

Received: 29.11.2022

Revised: 27.01.2023

Accepted: 28.02.2023

DOI: 10.17804/2410-9908.2023.1.006-016

EFFECT OF HARDENERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COATINGS BASED ON ED-20 RESIN

S. V. Smirnov^{1, a)}, I. A. Veretennikova^{1, b), *}, D. A. Konovalov^{1, c)}, N. S. Michurov^{1, d)},
V. A. Osipova^{2, e)}, and A. V. Pestov^{2, f)}

¹*Institute of Engineering Science UB RAS,
34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, 620049, Russia*
²*I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis UB RAS,
22/20 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620137, Russia*

- a)  <https://orcid.org/0000-0002-2083-5377>  smirnov.sergy@bk.ru;
b)  <https://orcid.org/0000-0002-8371-7546>  stpxia@gmail.com;
c)  <https://orcid.org/0000-0002-5306-7765>  satterkein@yandex.ru;
d)  <https://orcid.org/0000-0003-1775-6181>  n.michurov@gmail.com;
e)  <https://orcid.org/0000-0001-7451-9428>  osipova.sva@gmail.com;
f)  <https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>  pestov@ios.uran.ru

*Corresponding author. E-mail: stpxia@gmail.com

Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, 620049, Russia
Tel.: +7 (343) 375-3596; fax: +7 (343) 374-5330

The aim of this study is to investigate the mechanical properties of coatings based on ED-20 epoxy resin, manufactured with polyethylenepolyamine or polyamidepolyamine used as hardeners. Instrumented indentation with a Berkovich triangular pyramid is used to determine the mechanical properties. Indentation hardness, reduced elastic modulus, and creep at a given holding time are used as the characteristic parameters. The results testify that the mechanical properties of the epoxy coatings made with different hardeners differ significantly from each other and demonstrate different behaviors.

Keywords: polymer coating, hardener, hardness, creep.

Acknowledgment

The work was performed according to the state assignment for the IES UB RAS (theme No. AAAA-A18-118020790145-0) with the use of the equipment of the Plastometriya shared research facilities and according to the state assignment for the IOS UB RAS (theme No. AAAA-A19-119012290116-9) with the use of the equipment of the Spectroscopy and Analysis of Organic Compounds shared research facilities.

References

1. GOST 27037–86. Paint materials. Method for determination of stability to temperature changes. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/1200008357>
2. GOST 15140–78. Paintwork materials. Methods for determination of adhesion. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/1200004028>
3. GOST 6806–73. Paintwork materials. Method for determination of film elasticity in bending. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/1200019411>
4. GOST 4765–73. Paint and lacquer materials. Method for determination of impact resistance. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/1200019411>

