – индекс Табера, отн. ед.
~10	50	27
	100	21
~40	50	46
	100	39

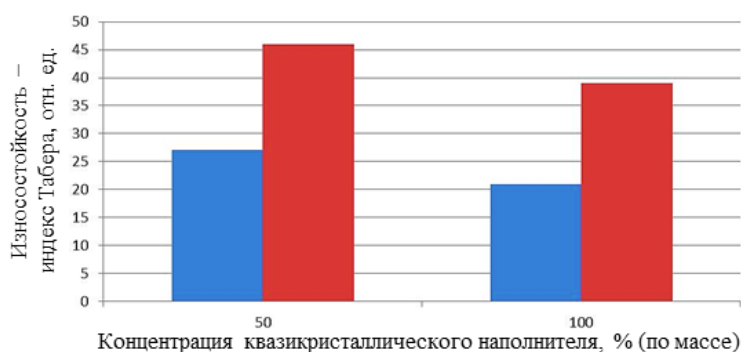


Рис. 1. Износостойкость покрытий с различным содержанием квазикристаллического наполнителя дисперсностью 10 (■) и 40 мкм (■)

Испытания на износостойкость показали (табл. 3), что использование в эпоксидно-полиамидных покрытиях квазикристаллического наполнителя системы Al–Cu–Fe меньшей дисперсности (~10 мкм) улучшает не только их механические свойства, но и износостойкость, не ухудшая адгезионных характеристик. Поэтому для дальнейших исследований выбран квазикристаллический наполнитель дисперсностью ~10 мкм.

Для определения оптимальной концентрации квазикристаллического наполнителя в системе с эпоксидным олигомером исследовали адгезионные и прочностные характеристики покрытий на основе композиций с различной концентрацией наполнителя. Полученные данные приведены в табл. 4.

Адгезионные и механические свойства покрытий

Пленкообразующее	Концентрация наполнителя, % (по массе)	Адгезия, балл		Механическая прочность при	
		в исходном состоянии	после 14 сут испытаний в воде	ударе, см (Дж)	растяжении, мм
Эпоксидный олигомер с молекулярной массой 1600 а.е.м.+полиамид ПО-200	20	1	1–2	50 (5,0)	7,5
	40	1	1–2	50 (5,0)	7,3
	60	1	1–2	50 (5,0)	7,1
	100	1	1–2	50 (5,0)	6,8
	150	1	1–2	50 (5,0)	6,5
	200	1	1–2	50 (5,0)	5,7

Из представленных в табл. 4 и на рис. 2 данных видно, что при неизменной адгезии и прочности при ударе эластичность покрытий (прочность при растяжении) с увеличением содержания наполнителя монотонно уменьшается.

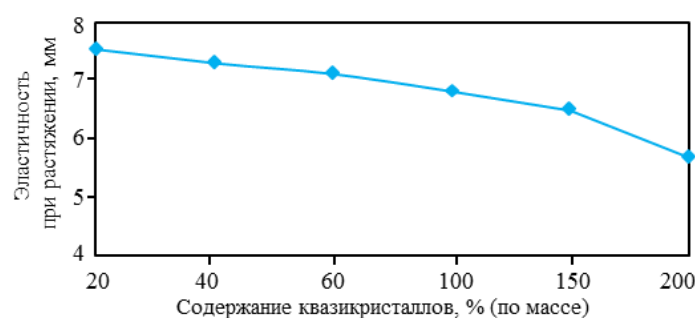


Рис. 2. Зависимость эластичности покрытий при растяжении от содержания квазикристаллов в композиции

Динамику изменения износостойкости в зависимости от содержания квазикристаллов в композиции можно проследить на рис. 3, на котором видно, что износостойкость эпоксидно-полиамидных покрытий зависит от концентрации квазикристаллов. Максимальная износостойкость наблюдается при концентрациях квазикристаллического наполнителя в диапазоне от 100 до 150% (по массе).

