

Література

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Под ред. Н. С. Зефирова. – М.: БРЭ, 1995. – Т. 4. – С. 546–547.
2. Экспериментальное и теоретическое исследование окисления микропорошков алмаза методом микро-ДТА. О. Н. Бреусов, В. М. Волков, В. Н. Дробышев, В. Ф. Таций.– Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. – сб. науч. тр. – К., 1984. – С. 19–51
3. Влияние катализаторов на взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами. А. П. Руденко, И. И. Кулакова, В. Л. Скворцова и др. // Взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами. – сб. науч. тр. – К., 1984. – С. 58 – 74.
4. Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления / Г. П. Богатырева, В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, А. Н. Кузьмич // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – сб. науч. тр. – 2004. – С. 107–110.
5. Кулакова И. И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства. // Рос. хим. журн. – 2004 – т. XLVIII. – № 5. – С. 97–106.
6. Influence of Surface Modification of Nanodispersed Diamond on its Thermostability / G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, A. N. Panova, G. A. Bazaliy and G. G. Tsapyuk // NanoCarbon & NanoDiamond 2006. – тез. докл. – St.Petersburg. – 2006. – P. 77.
7. Влияние модифицирования поверхности нанодисперсных алмазов на их термостойкость / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, А. Н. Панова, Г. А. Базалий // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 5.

Поступила 13.04.09

УДК 678.675

А. И. Буря¹, канд. тех. наук, А. И. Шерстюк¹, В. Н. Ивашенко²

¹Днепропетровский государственный аграрный университет, Украина

²ООО НПП «SINTA» г. Харьков, Украина

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА

With the aim of expanding the range of fillers improving APA properties, we have chosen superdispersed diamonds (SDD) which combine high stability, hardness, good electricity and heat conductivity, on the one hand, and the developed chemically active surface of circular particles, on the other hand.

SDD (4 – 6 nm) in the amount of 0.2, 0.5, 1.0 mass % were introduced into APA phenilon C-2 within the rotating electromagnetic field with the help of ferromagnetic particles which were later removed from the prepared composition by means of mechanic separation.

As the testing results have shown, the concentration dependence of the elaborated nanocomposites reaches its maximum at SDD content of 0.5 mass %. At the optimum filler content the yield strength and the coefficient of elasticity at compression reach the values of 232.3 (225.9 for phenilon) and 2926.9 (2822.4) MPa correspondingly.

Excellent exploitation characteristics of the elaborated nanocomposites gives broad possibilities for their usage in aircrafts as details of construction and tribotechnical application.

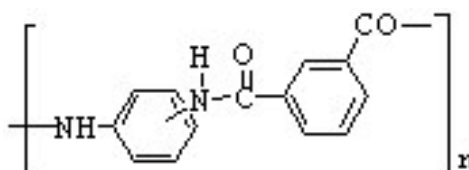
В последние годы особое внимание уделяется изучению путей и возможностей применения частиц нанометровых размеров в качестве новых материалов в различных областях науки и техники. В этой связи особый интерес вызывают частицы наноалмаза, получаемые при детонации сильных взрывчатых веществ. Одним из перспективных направлений при создании новых композиционных материалов является использование ультрадисперсных порошков (УДП) как для получения компактных материалов и изделий с новыми свойствами, так и использования в качестве добавок, обеспечивающих высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики технологических процессов [1]. В силу малых размеров и большой площади удельной поверхности УДП удовлетворяют требованиям, предъявляемым к упрочняющей фазе в дисперсно-упрочненных композиционных материалах [2]. Порошки – ультрадисперсный алмазо-графитовый (УДА-Г) и алмазосодержащий (УДА), получаемые из взрывчатых веществ, широко используются в роли многофункциональных добавок в металлокомпозиционных материалах, влияя на тепловые и электроэрозионные свойства, повышая износостойкость и микротвердость.

С учетом изложенного целью настоящей работы – исследовать использование УДА в качестве наполнителя полимерных композитов.

Объекты и методы исследований

Для проведения исследований приготовили образцы из полимерной композиции на основе ароматического полиамида фенилон С-2, наполненной УДА.

Фенилон С-2 (ТУ6-05-226-72) – линейный гетероцепной сополимер, содержащий в основной цепи макромолекулы амидную группу $-NHCO-$, соединенную с обеих сторон фенильными фрагментами:



Основные технологические характеристики фенилона С-2 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства ароматического полиамида фенилон С-2

Внешний вид	Насыпная плотность, г/см ³	Влажность, %	Удельная вязкость 0,5%-го раствора в ДМФА	Температура стеклования, К
мелкодисперсный белый порошок	0,33	0,40	1,2	553

Наполнитель УДА содержал ядро первичных частиц диаметром 4–6 нм, что обеспечило высокоразвитую площадь поверхности материала (до 420 м²/г) с различными химически активными функциональными группами, включающими углеводородные фрагменты и микропримеси металлов. УДА обладают химически устойчивые к агрессивным факторам и механически прочные.