5. ISO 14577–1:2002. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method (MOD). Available at: <https://docs.cntd.ru/document/1200095901>
6. Oliver W.C., Farr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advanced in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 2004, vol. 19, No. 1, pp. 73–78. DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
7. Pugacheva N.B., Bykova T.M., Trushina E.B., Malygina I.Yu. The Structural State and Properties of a Deposited Coating for An Internal Combustion Engine Valve. *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2018, iss. 5, pp. 74–85. DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.074-085. Available at: [DREAM_Issue_5_2018_Pugacheva_N.B._et_al._074_085.pdf](#)
8. Markovets M.P. *Opredelenie mekhanicheskikh svoystv metallov po tverdosti* [Determination of the mechanical hardness properties of metals]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1979, 191 p. (In Russian).
9. Tunvisut K., O’Dowd N.P., Busso E.P. Use of scaling functions to determine mechanical properties of thin coatings from microindentation tests. *International Journal of Solids and Structures*, 2001, vol. 38, pp. 335–351. DOI: 10.1016/S0020-7683(00)00017-2.
10. Bucaille J.L., Stauss S., Felder E., Michler J. Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters. *Acta Materialia*, 2003, vol. 51, pp. 1663–1678. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00568-2.
11. Ogasawara N., Chiba N., Xi Chen. Measuring the plastic properties of bulk materials by single indentation test. *Scripta Materialia*, 2006, vol. 54, pp. 65–70. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.09.009.
12. Taljat B., Zacharia T., Kozel F. New analytical procedure to determine stress-strain curve from spherical indentation data. *Int. J. Solid structures*, 1998, vol. 35, No. 33, pp. 4411–4426. DOI: 10.1016/S0020-7683(97)00249-7.
13. Smirnov S.V., Smirnov V.K., Soloshenko A.N., Shvejkin V.P. Determination of the yield stress on the results of the penetration of the conical indenter. *Kuznechno-shtampovochnoe proizvodstvo*, 2000, No. 3, pp. 3–6. (In Russian).
14. Kononov D.A., Golubkova I.A., Smirnov S.V. Determining the strength properties of individual layers of strained laminated composites by kinetic indentation. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2011, vol. 47, pp. 852–857. DOI: 10.1134/S1061830911120072.
15. Smirnov S.V., Smirnova E.O. A technique for determining coefficients of the “stress–strain” diagram by nanoscratch test results. *Journal of Materials Research*, 2014, vol. 29, iss. 16, pp. 1730–1736. DOI: 10.1557/jmr.2014.188.
16. Smirnov S.V., Smirnova E.O., Veretennikova I.A., Fomin V.M., Filippov A.A., Brusentseva T.A. Studying epoxy resin reinforced with silica dioxide nanoparticles by microindentation. *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2017, iss. 1, pp. 24–35. DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.024-035. Available at: [DREAM_Issue_1_2017_Smirnov_S.V._et_al._024_035.pdf](#)
17. Smirnov S.V., Veretennikova I.A., Smirnova E.O., Pestov A.V. Estimating the effect of fillers on the mechanical properties of epoxy glue coating by microindentation. *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2017, iss. 6, pp. 103–111. DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.103-111. Available at: [DREAM_Issue_6_2017_Smirnov_S.V._et_al._103_111.pdf](#)
18. Díez-Pascual Ana M., Gómez-Fatou Marián A., Ania Fernando, Flores Araceli. Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 2015, No. 67, pp. 1–94. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002.
19. Oliveira G.L., Costa C.A., Teixeira S.C.S., Costa M.F. The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). *Polymer Testing*, 2014, No. 34, pp. 10–16. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.12.006.
20. Smirnov S.V., Veretennikova I.A., Smirnova E.O., Pestov A.V. Studying the Mechanical Properties of Epoxy Adhesive Coatings by Instrumented Indentation. *AIP Conference Proceedings*, 2019, No. 2176, pp. 020008. DOI: 10.1063/1.5135120.

21. Tager A.A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical Chemistry of Polymers]. Moscow, Nauchnyi Mir Publ., 2007, 576 p. (In Russian).
22. Nielsen Lawrence E. *Mekhanicheskie svoystva polimerov i polimernykh kompozitsyi* [Mechanical properties of polymers and composites, Engl. transl.]. Khimiya Publ., 1978, 321 p. (In Russian).
23. Lipatov Yu.S. *Fiziko-himicheskie osnovy napolneniya polimerov* [Physical and chemical bases of filling polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1991, 257 p. (In Russian).
24. Yaltuk Yu.G., Abramova V.I., Ovchinnikova G.I., Suvorov A.L., and Dultseva L.D. *Plasticheskie Massy*, 1981, No. 1, pp. 29–31. (In Russian).
25. Smirnova E.O., Veretennikova I.A., Smirnov S.V., Pestov A.V., Konovalov D.A. Adhesive Characteristics of Epoxy Glue in Relation to the Microgeometry of the Substrate Surface. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 2053, pp. 030066. DOI: 10.1063/1.5084427. Baldin K., Rukosuev A. *Obshchaya teoriya statistiki. Uchebnoe posobie* [General theory statistics: textbook]. Moscow, Dashkov i K^o Publ., 2010, 312 p. (In Russian).

