

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЖИТНИК ДАНИЛ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 629.1

ДИСЕРТАЦІЯ
ПІДВИЩЕННЯ РЕСУРСУ РОБОТИ ДЕТАЛЕЙ ЗАСОБІВ
ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ ЗА РАХУНОК ВИКОРИСТАННЯ
МОДИФІКОВАНИХ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ

Спеціальність 275 – транспортні технології (за видами)

Технічні науки (27 – транспорт)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Д.В. Житник

Науковий керівник: Букетов Андрій Вікторович, д.т.н., професор

Науковий керівник: Гусев Віктор Миколайович, к.т.н., доцент

Херсон – 2021

АНОТАЦІЯ

Житник Д.В. «Підвищення ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту за рахунок використання модифікованих зносостійких покриттів». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 275 – транспортні технології. Дисертацію виконано у Херсонській державній морській академії, Херсон. Подано на захист у Херсонську державну морську академію, Херсон, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-технічної задачі, яка полягає у підвищенні ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту за умови застосування модифікованих зносостійких покриттів. Вирішення науково-технічної задачі полягає у встановленні закономірностей взаємозв'язку процесів структуроутворення, які регулюють введенням активних до взаємодії інгредієнтів за оптимального вмісту, з показниками експлуатаційних характеристик матеріалів, що дозволило збільшити ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту.

Актуальність даного напрямку досліджень зумовлена тим, що засоби водного транспорту додатково піддаються дії як агресивних середовищ (річкова та морська вода; атмосферні ефекти, що передбачають зміну тиску, вологості, а також вплив газо- чи гідроабразиву; статичні та динамічні ударні навантаження), так і знакозмінних чи циклічних температур. Наведені фактори у комплексі призводять до передчасного старіння матеріалів, що передбачає інтенсивне зниження показників їхніх характеристик і, як наслідок, вихід із ладу деталей технологічного устаткування.

Перспективним і достатньо ефективним способом збільшення ресурсу роботи деталей засобів транспорту є використання захисних полімерних композитів на епоксидній основі. На сьогодні цього досягають, вводячи у епоксидний зв'язувач модифікатори і дисперсні або дискретні волокнисті наповнювачі за оптимального вмісту. З одного боку це дозволяє підвищити показники міцності матеріалів (шляхом введення дисперсних добавок), а з

іншого боку – поліпшується пластичність композитів (у результаті наявності у гетерогенних системах модифікаторів та дискретних волокон). Такий підхід у напрямку прогнозованого введення активних до міжфазової взаємодії добавок забезпечує синергетичний ефект у покращенні у комплексі властивостей полімерних композитів, у тому числі й гідроабразивної зносостійкості, що у подальшому нівелює передчасне старіння матеріалів. Це, у свою чергу, забезпечує збільшення міжремонтного ресурсу роботи засобів водного транспорту.

Мета роботи – підвищити ресурс роботи деталей засобів водного транспорту за рахунок збільшення їх гідроабразивної зносостійкості у результаті застосування гетерогенних полімеркомпозитних покриттів зі встановленими закономірностями структуроутворення і прогнозованими властивостями.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі наукові і практичні завдання:

1. Проаналізувати стан питання щодо методів підвищення ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту, у тому числі й за рахунок використання полімерних зносостійких покриттів

2. Встановити закономірності впливу активних до міжфазової взаємодії добавок у вигляді модифікатора та дисперсних і волокнистих наповнювачів на покращення експлуатаційних характеристик адгезивів, призначених для відновлення засобів транспорту.

3. Розробити математичну модель, використання якої забезпечуватиме формування захисних покриттів з підвищеними показниками гідроабразивної зносостійкості для відновлення деталей засобів транспорту, із врахуванням закономірностей впливу інгредієнтів на властивості композитів.

4. Обґрунтувати механізм структуроутворення гетерогенних полімерних матеріалів за наявності дисперсного і дискретного волокнистого наповнювача, а також встановити закономірності їх впливу на активацію процесів зшивання та властивості покриттів для транспортної галузі.

5. Розробити рекомендації щодо модернізації технології формування при відновленні транспортних засобів захисних модифікованих покриттів з наперед заданою структурою та властивостями, у тому числі й гідроабразивною зносостійкістю.

При вирішенні завдань здобувачем вибрано об'єкт і предмет дослідження. Об'єктом дослідження є процеси збільшення міжремонтного періоду роботи транспортних засобів у результаті удосконалення методу підвищення експлуатаційних характеристик деталей шляхом використання модифікованих полімерних композитів з підвищеною стійкістю до дії гідроабразиву. Предметом дослідження є структура і властивості модифікованих гетерогенних зносостійких покриттів

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розроблено спосіб підвищення ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту, що полягає у встановленні закономірностей взаємозв'язку процесів структуроутворення, які регулюють введенням активних до взаємодії інгредієнтів за оптимального вмісту, з показниками зносостійкості полімерних покриттів.

2. Розроблено математичну модель, використання якої забезпечує формування захисних покриттів з підвищеними показниками гідроабразивної зносостійкості для відновлення деталей засобів транспорту, із врахуванням закономірностей впливу інгредієнтів на властивості композитів, де критерієм оптимізації вибрано ударну в'язкість.

3. Розроблено рекомендації щодо модернізації технології формування захисних покриттів, яка відрізняється від відомих можливістю регулювання просторової структурної сітки і, як наслідок, когезійної міцності композитів за рахунок врахування природи фізичних та хімічних зв'язків між інгредієнтами гетерогенних систем.

Формували епоксидні композиції на основі епоксидного олігомеру марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). У вигляді модифікатора використано малеїновий

ангідрид. Для полімеризації епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78).

Для поліпшення властивостей епоксидних композитів у зв'язувач вводили мікродисперсний та дискретний волокнистий наповнювачі. Як мікродисперсний наповнювач використано синтезований карбідний титано-алюмінієвий порошок ($d = 10...12$ мкм), а у вигляді волокнистого – суміш дискретних волокон, яка містить у комплексі наступні інгредієнти, %: бавовна – 60; віскоза – 20; поліамід – 10; еластан – 10. Розміри дискретних волокон: $l = 1,2...1,5$ мм, $d = 28...33$ мкм.

За результатами проведених експериментальних досліджень доведено доцільність підвищення ресурсу роботи деталей засобів транспорту за умови застосування при формуванні полімерної матриці модифікатора малеїнового ангідриду і встановлено, що при створенні композитів з поліпшеними адгезійними і фізико-механічними властивостями необхідно формувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), модифікатор малеїновий ангідрид ($q = 0,25$ мас.ч.). Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників властивостей композитів: адгезійної міцності при відриві у 1,3 разів (від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 31,1$ МПа); руйнівних напружень при згинанні у 2,4 разів (від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 117,3$ МПа); ударної в'язкості у 1,9 разів (від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 13,7$ кДж/м²). Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при розробленні одно- чи багатошарових захисних покриттів різного функціонального призначення.

Встановлено закономірності попередження старіння деталей водного транспорту за рахунок використання захисних покриттів, що містять синтезований мікродисперсний карбідного титано-алюмінієвий порошок ($d = 10...12$ мкм). Доведено, що формування композитів за такого вмісту часток забезпечує у 1,5...1,8 разів підвищення показників руйнівних напружень при згинанні та ударної в'язкості розроблених матеріалів. Це зумовлено взаємодією

активних центрів на поверхні часток, таких як Ti , Al_3Ti та Ti_3AlC_2 , з епоксидними, гідроксильними, карбонільними та карбоксильними групами епоксидного зв'язувача. Як наслідок активуються процеси міжфазової взаємодії, що покращує властивості епоксикомпозитів.

Розроблено математичну модель, внаслідок чого встановлено оптимальний вміст модифікатора і синтезованого мікродисперсного наповнювача: модифікатор малеїновий ангідрид – 0,3...0,5 мас.ч., карбідний титано-алюмінієвий порошок – 0,5...1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Введення до епоксидного зв'язувача таких інгредієнтів дозволяє підвищити показники ударної в'язкості епоксидних композитів до $W = 15,8...16,8$ кДж/м². Отримані матеріали доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик деталей устаткування і відновлення засобів транспорту.

Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту. При цьому проводили дослідження складу, структури, властивостей, технології формування і нанесення на поверхні засобів водного транспорту модифікованих зносостійких полімерних захисних покриттів. На прикладі показників суховантажу m/v «Unity Force» встановлено підвищення експлуатаційних характеристик і збільшення ресурсу роботи деталей та агрегатів. Крім того, впровадження розроблених зносостійких полімерних захисних покриттів і технологічного процесу їх формування на деталі водного транспорту в умовах впливу гідроабразивних агресивних середовищ дозволяє підвищити механічні властивості покриттів у 1,3...1,5 разів, а гідроабразивну зносостійкість покриттів у 1,4...1,6 разів.

Ключові слова: експлуатація, модифікатор, наповнювач, зносостійкість, покриття, засоби транспорту, устаткування.

ABSTRACT

Zhytnyk D.V. «The method of river and sea transport equipment's service life's increasing through the usage of modified protective anti-corrosion coatings». – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation in support of candidate for a doctor of philosophy technical degree on a specialty 275 – transport technologies. Dissertation was completed in Kherson State Maritime Academy, Kherson. Filed for defense at the Kherson State Maritime Academy, Kherson, 2021.

The dissertation work is devoted to the decision of a scientific and technical problem which consists in river and sea transport equipment's service life's increasing through the usage of modified protective anti-corrosion coatings. The solution of the scientific and technical problem is to establish patterns of interconnection of structural processes, which regulate the introduction of active ingredients for interaction with optimal content, with performance indicators of materials, which increased the service life of water transport parts.

The relevance of this area of research is due to the fact that water transport vehicles are additionally exposed to aggressive environments (river and sea water; atmospheric effects involving changes in pressure, humidity, and exposure to gas or hydroabrasive; static and dynamic shock loads) and alternating or cyclic temperatures. The given factors in a complex lead to premature aging of materials that provides intensive decrease in indicators of their characteristics and, as a result, failure of details of the technological equipment.

A promising and quite effective way to increase the service life of vehicle parts is the use of protective polymer composites based on epoxy. Today, this is achieved by introducing modifiers and dispersed or discrete fibrous fillers at the optimum content into the epoxy binder. On the one hand, this allows to increase the strength of materials (by introducing dispersed additives), and on the other hand - improves the plasticity of composites (as a result of the presence in heterogeneous systems of modifiers and discrete fibers). This approach in the direction of the predicted introduction of active to interfacial interaction additives provides a synergistic effect

in improving the complex properties of polymer composites, including hydroabrasive wear resistance, which further eliminates premature aging of materials. This, in turn, provides an increase in the service life of water vehicles.

The purpose of the work is to increase the service life of parts of water transport vehicles by increasing their hydroabrasive wear resistance as a result of the use of heterogeneous polymer composite coatings with established patterns of structure formation and predicted properties.

To achieve this goal it was necessary to solve the following scientific and practical problems.

1. To analyze the state of the issue on methods of increasing the service life of parts of water transport vehicles, including through the use of polymer wear-resistant coatings.

2. To establish patterns of influence of additives active before interfacial interaction in the form of modifier and dispersed and fibrous fillers on improvement of operational characteristics of the adhesives intended for restoration of vehicles.

3. To develop a mathematical model, the use of which will provide the formation of protective coatings with high rates of hydroabrasive wear resistance to restore parts of vehicles, taking into account the patterns of influence of ingredients on the properties of composites.

4. To substantiate the mechanism of structure formation of heterogeneous polymeric materials in the presence of dispersed and discrete fibrous filler, as well as to establish the patterns of their influence on the activation of crosslinking processes and the properties of coatings for the transport industry.

5. To develop recommendations on modernization of technology of formation at restoration of vehicles of protective modified coverings with in advance set structure and properties, including hydroabrasive wear resistance.

When solving problems, the applicant selects the object and subject of research. The object of the study is the process of increasing the service life of vehicles as a result of improving the method of improving the performance of parts through the use of modified polymer composites with increased resistance to

hydroabrasive. The subject of research is the structure and properties of modified heterogeneous wear-resistant coatings.

Scientific novelty of the obtained results.

1. A method of increasing the service life of parts of water transport, which is to establish patterns of interconnection of structural processes, which regulate the introduction of active ingredients for interaction at the optimal content, with indicators of wear resistance of polymer coatings.

2. A mathematical model has been developed, the use of which provides the formation of protective coatings with high rates of hydroabrasive wear resistance to restore vehicle parts, taking into account the patterns of influence of ingredients on the properties of composites, where the optimization criterion is chosen toughness.

3. Recommendations have been developed to modernize the technology of forming protective coatings, which differs from the known ones by the possibility of regulating the spatial structural grid and, as a consequence, the cohesive strength of composites by taking into account the nature of physical and chemical bonds between heterogeneous systems.

Epoxy compositions based on epoxy oligomer brand ED-20 (GOST 10587-84) were formed. Maleic anhydride was used as a modifier. For the polymerization of epoxy compositions used hardener polyethylene polyamine (TU 6-05-241-202-78).

Microdisperse and discrete fibrous fillers were introduced into the binder to improve the properties of the epoxy composites. The synthesized carbide titanium-aluminum powder ($d = 10...12 \mu\text{m}$) was used as a microdisperse filler, and a mixture of discrete fibers containing the following ingredients in the complex was used as a fibrous filler, %: cotton - 60; viscose - 20; polyamide - 10; elastane - 10. Dimensions of discrete fibers: $l = 1.2...1.5 \text{ mm}$, $d = 28... 33 \mu\text{m}$.

According to the results of experimental studies proved the feasibility of increasing the service life of vehicle parts when used in the formation of the polymer matrix of the modifier maleic anhydride and found that when creating composites with improved adhesive and physico-mechanical properties it is necessary to form a composition of the following composition: epoxy oligomer ($q = 100 \text{ wt.h.}$), hardener

polyethylene polyamine PEPA ($q = 10$ wt.h.), modifier maleic anhydride ($q = 0.25$ wt.h.). The formation of such material provides in comparison with the initial epoxy matrix increase of the following indicators of properties of composites: adhesive strength at separation in 1.3 times (from $\sigma = 24,8$ MPa to $\sigma = 31,1$ MPa); destructive stresses during bending 2.4 times (from $\sigma = 48.0$ MPa to $\sigma = 117.3$ MPa); impact strength 1.9 times (from $W = 7.4$ kJ/m² to $W = 13.7$ kJ/m²). The obtained composite should be used in the form of a matrix in the development of single or multilayer protective coatings for various functional purposes.

Regularities of prevention of aging of details of water transport due to use of the protective coverings containing the synthesized microdisperse carbide titanium-aluminum powder ($d = 10...12$ mc) are established. It is proved that the formation of composites with such a content of particles provides a 1.5...1.8-fold increase in the destructive stresses in bending and toughness of the developed materials. This is due to the interaction of active centers on the surface of the particles, such as Ti, Al₃Ti and Ti₃AlC₂, with the epoxy, hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups of the epoxy binder. As a result, the processes of interphase interaction are activated, which improves the properties of epoxy composites.

A mathematical model was developed, as a result of which the optimal content of modifier and synthesized microdisperse filler was established: modifier maleic anhydride - 0.3...0.5 wt.h., carbide titanium-aluminum powder - 0.5...1.0 wt.h. per 100 parts by weight epoxy oligomer ED-20. The introduction of such ingredients into the epoxy binder allows to increase the impact strength of epoxy composites to $W = 15.8... 16.8$ kJ/m². The obtained materials should be used in the form of protective coatings to improve the performance of equipment parts and the restoration of vehicles.

Recommendations for improving the efficiency and service life of river and sea transport vessels have been developed. The composition, structure, properties, technology of formation and application of modified wear-resistant polymeric protective coatings on the surface of water transport vehicles were studied. On the example of m / v «Unity Force» the increase of operational characteristics and service

life of details and units is established. In addition, the introduction of the developed wear-resistant polymer protective coatings and the technological process of their formation on the details of water transport under the influence of waterjet aggressive media allows to increase the mechanical properties of coatings 1.3...1.5 times, and waterjet wear resistance of coatings 1.4...1.6 times.

СПИСОК СПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у базі даних Scopus та WoS:

1. Buketov A. Optimization of ingredients for two-layer epoxy coating for protection of sea and river vehicles / A.Buketov, S.Yakushchenko, T.Cherniavska, D.Zhytnyk, N.Buketova, T.Ivchenko, I.Fesenko, R.Negrutsa // Lecture Notes in Computational Intelligence and Decision Making: 2020 International Scientific Conference «Intellectual Systems of Decision-making and Problems of Computational Intelligence» // Springer, Cham, 2020. - PP. 612-626. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54215-3>. (Внесок дисертанта: розроблення моделі методом математичного планування експерименту).

2. Buketov A. Optimization of ingredients upon development of the protective polymeric composite coatings for the river and sea transport / A.Buketov, S.Yakushchenko, Abdellah Menou, O.Bezbakh, R.Vrublevskyi, Y.Kalba, T.Cherniavska, D.Zhytnyk, O.Danylyuk // Mechanical Engineering in Transport. 2021. N 2. B89-B96. Available online: <https://doi.org/10.26552/com.C.2021.2.B89-B96>. (Внесок дисертанта: проведення досліджень щодо оптимізації інгредієнтів покриття за параметрами механічних характеристик).

Статті у фахових журналах та збірниках:

1. Buketov A.V. Corrosion resistance of epoxy composite coatings for the transport industry in aggressive environments / A.V. Buketov, O.M. Bezbakh, N.M. Buketova, T.I. Ivchenko, D.V. Zhytnyk, K.M. Klevtsov // Journal of Hydrocarbon Power Engineering. – 2020. – Vol. 7, Issue 1. – P. 26-30. *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: дослідження руйнівних напружень при згинанні епоксидних композитів, аналіз результатів експерименту).

2. Букетов А.В. Оптимізація вмісту інгредієнтів при захисних покриттях для підвищення ресурсу роботи транспортних засобів / А.В. Букетов, В.М. Гусєв, А.Г. Кулініч, С.В. Якущенко, Д.В. Житник // Науковий вісник

ХДМА. – 2020. – № 2, Т. 23. – С. 59-68. *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: проведення досліджень ударної в'язкості композитів, аналіз результатів експерименту).

3. Житник Д.В. Вплив малеїнового ангідриду на адгезійні та механічні властивості епоксидної матриці для захисту деталей транспортних засобів / Д.В. Житник, В.М. Гусєв, А.В. Букетов, В.Г. Кулініч, В.М. Яцюк // Науковий вісник ХДМА. – 2021. – № 1, Т. 24. – С. 69-79. *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: проведення досліджень адгезійних та механічних характеристик композитів).

4. Zhytnyk D. Method of operational life increase of transport means parts due to the use of coatings based on epoxy matrix modified by maleinic anhydride with improved thermal-physical properties / D. Zhytnyk // Вісник ТНТУ. – 2021. - № 2. – С. 140-146. *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.*

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Букетова Н.М. Захисні епоксидні покриття функціонального призначення / Н.М. Букетова, Д.В. Житник, В.Г. Кулініч // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій», (Тернопіль 14-15 травня 2020 року). – Тернопіль: ТНТУ, 2020. - С. 17. (Внесок дисертанта: проведення досліджень механічних характеристик композитів).

2. Чернявська Т. В. Дослідження впливу синтезованої шихти на адгезійні властивості епоксидних покриттів для деталей транспортних машин / Т.В. Чернявська, Д.В. Житник // Матеріали VI-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу – 2020», випуск 6, (Херсон 8-12 вересня 2020 року). – Херсон: ХНТУ, 2020. – С. 161. (Внесок дисертанта: проведення досліджень залишкових напружень у композитах).

3. Букетов А.В. Корозійна стійкість полімерних композитних покриттів у

агресивних середовищах // А.В. Букетов, Т.В. Чернявська, Д.В. Житник, М.В. Танська // Матеріали міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України», (Тернопіль 28-30 вересня 2020 року). – Тернопіль: ТНТУ, 2020. - С. 54-55. (Внесок дисертанта: приготування зразків та обговорення результатів випробувань).

4. Букетова Н.М. Антикоровізне покриття для засобів транспорту / Н.М. Букетова, Д.В. Житник, Ю. Хайбин, Й. Янутенене // Матеріали XII-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT - 2020 (Херсон: ХДМА, 27-29 травня 2020 року). – С. 221-222. (2020). Внесок дисертанта: приготування зразків та обговорення результатів випробувань).