Ударную вязкость a_n определяли методом Шарпи на маятниковом копре КМ-0,4 согласно ГОСТ 4647-80.

Предел текучести и относительную деформацию при сжатии определяли на испытательной машине FP-100 согласно ГОСТ 4651-78. Для испытаний использовали образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм.

Для определения модуля упругости при сжатии E по диаграмме находили нагрузки, соответствующие относительной деформации 0,1 и 0,3 % (ГОСТ 9550-81). Модуль упругости рассчитывали по формуле

$$E = \frac{(F_2 - F_1)h_0}{A_0(\Delta h_2 - \Delta h_1)} \quad (1)$$

где F_1, F_2 – нагрузка, соответствующая относительной деформации 0,1 и 0,3 %, Н; h_0 – начальная высота образца, мм; A_0 – площадь поперечного сечения образца, мм; Δh_1 и Δh_2 – изменение высоты, соответствующее нагрузке F_1 .

Образцы исследовали на абразивное изнашивание [3] на машине трения СМЦ-2 согласно ГОСТ 23.208-79. В одинаковых условиях производили изнашивание исследуемого и эталонного образцов (ст. 45, ГОСТ 1050-74 в отожженном состоянии с твердостью HV = 190–200) абразивными частицами (электрокорундом № 16-Н, ГОСТ 3643-71), которые подавали в зону трения и прижимали к образцу вращающимся резиновым роликом (рис. 1).

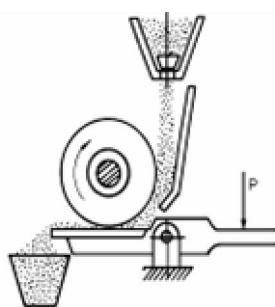


Рис. 1. Схема определения износостойкости о нежестко-закрепленные абразивные частицы

Обсуждение результатов

В связи с тем, что одной из основных областей использования разработанных нанокompозитов является машиностроение, в частности детали подвижных соединений, особое внимание при изучении физико-механических свойств уделяли прочности при сжатии, так как этого показателя зависит грузоподъемность узла трения.

Результаты исследования механических свойств разработанных композиционных материалов выявили следующее. Кривые «напряжение–деформация» (рис. 2) фенилона С-2 и композитов на его основе характерны для полимерных материалов и относятся к кривым V -типа [4]. На них имеются прямолинейный участок до напряжения, соответствующего пределу пропорциональности; участок, где наблюдается некоторое отклонение от закона Гука, связанное с проявлением сегментальной подвижности макромолекул [5], и предел текучести, после которого развивается пластическая деформация; стадии деформационного упрочнения и разрушения.

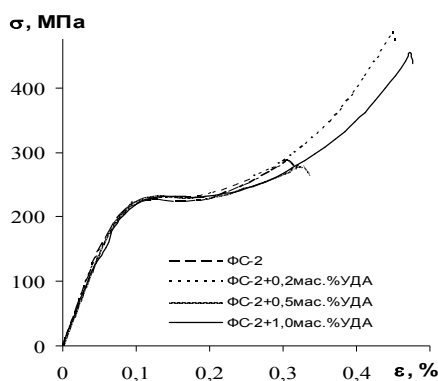


Рис.2. Кривые сжатия фенилона и нанокompозитов на его основе

Дж. Мейнел и А. Петерлин [6] рассматривают форму кривой *V*-типа как результат конкретного развития двух процессов. Сначала пластическое течение происходит с разрушением исходной структуры полимерного материала: результатом этого процесса является снижение напряжения. Если после этого разрушения не происходит, то накопление деформации сопровождается разрушением предыдущей структуры полимерной структуры связуемого и перестройкой ее в новую, более прочную. По мере того как все больше звеньев полимера приобретают новую структуру, увеличивается сопротивление материала деформации, наступает стадия деформационного упрочнения, кривая напряжения снова начинает подниматься и чем круче, тем более интенсивна переориентация полимерных макромолекул.

Характер разрушения образцов различный. Так, для чистого фенилона и композиции с содержанием УДА 0,2 мас. % разрушение хрупкое, образуются трещины с последующим сколом фрагментов, в то время как для композиции с оптимальным содержанием УДА (0,5 мас. %) – за счет потери устойчивости.