Подана в журнал: 29.11.2022

УДК 620.178.152.341.4

DOI: 10.17804/2410-9908.2023.1.006-016

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОТВЕРДИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СМОЛЫ ЭД-20

С. В. Смирнов^{1, а)}, И. А. Веретенникова^{1, б), *}, Д. А. Коновалов^{1, в)}, Н. С. Мичуров^{1, г)},
В. А. Осипова^{2, д)}, А. В. Пестов^{2, е)}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт машиноведения имени Э. С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, 620049, Российская Федерация

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Софьи Ковалевской, 22/20, г. Екатеринбург, 620137, Российская Федерация

^{а)}  <https://orcid.org/0000-0002-2083-5377>  smirnov.sergiy@bk.ru;

^{б)}  <https://orcid.org/0000-0002-8371-7546>  stpxia@gmail.com;

^{в)}  <https://orcid.org/0000-0002-5306-7765>  satterkein@yandex.ru;

^{г)}  <https://orcid.org/0000-0003-1775-6181>  n.michurov@gmail.com;

^{д)}  <https://orcid.org/0000-0001-7451-9428>  osipova.sva@gmail.com;

^{е)}  <https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>  pestov@ios.uran.ru

* Ответственный автор. Электронная почта: stpxia@gmail.com

Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, 620049, Российская Федерация

Тел.: 8 (343) 375–35–96; факс: 8 (343) 374–53–30

Цель работы – исследование механических свойств покрытий из эпоксидной смолы ЭД-20, изготовленных с использованием в качестве отвердителей полиэтиленполиамина и полиамидополиамина. В качестве метода определения механических свойств выбрано индентирование трехгранной пирамиды Берковича. В качестве характеризующих параметров использовали твердость индентирования, приведенный модуль упругости и показатель ползучести при заданном времени выдержки. В результате было показано, что механические свойства покрытий на основе смолы ЭД-20, изготовленных с использованием различных отвердителей, существенно отличаются и демонстрируют разное поведение.

Ключевые слова: эпоксидные покрытия, отвердитель, твердость, ползучесть.

1. Введение

Органические полимерные материалы активно используются в современной промышленности, и с развитием науки и техники область их применения постоянно растет. При изготовлении различных конструкций и изделий из полимеров необходимо знать механические свойства используемых материалов и при этом обязательно учитывать нагрузки, которые будет испытывать готовое изделие. Механические свойства являются структурочувствительными, косвенно отражая изменение дефектности материала и его внутренней структуры при внешних механических воздействиях. При этом могут использоваться различные виды испытаний и характеристики механических свойств. В соответствии с ГОСТ 27037-86 [1] для количественной оценки устойчивости покрытий из полимерных органических материалов к воздействию переменных температур рекомендуется проводить механические испытания на адгезию по ГОСТ 15140-78 [2], на эластичность при изгибе – по ГОСТ 6806-73 [3], а на прочность при ударе – по ГОСТ 4765-73 [4]. Все эти испытания являются разрушающими и требуют значительных временных и трудовых затрат на их проведение. В отличие от перечисленных разрушающих методов испытаний, для проведения инструментального индентирования

по ГОСТ Р 8.748-2011 [5] не требуется специальных образцов, так как испытание осуществляется непосредственно на исследуемом покрытии. По результатам испытаний получают экспериментальные данные по твердости, приведенному модулю упругости и другим характеристикам [6, 7]. С использованием различных методик обработки диаграмм нагружения можно получить данные по сопротивлению деформации и ползучести [8–15], которые в дальнейшем могут быть использованы для моделирования и прогнозирования свойств изделий при моделировании конструкции. Исследования, проведенные разными авторами, показывают, что инструментальное индентирование является эффективным способом изучения механических свойств эпоксидных покрытий [16–19]. В работе [20] на примере покрытий из эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-20, армированной наноразмерными оксидами, было установлено, что механические характеристики, полученные методом инструментального вдавливания, чувствительны к особенностям химического состава и супрамолекулярной структуры отвержденных эпоксидных материалов.