5. Гусев В.М. Математична модель оптимізації інгредієнтів при створенні захисних покриттів для засобів транспорту / В.М. Гусев, В.Г. Кулініч, Д.В. Житник, К.Ю. Юренін, Н.М. Букетова // Матеріали VIII-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження», (Луцьк 25-28 травня 2021 року). – Луцьк: ЛНТУ, 2021. – С. 23-24. (Внесок дисертанта: проведення випробувань та участь у розробленні математичної моделі).

6. Букетов А.В. Відновлення засобів транспорту полімерними покриттями з поліпшеними механічними властивостями / А.В. Букетов, Д.В. Житник, Л.В. Селіфонова, Н.П. Вибач, О.М. Безбах // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT - 2021 (Херсон: ХДМА, 26-28 травня 2021 року). – С. 213-214. (Внесок дисертанта: оптимізація складу покриттів за механічними характеристиками).

7. Житник Д.В. Модифікований епоксидний композит з підвищеними адгезійними характеристиками для ремонту транспортних засобів / Д.В. Житник, М.В. Танська, Т.Г. Пуськова, О.М. Безбах // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT - 2021 (Херсон: ХДМА, 26-28 травня 2021 року). – С.

273-274. (Внесок дисертанта: проведення випробувань адгезійної міцності та залишкових напружень у композитах).

8. Букетов А.В. Математична модель оптимізації вмісту інгредієнтів при створенні покриттів для транспортних засобів // А.В. Букетов, Д.В. Житник М.В. Танська, К.А. Бабій // Матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу – 2021» (Херсон, 7 вересня 2021 року). – Херсон: ХНТУ, 2021. С. 162 с. (Внесок дисертанта: впровадження математичної моделі щодо оптимізації вмісту компонентів у композитах).

9. Букетов А.В. Вплив малеїнового ангідриду на механічні властивості епоксидної матриці для захисту деталей транспортних засобів / А.В. Букетов, Д.В. Житник, Л.В. Селіфонова, Н.Є. Субботіна, Т.Г. Пуськова, Н.П. Вибач // Матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу – 2021» (Херсон, 7 вересня 2021 року). – Херсон: ХНТУ, 2021. С. 163-164. (Внесок дисертанта: обговорення результатів дослідження руйнівних напружень та модуля пружності епоксидних композитів).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. Стан питання і постановка завдань досліджень.....	24
1.1. Принципи вибору зв'язувача і наповнювачів при створенні композитних матеріалів для підвищення ресурсу роботи засобів транспорту.....	24
1.2. Стан питання про використання полімерних композитів для формування деталей устаткування.....	30
1.3. Обґрунтування доцільності використання модифікованих епоксикомпозитів для формування і ремонту деталей водного транспорту.....	39
1.4. Висновки та постановка завдань дослідження	46
РОЗДІЛ 2. Матеріали та методи дослідження.....	48
2.1. Характеристика і властивості вихідних матеріалів.....	48
2.2. Технологія формування епоксидних матеріалів і захисних покриттів на їх основі.....	57
2.3. Методи дослідження.....	58
2.3.1. Адгезійна міцність і залишкові напруження.....	58
2.3.2. Фізико-механічні властивості.....	60
2.3.3. Теплофізичні властивості.....	60
2.3.4. Дослідження структури матеріалів.....	61
2.3.5. Гідроабразивна зносостійкість полімерних композитів.....	62
РОЗДІЛ 3. Модифікована епоксидна матриця для захисту засобів транспорту.....	64
3.1. Вплив малеїнового ангідриду на адгезійні та механічні властивості епоксидної матриці для захисту деталей транспортних засобів.....	65
3.2. Збільшення ресурсу деталей транспортних засобів за рахунок	

використання модифікованої малеїновим ангідридом епоксидної матриці з поліпшеними теплофізичними властивостями.....	74
3.3. Термостійкість та енергія активації модифікованих малеїновим ангідридом матеріалів.....	80
3.4. Висновки.....	92
РОЗДІЛ 4. Закономірності підвищення експлуатаційних характеристик деталей засобів водного транспорту за рахунок застосування полімерних покриттів з дисперсними та волокнистими добавками.....	95
4.1. Вплив синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксидних композитів.....	96
4.2. Теплофізичні властивості епоксидних композитів, наповнених синтезованим карбідним титано-алюмінієвим порошком.....	106
4.3. Математична модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів для транспортних засобів.....	116
4.4. Властивості епоксидних композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон.....	125
4.5. Гідроабразивна зносостійкість епоксидних композитів для відновлення транспортних засобів.....	128
4.6. Модифіковане зносостійке покриття для відновлення і збільшення ресурсу роботи деталей транспортних засобів.....	132
4.7. Висновки.....	136
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ.....	142
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	147
ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КМ	композитний матеріал
ПП	полімеркомпозитне покриття
ІЧ	інфрачервона спектроскопія
ДТА	диференціально-термічний аналіз
ТГА	термогравіметричний аналіз
T	теплостійкість (за Мартенсом)
σ_a	міцність зчеплення при відриві
σ_z	залишкові напруження
E	модуль пружності при згинанні
σ_{z2}	руйнівні напруження при згинанні
W	ударна в'язкість

ВСТУП

Актуальність роботи. Деталі засобів транспорту, сформовані здебільшого на основі металів чи сплавів, піддаються постійному впливу механічних статичних та динамічних навантажень. Окрім того, засоби водного транспорту додатково піддаються дії як агресивних середовищ (річкова та морська вода; атмосферні ефекти, що передбачають зміну тиску, вологості, а також вплив газо- чи гідроабразиву; статичні та динамічні ударні навантаження), так і знакозмінних чи циклічних температур. Наведені фактори у комплексі призводять до передчасного старіння матеріалів, що передбачає інтенсивне зниження показників їхніх характеристик і, як наслідок, вихід із ладу деталей технологічного устаткування.

Вирішенням даної проблеми є використання полімерних композитних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, які можна застосовувати як об'єкти (деталі чи вузли в цілому), так і у вигляді захисних покриттів. Підвищена стійкість до зношування та корозії полімерних композитів дозволяє, порівняно з традиційними металами і сплавами на їх основі, суттєво збільшити міжремонтний період експлуатації технологічного устаткування водного транспорту.

У цьому плані перспективним і достатньо ефективним способом збільшення ресурсу роботи деталей засобів транспорту є використання захисних полімерних композитів на епоксидній основі. Такі матеріали, окрім покращеної адгезійної та когезійної міцності, характеризуються підвищеними показниками зносостійкості, особливо при експлуатації виробів в умовах впливу теплового поля. Однак, слід зазначити, що застосування даних матеріалів регламентується вимогами сьогодення, що передбачає підвищені показники таких характеристик у комплексі як адгезійна міцність, механічні та теплофізичні властивості. Розробка таких матеріалів передбачає збільшення ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту за рахунок збільшення їх зносостійкості, у тому числі й гідроабразивної, що є досить актуальним при експлуатації суден.

На сьогодні цього досягають, вводячи у епоксидний зв'язувач модифікатори і дисперсні або дискретні волокнисті наповнювачі за оптимального вмісту. З одного боку це дозволяє підвищити показники міцності матеріалів (шляхом введення дисперсних добавок), а з іншого боку – поліпшується пластичність композитів (у результаті наявності у гетерогенних системах модифікаторів та дискретних волокон). Такий підхід у напрямку прогнозованого введення активних до міжфазової взаємодії добавок забезпечує синергетичний ефект у покращенні у комплексі властивостей полімерних композитів, у тому числі й гідроабразивної зносостійкості, що у подальшому нівелює передчасне старіння матеріалів. Це, у свою чергу, забезпечує збільшення міжремонтного ресурсу роботи засобів водного транспорту.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні наукові результати дисертації отримано в процесі виконання планової науково-дослідної роботи у Херсонській державній морській академії, яка є частиною дослідження держбюджетної теми «Розробка епоксидних нанокompозитів для збільшення ресурсу роботи засобів морського, річкового транспорту і військової техніки» (№ д/р 0120U101567). Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаної теми як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – підвищити ресурс роботи деталей засобів водного транспорту за рахунок збільшення їх гідроабразивної зносостійкості у результаті застосування гетерогенних полімеркомпозитних покриттів зі встановленими закономірностями структуроутворення і прогнозованими властивостями.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі наукові і практичні завдання:

1. Проаналізувати стан питання щодо методів підвищення ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту, у тому числі й за рахунок використання полімерних зносостійких покриттів

2. Встановити закономірності впливу активних до міжфазової взаємодії добавок у вигляді модифікатора та дисперсних і волокнистих наповнювачів на

покращення експлуатаційних характеристик адгезивів, призначених для відновлення засобів транспорту.

3. Розробити математичну модель, використання якої забезпечуватиме формування захисних покриттів з підвищеними показниками гідроабразивної зносостійкості для відновлення деталей засобів транспорту, із врахуванням закономірностей впливу інгредієнтів на властивості композитів.

4. Обґрунтувати механізм структуроутворення гетерогенних полімерних матеріалів за наявності дисперсного і дискретного волокнистого наповнювача, а також встановити закономірності їх впливу на активацію процесів зшивання та властивості покриттів для транспортної галузі.

5. Розробити рекомендації щодо модернізації технології формування при відновленні транспортних засобів захисних модифікованих покриттів з наперед заданою структурою та властивостями, у тому числі й гідроабразивною зносостійкістю.

Об'єкт дослідження – процеси збільшення міжремонтного періоду роботи транспортних засобів у результаті удосконалення методу підвищення експлуатаційних характеристик деталей шляхом використання модифікованих полімерних композитів з підвищеної стійкістю до дії гідроабразиву.

Предмет дослідження – структура і властивості модифікованих гетерогенних зносостійких покриттів.

Методи дослідження. Використано методи дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень, фізико-механічних (модуль пружності та руйнівні напруження при згинанні, ударна в'язкість) і теплофізичних (теплостійкість, термостійкість, термічний коефіцієнт лінійного розширення) властивостей матеріалів. Структуру композитів досліджували методами ІЧ-спектроскопії, оптичної і електронної мікроскопії. Додатково досліджено зносостійкість покриттів в умовах дії гідроабразиву. Для оптимізації інгредієнтів у покриттях застосовано метод математичного планування експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розроблено спосіб підвищення ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту, що полягає у встановленні закономірностей взаємозв'язку процесів структуроутворення, які регулюють введенням активних до взаємодії інгредієнтів за оптимального вмісту, з показниками зносостійкості полімерних покриттів.

2. Розроблено математичну модель, використання якої забезпечує формування захисних покриттів з підвищеними показниками гідроабразивної зносостійкості для відновлення деталей засобів транспорту, із врахуванням закономірностей впливу інгредієнтів на властивості композитів, де критерієм оптимізації вибрано ударну в'язкість.

3. Розроблено рекомендації щодо модернізації технології формування захисних покриттів, яка відрізняється від відомих можливістю регулювання просторової структурної сітки і, як наслідок, когезійної міцності композитів за рахунок врахування природи фізичних та хімічних зв'язків між інгредієнтами гетерогенних систем.

Практичне значення роботи. Удосконалено процедуру підвищення ресурсу роботи деталей транспортних засобів шляхом виконання захисного зносостійкого покриття, наповненого активними до міжфазової взаємодії добавками, які забезпечують поліпшення когезійних властивостей адгезиву і, як наслідок, підвищення його експлуатаційних характеристик.

Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту. Результати дослідження складу, структури, властивостей, технології формування і нанесення впроваджено на судні m/v «Unity Force» при відновленні поверхонь деталей та агрегатів модифікованими зносостійкими полімерними захисними покриттями. Впровадження розробленого зносостійкого полімерного захисного покриття і технологічного процесу його формування на деталі водного транспорту в умовах впливу гідроабразивних агресивних середовищ дозволяє підвищити механічні властивості покриття у 1,3...1,5 разів, а гідроабразивну зносостійкість – у 1,4...1,6 разів. Додатково результати дослідження

використано у начальному процесі Херсонської державної морської академії при підготовці магістрів та аспірантів.

Особистий внесок автора. Автором, спільно з керівниками було визначено мету та основні завдання роботи. Дисертантом проведено аналіз літературних джерел щодо складу і властивостей відомих полімерних композитних матеріалів, їх структури і технологічних режимів формування. Здобувачем самостійно проведено підбір та оптимізацію складу матриці і захисного покриття, спільно з керівниками розроблено технологію їх отримання. Усі експериментальні зразки було виготовлено здобувачем особисто та з його безпосередньої участі. Спільно з керівниками проаналізовано та узагальнено основні результати роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: Міжнародній науково-технічній конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (м. Тернопіль, 2020), Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу» (м. Херсон, 2020), Міжнародній науковій конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України» (м. Тернопіль, 2020), XII-й, XIII-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (м. Херсон, 2020, 2021), VIII-й Міжнародній науково-практичній конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження» (м. Луцьк, 2021).

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 15 наукових праць, включаючи 2 статті у міжнародних журналах та журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science), 4 статті у фахових виданнях, 9 тез доповідей на вітчизняних, міжнародних конференціях і симпозиумах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Робота виконана на 143 сторінках машинописного тексту, включає 43 рисунки, 17 таблиць, список використаних джерел із 105 найменувань та додатків. Загальний обсяг дисертації – 166 сторінок.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ

У суднобудуванні та різних умовах експлуатації устаткування потреба захисту деталей від впливу агресивних середовищ потребує належної уваги [1-4]. Експлуатація обладнання під дією низьких температур та високої вологості ставить умови створення нових матеріалів, що мають високі експлуатаційні характеристики для засобів транспорту [5-18]. Тому при розробці нових композитних матеріалів (КМ) були поставлені додаткові вимоги до композитів, такі як затвердження матеріалу при кімнатній температурі, багаторазове відновлення робочих поверхонь, висока зносостійкість в умовах дії гідроабразиву [19-28].

1.1. Принципи вибору зв'язувача і наповнювачів при створенні композитних матеріалів для підвищення ресурсу роботи засобів транспорту

Формування армованих КМ на основі епоксидних матриць забезпечує отримання матеріалу з високими експлуатаційними характеристиками за рахунок таких факторів [29]:

- епоксидні полімери відзначаються доброю адгезією у тому числі й до органічних наповнювачів, волокон і основи з полімерних матеріалів;
- використання епоксидних амінних композитів дозволяє отримати після тверднення матеріали з широким комплексом властивостей при нескладних режимах технології формування КМ;
- у процесі хімічного зшивання вміст гель-фракції у КМ є достатньо високим, а залишкові напруження є нижчими, порівняно з композитами на основі фенольних і поліефірних смол;
- епоксидні композити у зшитому стані мають високу хімічну стійкість, електроізоляційні властивості і стійкість до спрацювання.

Виходячи з наведеного вище важливим для максимального підвищення експлуатаційних характеристик КМ є введення у епоксидну матрицю волокнистого наповнювача і мінеральних дисперсних часток різної хімічної природи за оптимального вмісту. Формування матеріалів з волокнистим і дисперсним наповнювачем у комплексі забезпечить перехід матриці у стан ЗПШ, що, у свою чергу, зумовить максимальне підвищення експлуатаційних характеристик КМ. При формуванні таких матеріалів виникає можливість селективного вибору комплексу властивостей композитів, необхідних для потреб конкретної області використання. Сучасна промисловість при розробці КМ охоплює різноманітні варіанти вибору армуючих компонентів і зв'язувача, враховуючи при цьому структурні характеристики, хімічну активність, поверхневу енергію і вартість інгредієнтів композиту при створенні транспортних систем [30-48]. Найбільш поширеними армуючими компонентами при формуванні КМ є скляні, базальтові, вуглецеві та інші види волокон. Позитивний ефект від використання таких неперервних волокнистих мінеральних наповнювачів полягає у збільшенні міцності і жорсткості матеріалів, поліпшенні теплопровідності і теплостійкості, підвищенні стійкості до спрацювання і ударної в'язкості; зменшенні термічного коефіцієнта лінійного розширення та пористості і, у окремих випадках, здешевлення вартості матеріалів. При цьому слід врахувати, що введення наповнювачів зумовлює виникнення комплексу технологічних обмежень при формуванні КМ.

У зв'язку з тим, що КМ містять кілька компонентів, прогнозування їх властивостей при експлуатації проводять на основі аналізу властивостей незалежних компонентів, їх об'ємного вмісту, взаємного розміщення і геометричних розмірів фаз. При цьому напрямки прогнозування потенційних можливостей і фізико-механічних властивостей КМ можна виділити у такі групи [1, 4]:

- прогнозування властивостей – суми властивостей компонентів;
- прогнозування властивостей – похідних від взаємодії компонентів;

- прогнозування властивостей, що ґрунтуються на структурних параметрах КМ, таких як анізотропія, періодичність фаз, а також вплив розмірів фаз і ЗПШ. У цьому випадку можливий прояв синергічного ефекту.

Для КМ, які містять неперервні волокна у матриці, характерні різні механізми руйнування. Зокрема у гетерогенній системі з крихкими волокнами (наприклад, для системи «скляні волокна – епоксидний олігомер») можливі чотири механізми руйнування під впливом зовнішніх навантажень, кожен з яких визначає в'язкість матеріалу. Це зокрема, руйнування на межі поділу фаз, руйнування волокна, розтріскування матриці, витягування волокна. Такі види руйнування зумовлені перебігом механізмів структуроутворення матеріалу при його формуванні у присутності різних наповнювачів. Відповідно, адгезійна міцність на межі поділу фаз залежить не лише від хімічної активності волокнистого наповнювача, але й від технологічних режимів формування КМ і попереднього модифікування волокон.

Армовані КМ достатньо стійкі до втоми, надрізів і стискання. При однаковій масі однонаправлені композити (як правило, наповнені скляними і вуглецевими волокнами) мають у 2...3 рази більшу міцність до втоми, порівняно з конструкційними металами [28]. У той час як метали руйнуються при втомі внаслідок зародження і росту тріщини, композити мають декілька видів пошкоджень [25]:

- розтріскування матриці;
- руйнування волокон;
- відшарування і розтріскування у декількох напрямках.

Вказані види руйнування КМ часто виникають на початкових етапах втоми матеріалу [23]. Крім того, вони залежать від кількості циклів навантажень і амплітуди деформуючих напружень. Вказані критерії, разом зі значною дисперсією руйнувань у об'ємі матеріалу, порівняно з металами, забезпечують поступову втрату жорсткості КМ під час втоми. Тому

врахування цих явищ є важливим як при формуванні композитних гетерогенних матеріалів, так і при аналізі їх поведінки під час експлуатації.

Виходячи з цього важливим є попередній аналіз умов і оптимізація режимів технології отримання КМ, що значно відрізняються від умов формування відомих матеріалів. Загальний цикл проектування складається з трьох етапів.

На першому етапі розробляються критерії проектування, які можна розділити на дві групи: конструктивні (величина зовнішніх навантажень, геометрія деталі, умови впливу агресивних середовищ) і проектні (властивості компонентів матеріалу, технологія виготовлення та вартість) [29-35].

На другому етапі проектується вихідний композит і конструкція виробу. Далі проводиться аналіз напружень і оптимізується склад та структура матеріалу [35-49].

На третьому етапі проектування проводиться аналіз експериментальних досліджень оптимізованих матеріалів. Основними даними для проектування композиту є:

- властивості одного шару, у який входять вид і орієнтація волокон;
- товщина окремих незалежних шарів багат шарового композиту;
- вид матриці і параметри КМ, що охоплюють послідовність укладки шарів і симетрію відносно осі деталі за товщиною.

При формуванні складних багат шарових покриттів виникає необхідність проведення повного аналізу напружень у різних шарах КМ [8-12]. Переважно критерієм руйнування є перевищення допустимих напружень у будь-якому шарі матеріалу. Тому важливим на початкових етапах формування КМ є знаходження нормальних, тангенціальних і еквівалентних напружень на межі поділу фаз «основа – покриття», «полімер – наповнювач» і між шарами багат шарового покриття. При цьому вважають, що для максимального збільшення довговічності конструкцій покриттів еквівалентні напруження на межі поділу фаз повинні бути мінімальними. Для цього на

основі експериментальних досліджень, виходячи з умов експлуатації деталі з покриттям, оптимізують кількість шарів покриття, послідовність укладки і природу волокон. Крім того, для підвищення жорсткості конструкції рекомендують використовувати комплекс високомодульних волокон при зміні кутової орієнтації шарів і природи наповнювача у різних шарах покриття [18, 23]. Зауважимо, що зміна природи волокнистого наповнювача у кожному наступному шарі приводить до підвищення жорсткості на зсув середніх шарів композиту. Водночас, з метою підвищення опору до міжшарового зсуву використовують зв'язувач, що містить дрібнодисперсні частки мінерального наповнювача. Це дозволяє, у деякій мірі, підвищити ізотропність матеріалу, що, у свою чергу, підвищить опір зсуву КМ [16].