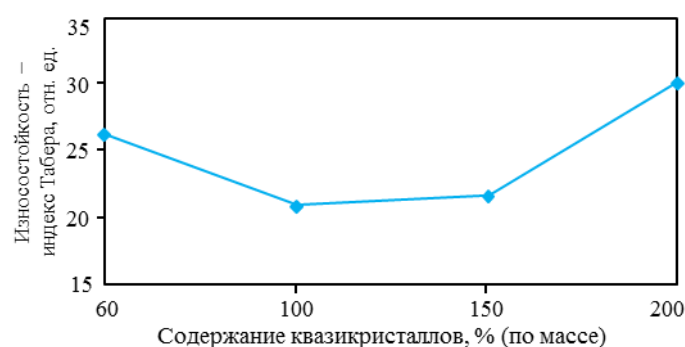


Рис. 3. Зависимость износостойкости покрытий на основе олигомера с молекулярной массой 1600 а.е.м. от концентрации квазикристаллического наполнителя (дисперсность ~10 мкм)

Электронно-микроскопические исследования структуры поверхности покрытий, содержащих квазикристаллы системы Al–Cu–Fe, показали (рис. 4), что при содержании квазикристаллов 100% (по массе) (рис. 4, а, б) размеры (~10 мкм) крупных частиц уменьшаются до 1,0–1,5 мкм, а размеры мелких частиц остаются без изменений

(0,25–0,50 мкм). Поверхность крупных частиц, имеющих неправильную форму, покрыта более мелкими частицами. Распределение всех частиц на поверхности этих покрытий после испытаний на износостойкость сохраняется изотропным.

При более высоком содержании квазикристаллов в покрытии (150 и 200% (по массе)) в процессе испытаний на износостойкость происходит агрегирование мелких частиц с образованием их агломератов (рис. 4, *в–е*). Количество крупных частиц размерами 10 мкм на поверхности покрытий возрастает, причем появляются отдельные крупные частицы с поверхностью, не покрытой мелкими частицами (рис. 4, *в, д*). Необходимо отметить, что на поверхности большинства крупных частиц находятся мелкие частицы с размерами 0,2–1,0 мкм (рис. 4, *з, е*).