Процесс полимеризации, в результате которого материалы на основе эпоксидной смолы обретают твердое состояние, происходит только после соединения смолы и отвердителя [21]. Отвердители оказывают большое влияние на конечные свойства получаемого материала [22–24]. Целью данной работы являлось продолжение исследований методом индентирования по установлению влияния отвердителя на механические свойства эпоксидной смолы ЭД-20 [20, 25].

2. Материалы и оборудование

В работе исследовали два варианта эпоксидных покрытий на основе смолы ЭД-20 (ФКП «Завод им. Я. М. Свердлова»): композиции холодного отверждения 1 и 2 (далее К1 и К2), отвержденные с использованием полиэтиленполиами́на (ПЭПА) и полиамидополиами́на (ПАПА) соответственно (АО «ХИМЭКС Лимитед»). ПЭПА является продуктом олигомеризации этиленмина со средней молекулярной массой 200 г/моль, а ПАПА – производное ПЭПА, ацилированное высшими жирными кислотами. Отверждение проводили при 25 °С в течение 24 ч. В табл. 1 приведены основные характеристики компонентов и исследованных композиций. С учетом аминного числа отвердителя, в случае ПАПА использовали большее количество отвердителя. Определение содержания гель-фракции проводили по изменению массы отвержденных образцов до и после горячей экстракции ацетоном в течение 24 ч в аппарате Сокслета с дальнейшей сушкой образцов до постоянной массы при 25 °С.

В качестве подложки использовали пластины толщиной 3 мм, длиной 85 мм и шириной 30 мм, изготовленные из алюминий-магниевого сплава АМг6, с величиной шероховатости Ra=0,35 мкм, обеспечивающей максимальную адгезионную прочность покрытия [25]. Удаление оксидной пленки и достижение требуемой шероховатости достигалось путем фрезерования поверхности подложки. Толщина покрытия составила 200±20 мкм.

Таблица 1

Свойства отвердителей, состав адгезивных композиций на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и содержание гель-фракции в отвержденном материале

Композиция	Отвердитель	Аминное число отвердителя, мг КОН/г	Массовое соотношение смола:отвердитель	Содержание гель-фракции, %
К1	Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	832	10:1	90,5
К2	Полиамидополиамин (ПАПА)	270	10:3	90

Эксперименты по инструментальному индентированию были проведены на наноконплексе Hysitron TI 950 Triboindenter с использованием трехгранной пирамиды Берковича. Первичную обработку результатов испытаний осуществляли с помощью программного обеспечения прибора по методике Оливера–Фарра. Испытания на индентирование проводили на поверхности покрытия, не подвергнутой механическим воздействиям, что обеспечило отсутствие влияния дополнительной обработки на полученные результаты. Испытания осуществляли при температуре 24 ± 2 °С.

В качестве характеризующих параметров выбраны твердость индентирования H и приведенный нормальный модуль упругости E_r . В экспериментах для их определения использовали треугольный режим нагружения, когда происходит линейный рост нагрузки и разгрузки в течение заданного времени (рис. 1 а). Индентирование проведено при времени нагружения 5, 10, 20, 40, 60 и 80 с, а время разгрузки всегда составляло 20 с.