Значний градієнт температур і деформація під впливом високочастотних зовнішніх навантажень є одними з важливих факторів, що зумовлюють відшарування покриттів і, як наслідок, їх руйнування при подальшій експлуатації. Для попередження вказаних негативних явищ необхідно конструювати багат шарові покриття, які містять шари з різних за хімічною природою волокон, але мають високу когезійну міцність між шарами і адгезійну міцність на межі поділу «покриття – основа». Це дозволить прогнозовано формувати покриття, яке містить [15, 22]:

- шари для покращення адгезійної міцності покриття до металевої основи;
- несучі проміжні шари, які виконують функції демпфера, тобто поглинають енергію високочастотних зовнішніх навантажень;
- поверхневі шари, які забезпечують антикорозійні властивості і високі показники фізико-механічних характеристик матеріалу при експлуатації.

На основі цього можна стверджувати про важливість використання «гібридних» КМ з комплексним наповнювачем. «Гібридними» називають матеріали у яких використовують шари з двох або більше видів волокон і дисперсні частки, що поліпшують фізико-механічні властивості матеріалів.

Зокрема, введення у КМ з вуглецевими тканинами шарів, що містять скляні, базальтові чи борні волокна забезпечує значне підвищення жорсткості матеріалу. Водночас, з метою поліпшення когезійної міцності КМ між шарами у зв'язувач вводять дисперсні частки [46-67]. Виділено п'ять основних видів «гібридних» композитів:

- усереднений – волокна рівномірно розміщують у об'ємі КМ, при цьому відсутні ділянки макроконцентрацій будь-якого виду волокна;
- шаровий – волокна у кожному шарі регулярно чергуються; до такого типу також відносять і армуючі «гібридні» тканини;
- міжшаровий – кожен шар композиту складається з одного виду волокна;
- окремі елементи підсилення (розтяжки, ребра жорсткості);
- «супергібриди» – шари композитів з органічною і металічною матрицею, що чергуються між собою.

Найчастіше зустрічаються шарові і міжшарові види «гібридних» матеріалів [68-70]. Такі КМ формують за звичайною технологією, комбінуючи при цьому шари вуглецевих з борними, вуглецевих зі скляними, базальтовими зі скляними волокнами. Три основні причини, що зумовлюють доцільність створення «гібридних» КМ:

- використання у комплексі волокон різної природи забезпечує суттєве поліпшення експлуатаційних характеристик КМ, порівняно з композитами, що містять волокна одного виду;
- зменшення анізотропних властивостей КМ і, відповідно, їх термічного коефіцієнту лінійного розширення;
- зниження вартості матеріалів.

Отже, виходячи з цього важливим є вибір способу формування КМ. Армвані комбінованим наповнювачем КМ отримують такими способами:

- наповнювачі змішуються зі зв'язувачем і виріб формується при використанні гнучкої або жорсткої діафрагми;

- наповнювачі попередньо обробляють модифікатором або зв'язувачем і виріб формують шляхом пресування при кімнатній температурі.

У цьому плані перспективним є використання способу формування з одночасним використанням як комбінованого наповнювача, так і попередньої обробки волокон або тканин ультразвуковим полем. Крім того, як дисперсний наповнювач, доцільно використовувати порошки металів і сплавів. Порошки заліза і його сплавів надають КМ парамагнітних властивостей, порошки карбідів і оксидів металів забезпечують стійкість КМ до високоенергетичних випромінювань, а також поліпшують антикорозійні і фрикційні властивості матеріалів. При цьому слід враховувати, що введення високомодульних активних, стосовно матриці, дисперсних часток забезпечує утворення поверхневих шарів матриці навколо введених добавок. Отже, введення волокнистого наповнювача з одного боку і дисперсних часток з іншого боку забезпечує переведення матриці у стан ЗПШ. При цьому області впливу різних за природою і видом наповнювачів можуть поширюватися на достатньо великі відстані, що може зумовити їх перекривання у певних ділянках матриці. Це, у свою чергу, зумовлює синергічний ефект у поліпшенні властивостей поверхневих шарів внаслідок перекривання областей перехідних шарів дисперсного і волокнистого наповнювачів. Використання такого підходу забезпечить максимальне гелеутворення матриці у КМ, що позначиться на експлуатаційних характеристиках матеріалів.

1.2. Стан питання про використання полімерних композитів для формування деталей устаткування

На сьогодні досить поширені підшипники підприємства «Компак», які містять наступні переваги при експлуатації:

- виключаються проблеми з потраплянням в трубу морської води;

- система компак з водяним змащенням усуває мастило з дейдвудної труби, а разом з цим і проблему псування мастила від впливу морської води.

Крім того, якщо на бабітових або посилених пластикових підшипниках стаються відмови, вини можуть призвести у тому числі й до виділення тепла.

У свою чергу це може привести до сильного пошкодження валу або підшипника. Навпаки полімер «Гордон компак» розм'якшується при температурі, нижчій, ніж інші неметалічні підшипники. Це не призведе до суттєвого тепловиділення при відмові і дозволить уникнути пошкодження валу (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Загальний вигляд полімерних підшипників у дейдвудних комплексах [71]

У свою чергу відомою є компанія «Інтерплюс», яка надає широкий вибір дейдвудних підшипників з будь-яких матеріалів в найкоротші терміни. Пропонуються гумові дейдвудні підшипники, що змащуються водою. Робоча частина дейдвудних підшипників з нітрильної гуми, стійкої до впливу нафтопродуктів і розчинників; твердість гуми 70-85 по Шору. Пропонуються стандартні типорозміри для діаметрів гребного валу від 20 до 200 мм. Корпус підшипника може виготовлятися з морської латуні (бронзи), з феноло-

альдегідного полімеру або склопластику. Неметалічний корпус легший, і не може бути причиною електрокорозії. Такий корпус менш міцний, і підшипник з неметалевим корпусом має менший термін служби. Корпус зі склопластику дорожчий, ніж з феноло-альдегідного полімеру, має меншу гігроскопічність, його легше демонтувати, ніж підшипник з металевим корпусом (рис. 1.2).

Переваги водяного змащування:

- Не забруднює навколишнє середовище, на відміну від масляного мастила;
- Більший відбір теплоти тертя при охолодженні;
- Вигідне економічно.

Гумова робоча частина підшипників стійка до впливу абразивних часток. При експлуатації вода вимиває такі частинки з підшипника, вони прокочуються між підшипником і поверхнею вала, вимиваються через водозмазуючі канавки. Важливо, що при цьому абразивні частки не вкорінюються в гумі, і не починають терти вал як абразив. Це забезпечується властивостями гуми як матеріалу.

Крім нітрильної гуми робоча частина підшипників для промислового застосування також може бути виготовлена з інших матеріалів: фтореластомера (Viton), етилен-пропілен-дієн-каучуку EPDM, тефлону / ПТФЕ (PTFE), Thorden, Vesconite, Graphalloy.





Рис. 1.2. Загальний вигляд підшипників компанії «Інтерплюс» [72]

Гумові підшипники призначені для різних видів промислового застосування, зокрема, для насосів і обертових валів. Для промислового застосування пропонуються не тільки великі стандартні типорозміри, але і відповідні їм спеціальні ремонтні розміри, наприклад, більший ремонтний розмір, що дозволяє розточувати корпус насоса з метою ремонту, і менший ремонтний розмір, що дозволяє проточувати зношений вал також для його

ремонту. Такий підхід дає можливість уникнути дорогої заміни обладнання. В даний час компанія «Інтерплюс» пропонує підшипники для промислового застосування з максимальним внутрішнім діаметром 270 мм, зовнішнім діаметром 320 мм і довжиною більше 900 мм. Від потенційного замовника вимагається ескіз з розмірами або більш докладний технічний креслення зі специфікацією. Виробляються підшипники з різним профілем канавок і внутрішнім рифленням: прямими і спіральними канавками, а також з різними вирізами на корпусі, фланцями і т.п. Один підшипник може мати всі перераховані особливості.

Основна відмінність гумових підшипників від металевих - спеціальний гумовий вкладиш. На вкладиші є спеціальні канавки, що поліпшують роботу підшипника при використанні води в якості змащувальної речовини. Обертання валу створює водяний шар між валом і підшипником. Цей шар розташований так, що тертя між підшипником і матеріалом валу майже відсутнє. У той же час, водяний потік зменшує зношування валу і виступає в ролі охолоджувача для підшипника, не даючи йому перегріватися під час роботи. Крім того, дана конструкція дозволяє дрібним часткам проходити між валом і внутрішньою поверхнею підшипника.

Підшипники з гумовим вкладишем можуть працювати у воді, тоді як металевим підшипникам потрібні спеціальні прокладки, що усувають протічки мастила і запобігають попаданню абразивних часток і сміття в підшипник. У порівнянні з металом і багатьма видами пластмас гума не розплавиться, якщо підшипник використовується у важких умовах експлуатації. Приміром, нітрільна гума при нагріванні вулканізується та просто стає дуже жорсткою.

Крім того, вода в якості мастила значно перевершує звичайне мастило, так як в якості охолоджуючої рідини здатна відвести від підшипника значно більше тепла.

Ще один істотний плюс – такі підшипники легко адаптуються до нерівної установки і вібрацій. В результаті зменшується рівень шуму і

вібрації. Гумовий вкладиш дозволяє валу обертатися навколо його осі обертання, яка не завжди збігається з його геометричною віссю.

Важливо мати уявлення про те, як працюють такі підшипники – це дозволить підібрати оптимальну товщину і форму гуми, що вплине на коефіцієнт тертя і темпи зносу. При розробці таких підшипників важливо враховувати жорсткість застосовуваної гуми. Більш жорсткі зразки менше розтягуються і відхиляються, таким чином утруднюючи утворення змащувальної кишені. У той же час, більш м'які гуми мають тенденцію утворювати кромку, якщо працюють в жорстких умовах. В залежності від типу застосовуваної гуми підбирається оптимальна форма внутрішніх канавок. На контактуючих поверхнях, як правило, є нерівності, які при використанні жорсткої гуми будуть порушувати змазує плівку і тим самим збільшувати коефіцієнт тертя.

Один з найбільш широко застосовуваних матеріалів - нітрильна гума (NBR). Вона відрізняється вдалою комбінацією зносостійкості та стійкості до водних середовищ. Багато матеріалів мають, здавалося б, кращі характеристики – наприклад, поліуретан. З одного боку, він володіє переважаючими NBR фізичними властивостями. Але в той же час поліуретан гігроскопічний, що зменшує його характеристики, ніж у нітрильної гуми. Крім того, поліуретан виробляє велику кількість частинок від зносу, які потім можуть пошкодити вал. Це було задокументовано багатьма виробниками насосного, суднового обладнання та запчастин.

Перспективи застосування

Головний плюс від використання дейдвудних втулок з водяним мастилом – відсутність необхідності використання прокладок і сальників як для запобігання протікання мастила, так і для запобігання потрапляння небажаних рідин або частинок всередину підшипника. Звичайні матеріали в цьому випадку будуть схильні до корозії, якщо не використовуються спеціальні покриття. Так чи інакше, гума – кращий вибір для використання у водному середовищі.

Такі підшипники найчастіше використовуються на кораблях, човнах і підводних човнах, у водяній промисловості і мастилопереробній галузях. Досить часто такі втулки застосовуються в насосах. У такому випадку, їх можна розділити на два типи. Занурювальні свердловинні насоси використовують втулки, розташовані по всій довжині валу, для забезпечення механічного зв'язку і підтримки.

У насосах, які експлуатуються у морській воді, використовується схожа система втулок, закріплена в павукоподібних гільзах. Агресивне робоче середовище і високе навантаження вимагають, щоб такі підшипники були виготовлені з антикорозійних матеріалів, таких як супердуплексна нержавіюча сталь в зв'язці з нітрильною гумою.

Більш великі насоси, що перекачують великі об'єми води, мають підвищені норми енергоефективності. Підшипники, використовувані в таких насосах, мають високі вимоги до дизайну. Необхідний низький коефіцієнт тертя і висока радіальна жорсткість, що дозволить зменшити зношування ротора. Такі підшипники, до як правило, вимагають застосування вкладишів з гуми з високим модулем пружності, що володіють складною спіральною геометрією.

Існує два основних варіанти виконання підшипників: з прямими і зі спіральними канавками. При цьому спіральні канавки можуть бути закрученими за годинниковою або проти годинникової стрілки. Такі підшипники називають спіральними.

Підшипники з прямими канавками

Це найпоширеніший тип підшипників. Внутрішній профіль являє собою декілька розташованих по стінках прямих паралельних каналів (рис. 1.3). У таких підшипників найменший опір для проходження крізь них рідини. Таким чином, знижується ризик забивання каналів і пошкодження валу.

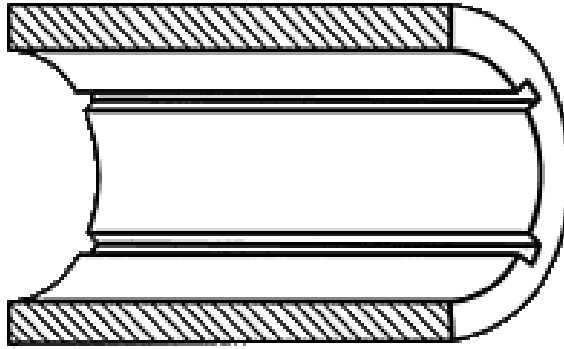


Рис. 1.3. Загальний вигляд підшипників з прямими канавками [73]

Спіральні підшипники

Спіральні канавки застосовуються у випадках, коли потрібна велика жорсткість або коли треба обмежити потік рідини, що проходить через підшипник. Спіральна нарізка сама по собі викликає силу всмоктування, по цьому найчастіше такі підшипники підбираються і встановлюються так, що спіраль закручена по ходу обертання валу (рис. 1.4). Зворотній установка допустима, але в цьому випадку падіння потужності може становити до 10%.

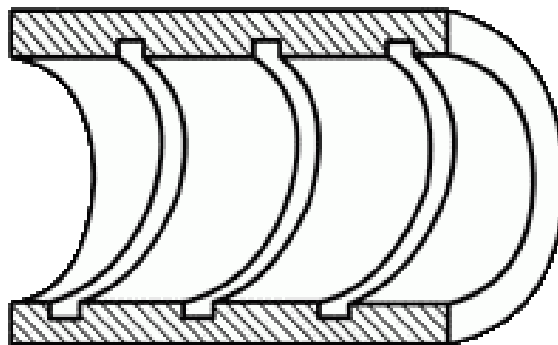


Рис. 1.4. Загальний вигляд спіральних підшипників [73]

Підшипники з фланцем

Такі підшипники використовуються на кормовому валу судна (рис. 1.5). Відрізняються простотою виконання, легкістю заміни та встановлення, ефективністю у воді, яка містить частинки піску, високою

енергоефективністю, низьким рівнем шуму, екологічністю і здатністю поглинати вібрації. У порівнянні з іншими подібними неметалічними підшипниками у них вища зносостійкість, ударостійкість, нижчий коефіцієнт тертя, вище допустиме навантаження.

Зазубрені підшипники

Є продовженням дизайну з прямими канавками. В даному випадку, внутрішній профіль металевої частини підшипника повторює зовнішню форму гумового вкладиша. У разі застосування такого підходу можна в досить широких межах точно регулювати товщину гумового шару для досягнення тих чи інших характеристик підшипника. Зменшуючи число канавок, можна одержувати більш жорсткі підшипники. Ще більшого поліпшення характеристик можна домогтися, збільшивши довжину робочої частини підшипника, що контактує з валом. Це дозволить утворитися еласто-гідродинамічній кишені. При розробці таких підшипників важливо правильно підібрати кількість промивних канавок.



Рис. 1.5. Загальний вигляд підшипників з фланцем [73]

Виходячи з наведеного вище можна констатувати про доцільність і необхідність використання полімерних підшипників у дейдвудних комплексах. При цьому цікавим є використання епоксидних композитів як

матеріалів для їх формування. Про підходи і напрямки формування таких матеріалів буде описано у наступному розділі проекту.

1.3. Обґрунтування доцільності використання модифікованих епоксикомпозитів для формування і ремонту деталей водного транспорту

Епоксидні смоли широко використовують у вигляді зв'язувачів для формування композитів у різних галузях промисловості України. Широке впровадження таких матеріалів пов'язано з комплексом позитивних властивостей епоксикомпозитів. До них відносять високу адгезійну міцність до металів, мінімальну усадку, малі залишкові напруження, технологічність при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, розвинуту сировинну базу. У затверділому стані епоксикомпозити характеризуються високими міцнісними показниками, хімічною тривкістю, широким діапазоном робочих температур. При цьому змінюючи режими процесу тверднення, а також вміст і вид наповнювача регулюють експлуатаційні характеристики епоксидних композитів. Останнім часом у різних галузях промисловості залежно від умов експлуатації устаткування для покращення властивостей епоксидних матриць використовують дисперсні та волокнисті наповнювачі. При цьому введення у епоксидний зв'язувач наповнювача приводить до утворення гетерогенних, ізотропних або анізотропних матеріалів. Залежно від фізичної природи наповнювача та його вмісту властивості матеріалів можуть визначатися властивостями полімерної матриці або властивостями наповнювача. У першому випадку отримують ізотропний матеріал з достатньо високими адгезійними і когезійними властивостями відносно вихідної (ненаповненої) матриці. За експлуатаційними характеристиками композити, наповнені дисперсними частками, поступаються матеріалам, які армовані волокнами. У випадку наповнення епоксидних зв'язувачів скляними волокнами отримують композити з

поліпшеними фізико-механічними властивостями, однак такі матеріали є анізотропними.

Отже, цікавим з наукової та практичної точки зору є дослідження впливу комбінованих (волокнистих і дисперсних) наповнювачів на експлуатаційні характеристики композитів. При цьому зазначимо, що когезійна міцність таких матеріалів визначається сукупністю властивостей усіх інгредієнтів, а також фізико-хімічною взаємодією на межі поділу фаз при формуванні гетерогенних систем. При відсутності взаємодії олігомера з поверхнею неактивного відносно матриці наповнювача зміна молекулярної рухливості не суттєво залежить від природи добавки. При цьому введення навіть невеликої кількості наповнювачів (до 1%) приводить до зміни фізико-механічних властивостей композитів. У такому випадку відбувається обмеження молекулярної рухливості олігомерних макроланцюгів і збільшення жорсткості матеріалу внаслідок фізичної взаємодії макромолекул з активними центрами на поверхні наповнювача. Введення у зв'язувач одночасно волокнистих та дисперсних наповнювачів приводить до значного зміщення ділянки прояву релаксаційних процесів у бік меншого часу початку зшивання відносно вихідної матриці. Широкий спектр часів релаксації свідчить про суттєвий вплив кожного з інгредієнтів наповнювача на релаксацію сегментів та груп ланцюгів олігомера у системі. Крім того, на релаксаційні процеси значно впливають зовнішні фактори. При цьому, на наш погляд, комплексний вплив комбінованого наповнювача на рухливість макромолекул і ступінь зшивання епоксидного зв'язувача у поверхневих шарах визначається не лише індивідуальними властивостями дисперсних часток та волокон. Визначальним фактором у цьому випадку є збільшення швидкості перебігу дифузійних і релаксаційних процесів. При зростанні ступеня зшивання матриці у поверхневих шарах спостерігали комплексний вплив волокон та дисперсних наповнювачів різної хімічної природи на поверхневі явища при зшиванні композицій. Тобто має місце синергічний ефект.

Враховуючи наведене вище цікавим напрямком активації фізико-хімічних процесів у системі «олігомер – наповнювач» при зшиванні є попереднє модифікування композицій, у тому числі і зовнішніми енергетичними полями. Останнім часом у нашій країні і за кордоном інтенсивно проводять дослідження з використанням різних видів енергетичних впливів (магнітних, акустичних, рентгенівських, ультразвукових) для підвищення швидкості зшивання композитів. Одним з найбільш ефективних шляхів у напрямку, що ґрунтується на застосуванні енергетичних полів, є використання ультразвукового оброблення. При цьому важливою особливістю такого виду оброблення є можливість передачі у середовище потужного енергетичного імпульсу за короткий проміжок часу. Порівняно з традиційними способами це не потребує значних енергетичних затрат і складного спеціального обладнання. Зазначимо, що цікавим з наукової і практичної точки зору для поліпшення когезійної міцності епоксидних «гібридних» матеріалів було б використання ультразвукового оброблення як епоксидних композицій (зв'язувача з дисперсним наповнювачем), так і незалежно волокнистого наповнювача. На нашу думку це забезпечить значне прискорення процесів взаємодії у системі «адгезив – субстрат», збільшення вмісту гель-фракції у зовнішніх поверхневих шарах на межі поділу фаз і, як наслідок, підвищення експлуатаційних характеристик епоксидних композитів та захисних покриттів на їх основі.