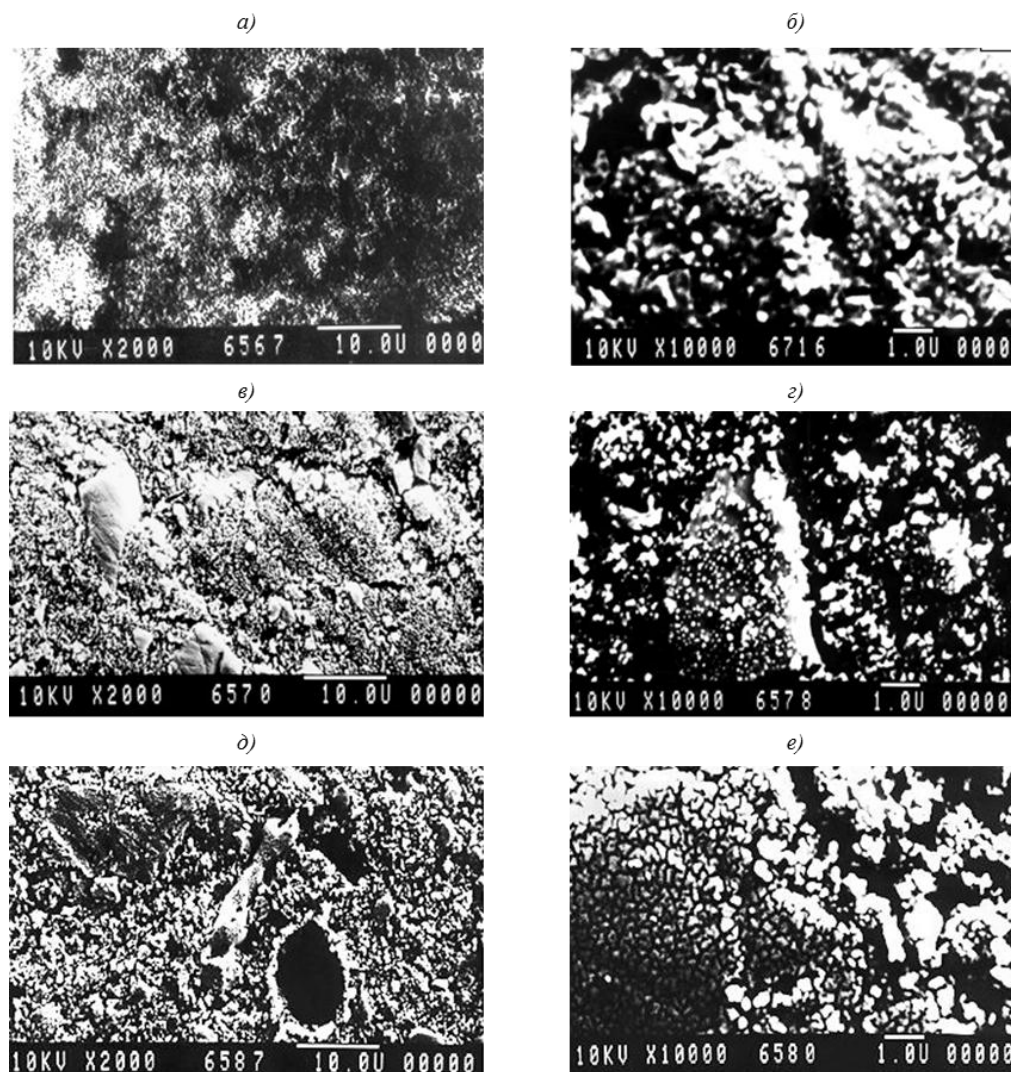


Рис. 4. Микрофазовая структура (*а, в, д* – $\times 2000$; *б, г, е* – $\times 10000$) покрытия, содержащего 100 (*а, б*), 150 (*в, г*) и 200% (по массе) (*д, е*) квазикристалла системы Al–Cu–Fe, после испытаний на износостойкость

Исследованиями топографии поверхности покрытий методом атомной силовой микроскопии установлено (рис. 5), что при содержании квазикристаллов 100% (по массе) профиль поверхности в результате испытаний на износостойкость сглаживается – становится более однородным по высоте без резких выступов и впадин (рис. 5, *а*). При увеличении содержания квазикристаллов до 150 и 200% (по массе) (рис. 5, *б, в*) шероховатость поверхности покрытий после испытаний на износостойкость заметно увеличивается,

высота выступов возрастает до 3800 нм, выступы приобретают более острую форму. Следует отметить, что при испытаниях на износостойкость особенно сильно изменяется топография поверхности покрытия, содержащего 200% (по массе) квазикристаллов. В таком покрытии топография и профилограмма поверхности имеют повышенную рельефность с большим числом выступов и впадин, максимальная высота которых находится на уровне 1210 нм (рис. 5, в). Особенно наглядно это видно на трехмерных 3D-изображениях поверхности покрытий (рис. 6), на которых приведена их поверхность до и после испытаний на износостойкость.