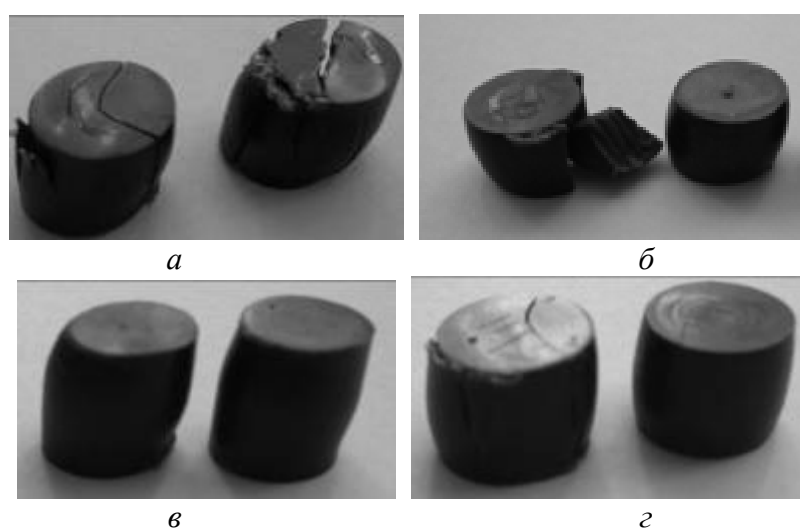


Рис. 3. Внешний вид образцов после сжатия, изготовленных из фенилона С-2 (а) и композиций на его основе, содержащих 0,2(б), 0,5 (в) и 1,0 (г) мас. % УДА

Концентрационная зависимость модуля упругости исследуемых композитов изменяется симбатно пределу текучести и достигает максимума при оптимальном содержании наполнителя, что на 104,5 МПа выше, чем у ФС-2

В то же время ударная вязкость нанокompозитов снижается по сравнению с исходным фенилоном, но остается значительно выше, чем у других углеродсодержащих наполнителей, таких как графит [7] и углеродные нанотрубки [8].

Как показали результаты исследований прочностных характеристик (см. табл. 2), концентрационная зависимость свойств композитов максимальна при содержании УДА 0,5 мас. %. При оптимальном содержании УДА прочность композитов превышает прочность чистого фенилона: модуль упругости увеличивается на 104,5 МПа; предел текучести при сжатии в точке оптимума – на 6,5 МПа.

Таблица 2. Прочностные характеристики фенилона и нанокompозитов на его основе

Показатель	Значение при содержании УДА, мас. %			
	0	0,2	0,5	1,0
$\sigma_{сж}$, МПа	225,9	228,8	232,3	230,2
ϵ , %	13,43	14,075	13	16,17
E , МПа	2822,4	2854,5	2926,9	2912,7
a , кДж/м ²	32,1	28,4	26,15	31,2

Абразивное изнашивание является одной из наиболее распространенных форм изнашивания. Это основной вид повреждения машин в горной промышленности и сельском хозяйстве. Согласно [9], абразивное действие изменяет состояние материала за счет действия больших напряжений сдвига, температуры и скорости деформации.

В процессе испытаний на поверхности всех образцов наблюдаются полосы пропахивания; при этом образуются как мелкие частицы износа, так и в виде тонкой стружки, подобно образуемой при механической обработке, только значительно мельче.

Из анализа результатов опытов по определению относительной абразивной износостойкости исследуемых композитов (табл. 3) следует, что наиболее высокие показания нанокompозита с содержанием УДА 0,5 мас. %, что в 3,5 раза выше, чем у исходного фенилона С-2.

Таблица 3. Влияние содержания УДА на износостойкость композитов на основе фенилона С-2

Абразивная износостойкость	Количество наполнителя, мас. %		
	0	0,5	1,0
K_H	0,374	1,054	0,603

Внешний вид образцов после абразивного трения показан на рис. 4.