При розробці і виготовленні нових композитних матеріалів (КМ), а також при створенні конструкцій з них необхідно враховувати вплив зовнішніх умов під час експлуатації композитів, таких як температура, висока вологість, циклічні і динамічні навантаження, агресивні середовища та ін. Необхідно враховувати і комплекс специфічних властивостей КМ. Зокрема, старіння і повзучість під впливом значного градієнту температур і циклічних навантажень є характерними властивостями багатьох відомих композитів, що зумовлює проектувальників відмовлятися від цілого комплексу відомих рішень.

Метою створення КМ є об'єднання суміжних або різних за природою компонентів для отримання матеріалів з новими заданими властивостями і характеристиками, які відрізняються від властивостей і характеристик вихідних інгредієнтів. Тому при формуванні таких матеріалів виникає можливість селективного регулювання властивостей, необхідних для експлуатації розроблених композитів у конкретних виробничих умовах суднобудування. У цьому плані для регулювання експлуатаційних характеристик композитів на основі реактопластів широко використовують армуючі волокнисті (у вигляді волокон і тканин) і дисперсні (у вигляді часток від нано- до мікророзмірів) наповнювачі. Сучасна промисловість використовує у широких межах різноманітні поєднання фізичної природи, зернистості і вмісту дисперсних та волокнистих наповнювачів для формування композитів з поліпшеними когезійними властивостями. Причому вибір природи і вмісту дисперсного чи волокнистого (армуючого) наповнювача, або ж комплексу з двох типів наповнювачів (дисперсних часток і волокон чи тканин водночас) визначається технічними параметрами, експлуатаційними характеристиками розроблених матеріалів і умовами їх експлуатації.

Важливе значення має і вибір зв'язувача, позаяк регулювати у широких межах вміст інгредієнтів комплексного наповнювача, особливо при високій насипній густині останнього, можна лише за умови добрих реологічних властивостей олігомера. У цьому випадку, для поліпшення як реологічних властивостей зв'язувача, так і експлуатаційних характеристик композитів у комплексі можливе використання пластифікаторів і модифікаторів, а також модифікування олігомера на початкових етапах формування композитів енергетичними полями, у тому числі і ультразвуком.

Формування полімерних КМ з волокнистими армуючими наповнювачами зумовлює нанесення зв'язувача на поверхню волокон або тканин. Вказана стадія технологічного процесу формування КМ супроводжується перебігом на межі поділу фаз «полімер-наповнювач»

комплексу фізико-хімічних явищ, що у подальшому визначають фізико-механічні властивості композитів. До таких явищ відносять змочування, абсорбцію і адгезію олігомерного зв'язувача до поверхні волокон, що є необхідною умовою отримання матеріалу з високими експлуатаційними характеристиками. З точки зору термодинаміки змочування визначається співвідношеннями вільних поверхневих енергій (поверхневого натягу) армуючого волокна і зв'язувача.

За здатністю до змочування наповнювачі поділяють на дві групи – з високою і низькою поверхневою енергією. Тобто, поверхня наповнювача з високою поверхневою енергією змочується майже повністю усіма «чистими» зв'язувачами (крайовий кут змочування прямує до нуля). Навпаки, поверхні з низькою енергією майже не змочуються. Встановлено, що до першої групи армуючих матеріалів відносяться металічні, вуглецеві, кварцові, скляні і скляні волокна, до другої – усі полімерні синтетичні і штучні волокна. Виходячи з цього для досягнення високих фізико-механічних характеристик композитних армованих матеріалів на початкових етапах їх формування доцільно досягати високого змочування наповнювача внаслідок використання волокон з першої групи. Крім того, для досягнення високого ступеня змочування у зв'язувач додатково вводять поверхнево-активні речовини, які знижують поверхневий натяг олігомера, або – спеціально обробляють волокна, що при структуроутворенні матеріалів забезпечує значну міжфазову взаємодію зв'язувача з активними центрами на поверхні волокон.

Доведено, що мінімальна термодинамічна робота адгезії композиту визначається термодинамічною роботою когезії інгредієнта КМ, що має менший поверхневий натяг. Це дозволяє стверджувати, що в усіх випадках поліпшення фізико-механічних властивостей композитів можна досягнути підвищенням поверхневого натягу зв'язувача за умови, коли він менший від поверхневого натягу армуючого матеріалу.

Отже, виходячи з вище наведеного можна зробити висновок, що при виборі армуючого волокнистого наповнювача слід враховувати співвідношення фізико-механічних властивостей і поверхневого натягу волокон і зв'язувача. Однак, у реальних системах необхідно враховувати залежність величини поверхневого натягу зв'язувача від його молекулярної маси і полідисперсності. Внаслідок того, що більш низькомолекулярні фракції мають менший поверхневий натяг, у процесі формування КМ утворюються зовнішні поверхневі шари (ЗПШ) гетерогенної структури, ступінь зшивання у яких суттєво відрізняється від ступеня зшивання матриці у об'ємі матеріалу. Крім того, при використанні наповнювачів у комплексі (волокнистих наповнювачів різної фізичної природи або одночасно дисперсних і волокнистих наповнювачів) полімерна матриця на межі поділу фаз у ЗПШ буде збагачена або збіднена фракціями високої молекулярної маси. Тобто для дисперсних наповнювачів з високою поверхневою енергією спостерігається переважно абсорбція фракцій з високою молекулярною масою. Водночас у ЗПШ навколо волокнистого наповнювача мігрують низькомолекулярні фракції. Це, у свою чергу, забезпечує утворення ЗПШ з різною структурою, а, відповідно, з різними властивостями полімерної матриці у КМ, що містять дисперсний і волокнистий наповнювач.

Можна стверджувати, що у КМ виникають два рівні когезійної міцності, які відповідають зовнішнім поверхневим шарам, що збагачені фракціями матриці з високими значеннями поверхневого натягу, і матриці у об'ємі із середніми значеннями поверхневого натягу. Відповідно у КМ формуються області з різними значеннями термодинамічної роботи когезії. Особливо складними, при формуванні фізичних і математичних моделей структурних характеристик КМ, є випадки введення у матрицю одночасно дисперсного і волокнистого наповнювача. У такому випадку, виходячи з кінетичної і термодинамічної активності дисперсного і волокнистого наповнювачів, відбувається перерозподіл макромолекул і зміна конформаційного набору на межі поділу фаз «дисперсний наповнювач –

полімер», «волокно – полімер». Припускали, що це зумовлено активністю наповнювача з одного боку і можливістю міграції низькомолекулярних фракцій зв'язувача у міжфазову область з іншого боку. Відбувається збагачення ЗПШ макромолекулами, їх сегментами і надмолекулярними утвореннями, що підвищує ступінь зшивання матриці у них. При цьому зазначимо, що навколо наповнювачів формуються ЗПШ, які складаються з адсорбційних поверхневих шарів (1-2 мкм) і шарів матеріалу з високими залишковими напруженнями (20-30 мкм). Об'єм ЗПШ характеризує вплив активності дисперсного чи волокнистого наповнювача на залишкові напруження у матриці навколо його поверхні. Це, у свою чергу, впливає на фізико-механічні властивості, у тому числі і когезійну міцність, композитів.

На межі поділу фаз можуть виникати «м'які» ЗПШ, невисока міцність яких зумовлена не лише незначною адсорбцією компонентів матриці наповнювачем, але й технологічними і фізико-хімічними факторами. У подальшому такі шари є причиною руйнування адгезійного контакту при експлуатації армованих конструкцій. Вказані фактори можуть бути усунені шляхом зміни способу приготування поверхні волокна при різних технологічних режимах формування КМ.

Однак, поряд зі вказаними факторами, існують фізико-хімічні явища, які визначають термодинамічні аспекти взаємодії на межі поділу фаз. У процесі формування КМ вказані явища зумовлюють зміну властивостей ЗПШ і у деяких випадках призводять до отримання «м'яких» поверхневих шарів. Показано, що у процесі утворення сіткової структури армованих реактопластів у системах виникають різні рівні мікрогетерогенності – молекулярний, структурний, надмолекулярний і хімічний. Отже, при формуванні КМ у ЗПШ змінюється як кінетика перебігу фізико-хімічних процесів, так і структура тривимірної сітки, яка за своєю ефективною густиною відрізняється від густини сітки у об'ємі матеріалу. Абсорбційна взаємодія макромолекул матриці з поверхнею волокон змінює молекулярну рухливість і конформаційний набір надмолекулярних структур у сіткових

полімерах. При цьому виникнення різних рівнів гетерогенності з фізико-хімічної точки зору може призвести до утворення «м'яких» ЗПШ, у яких умови релаксації залишкових напружень і розвиток мікротріщин при руйнуванні матеріалу можуть змінюватись відносно матеріалу у об'ємі матриці композитів. Водночас високий ступінь міжфазової взаємодії на початкових етапах формування КМ, а також суттєва міграція макромолекул і зміна їх конформаційного набору з утворенням надмолекулярних структур на наступних етапах структуроутворення матеріалу приводить до утворення «жорстких» ЗПШ. Матеріали з такими шарами на межі поділу фаз відзначаються високими когезійними властивостями, що забезпечує підвищення їх експлуатаційних характеристик у цілому.

Отже, підсумовуючи наведене вище можна стверджувати, що при формуванні КМ з поліпшеними когезійними властивостями необхідно враховувати кінетичну, термодинамічну активність волокнистого і дисперсного наповнювачів, поверхневу енергію добавок, їх хімічну природу, що зумовлює значну адсорбцію зв'язувача до поверхні наповнювача. Керуючи вказаними процесами можливо забезпечувати добру фізико-хімічну взаємодію на межі поділу фаз і утворення «м'яких» або «жорстких» зовнішніх поверхневих шарів. Структурні і геометричні характеристики таких шарів у подальшому визначають експлуатаційні характеристики КМ.

1.4. Висновки та постановка завдань дослідження

Зазначимо перспективність використання захисних полімерних покриттів, у тому числі на епоксидній основі, що диктується вимогами часу. Водночас зазначимо про необхідність поліпшення їх властивостей у комплексі внаслідок введення у зв'язувач добавок функціонального призначення. У першу чергу такими є модифікатори, тобто речовини, які хімічно активні до взаємодії з епоксидним олігомером при його зшиванні. Крім того, введення добавок органічного походження, таких як дисперсні та волокнисті наповнювачі, дозволить суттєво підвищити показники не лише когезійної міцності, але й

зносостійкості матеріалів в умовах дії гідроабразиву. Враховуючи це можна констатувати, що робота є актуальною та достатньо перспективною.

Для досягнення мети у роботі необхідно було вирішити такі наукові і практичні завдання:

1. Проаналізувати стан питання щодо методів підвищення ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту, у тому числі й за рахунок використання полімерних зносостійких покриттів

2. Встановити закономірності впливу активних до міжфазової взаємодії добавок у вигляді модифікатора та дисперсних і волокнистих наповнювачів на покращення експлуатаційних характеристик адгезивів, призначених для відновлення засобів транспорту.

3. Розробити математичну модель, використання якої забезпечуватиме формування захисних покриттів з підвищеними показниками гідроабразивної зносостійкості для відновлення деталей засобів транспорту, із врахуванням закономірностей впливу інгредієнтів на властивості композитів.

4. Обґрунтувати механізм структуроутворення гетерогенних полімерних матеріалів за наявності дисперсного і дискретного волокнистого наповнювача, а також встановити закономірності їх впливу на активацію процесів зшивання та властивості покриттів для транспортної галузі.

5. Розробити рекомендації щодо модернізації технології формування при відновленні транспортних засобів захисних модифікованих покриттів з наперед заданою структурою та властивостями, у тому числі й гідроабразивною зносостійкістю.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як було показано вище, важливим при формуванні матеріалів різного функціонального призначення є вибір інгредієнтів і режимів їх технологічного суміщення. При цьому актуальним є не лише параметри та структура компонентів, але й їх сумісність та активність до міжфазової взаємодії при зшиванні полімерних композитів.

Виходячи з цього, у даному розділі дисертаційної роботи обґрунтовано основні напрямки, що спричинили вибір саме таких компонентів для формування захисних покриттів. Крім того, описано стандартні, а також розроблені методи дослідження, наведено режими проведення експериментів. При цьому описано методику дослідження гідроабразивної зносостійкості полімерних композитів і захисних покриттів на їх основі.

2.1. Характеристика і властивості вихідних матеріалів

При формуванні полімерного зв'язувача у вигляді основи використано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Такий олігомер характеризується високими показниками текучості, що додатково дозволяє отримати композити з підвищеними показниками адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей. При цьому такі матеріали, порівняно з традиційними, відрізняються зниженими показниками залишкових напружень, що передбачає уповільнення старіння захисних покриттів. Молекулярна маса діанового олігомеру становить 390...430. Вміст епоксидних груп – 20,0...22,5 %. Вміст гідроксильних груп – 1,25 %. В'язкість – $\eta = 13...20$ Па·с. Густина – $\rho = 1,16$ г/см³.

При полімеризації розроблених матеріалів на основі епоксидної смоли застосовували твердник холодного тверднення поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Загальна хімічна формула твердника має вигляд: [-CH₂-

$\text{CH}_2\text{-NH-}]_n$. Молекулярна маса ПЕПА становить 230...250. В'язкість – $\eta = 0,9 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Густина – $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$.

У вигляді модифікатора для поліпшення властивостей епоксидних КМ використано малеїновий ангідрид (МА). Модифікатор вводили у зв'язувач у діапазоні концентрацій: від 0,10 до 2,00 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20.

Молекулярна формула модифікатора: $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$. Молярна маса МА – 98,057 г/моль. Зовнішній вигляд – біла речовина. Густина – $\rho = 1,314 \text{ г/см}^3$ (за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$) і $\rho = 1,480 \text{ г/см}^3$ (за температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Малеїновий ангідрид розчинний у воді (44,1 %), ацетоні (227 г/100 г), бензені (50 г/100 г), толуені (23,4 г/100 г), орто-кислені (19,4 г/100 г), хлороформі (52,5 г/100 г) і тетрахлорметані (0,6 г/100 г). Діелектрична проникність даної речовини становить – $\varepsilon = 52,75$. В'язкість – $\eta = 10,7 \cdot 10^{-4}$ (за температури $90 \text{ }^\circ\text{C}$), $\eta = 16,1 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$ (за температури $150 \text{ }^\circ\text{C}$).

Структурну формулу і загальний вигляд модифікатора наведено на рис. 2.1 [74].

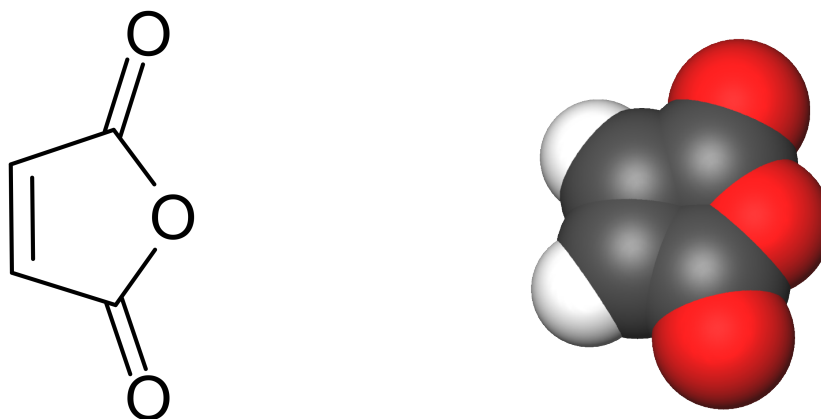


Рис. 2.1. Загальний вигляд хімічних зв'язків модифікатора малеїнового ангідриду [74]

Малеїновий ангідрид – органічна сполука ряду гетероциклів. При взаємодії з водою утворює малеїнову кислоту.

Випускається у вигляді порошку білого кольору і використовується як уповільнювач тужавіння та твердіння тампонажних розчинів за високих температур. Часто застосовується разом з сульфїт-дріжджевою бражкою (СДБ); постачається в поліетиленових мішках, вкладених у паперові мішки, чи в барабанах. Зберігається за умов, які виключають зволоження.

Малеїновий ангідрид отримують двома наступними методами: з бензену та з бутану [74].

Отримання з бензену.

Малеїновий ангідрид у промислових масштабах почали синтезувати починаючи із 1930-х років. Його отримували каталітичним окисненням бензену. Для окиснювання великих об'ємів бензену застосовували кисень з повітря. Із підігрітим повітрям бензен утворює гомогенну газову суміш, яку утримують під тиском 0,15...0,25 МПа та пропускають над поверхнею каталізатору (V_2O_5 , MoO_3 у співвідношенні 70 : 30). Реакція є достатньо екзотермічною: ентальпія взаємодії складає – 875 кДж/моль. Охолодження реактору здійснюється за рахунок циркуляції довкола нього евтектичних солей.

Окрім окиснення до ангідриду, значною є також побічна реакція окиснення бензену до CO та CO_2 : за оптимальних умов у ангідрид окиснюється близько 73 % бензену, а 23 % піддаються повному окисненню. Залишкові 4 % можуть бути адсорбовані активованим вугіллям та повернені у реактор для повторної взаємодії.

Після виходу із реактору, суміш охолоджують до температури 150...160 °C, а згодом швидко охолоджують до температури 50...60 °C (тривале охолодження є небажаним через реакцію ангідриду із конденсованою водою). За цим методом може бути конденсовано із газової фази близько 40...60 % ангідриду. Інша частина переходить у малеїнову кислоту і потім підлягає дегідратації. Дегідратацію проводять двома методами:

- змішуванням із «виштовхуючим агентом» – органічною сполукою (зазвичай, ксиленом), що утворює із водою азеотропні суміші і разом з нею відокремлюється від альдегіду;

- швидким випаровуванням тонкого шару розчину малеїнової кислоти за температури 150...200 °С. При цьому може також утворюватися незначна частка (1...3 %) ізомеру малеїнової кислоти – фумарової кислоти. Ангідрид виокремлюється у вигляді рідини.

Продукт після дегідратації додатково переганяють для досягнення чистоти до 99 %.

Отримання з бутану.

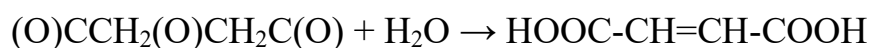
Стрімке здорожчання бензену та, найголовніше, визнання його небезпечною сполукою змусило шукати іншу сировину для синтезу. У 1974 році хімічним підприємством «Monsanto Company» був запропонований метод отримання малеїнового ангідриду із тетракарбонів вуглеводнів – *n*-бутану та його суміші з *n*-бутеном.

Реакція проходить на поверхні каталізатору ванадил пірофосфату $(VO)_2P_2O_6$ (так званий VPO), який синтезують взаємодією V_2O_5 та H_3PO_4 у присутності відновників. Концентрація бутану в реакційній системі обмежується 1,7 % – за вищого вмісту він утворює вибухонебезпечні суміші.

Виділення ангідриду із суміші продуктів відбувається значно складніше, ніж у бензеновому методі: конденсувати вдається лише незначну частку ангідриду, а 65...70 % гідратуються до малеїнової кислоти. Як варіант, для поглинання ангідриду застосовують органічні розчинники – таким чином виокремлюється до 98 % речовини.

Хімічні властивості малеїнового ангідриду.