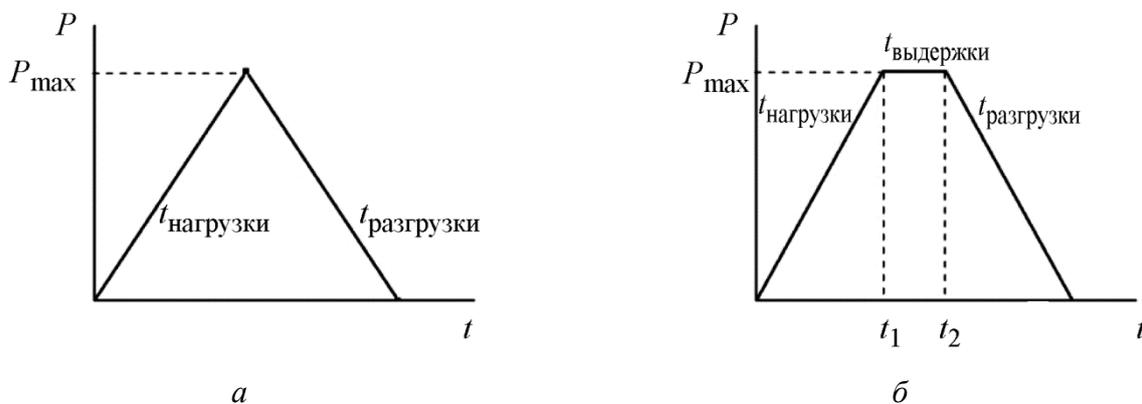


Рис. 1. Режимы нагружения: а – треугольный; б – трапецеидальный

В качестве характеристики ползучести материала покрытия при заданном времени выдержки и величине постоянной испытательной нагрузки использовали значение относительного изменения глубины индентирования

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} 100 \%,$$

где h_1 – глубина индентирования при достижении испытательной нагрузки, поддерживаемой постоянной с момента t_1 , мм; h_2 – глубина индентирования после выдержки под нагрузкой к моменту времени t_2 , мм. Схематически процесс нагружения приведен на рис. 1 б. Ползучесть материалов покрытий исследовали при временах выдержки 0, 20, 40, 60, 80 и 100 с при постоянной нагрузке 1 Н. Для каждого времени нагружения и выдержки было проведено по 5 испытаний.

В статистике одними из основных числовых характеристик измерения, отвечающими за разброс данных вокруг среднего значения (соответствующего математическому ожиданию) x , являются среднее квадратическое отклонение S и коэффициент вариации v [26]. Чем меньше эти значения, тем плотнее формируются результаты около среднего значения.

Среднее квадратическое отклонение определяется по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}, \quad (1)$$

где x_i – экспериментально получаемые значения; n – количество наблюдений.

Коэффициент вариации определяется по формуле

$$v = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \% . \quad (2)$$

Также используется понятие «доверительный интервал» – статистическая оценка параметра исследуемого вероятностного распределения. При обработке экспериментальных данных для определения доверительного интервала используется соотношение вида

$$\bar{x} - \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_s \leq M_k \leq \bar{x} + \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_s , \quad (3)$$

где M_k – математическое ожидание; t_s – критерий Стьюдента. Табличный двусторонний критерий Стьюдента для четырех экспериментов равняется 3,1824 [26].

3. Анализ полученных результатов

Одним из аспектов исследования механических свойств является оценка параметров нагружения и их влияния на получаемые результаты. Ранее были выполнены работы по исследованию влияния времени нагружения на механические свойства эпоксидного материала после отвержения, и было принято решение остановиться на 50 с, поскольку в дальнейшем время нагружения при измерении твердости материала в эпоксидной смоле перестает оказывать существенное влияние на получаемые данные [16]. Однако отвердитель также может вносить вклад в изменение механических свойств материала, поэтому влияние времени нагружения в проведенных экспериментах требует уточнения. На рис. 2 приведены усредненные экспериментальные данные по твердости H . В табл. 2 приведены рассчитанные по формулам (1)–(3) математическое ожидание, квадратическое отклонение S , коэффициент вариации v и доверительный интервал для значений H .

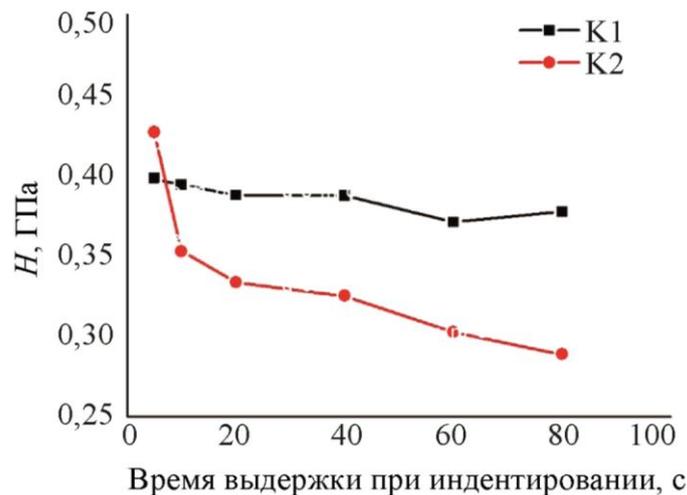


Рис. 2. Влияние времени нагружения на экспериментальные данные твердости H для исходных материалов на основе ЭД-20