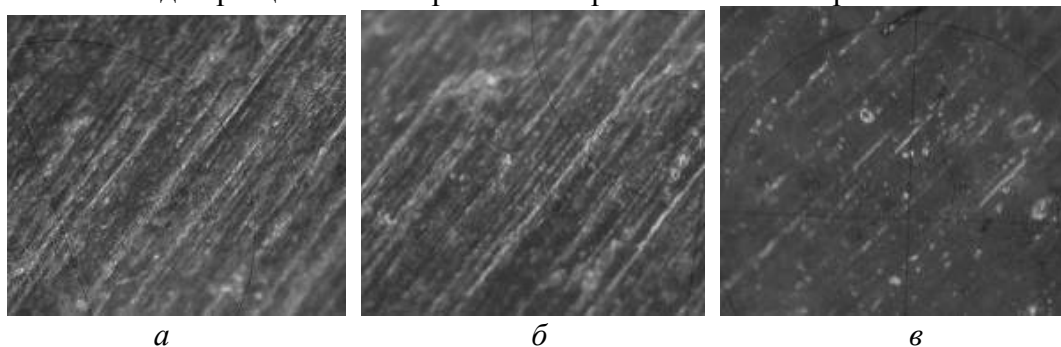


Рис. 4. Внешний вид образцов после абразивного трения ($\times 200$) исходного фенилона С-2 (а) и композитов на его основе, содержащих 0,5 мас.% (б) и 0,1 мас.% (в) УДА

Выводы

Проанализировав результаты исследований, приходим к выводу, что наполнение ароматического полиамида фенилон С-2 ультрадисперсными алмазами позволяет улучшить эксплуатационные характеристики исходного полимера во всем диапазоне наполнения, причем наилучшая оптимизация свойств композитов достигается при содержании УДА 0,5 мас. %.

Литература

1. Rossi A. Chemistry in the 90s: Developments and trends the role of plastics // Ital. Plast. Qual. Trade. – 1991. N 1. – P. 17–24.
2. Михайлин Ю. А., Мийченко И. П. Анализ состояния современной технологии полимерных композиционных материалов // Пластмассы. – 1993. – № 3. – P. 5–14.
3. Добровольский А. Г., Кошеленко П. И. Абразивная износостойкость материалов: Справоч. Пособие. – К.: Техника, 1989. – 120 с.
4. Херцберг Р. В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. Пер. с англ. / Под ред М. Л. Бернштейна, С. П. Ефименко. – М.: Металлургия, 1989. – 576 с.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 100 с.
6. Mainel G. and Peterlin A., J. Polym. Sci., Part A-2, 9. – 1971. – P. 67.

7. Свойства графитопластов на основе полиамида фенилон, наполненного термически расщепленным графитом / А. И. Буря, В. Ю. Дудин, А. А. Буря, В. В. Ильющенок // Журнал «Вопросы химии и химической технологии». 2002. – № 3. – С. 166–169/
8. Разработка и исследование свойств композитов на основе ароматического полиамида и углеродных нанотрубок / А. И. Буря, А. С. Редчук, Н. И. Наконечная и др. // Тр. 5-й Моск. междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)». – М.: Знание, 2008. – С. 602-609.
9. Мышкин Н. К., Петроковец М. И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. – М.: Физматлит, 2007. – 368 с.

Поступила 19.06.09

УДК 544.65 : 546.26-162

И. А. Новоселова¹, Е. Н. Федоришена¹, кандидаты химических наук,
Е. П. Наконечная¹, А. А. Бочечка², д-р техн. наук,
Л. А. Романко², канд. техн. наук, **Е. А. Свирид²**

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ, СПЕЧЕННЫХ ИЗ СУБМИКРОННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

The results of research of electrophysical properties and electrochemical behavior of electrodes based on the sintered polycrystals of synthetic diamond dielectric powders of submicron dispersity in the background electrolytes 1 M KCl and 0,5 M H₂SO₄ and electrolytes, containing the oxidizing-reduction system K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] have been presented. The electrochemical activity of partly graphitized composites in the studied electrolytes and its dependence on the volume resistance of samples are determined. The influence of electrochemical modification of electrode surfaces on the electro-catalytic properties of studied materials is shown.

Синтетический алмаз как новый электродный материал привлекает большое внимание электрохимиков в связи с уникальными электрохимическими, химическими и физическими свойствами. Проводящие алмазные электроды вызывают интерес благодаря преимуществам перед традиционными электродами. К преимуществам относятся: широкое окно потенциалов с низкими фоновыми токами в водных растворах электролитов; высокая коррозионная стойкость в агрессивных химических средах; обратимый характер переноса заряда для целого ряда неорганических редокс-систем; морфологическая и микроструктурная стабильность при высоких анодных и катодных потенциалах; низкая адсорбция неполярных молекул в водных электролитах; длительная стабильность работы. Большинство исследований фокусировалось на поликристаллических пленочных алмазных электродах, легированных бором и выращенных на различных металлических и полупроводниковых кремниевых подложках методом CVD. Алмаз превращается в проводящий материал с полуметаллической проводимостью, когда концентрация легирующей добавки бора достигает 10^{20} – 10^{21} см⁻³, и может использоваться в качестве электрода для решения различных задач электрохимии: в электроанализе, электросинтезе, химических источниках тока [1 – 4]. Однако легирование не