У водному розчині малеїновий ангідрид легко утворює малеїнову кислоту (*цис*-бутендіову):



Реагує зі спиртами, за підвищених температур, утворюючи подвійні естери (рис. 2.2):

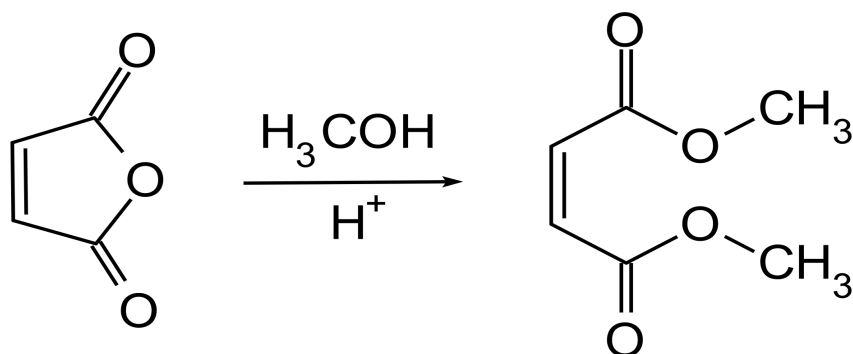


Рис. 2.2. Реакція малеїнового ангідриду зі спиртами [74]

Подвійний зв'язок у гетероциклі є надзвичайно реакційноздатним: за ним проходять реакції гідрування, галогенування. За подвійним зв'язком відбувається приєднанням дієнів (реакція Дільса – Альдера) (рис. 2.3):

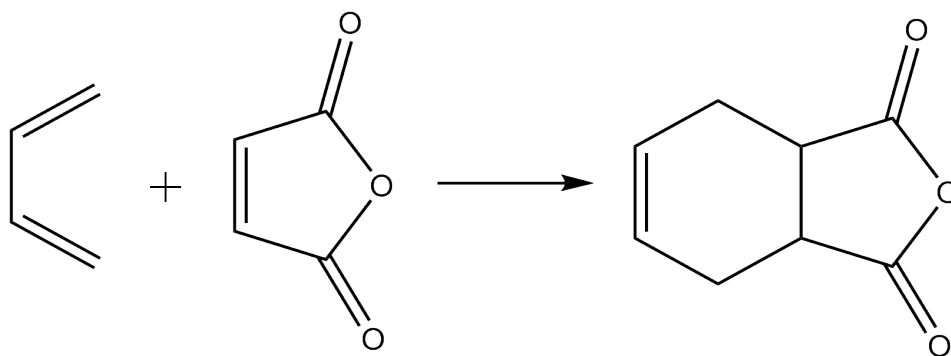


Рис. 2.3. Реакція Дільса – Альдера [74]

Малеїновий ангідрид застосовують у реакціях поліконденсації полімерних сполук і синтезу кополімерів. Найважливішими кополімерами є малеїновий ангідрид – стирен і малеїновий ангідрид – акрилова кислота.

Невелику частину синтезованого малеїнового ангідриду застосовують при виготовленні ПАР, пестицидів та інгібіторів росту рослин (ретардантів).

Для підвищення експлуатаційних характеристик епоксидних композитів у зв'язувач вводили мікродисперсні наповнювачі. У вигляді активного мікродисперсного наповнювача для експериментальних досліджень використано синтезований карбідний титано-алюмінієвий порошок (КТАП). Формування наповнювача проводили високовольтним електророзрядним (ВЕР) синтезом. Для високовольтного електророзрядного синтезу наповнювача використовували дослідний стенд, детально описаний у працях [75, 76]. У вигляді вихідного матеріалу використовували суміш порошків наступного складу: Ti (85 %) + Al (15 %). При синтезі порошку накопичена енергія одиничного розряду (W_1) становила 1 кДж, а інтегральна питома енергія обробки ($W_{\text{пит}}$) становила 25 МДж/кг [75].

У процесі досліджень виконували варіювання розподілом електричного поля та плазмових утворень у об'ємі розрядної камери шляхом використання різних типів електродних систем (рис. 2.4, табл. 2.1) [76]. У даній роботі використано 1-вістрійну конструкцію електронної системи. Встановлено, що у процесі ВЕР-обробки відбувається подрібнення усіх оброблених часток та зміна їх фазового складу, у результаті чого отримали синтезовані високомодульні сполуки Ti, Al_3Ti та Ti_3AlC_2 (табл. 2.1).



Рис. 2.4. 1-вістрійна конструкція електродних систем [75, 76]

Результати ВЕР-синтезу наповнювача

Вихідний склад	Склад після обробки	Електродна система	Діаметр після обробки, d , мкм		
			d_{\min}	d_{\max}	$d_{\text{сер}}$
Ti (85 %) + Al (15 %)	Ti (80 %) + Al ₃ Ti (15 %) + Ti ₃ AlC ₂ (5 %)	1	~1	80	10,5

У вигляді наповнювача додатково використано суміш дискретних волокон (СДВ), яка містить у комплексі наступні інгредієнти, %: бавовна – 60; віскоза – 20; поліамід – 10; еластан – 10. Розміри дискретних волокон: $l = 1,2 \dots 1,5$ мм, $d = 28 \dots 33$ мкм.

Дані волокна вибрано із врахуванням основних характеристик їх складових, які наведено нижче.

Бавовняне волокно містить 97,0...98,5 % целюлози. Крім того, вони містять жири, воски, пектин, азот, білкові речовини та ін. Довжина бавовняного волокна – $l = 18 \dots 50$ мм, діаметр – $d = 15 \dots 25$ мкм. Технологічні й експлуатаційні властивості волокон залежать від їх довжини та ширини. Бавовна є відносно міцною тканиною, стійкою до розривів і високих температур. Особливістю бавовни є її висока гігроскопічність. Вона може вбирати до 20 % вологи. Завдяки мерсеризації бавовни підвищують її стійкість до розривів і практично повністю позбавляють здатності до усадки.

Віскоза – (від пізньолат. *Viscosus* – в'язкий) високов'язкий концентрований розчин ксантогенату целюлози в розбавленому розчині NaOH. При обробці кислотою віскози ксантогенат целюлози руйнується з виділенням вихідної целюлози, що виділяється з розчину. Віскоза застосовується для виробництва штучної шкіри, віскозних неволокнистих виробів (целюлозна плівка, пластифікована гліцерином – целофан) і для прядіння віскозної пряжі.

Віскозне волокно – штучне і регенероване, яке отримують в результаті віскозного процесу. З волокон, отриманих штучним чином, скручують нитки,

що є основою матеріалу. Блиск віскози зіставляють з блиском шовку, за що її називають «штучним шовком».

У промисловому виробництві віскози вихідною сировиною є деревна целюлоза, яка спочатку обробляється водним розчином гідроксиду натрію впродовж 5...16 хв за температури 45...75 °С з подальшим видаленням з пульпи надлишку розчину на пресі. Пресовану вологу целюлозу, що містить 30...32 % целюлози і 16,0...17,5 % NaOH, подрібнюють та залишають на повітрі, у результаті чого відбувається її окиснювальна деструкція киснем повітря до ступеня полімеризації 400...600.

Виробництво віскози через токсичність і вогнебезпечність сірковуглецю, а також вибухонебезпечність його парів у повітрі проводять у герметичних апаратах – ксантогенаторах в атмосфері азоту. При цьому кількість використаного сірковуглецю складає 30...50 % від маси целюлози, тривалість процесу – 1,0...1,5 год при початковій температурі 22...26 °С, кінцева температура 28...35 °С.

Утворений технічний ксантогенат целюлози має помаранчеву грудкувату масу, яку вимивають з ксантогенатору розведеним розчином гідроксиду натрію, пульпу ксантогенату пропускають через подрібнюючі пристрої і подають в апарат з мішалкою, де впродовж 2,0...2,5 год за температури 12...20 °С відбувається розчинення ксантогенату з утворенням віскози – прозорої помаранчевої рідини з в'язкістю 4...30 Па·с.

Віскозу застосовують для виробництва віскозних неволокнистих виробів (целюлозна плівка, пластифікована гліцерином – целофан) і для прядіння віскозного волокна. Перед формуванням волокна віскозу витримують, при цьому відбувається її «дозрівання», в процесі якого зменшується ступінь заміщення целюлози, концентрація вільних NaOH і CS₂ і відбувається зниження її в'язкості на 10...15 %. Віскозні волокна формують продавлюванням через фільтри у ванну – водний розчин сірчаної кислоти, сульфату натрію і сульфату цинку. Склад і температура рідини у ванні варіюють залежно від необхідних характеристик волокна.

Поліамід – пластмаса на основі лінійних синтетичних високомолекулярних сполук, що містить в основному ланцюзі амідні групи -CONH-. Поліамід одержують поліконденсацією діамінів і дикарбонових кислот, поліконденсацією вищих амінокислот або діамінів з дикарбоновими кислотами, конденсацією капролактаму та солей діамінів дикарбонових кислот та ін. Поліамід використовують в машинобудуванні, автомобільній, авіаційній, текстильній промисловості, а також у медицині та інших областях.

Еластан (також відомий під назвами «спандекс» і «лайкра») є синтетичним поліуретановим матеріалом, який схожий за основними характеристиками з каучуковою гумою. Слід уточнити, що в чистому вигляді на сьогодні його майже не використовують – виключно в поєднанні з іншими різновидами синтетичних і натуральних волокон. Він входить до складу віскози, бавовни, шовку, трикотажу, що дозволяє поліпшити їх характеристики і експлуатаційні властивості.

На сьогодні існує кілька його різновидів, але найбільш поширеним є двовимірний (розтягується в довжину або в ширину) і чотиривимірний (розтягується у будь-який бік). При цьому зазначимо, що еластан – це поліуретанова тканина, має досить високий рівень руйнівних напружень при розтягуванні (рівень розтягування нитки – приблизно 6...8 разів). Крім того, вона вкрай еластична, тому об'єкт швидко повернеться у початкову форму після розтягування.

Серед основних характеристик також можна виокремити:

- зносостійкість;
- тонкість і легкість;
- стійкість до впливу ультрафіолету і вологи;
- практичність (не мнеться і не втрачає зовнішнього вигляду і характеристик після довготривалого використання).

Густина тканини – до 1,3 г/см³.

Як уже було зазначено вище, ці волокна міцні, стійкі до зовнішніх впливів. Крім цього, волокна безпечні і екологічні.

2.2. Технологія формування епоксидних матеріалів і захисних покриттів на їх основі

Технологія формування епоксидних матеріалів і захисних покриттів на їх основі полягає у наступному:

- на попередньому етапі підігрівали епоксидний олігомер до температури $T = 353 \pm 2 \text{ K}$ і витримували його за даної температури впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1 \text{ хв}$;

- гідродинамічно суміщали епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 з модифікатором і наповнювачем за вибраного вмісту впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1 \text{ хв}$;

- проводили ультразвукове оброблення (УЗО) суміші впродовж часу $\tau = 1,5 \pm 0,1 \text{ хв}$;

- охолоджували суміш до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5 \text{ хв}$;

- на наступному етапі у композицію вводили твердник холодного тверднення ПЕПА і гідродинамічно суміщали інгредієнти впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1 \text{ хв}$;

- полімеризували композицію за наступною технологією:

- формували зразки з їх наступною витримкою впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1 \text{ год}$ за температури $T = 293 \pm 2 \text{ K}$;

- термічно обробляли зразки, нагріваючи їх зі швидкістю $v = 3 \text{ K/хв}$ до температури $T = 393 \pm 2 \text{ K}$;

- витримували зразки впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05 \text{ год}$;

- охолоджували зразки зі швидкістю $v = 3 \text{ K/хв}$ до температури $T = 293 \pm 2 \text{ K}$.

Дослідження адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей отриманих зразків проводили за температури $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ після їх витримки у повітряному середовищі впродовж часу $\tau = 24 \text{ год}$.

2.3. Методи дослідження

При випробуваннях застосовували стандартні методи дослідження структури відомих та розроблених матеріалів. При цьому досліджували адгезійну міцність, залишкові напруження, модуль пружності та руйнівні напруження при згинанні, ударну в'язкість матеріалів. На наступному етапі випробовували теплофізичні властивості композитів, аналізуючи їх температуру склування, термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість (за Мартенсом), термостійкість. На завершальному етапі проводили дослідження гідроабразивної зносостійкості відомих та розроблених композитів.

2.3.1. Адгезійна міцність і залишкові напруження. Міцність зчеплення адгезиву з основою досліджували, застосовуючи «метод грибків» (рис. 2.5) [77]. Суть даного методу полягає у тому, що на розривній машині вимірюють напруження відриву склеєних досліджуваним композитом сталевих зразків, діаметр яких становив $d = 25$ мм. У роботі застосовано розривну машину марки УМ-5. Швидкість навантаження – $v = 10$ Н/с. дослідження проводили відповідно до ГОСТ 14760-69.

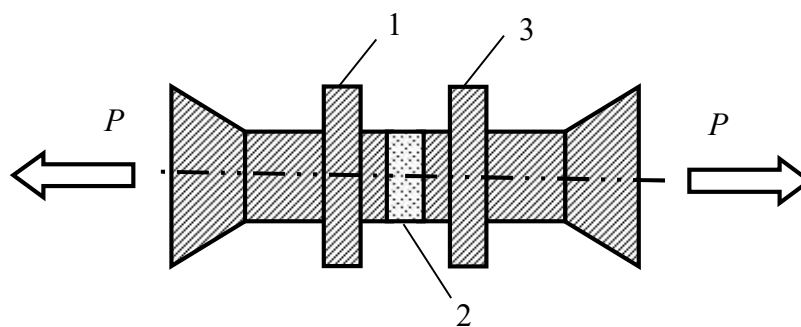


Рис. 2.5. Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів при відриві: 1, 3 – основа; 2 – композиція [77].

У роботі консольний метод використано як найбільш простий і достовірний при аналізі залишкових напружень у захисних полімеркомпозитних покриттях [78]. Згідно даного методу залишкові напруження σ_3 визначали за формулою:

$$\sigma_3 = \frac{HE \delta^3}{3L^3 (\delta + \delta^*) \delta^*},$$

де H – відхилення основи після полімеризації покриття, м; E – модуль пружності основи ($E = 2,1 \times 10^8$ Па); L – довжина основи з покриттям, м; δ – товщина основи, м; δ^* – товщина покриття, м.

Товщина полімерного покриття була наступною: $\delta = 0,1 \dots 0,2$ мм. Параметри сталеві основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм; товщина – $\delta = 0,2$ мм.

Зазначимо, що у результаті полімеризації покриття відбувається його зчеплення з основою. При цьому спостерігали відхилення консолі від початкового місця розташування. Вимірюючи даний параметр, а також характеристики основи і покриття, обчислювали значення залишкових напружень у композитах та покриттів на їх основі (рис. 2.6).

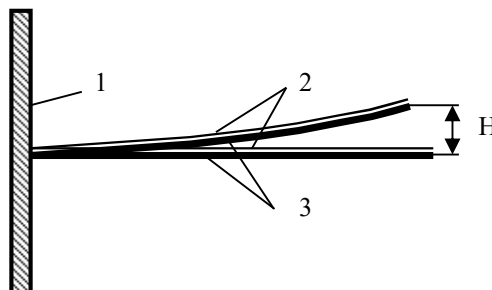


Рис. 2.6. Типова схема пристрою для визначення залишкових напружень у покритті, сформованому на металевій основі [78]:

1 – несуча опора, до якої кріпиться консоль;

2 – покриття;

3 – основа зі сталі Ст 3 (у вихідному стані і деформована після зшивання покриття).

2.3.2. Фізико-механічні властивості. Важливими характеристиками при експлуатації деталей мирського та річкового транспорту є руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні, а також міцність при ударних навантаженнях.

Руйнівні напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість визначали за методом Шарпі відповідно до ГОСТ 4647-80 на маятниковому копрі МК-30 за температури $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Параметри зразків: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $40 \pm 0,5$ мм.

2.3.3. Теплофізичні властивості. Теплостійкість (за Мартенсом) визначали згідно з ГОСТ 21341-75. Визначали значення температури, при якій досліджуваний зразок, що нагрівали зі швидкістю $v = 3$ К/хв під дією постійного згинаючого навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа, деформувався на попередньо визначену величину ($h = 6$ мм) [79]. При достовірності результатів 95 % кількість дубльованих дослідів складала 6 зразків.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією [79]. Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури у стаціонарних умовах (ГОСТ 15173-70). Розміри зразків для дослідження: $65 \times 12 \times 12$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Перед дослідженням вимірювали довжину зразків з точністю $\pm 0,01$ мм. Швидкість піднімання температури становила $v = 2$ К/хв.

Температурні дослідження також проводили, використовуючи термогравіметричний (ТГА) і диференціально-термічний аналіз (ДТА) на дериватографі «Thermoscan-2» [79]. Досліджували КМ у температурному діапазоні $\Delta T = 298 \dots 773$ К, використовуючи кварцові тиглі для зразків об'ємом $V = 0,5$ см³. Під час дослідження швидкість піднімання температури становила $v = 10$ К/хв. Як еталон використовували Al_2O_3 ($m = 0,5$ г). Маса зразків становила – $m = 0,3$ г. Похибка визначення температури – $\Delta T = \pm 1$ К. Точність визначення теплових ефектів – 3 Дж/г. Точність визначення зміни маси зразків – $\Delta m = 0,02$ г.

2.3.4. Дослідження структури матеріалів. Хімічні зв'язки у КМ досліджували методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. ІЧ-спектри досліджували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у області частот $400 \dots 4000$ см⁻¹ однопроменевим методом у відбитому світлі [80]. Розгортку спектру за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ здійснювали на діаграмі у межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа визначали за допомогою програми IRsolution. Помилка при визначенні хвильового числа $\nu = \pm 0,01$ см⁻¹, визначення точності розташування піку $\pm 0,125$ см⁻¹. Фотометрична точність становила $\pm 0,2$ % при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування – $t = 10$ с. Крок інтегрування – $\Delta\lambda = 4$ см⁻¹ [80].

Матеріал попередньо подрібнювали, просушували за температури $T = 373 \pm 2$ К впродовж часу $t = 20 \pm 1$ хв, перемішували в агатовій ступці з порошком KBr, а далі на гідравлічному пресі із зусиллям $F = 20$ МПа формували зразок за співвідношення інгредієнтів: досліджуваний матеріал – 1 мг, KBr – 300 мг.

Дослідження структури КМ також проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

2.3.5. Гідроабразивна зносостійкість полімерних композитів. Відносну гідроабразивну зносостійкість матеріалів визначали за методикою випробування з використанням відцентрового прискорювача (ГОСТ 23201-78). Швидкість обертання ротора відцентрового прискорювача становила 3000 об/хв. Як гідроабразивну суспензію використано суміш технічної води і абразивних часток кварцового піску (5:1 за об'ємом). Випробування зразків з розміром $30 \times 20 \times 4$ мм проводили при куті атаки гідроабразивної суміші, який становить $\alpha = 75^\circ$ (рис. 2.7) [80]. Для порівняння отриманих результатів експериментальних досліджень як еталон використано зразки зі сталі Ст 3. Маса використаного при дослідженні кварцового піску становить $m = 9 \pm 0,1$ кг.

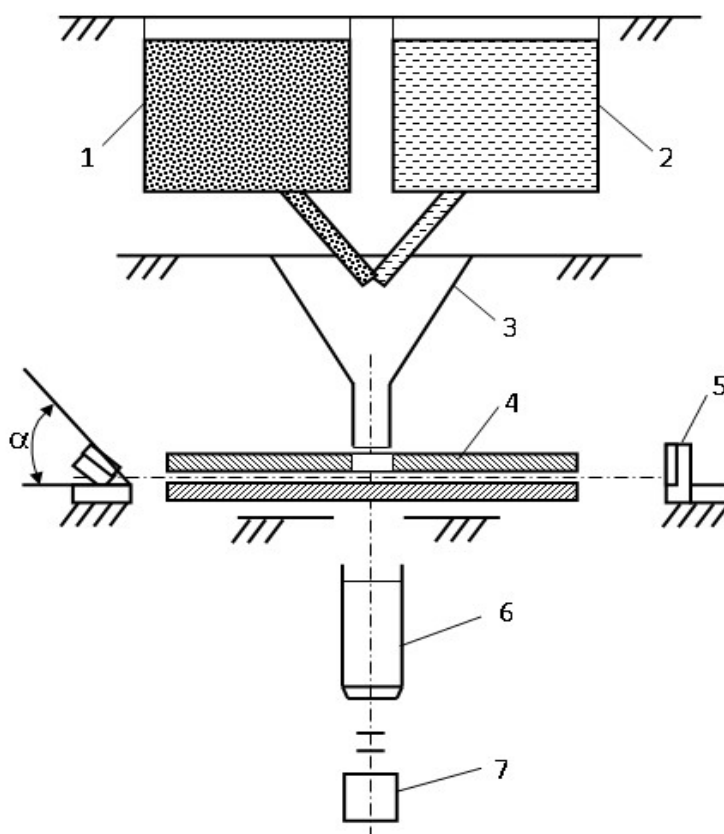


Рис. 2.7. Схема відцентрового прискорювача: 1 – резервуар з абразивними частками; 2 – резервуар з технічною водою; 3 – бункер для змішування абразивних часток з водою; 4 – ротор; 5 – зразок з покриттям; 6 – електродвигун; 7 – тахометр [80].