Значение коэффициента вариации v для композиции К1 не превышает 2 % для всех времен нагружения. В свою очередь, для композиции К2 этот показатель варьируется от 1,44 до 8,79 %, что означает большую неоднородность получаемых экспериментальных данных. Время нагружения 5 и 10 с не рекомендуется применять при исследовании состава К2,

поскольку наблюдается большой разброс данных. В общем, полученные данные свидетельствуют о повторяемости экспериментальных результатов.

Таблица 2

Статистические результаты для данных по твердости

Время нагружения, с	x	S	$v, \%$	Доверительный интервал	x	S	$v, \%$	Доверительный интервал
	Композиция К1				Композиция К2			
5	0,4	0,0017	0,42	0,39×0,4	0,43	0,0375	8,79	0,37×0,49
10	0,39	0,0026	0,67	0,39×0,4	0,35	0,0219	6,21	0,32×0,39
20	0,39	0,0045	1,15	0,38×0,39	0,33	0,0048	1,44	0,33×0,34
40	0,39	0,007	1,81	0,38×0,4	0,33	0,0243	7,47	0,29×0,36
60	0,37	0,0031	0,84	0,37×0,38	0,3	0,0144	4,77	0,28×0,33
80	0,38	0,0037	0,98	0,37×0,38	0,29	0,0078	2,7	0,28×0,3

Наиболее стабильное поведение наблюдалось для покрытия К1, поскольку время индентирования практически не оказывает влияния на получаемые значения твердости, которые находятся в диапазоне погрешности измерения прибора $\pm \%$. Стабильное поведение подтверждает значительную активность отвердителя ПЭПА с высокой величиной аминного числа (табл. 1), обеспечивающей формирование прочной сетчатой надмолекулярной структуры покрытия.

Для исходного образца с покрытием К2 время нагружения является фактором, оказывающим существенное влияние на получаемые данные. Так, в диапазоне времени нагружения t_n от 5 до 40 с исходный образец с покрытием К2 проявляет вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при увеличении времени нагружения. Изменение характера поведения покрытия при переходе от отвердителя ПЭПА к отвердителю ПАПА, по-видимому, обусловлено меньшей эффективностью в формировании сетчатой структуры из-за понижения аминного числа и пластифицирующим эффектом структурных фрагментов ПАПА. Меньшее значение аминного числа требует большего количества отвердителя, что приводит к увеличению степени пластификации материала и его нестабильному поведению при индентировании.