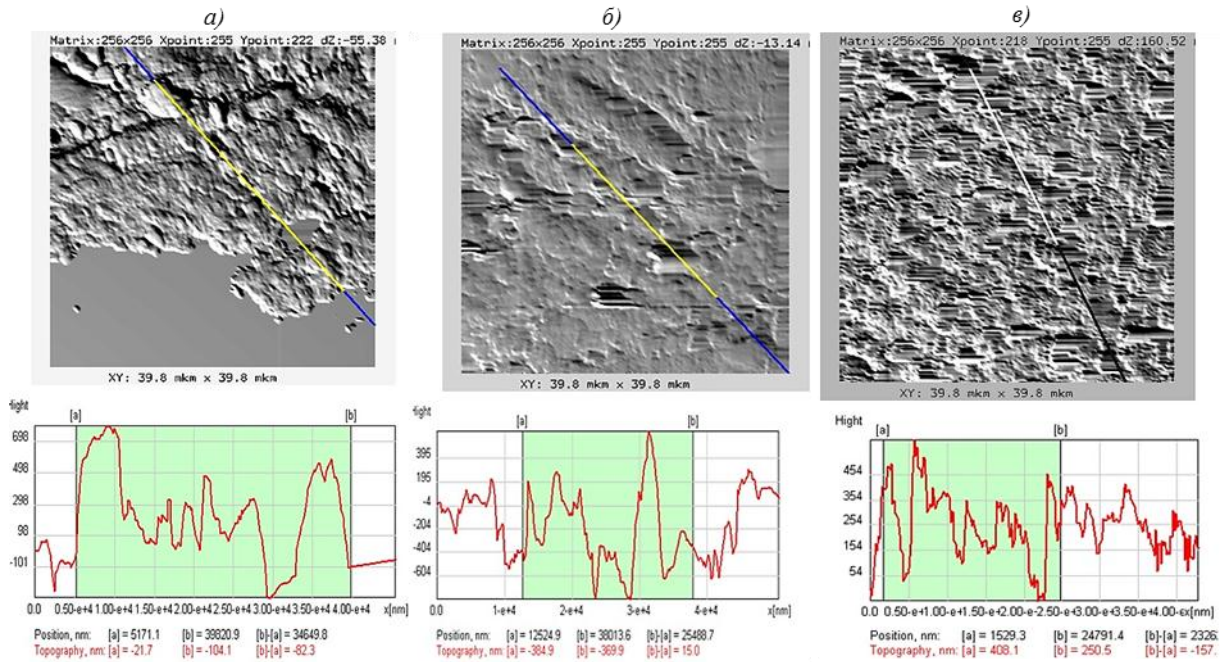


Рис. 5. Топография (2D) и профилограмма поверхности покрытия, содержащего 100 (а), 150 (б) и 200% (по массе) (в) квазикристаллов системы Al–Cu–Fe, после испытаний на износостойкость

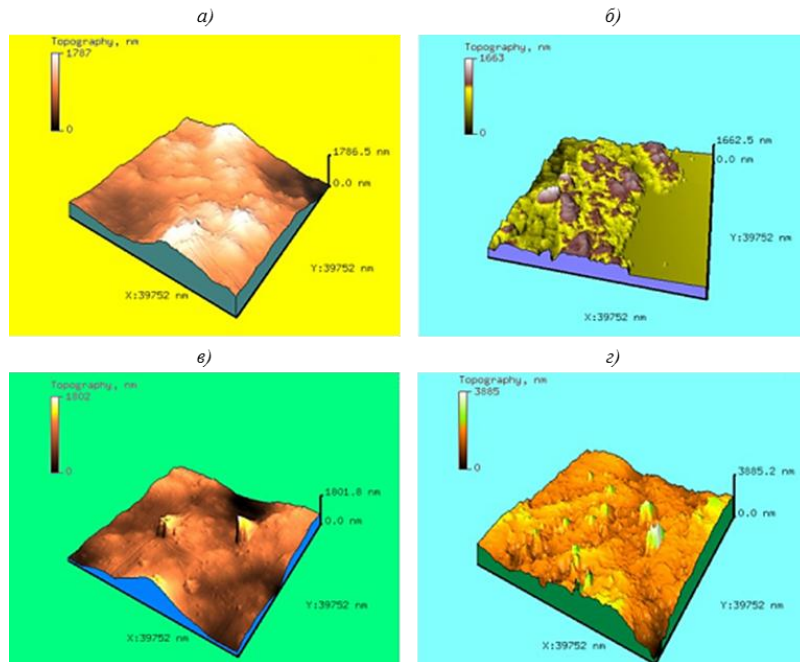


Рис. 6. 3D-изображение поверхности покрытия, содержащего 100 (а, б) и 150% (по массе) (в, г) квазикристаллов системы Al–Cu–Fe, до (а, в) и после (б, г) испытаний на износостойкость

Анализ результатов исследований структуры поверхности покрытий с квазикристаллами до и после испытаний на износостойкость методами сканирующей электронной и атомной силовой микроскопии приводит к заключению (рис. 4–6), что оптимальным с точки зрения структуры и морфологии поверхности покрытий следует считать содержание квазикристаллов в количестве 100% (по массе). Этот вывод подтверждается результатами исследований динамики изменения износостойкости в зависимости от содержания квазикристаллов в композиции, приведенными на рис. 3.

При данной концентрации квазикристаллов в покрытии при трении локальные механические напряжения минимальны как за счет высокой однородности структуры и сглаженного рельефа поверхности покрытия, так и в силу развития пограничного ультрадисперсного слоя, состоящего из мелких частиц размером от 0,25 до 0,5 мкм. При уменьшении содержания квазикристаллов уменьшается толщина пограничного слоя, а при увеличении >100% (по массе) ухудшаются структура и рельеф изнашиваемой поверхности, что в обоих случаях приводит к увеличению силы трения, росту локальных механических напряжений в покрытии и более интенсивному его изнашиванию.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при введении мелкодисперсного квазикристаллического наполнителя системы Al–Cu–Fe в раствор эпоксидного пленкообразующего при оптимальном его содержании достигаются характеристики покрытия, приведенные в табл. 5. Как видно из данных табл. 5, покрытие с квазикристаллами по износостойкости в 5,5 раза превосходит аналогичное серийное покрытие (без квазикристаллов), не уступая ему по адгезионным и физико-механическим характеристикам.