Відносну інтенсивність зношування визначали за формулою:

$$I = \frac{m_0 - m_k}{m_0} \cdot 100\%,$$

де m_0 – маса зразка на початку дослідження, кг; m_k – маса зразка у кінці дослідження, кг.

Коефіцієнт зносостійкості визначали за формулою:

$$K_3 = \frac{I_E}{I},$$

де I_E – відносна інтенсивність зношування еталону (сталь Ст 3) %;

I – відносна інтенсивність зношування КМ, %.

Зважування зразків перед і після випробувань проводили на електронних вагах DRS-8000 «SHIMADZU» з точністю $0,02 \pm 0,001$ г.

РОЗДІЛ 3

МОДИФІКОВАНА ЕПОКСИДНА МАТРИЦЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЗАСОБІВ ТРАНСПОРТУ

Науково-технічний прогрес вимагає створення нових матеріалів, які необхідно застосовувати для збільшення ресурсу деталей транспортних засобів. При цьому новітні матеріали повинні відзначатися у комплексі поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями. Це забезпечить не лише нівелювання передчасного старіння матеріалів, що позначиться на їхніх властивостях, але й передбачає збільшення їх надійності [81-85].

Виходячи з наведеного вище, необхідно зазначити перспективність використання епоксидних матеріалів, які відзначаються поліпшеними експлуатаційними характеристиками. Однак, поліпшення зазначених вище властивостей у комплексі забезпечують введенням хімічно активних до епоксидного олігомеру модифікаторів, пластифікаторів, наповнювачів. Це забезпечує покращення міжфазової взаємодії, що, у свою чергу, поліпшує властивості полімерних композитів.

Авторами [86-89] доведено, що для покращення адгезійних, механічних теплофізичних властивостей і, як наслідок, гідроабразивної зносостійкості полімерних композитів у епоксидний зв'язувач доцільно вводити хімічно активні модифікатори, пластифікатори, дисперсні чи дискретні наповнювачі. Однак, на наш погляд, перспективним для активації процесів фізичної та хімічної полімеризації у епоксидний зв'язувач доцільно було б вводити як модифікатор малеїновий ангідрид. Як було показано у розділі 2, останній характеризується карбонільними та карбоксильними групами, що, на наш погляд, дозволить збільшити ступінь гелеутворення і, як наслідок, підвищити показники необхідних властивостей матеріалів.

3.1. Вплив малеїнового ангідриду на адгезійні та механічні властивості епоксидної матриці для захисту деталей транспортних засобів

Попередньо нами було проведено дослідження щодо аналізу структури та хімічних характеристик синтезованого модифікатора. Для цього використано метод газової хроматографії. При цьому мас-селективним детектуванням аналізували молярну масу синтезованого малеїнового ангідриду.

Згідно даного методу використовували модифікатор у кількості 0,0124 г, який розчиняли в метанолі. Надалі застосовували хроматографування за такої технології [90]: постійний потік газу-носія – 1,5 мл/хв; інжектор – автоінжектор 7683, Split 20:1; температура випаровувача – $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; технологічні режими нагрівання: $T_{\text{поч}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, утримання – 2 хв, швидкість нагрівання – $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, $T_{\text{кін}} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$; проба – 1,0 мкл.

Експериментальні результати випробувань наведено на рис. 3.1. Спочатку проводили хроматографування проб малеїнового ангідриду, знаходячи розташування сигналів на шкалі часу утримання. Надалі аналізували параметри сигналів. При цьому експериментально отримали сигнал за часу $t = 2,277\text{ хв}$ (рис. 3.1).

Надалі для визначеного часу утримання сигналу $RT = 2,277\text{ mAU}$, який характеризує лише досліджувану речовину – синтезований модифікатор, знаходили залежність значення характеристичних сигналів від m/z (m – маса проби; z – заряд) (рис. 3.2). У результаті знаходили значення характеристичних сигналів. Експериментально встановлено 10 найбільших піків при $m/z = 25,6$; 26,4; 28,3; 41,3; 44,6; 52,3; 53,1; 54,9; 55,3; 98,1.

Отримані експериментальні результати порівнювали із бібліотечними табличними даними. У результаті отримали формулу хімічної структури і величину молекулярної маси синтезованого модифікатора. Підтверджено, що формула модифікатора має наступний вигляд: $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$. Молярна маса малеїнового ангідриду – $98,057\text{ г/моль}$.

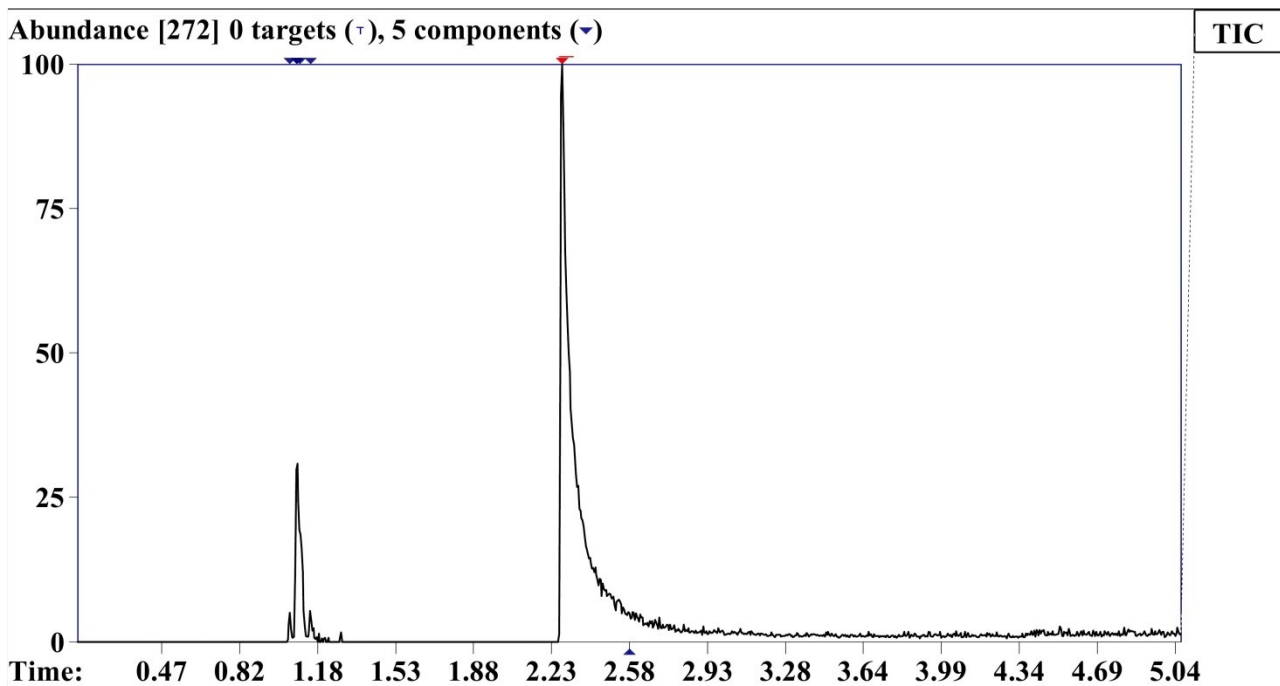


Рис. 3.1, а. Значення сигналу від часу утримання проби модифікатора

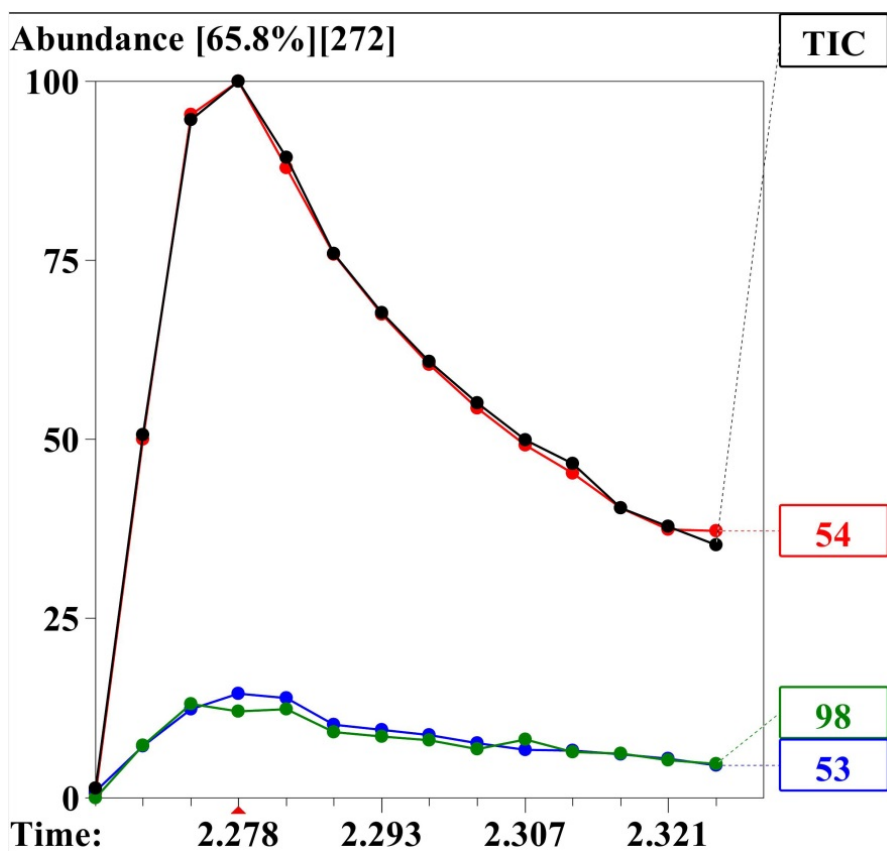
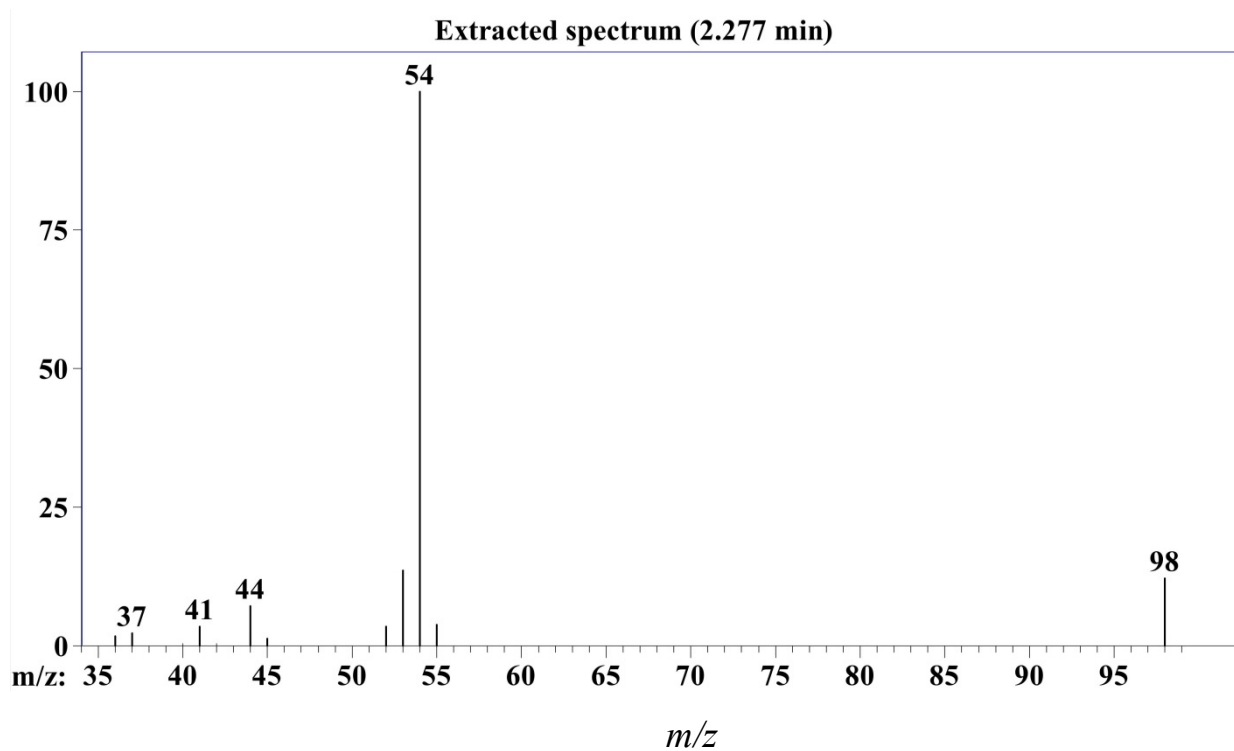


Рис. 3.1, б. Значення сигналу від часу утримання проби модифікатора (у часовому проміжку $t = 2,20 \dots 2,34$ с)

Значення характ. сигн.,

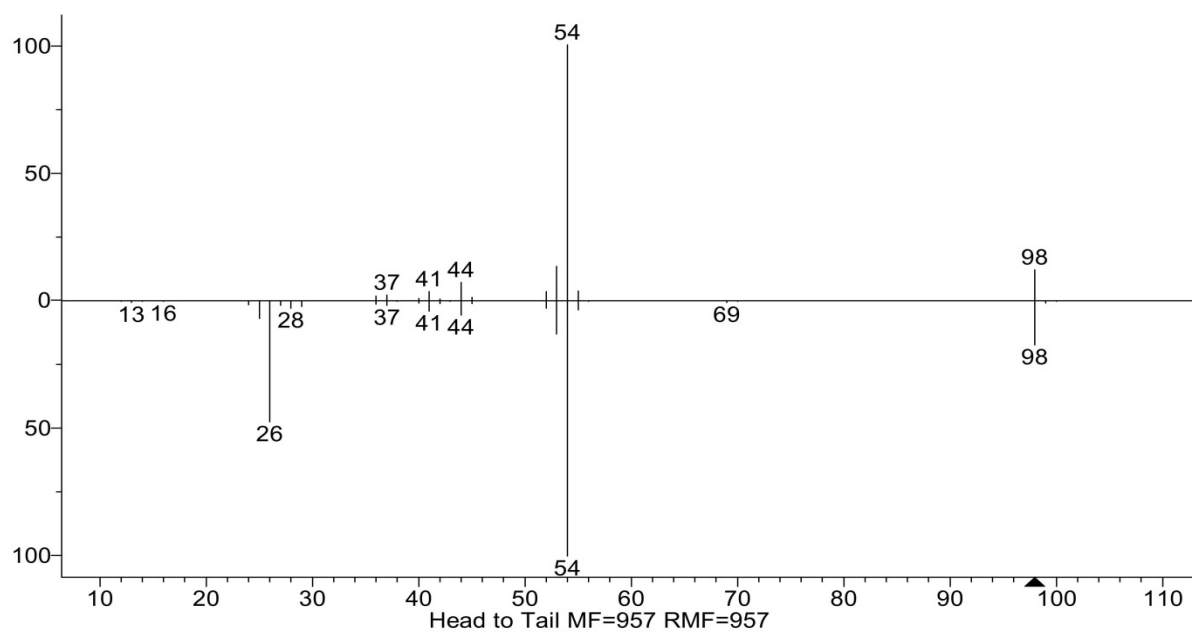
mAU



a)

Значення характ. сигн.,

mAU



б)

Значення характ. сигн.,

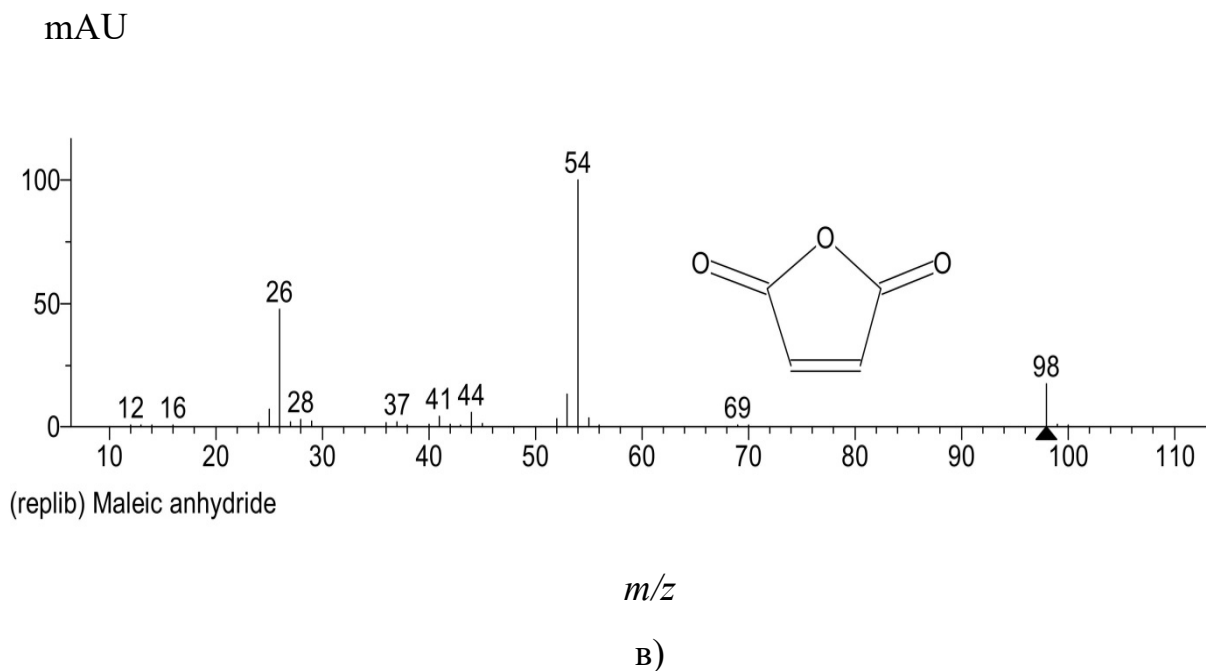


Рис. 3.2. Залежність значення характеристичних сигналів від m/z при часі утримання сигналу $RT = 2.277$ mAU; m – маса проби; z – заряд

а) значення характеристичних сигналів; б) значення характеристичних сигналів у розгорнутих координатах; в) структура молекули модифікатора згідно значення характеристичних сигналів і бібліотечних даних.

Зазначимо, що дані дослідження є суттєвими для оцінювання сумісності модифікатора із компонентами епоксидної матриці. Показано, що модифікатор містить, окрім бензольного кільця, активні гідроксильні та оксидні центри. Це, на наш погляд, дозволить активувати процеси хімічної взаємодії молекул добавки і активними групами епоксидного олігомеру, що дозволить поліпшити адгезійні та когезійні властивості полімерного компаунду.

Після аналізу структури і хімічних властивостей синтезованого нами модифікатора досліджували вплив вмісту малеїнового ангідриду на адгезійні і фізико-механічні епоксидної матриці. Попередньо експериментально встановлено (рис. 3.3), що адгезійна міцність немодифікованої епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,8$ МПа. Доведено, що формування компаунду у вигляді епоксидного олігомеру і модифікатора приводить до створення

композитних матеріалів (КМ) з поліпшеними адгезійними властивостями. Зокрема, встановлено (рис. 3.3), що оптимальним з усього спектру досліджуваних матеріалів є введення у епоксидний олігомер (на 100 мас.ч.) модифікатора малеїнового ангідриду (МА) за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. Такий композит характеризується наступними показниками адгезійної міцності – $\sigma_a = 31,1$ МПа, що у 1,3 рази перевищує аналогічні показники, характерні для вихідної епоксидної матриці. Надалі збільшення вмісту добавки призводить до монотонного погіршення адгезійних властивостей матриці. Зокрема, за вмісту модифікатора у кількості $q = 0,50$ мас.ч. формується матеріал із значеннями адгезійної міцності при відриві – $\sigma_a = 28,4$ МПа, а найменші показники міцності адгезійних з'єднань ($\sigma_a = 25,0$ МПа) спостерігали для КМ, який містить модифікатор у кількості $q = 2,00$ мас.ч. Такі значення адгезійної міцності аналогічні з показниками, характерними для вихідної матриці, тому подальше введення МА за підвищеного вмісту не є доцільним.