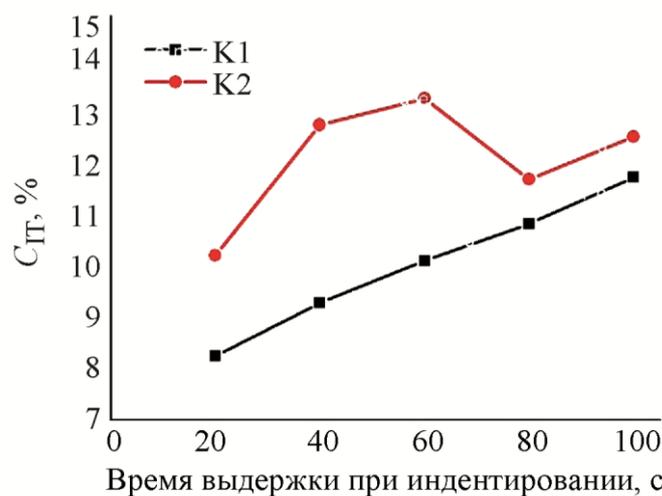


Рис. 3. Средние значения C_T в % для каждого образца при разных t_B

В результате было решено проводить испытания при времени нагружения 60 с. Твердость покрытия для состава К1 выше и составляет 0,37 ГПа; в свою очередь, твердость покрытия состава К2 – 0,3 ГПа. Значения модуля для составов покрытий К1 и К2 равны соответственно 6,2 и 5,1 ГПа. Большие значения твердости и модуля для состава покрытия К1 обусловлены большей реакционной способностью отвердителя ПЭПА по сравнению с отвердителем ПАПА, что обеспечивает более прочную сетчатую структуру материала.

Важным свойством, отвечающим за искажение геометрических размеров и снижение способности сопротивляться нагрузкам с течением времени, является ползучесть. На рис. 3 приведены средние значения C_T при разных значениях t_b .

Для образцов с покрытием состава К1 наблюдается плавный рост показателя ползучести. Для состава К2 наблюдается нестабильное изменение ползучести материала с увеличением времени выдержки под нагрузкой. Такое поведение покрытия К2, отличное от поведения покрытия К1, обусловлено пластифицирующим эффектом структурных фрагментов ПАПА.

4. Выводы

Использование полиэтиленполиамины (К1) в качестве отвердителя приводит к более высокой прочности покрытия, чем использование полиамидополиамины (К2), которая определяется по значению твердости и составляет соответственно 0,37 ГПа против 0,3 ГПа.

Статистический анализ проведенных испытаний показал, что композиции К1, изготовленные с использованием отвердителя полиэтиленполиамины, отличаются стабильностью получаемых данных как по твердости, так и по ползучести, для экспериментальных данных возможно установить однозначные закономерности; композиции состава К2, изготовленные с отвердителем полиамидополиамином, демонстрируют нестабильность закономерностей изменения механических свойств.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМАШ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020790145-0 (с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН) и в рамках государственного задания ИОС УрО РАН по теме № АААА-А19-119012290116-9 (с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений»).

Литература

1. ГОСТ 27037–86 (СТ СЭВ 5261–85). Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости к воздействию переменных температур: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21.10.86 N 3139: дата введения 1988-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200008357>
2. ГОСТ 15140–78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 18.05.78 N 1336: дата введения 1979-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200004028>
3. ГОСТ 6806–73. Метод определения эластичности пленки при изгибе: введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 29 марта 1973 г. N 745: дата введения 1974-07-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200019411>
4. ГОСТ 4765–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе: введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 27.08.73 1973 г. N 2046: дата введения 01.07.74. – URL: <http://gostrf.com/normadata/1/4294851/4294851550.pdf>
5. ГОСТ Р 8.748–2011 (ИСО 14577–1:2002). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод

испытаний: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2011 г. N 1071-ст: дата введения 2013-05-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200095901>

6. Oliver W. C., Farr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advanced in understanding and refinements to methodology // *Journal of Materials Research*. – 2004. – Vol. 19, No. 1. – P. 73–78. – DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.

7. The Structural State and Properties of a Deposited Coating for An Internal Combustion Engine Valve / N. B. Pugacheva, T. M. Bykova, E. B. Trushina, I. Yu. Malygina // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2018. – Iss. 5. – P. 74–85. – DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.074-085. – URL: [DREAM_Issue_5_2018_Pugacheva_N.B._et_al_074_085.pdf](https://dream-journal.org/issue_5_2018/Pugacheva_N.B._et_al_074_085.pdf)

8. Марковец М. П. Определение механических свойств металлов по твердости. – М. : Машиностроение, 1979. – 191 с.

9. Tunvisut K., O’Dowd N.P., Busso E.P. Use of scaling functions to determine mechanical properties of thin coatings from microindentation tests // *International journal of solids and structures*. – 2001. – Vol. 38. – P. 335–351. – DOI: 10.1016/S0020-7683(00)00017-2.

10. Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters / J. L. Bucaille, S. Stauss, E. Felder, J. Michler // *Acta materialia*. – 2003. – Vol. 51. – P. 1663–1678. – DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00568-2.

11. Ogasawara N., Chiba N., Xi Chen. Measuring the plastic properties of bulk materials by single indentation test // *Scripta materialia*. – 2006. – Vol. 54. – P. 65–70. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.09.009.

12. Taljat B., Zacharia T., Kozel F. New analytical procedure to determine stress-strain curve from spherical indentation data // *International Journal of Solids and Structures*. – 1998. – Vol. 35, No. 33. – P. 441–4426. – DOI: 10.1016/S0020-7683(97)00249-7.

13. Определение сопротивления деформации по результатам внедрения конического индентора / С. В. Смирнов, В. К. Смирнов, А. Н. Солошенко, В. П. Швейкин // *Кузнечно-штамповочное производство*. – 2000. – № 8. – С. 3–6.

14. Konovalov D. A., Golubkova I. A., Smirnov S. V. Determining the strength properties of individual layers of strained laminated composites by kinetic indentation // *Russian Journal of Nondestructive Testing*. – 2011. – Vol. 47. – P. 852–857. – DOI: 10.1134/S1061830911120072.

15. Smirnov S. V., Smirnova E. O. A technique for determining coefficients of the “stress–strain” diagram by nanoscratch test results // *Journal of Materials Research*. – 2014. – Vol. 29, iss. 16. – P. 1730–1736. – DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.188>.

16. Studying epoxy resin reinforced with silica dioxide nanoparticles by microindentation / S. V. Smirnov, E. O. Smirnova, I. A. Veretennikova, V. M. Fomin, A. A. Filippov, T. A. Brusentseva // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2017. – Iss. 1. – P. 24–35. – DOI: 10.17804/2410-9908.2017.1.024-035. – URL: [DREAM_Issue_1_2017_Smirnov_S.V._et_al_024_035.pdf](https://dream-journal.org/issue_1_2017/Smirnov_S.V._et_al_024_035.pdf)

17. Estimating the effect of fillers on the mechanical properties of epoxy glue coating by microindentation / S. V. Smirnov, I. A. Veretennikova, E. O. Smirnova, A. V. Pestov // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2017. – Iss. 6. – P. 103–111. – DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.103-111. – URL: [DREAM_Issue_6_2017_Smirnov_S.V._et_al_103_111.pdf](https://dream-journal.org/issue_6_2017/Smirnov_S.V._et_al_103_111.pdf)

18. Nanoindentation in polymer nanocomposites / Díez-Pascual Ana M., Gómez-Fatou Marián A., Ania Fernando, Flores Araceli // *Progress in Materials Science*. – 2015. – No. 67. – P. 1–94. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002.

19. The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) / G. L. Oliveira, C. A. Costa, S. C. S. Teixeira, M. F. Costa // *Polymer Testing*. – 2014. – No. 34. – P. 10–16. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.12.006.

20. Studying the Mechanical Properties of Epoxy Adhesive Coatings by Instrumented Indentation / S. V. Smirnov, I. A. Veretennikova, E. O. Smirnova, A. V. Pestov // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – No. 2176. – 020008. – DOI: 10.1063/1.5135120.

21. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.
22. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М. : Химия, 1978. – 321 с.
23. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М. : Химия. – 1991. – 257 с.
24. Отверждение ЭТП-композиций в присутствии основных и кислых катализаторов / Ю. Г. Ятлук, В. И. Абрамова, Г. И. Овчинникова, А. Л. Суворов, Л. Д. Дульцева // Пластические массы. – 1988. – № 1. – С. 29–31.
25. Adhesive Characteristics of Epoxy Glue in Relation to the Microgeometry of the Substrate Surface / E. O. Smirnova, I. A. Veretennikova, S. V. Smirnov, A. V. Pestov, D. A. Kononov // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2053. – 030066. – DOI: 10.1063/1.5084427.
26. Балдин К., Рукосуев А. Общая теория статистики : учебное пособие. – М. : Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2010. – 312 с.