Таблица 5

Физико-механические характеристики эпоксидно-полиамидных покрытий

Покрытие	Адгезия, балл		Прочность при ударе, см (Дж)	Прочность при растяжении, мм	Износостойкость – индекс Табера, отн. ед.
	в исходном состоянии	после 14 сут испытаний в воде			
Эпоксидно-полиамидное с квазикристаллами	1	1–2	50 (5,0)	6,7	21
Эпоксидно-полиамидное без квазикристаллов	1	1–2	50 (5,0)	6,5	115,5

Обсуждение и заключения

Предполагается, что применение квазикристаллов в качестве наполнителя сможет обеспечить сочетание в покрытиях таких свойств, как высокая износостойкость, эластичность и адгезия. Указанные предположения полностью подтвердились в ходе выполнения данной работы, в которой исследовано влияние степени дисперсности квазикристаллического наполнителя системы Al–Cu–Fe на технологические, адгезионные и механические свойства, а также износостойкость покрытий на основе эпоксидного связующего, отвержденного низкомолекулярным полиамидом ПО-200. Итогом работы является выбор оптимального состава композиции для нанесения покрытия, содержащего квазикристаллический наполнитель. Проведены электронно-микроскопические исследования структуры поверхности покрытий, содержащих квазикристаллы системы Al–Cu–Fe, а также методом атомной силовой микроскопии исследована топография поверхности покрытий, содержащих квазикристаллический наполнитель. Определены также адгезионные и механические свойства, износостойкость покрытия, содержащего квазикристаллический наполнитель, в сравнении с аналогичным серийным покрытием (без квазикристаллического наполнителя).

Из полученных результатов следует, что применение в эпоксидном связующем квазикристаллического наполнителя системы Al–Cu–Fe с дисперсностью ~10 мкм позволяет достигнуть достаточно высоких показателей свойств покрытия: адгезия к защищаемой поверхности 1 балл, индекс Табера 31 (после 300 циклов), прочность при ударе 50 см (5,0 Дж), прочность при растяжении (эластичность) 6,8 мм. Эпоксидно-полиамидное покрытие, содержащее квазикристаллический наполнитель, по износостойкости превосходит аналогичное эпоксидно-полиамидное покрытие (без квазикристаллов) приблизительно в 5,5 раза.

Благодарности

Авторы выражают благодарность И.Ю. Ефимочкину за помощь в изготовлении квазикристаллического наполнителя, а также за обсуждение результатов и объективную критику при написании данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
2. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // *Вестник Российской академии наук*. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
5. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
6. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
7. Абузин Ю.А., Юдин А.С. Исследование особенностей квазикристаллов при создании материалов для космоса, авиации, моторостроения и других отраслей народного хозяйства // *Сб. докл. Первого Всерос. совещания по квазикристаллам*. М., 2003. С. 15–18.
8. Рыбин В.В., Улин И.В., Фармаковский Б.Ф., Юрков М.А. Изучение возможности практического использования квазикристаллов в качестве функциональных покрытий // *Сб. докл. Первого Всерос. совещания по квазикристаллам*. М., 2003. С. 53–56.
9. Bloom P.D., Baikerikar K.G., Otaigbe J.U., Sheares V.V. Development of novel polymer quasicrystal composite materials // *Materials Science and Engineering A*. 2000. Vol. 294–296. P. 156–159.
10. Astruc A., Joliff E., Chailan J.-F. et al. Incorporation of kaolin fillers into an epoxy polyamidoamine matrix for coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol. 65. P. 158–168.
11. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В., Шаповалов Г.Г. Исследование влияния молекулярной массы эпоксидной смолы на адгезионные, физико-механические свойства и эрозионную стойкость покрытий // *Труды ВИАМ: электрон. научн.-технич. журн.* 2014. №8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.01.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-8-8.
12. Кондрашов Э.К., Бейдер Э.Я., Владимирский В.Н. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1989. 135 с.
13. Gohardani O. Impact of erosion testing aspects on current and future flight conditions // *Progress in Aerospace Science*. 2011. Vol. 47. P. 280–303.
14. Tibor «Anpassung–Integration–Offenheit» // *Werkstatt und Betr.* 2011. Vol. 144. No. 7–8. P. 46–49.
15. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // *Труды ВИАМ: электрон. научн.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.01.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.