Покращення адгезійних властивостей модифікованих КМ можна пояснити наступним. Введення модифікатора за оптимального вмісту ($q = 0,25$ мас.ч.) забезпечує інтенсивну взаємодію добавки як з макромолекулами епоксидного олігомеру, так і з активним центрами на поверхні металевої основи (у нашому випадку – сталь марки Ст 3). Це, у свою чергу, збільшує ступінь зшивання матриці на межі поділу фаз «металева основа – адгезив», з одного боку та безпосередньо у самому матеріалі матриці з іншого боку. У цьому випадку суттєво збільшуються показники адгезійної міцності матеріалу.

Навпаки, збільшення вмісту модифікатора (понад $q = 0,30$ мас.ч.) зумовлює погіршення адгезійних властивостей КМ. На наш погляд, це у першу чергу зумовлено надлишком добавки у матриці. Це передбачає збільшення золь-фракції у матеріалі, що безперечно призводить до погіршення взаємодії на межі поділу фаз.

Підтвердженням наведеного вище є результати дослідження залишкових напружень КМ з різним вмістом модифікатора. Показано (рис. 3.3), що залишкові напруження у вихідній епоксидній матриці становлять $\sigma_3 = 1,4$ МПа.

Введення добавки у кількості $q = 0,25$ мас.ч. сприяє зменшенню показників даної властивості до $\sigma_3 = 1,2$ МПа, що у 1,2 разів є меншим порівняно з аналогічними показниками для вихідної матриці. Цікавим є те, що введення МА за вмісту $q = 0,50$ мас.ч. призводить до збільшення залишкових напружень до $\sigma_3 = 1,6$ МПа. Це перевищує показники, характерні для вихідної матриці. Надалі збільшення вмісту добавки сприяє монотонному зменшенню напружень до $\sigma_3 = 1,1$ МПа (за вмісту модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч.).

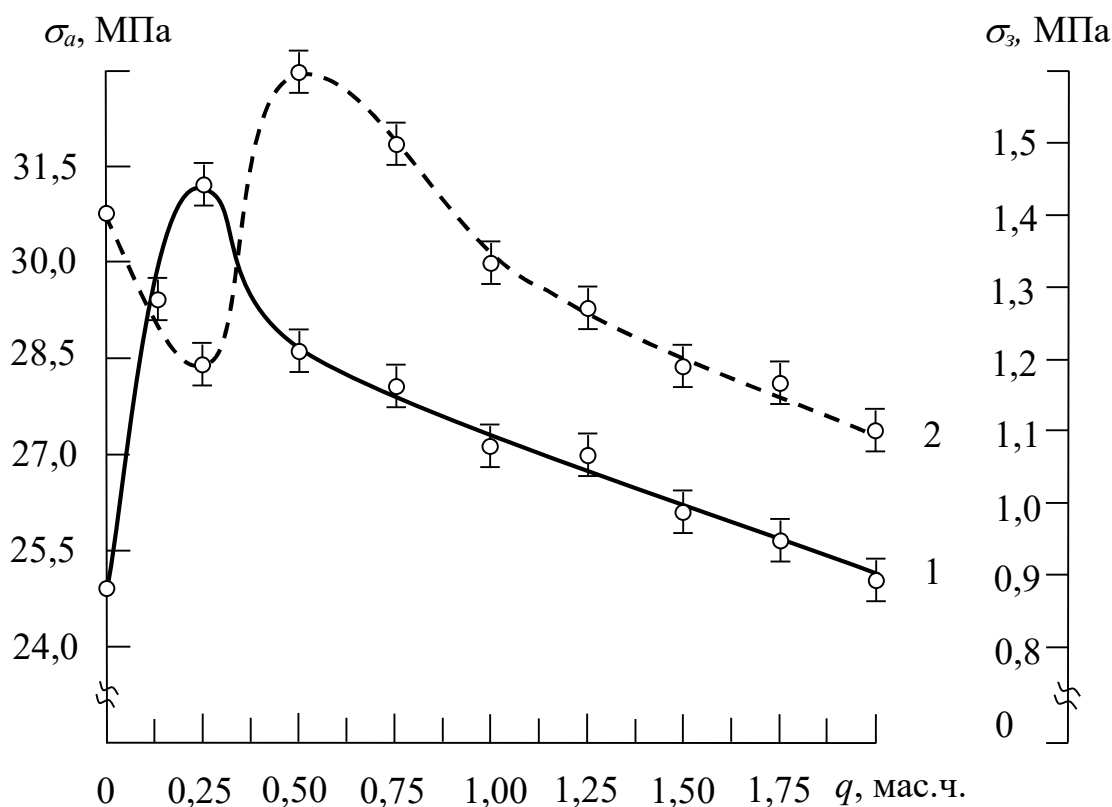


Рис. 3.3. Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від вмісту модифікатора малеїнового ангідриду: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Отримані результати добре узгоджуються з аналогічними концентраційними залежностями адгезійної міцності при відриві, адже найменшими залишковими напруженнями ($\sigma_3 = 1,2$ МПа) характеризується композит з найбільшою адгезійною міцністю ($\sigma_a = 31,1$ МПа), який містить

модифікатор малеїновий ангідрит у кількості $q = 0,25$ мас.ч. Крім того, зазначимо, що максимальними залишковими напруженнями ($\sigma_3 = 1,6$ МПа) з усього спектру досліджуваних матеріалів характеризується КМ із вмістом МА у кількості $q = 0,50$ мас.ч., який також відрізняється достатньо високими показниками адгезійної міцності ($\sigma_a = 28,4$ МПа). Це зумовлено надлишком модифікатора у полімерній системі, що зумовлює хоч і підвищення показників адгезійних властивостей, однак залишкові напруження при цьому суттєво зростають.

Як було показано вище, окрім адгезійних властивостей, важливим при експлуатації захисних покриттів є показники їх когезійних характеристик. Тому наступним етапом випробувань було дослідження механічних властивостей модифікованої малеїновим ангідридом епоксидної матриці.

Експериментально встановлено (рис. 3.4), що модуль пружності для епоксидної матриці становить $E = 2,8$ ГПа. При цьому введення модифікатора призводить до монотонного зниження модуля пружності КМ незалежно від вмісту добавки. У такому випадку формуються матеріали, які відзначаються наступними показниками модуля пружності при згинанні 2,3...2,5 ГПа, що в середньому у 1,2 разів є меншим порівняно з аналогічними даними, характерними для вихідної матриці. Отже, можна констатувати про погіршення пружних властивостей матеріалів, що передбачає покращення їх пластичних характеристик.

Водночас слід виокремити результати дослідження руйнівних напружень при згинанні модифікованих КМ. Експериментально встановлено (рис. 3.4), що руйнівні напруження для вихідної епоксидної матриці становлять $\sigma_{32} = 48,0$ МПа. Однак, введення добавки за незначного вмісту ($q = 0,25$ мас.ч.) забезпечує скачкоподібне збільшення (у 2,4 разів) показників руйнівних напружень розробленого композиту. У такому випадку руйнівні напруження зростають від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 117,3$ МПа. Надалі збільшення вмісту добавки призводить до монотонного погіршення досліджуваної властивості матеріалів. При цьому, за вмісту МА у кількості $q = 0,50$ мас.ч. формується матеріал із руйнівними

напруженнями – $\sigma_{32} = 108,5$ МПа, а за вмісту добавки $q = 2,00$ мас.ч. – $\sigma_{32} = 85,7$ МПа.

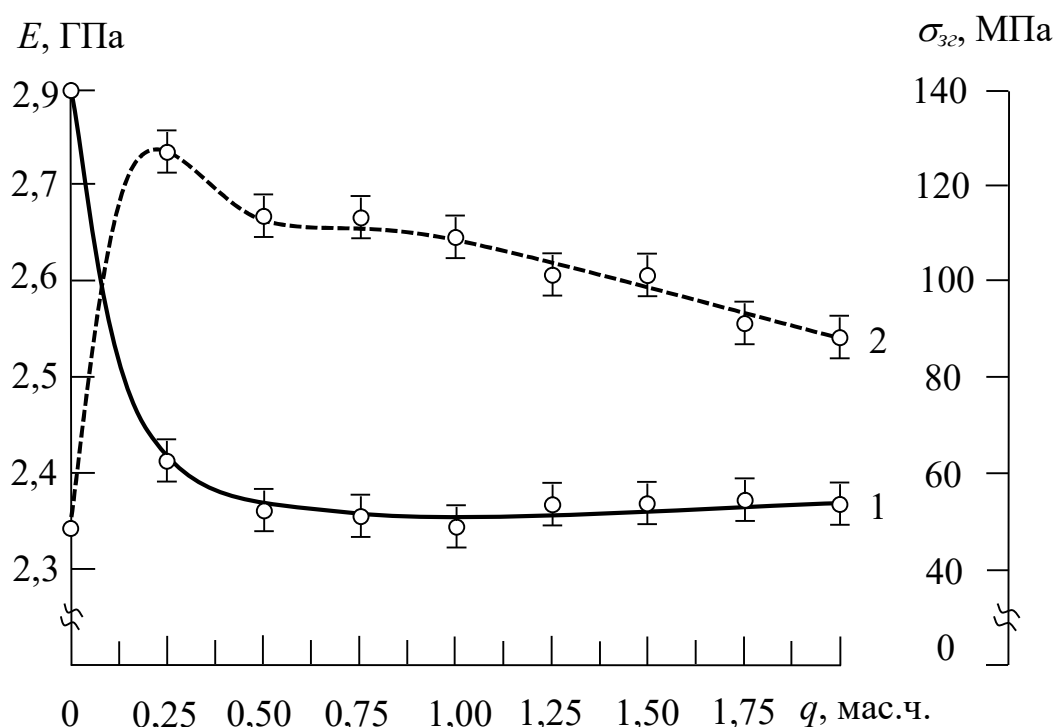


Рис. 3.4. Залежність фізико-механічних властивостей епоксидної матриці від вмісту модифікатора малеїнового ангідриду: 1) модуль пружності при згинанні (E); 2) руйнівні напруження при згинанні (σ_{32})

Можна стверджувати про високу міцність, а, отже, й пластичність модифікованих матеріалів, які працюють в умовах згинаючих навантажень. Такі результати пояснюють поліпшенням когезійної міцності матеріалів з одного боку, а також зменшенням їх жорсткості, пор що свідчать показники модуля пружності при згинанні, з іншого боку. Крім того, методом ІЧ-спектроскопії доведено, що покращення властивостей модифікованої матриці, порівняно з вихідною, зумовлено наявністю у добавки С-С зв'язків, а також карбонільних (C=O) та карбоксильних (C-H) груп, які активно взаємодіють під час полімеризації з гідроксильними, епоксидними, карбонільними і карбоксильними групами епоксидного олігомеру. Це дозволяє суттєво підвищити показники

механічних характеристик епоксидної матриці за наявності незначного вмісту синтезованого модифікатора.

Додатково нами проведено дослідження поведінки розроблених матеріалів при ударних навантаженнях. Експериментально встановлено (рис. 3.5), що показники ударної в'язкості вихідної епоксидної матриці становлять $W = 7,4$ кДж/м². Введення у епоксидний зв'язувач модифікатора малеїнового ангідриду за гомеопатичного вмісту ($q = 0,25$ мас.ч.) забезпечує стосовно вихідної матриці збільшення показників ударної в'язкості у 1,9 разів (від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 13,7$ кДж/м²).

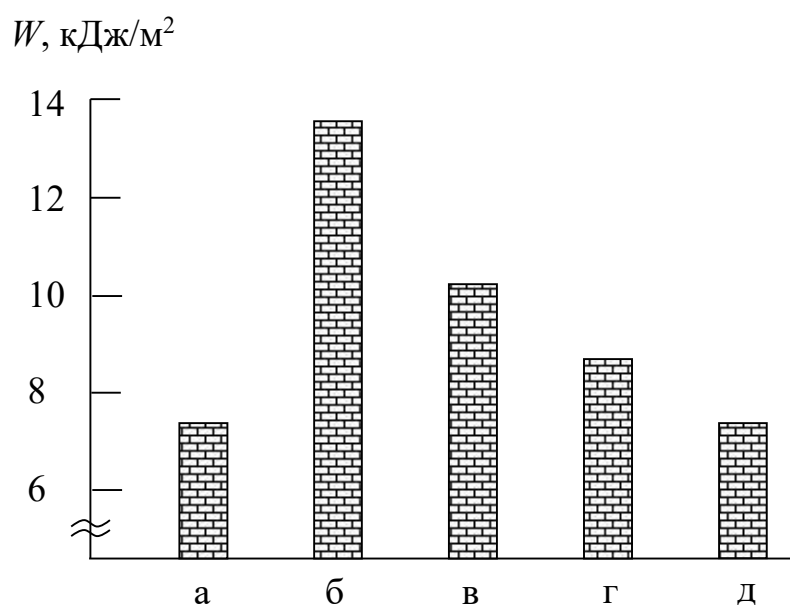


Рис. 3.5. Залежність ударної в'язкості (W) від вмісту (q) модифікатора малеїнового ангідриду у компаунді: а) вихідна матриця (контрольний зразок); б) $q = 0,25$ мас.ч.; в) $q = 0,50$ мас.ч.; г) $q = 1,00$ мас.ч.; д) $q = 2,00$ мас.ч.

Надалі збільшення вмісту добавки призводить до погіршення опору КМ до впливу ударних навантажень. Показано (рис. 3.5), що за вмісту МА у кількості $q = 0,50$ мас.ч. формується КМ, ударна в'язкість якого становить $W = 10,1$ кДж/м², а композит, наповнений ангідридом за вмісту $q = 2,00$ мас.ч.

характеризується найменшими значеннями ударної в'язкості – $W = 7,5$ кДж/м² серед вибраного діапазону досліджуваних матеріалів.

Аналіз у комплексі проведених досліджень адгезійних та фізико-механічних властивостей розроблених КМ дозволяє констатувати наступне. Модифікатор малеїновий ангідрид доцільно застосовувати при формуванні полімерної матриці з поліпшеними властивостями, позаяк він містить у структурі активні до фізико-хімічної взаємодії з епоксидним олігомером С-С зв'язки, а також карбонільні (C=O) та карбоксильні (C-H) групи. При зшиванні компаунду останні взаємодіють з макромолекулами епоксидного зв'язувача, що забезпечує підвищення гель-фракції у матриці, а, отже, й поліпшення її властивостей.

3.2. Збільшення ресурсу деталей транспортних засобів за рахунок використання модифікованої малеїновим ангідридом епоксидної матриці з поліпшеними теплофізичними властивостями

Загальновідомо [91-94], що деталі засобів сучасного транспорту, у тому числі річкового і морського, постійно піддаються впливу статичних та динамічних навантажень, а також знакозмінних температур. Це є основною причиною зменшення ресурсу їх роботи за рахунок передчасного старіння матеріалів. Виходячи з цього, однією з важливих проблем сьогодення є розроблення нових технологій збільшення надійності устаткування з рахунок використання нових матеріалів, які відповідали б вимогам часу.

Зазначимо, що одним із методів збільшення ресурсу деталей транспортних засобів є застосування модифікованих захисних покриттів для деталей транспорту. При цьому такі покриття повинні відзначатися у комплексі поліпшеними не лише фізико-механічними, але й теплофізичними властивостями. Одним із векторів реалізації такого методу є використання модифікованих полімерних матеріалів, у яких наявність активних до фізико-хімічної міжфазової взаємодії добавок дозволить отримати синергетичний

ефект у покращенні властивостей, у тому числі й теплофізичних, полімерних композитів і захисних покриттів на їх основі.

Авторами [95-99] показано, що одним із напрямків застосування розповсюдженого методу збільшення ресурсу деталей транспортних засобів є впровадження на сучасні судна модифікованих захисних покриттів. При цьому необхідно вводити лише активні добавки, які взаємодіють і полімерним зв'язувачем. У цьому плані перспективним є використання як ініціатора такої взаємодії малеїнового ангідриду. Він відзначається активними карбонільними і карбоксильними групами, які за рахунок взаємодії з функціональними групами основного полімеру дозволяють поліпшити когезійні і, як наслідок, теплофізичні властивості захисних покриттів функціонального призначення.

Загальновідомо, що однією з важливих властивостей епоксидних КМ, які експлуатують в умовах впливу теплового поля є температура склування. Остання характеризує теплові процеси, які відбуваються у структурі матеріалів в умовах переходу від в'язкопружного у склоподібний стан. Зауважимо, що температуру склування визначали на основі аналізу дилатометричних кривих при нагріванні та охолодженні розроблених матеріалів.

Експериментально доведено (рис. 3.6), що температура склування епоксидної матриці становить $T_c = 327$ К. Введення у епоксидний зв'язувач модифікатора малеїнового ангідриду (МА) забезпечує підвищення T_c модифікованої матриці. Зокрема, показано (рис. 3.6), що наявність у гетерогенній системі добавки у кількості $q = 0,25$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 забезпечує формування композиту, температура склування якого становить $T_c = 332$ К. Найкращими показниками даної характеристики серед усього діапазону досліджуваних матеріалів відрізняється КМ, наповнений МА за вмісту $q = 0,50$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Такий композит характеризується температурою склування – $T_c = 335$ К, що на $\Delta T_c = 8$ К перевищує аналогічні показники, характерні для немодифікованої епоксидної матриці. Подальше збільшення вмісту модифікатора не призводить до підвищення температури склування матриці.

Навпаки, властивості погіршуються і за вмісту добавки у кількості $q = 2,00$ мас.ч. температура склування КМ становить $T_c = 325$ К, що є нижчим від T_c вихідної матриці.

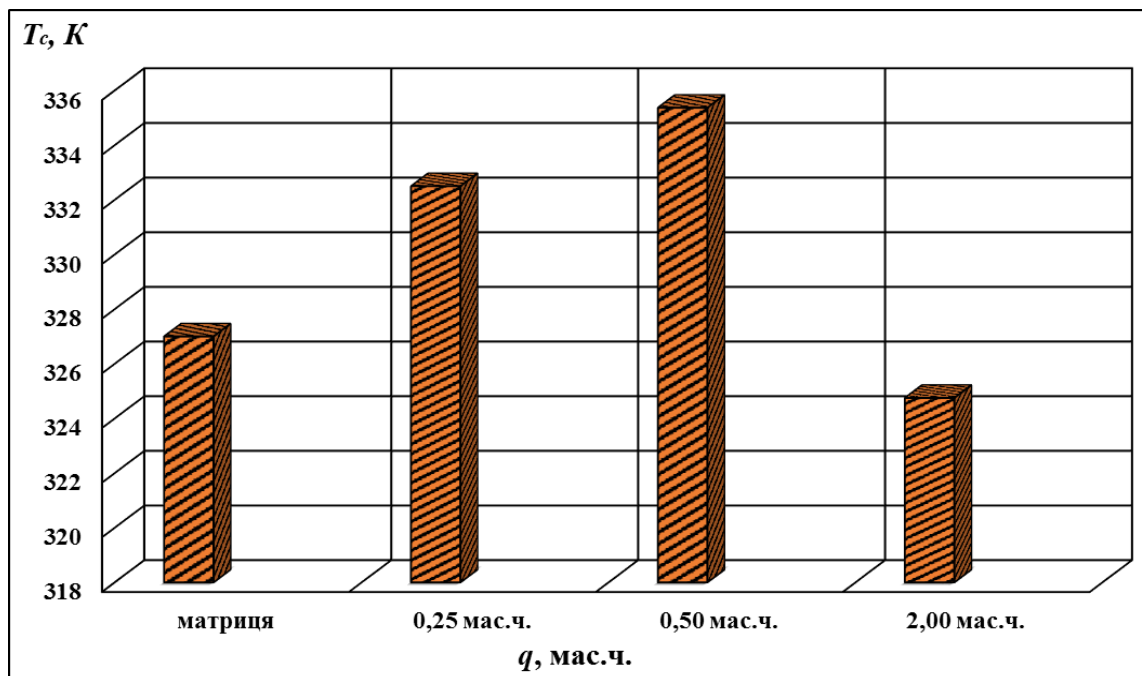


Рис. 3.6. Залежність температури склування КМ від вмісту модифікатора малеїнового ангідриду: а) вихідна матриця (контрольний зразок); б) $q = 0,25$ мас.ч.; в) $q = 0,50$ мас.ч.; г) $q = 1,00$ мас.ч.; д) $q = 2,00$ мас.ч.

Для підтвердження наведених вище результатів випробувань додатково досліджували теплостійкість (за Мартенсом) вихідної матриці та модифікованих матеріалів. Експериментально встановлено (рис. 3.7), що теплостійкість вихідної немодифікованої епоксидної матриці становить $T = 341$ К. Введення модифікатора незалежно від його концентрації у епоксидному зв'язувачі сприяє монотонному підвищенню показників теплостійкості, що достатньо добре проілюстровано на гістограмі (рис. 3.7). Можна констатувати, що вміст у зв'язувачі малеїнового ангідриду за незначного вмісту ($q = 0,25$ мас.ч.) активує процеси міжфазової взаємодії при структуроутворенні епоксидних КМ, у результаті чого збільшується кількість

як фізичних, так і хімічних зв'язків на одиницю об'єму полімеру. Це передбачає збільшення ступеня гель-фракції у КМ, і, відповідно, поліпшуються як когезійні, так і теплофізичні властивості модифікованих КМ.

Надалі збільшення вмісту у епоксидному олігомері добавки до 0,50...2,00 мас.ч. сприяє підвищенню показників теплостійкості (за Мартенсом) від $T = 341$ К (для епоксидної матриці) до $T = 362...367$ К. Методом ІЧ-спектроскопії доведено, що це зумовлено взаємодією у процесі полімеризації карбонільних та карбоксильних груп модифікатора з епоксидними та гідроксильними групами епоксидного олігомеру. У свою чергу, це приводить до збільшення густини тривимірної сітки полімеру, внаслідок чого підвищується теплостійкість розроблених КМ.

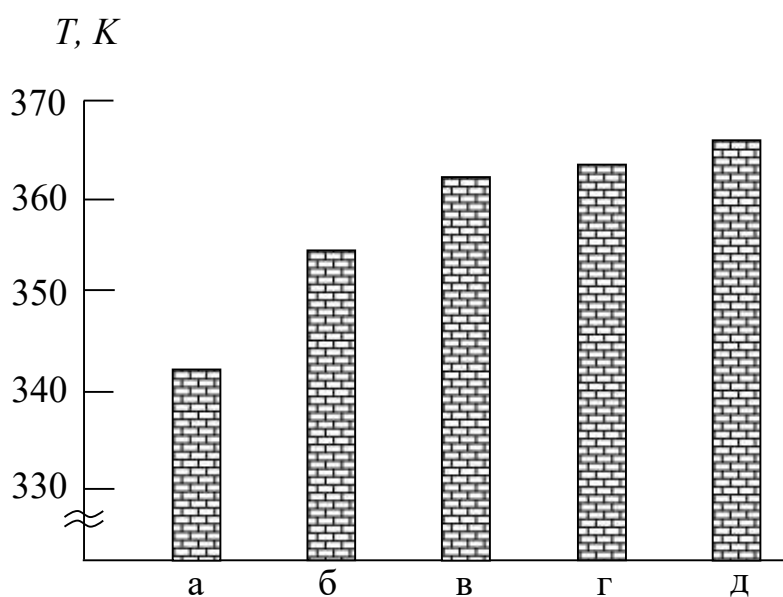


Рис. 3.7. Залежність теплостійкості (за Мартенсом) КМ від вмісту модифікатора малеїнового ангідриду: а) вихідна матриця (контрольний зразок); б) $q = 0,25$ мас.ч.; в) $q = 0,50$ мас.ч.; г) $q = 1,00$ мас.ч.; д) $q = 2,00$ мас.ч.

У роботі додатково досліджено термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) епоксидних композитів у різних температурних діапазонах випробувань. Залежно від умов експлуатації розроблених матеріалів вибрано наступні температурні діапазони випробувань ΔT , К: 303...323, 303...373,

303...423, 303...473. Зазначимо, що ТКЛР розроблених КМ розраховували, аналізуючи дилатометричні криві, наведені на рис. 3.8.

Аналіз результатів дозволяє стверджувати, що у перших вибраних нами діапазонах випробувань ($\Delta T = 303...323$ К та $\Delta T = 303...373$ К) введення модифікатора забезпечує формування КМ, які відзначаються меншим ТКЛР, порівняно з матрицею, у 2,2...2,5 разів незалежно від вмісту добавки (табл. 3.1). Як було зазначено вище, це зумовлено активною взаємодією макромолекул модифікатора з активними боковими гідроксильними та епоксидними групами епоксидного олігомеру, що збільшує ступінь гелеутворення модифікованої матриці.

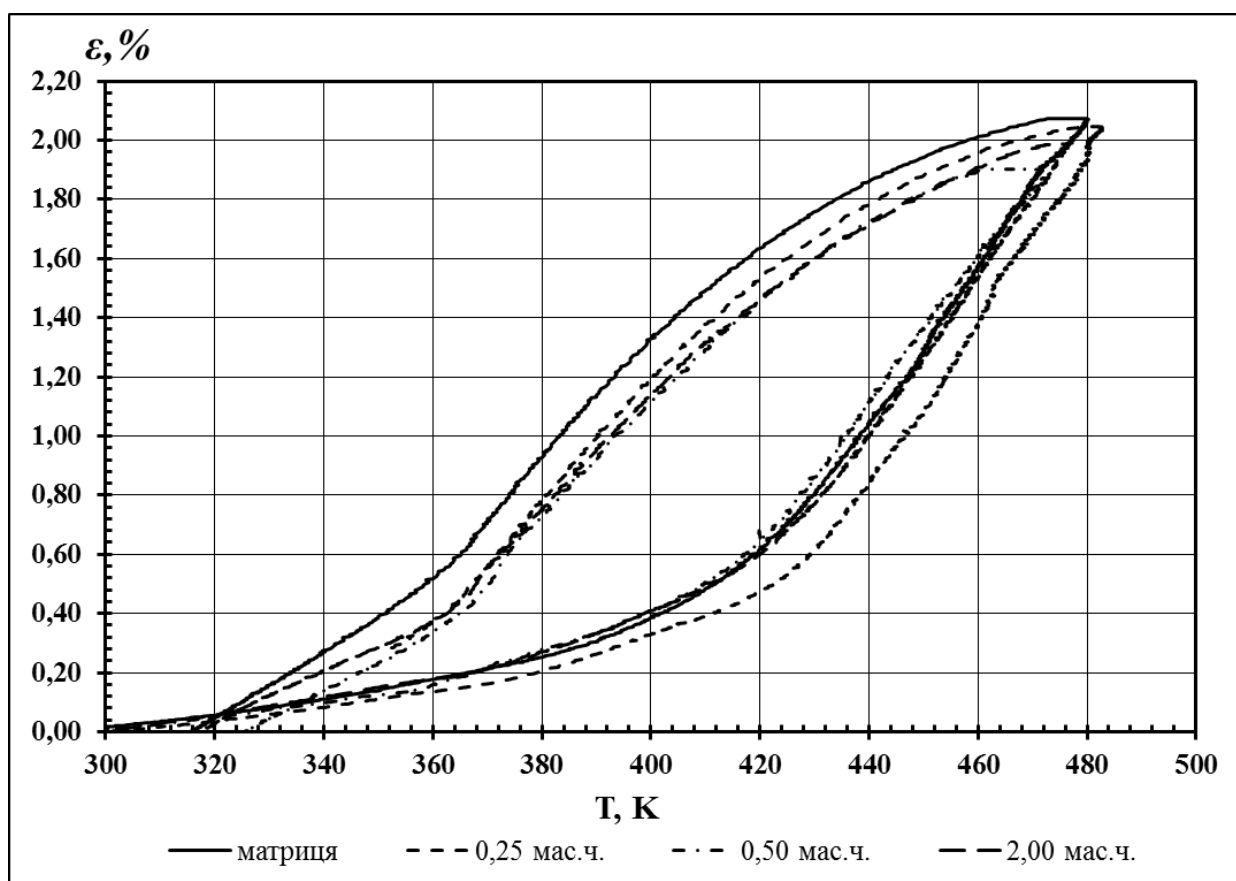


Рис. 3.8. Дилатометричні криві КМ із різним вмістом модифікатора малеїнового ангідриду

Таблиця 3.1

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ при різних температурних діапазонах дослідження

№	Вміст добавки, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$			
		Температурні діапазони випробування, ΔT , К			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	Матриця	6,3	6,8	9,9	10,9
2	0,25	2,5	2,5	4,1	10,4
3	0,50	2,7	3,1	4,4	9,8
4	2,00	2,9	3,1	5,5	10,8

Цікавими, з наукової і практичної точки зору, є результати досліджень ТКЛР у області підвищених температур. Встановлено (табл. 3.1), що у ділянці температури склування ($\Delta T = 303...423$ К) ТКЛР вихідної епоксидної матриці становить $\alpha = 9,9 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$. Введення добавки у кількості $q = 0,25...2,00$ мас.ч. сприяє формуванню КМ, ТКЛР яких зменшується у 1,8...2,4 разів.

У області підвищених температур ($\Delta T = 303...473$ К) спостерігали наступні результати. ТКЛР епоксидної матриці становить $\alpha = 10,9 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, а у розроблених КМ даний коефіцієнт зменшується до $\alpha = (9,8...10,7) \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$. При цьому зауважимо, що мінімальними значеннями ТКЛР ($\alpha = 9,8 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$) для даної області випробувань характеризується матеріал, що містить модифікатор у кількості $q = 0,50$ мас.ч.

На основі досліджень теплофізичних властивостей композитів у комплексі можна констатувати, що модифікатор суттєво впливає на структуру і характеристики матеріалів. При цьому вважали, що оптимальним є вміст у полімерному зв'язувачі добавки малеїнового ангідриду у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20.

3.3. Термостійкість та енергія активації модифікованих малеїновим ангідридом матеріалів

У п.п. 3.1, 3.2 нами експериментально встановлено поведінку модифікованих малеїновим ангідридом (МА) матеріалів при статичних навантаженнях, а також в умовах впливу теплового поля. Слід зазначити, що обґрунтовано доцільність застосування вибраного модифікатора при створенні захисних покриттів різного функціонального призначення. При цьому знайдено його оптимальний вміст для формування матриці з поліпшеними механічними (з одного боку) та теплофізичними (з другого боку) властивостями.

Водночас, вважали, що актуальним для більш детального розуміння механізму перебігу процесів термічної полімеризації, а у подальшому – деструкції в умовах впливу теплового поля, є вивчення поведінки розроблених матеріалів при високих температурах. Задля досягнення даної мети у роботі додатково використано відомі методи диференціально-термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГА) аналізу. Окрім того, поєднання вибраних двох методів дозволяє у комплексі оцінити динаміку руйнування хімічних зв'язків у процесі піднімання температури, що дозволить проаналізувати не лише втрату маси зразків, але й на основі кількісного вимірювання екзоефектів спрогнозувати надійність розроблених композитів, які експлуатують за термічних навантажень.

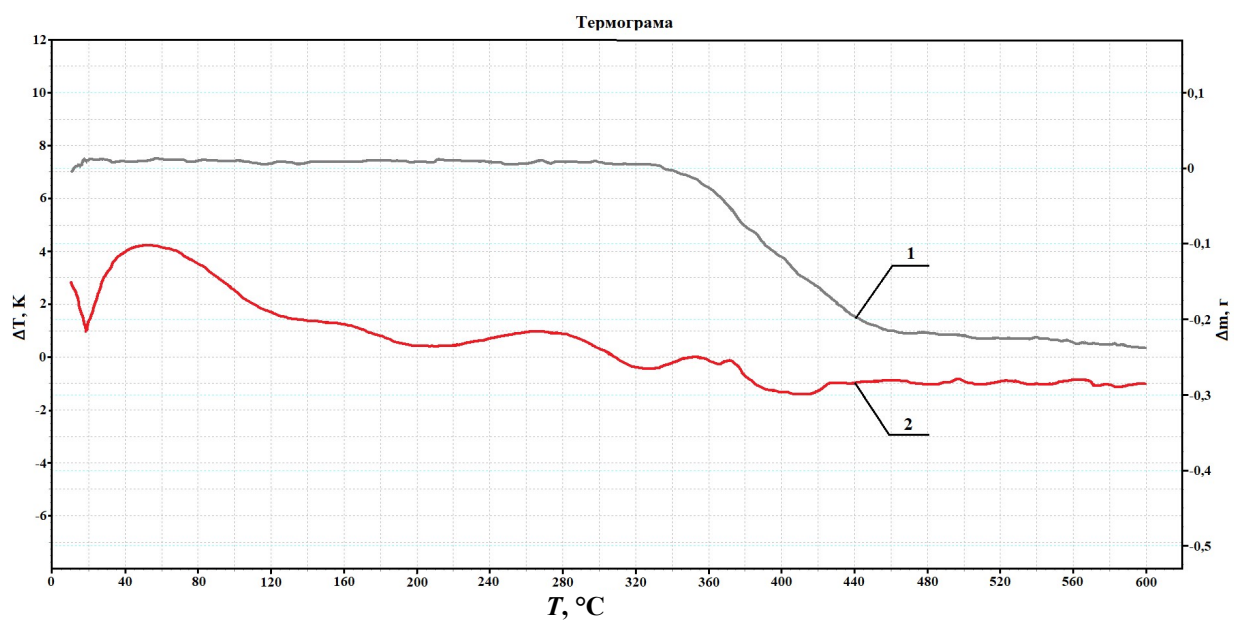
На початковому етапі досліджували термостійкість епоксидної матриці. Важливими критеріями при оцінці термостійкості, яку аналізували методом ТГА, нами вибрано показник втрати маси, а також початкову та кінцеву температуру в умовах впливу теплового поля. Експериментально встановлено (рис. 3.9, а, табл. 3.2), що початкова температура втрати маси для епоксидної матриці становить $T_0 = 588$ К, а кінцева – $T_k = 710$ К. При цьому відносна втрата маси матриці становить $\varepsilon_m = 80,7$ % (табл. 3.2). Порівняльний аналіз показників термостійкості вихідної і модифікованих епоксидних матриць дозволив виявити наступне.

Введення модифікатора МА у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. забезпечує зміщення ліворуч по осі абсцис температури початку втрати маси на $\Delta T_n = 20 \dots 33$ К. Тобто, втрата маси модифікованих зразків починається швидше, що свідчить про інтенсивне руйнування фізико-механічних зв'язків у полімерній матриці з добавкою.

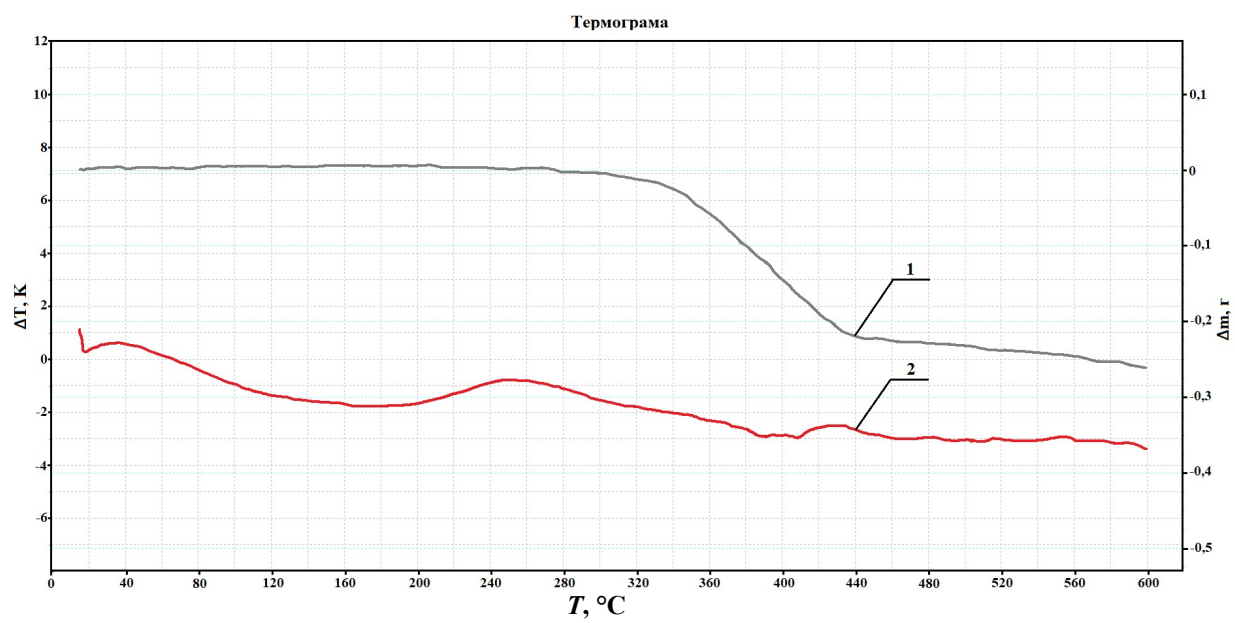
Навпаки, кінцева температура втрати маси для полімерної матриці становить $T_k = 710$ К, тоді як для зазначених вище зразків – $T_k = 736 \dots 738$ К. Очевидним є те, що процеси деструкції у модифікованих зразках відбуваються впродовж більшого часу, а це опосередковано свідчить про більшу їх кількість у одиниці об'єму композиту. Підтвердженням наведеного вище є показники відносної втрати маси зразків, який для матриці становить $\varepsilon_m = 80,7$ %, а для зазначених композитів – $\varepsilon_m = 74,7 \dots 75,0$ % (рис. 3.9, табл. 3.2). Отже, можна зробити висновок про те, що малеїновий ангідрид суттєво впливає на термостійкість епоксидної матриці, формуючи міцно зшити структуру за рахунок формування фізико-хімічних зв'язків у значній кількості. Це безумовно підвищує показники не лише когезійної міцності, але й термостійкості матеріалів.

Крім того, слід зазначити, що з точки зору початку і закінчення процесу термодеструкції, а також на основі аналізу динаміки відносного показника втрати маси зі збільшенням вмісту модифікатора можна констатувати, що оптимальним є введення у епоксидний олігомер модифікатора у кількості $q = 2,00$ мас.ч. Такий матеріал відзначається наступними характеристиками:

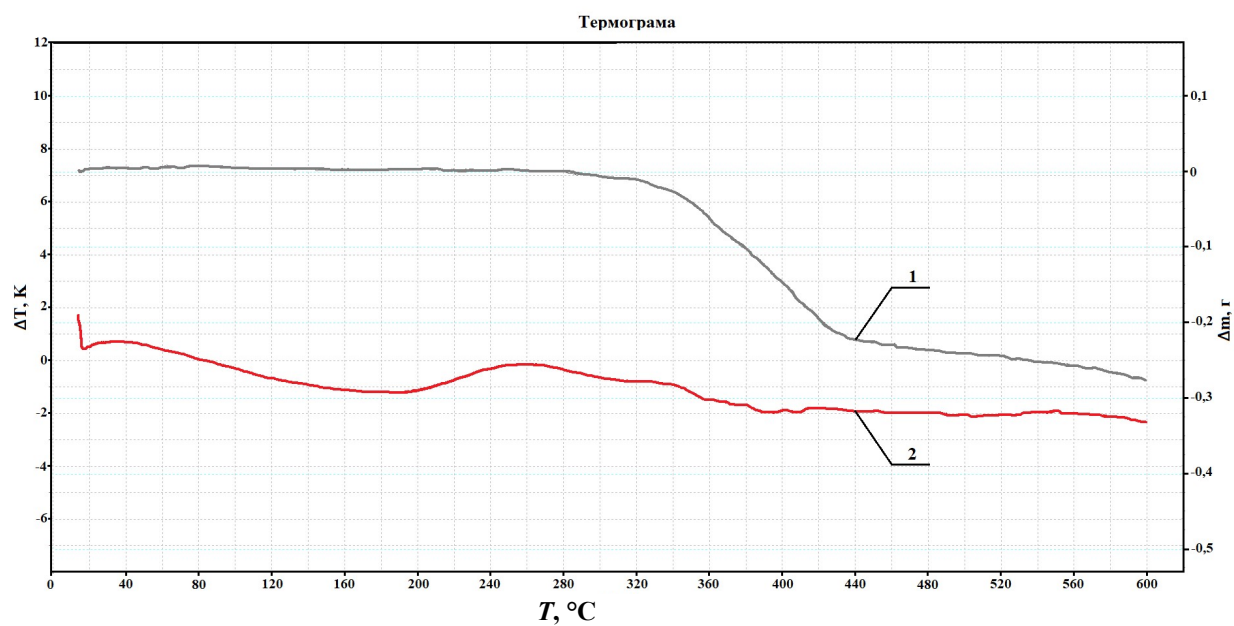
- температура початку втрати маси, стосовно вихідної епоксидної матриці, збільшується на $\Delta T_n = 5$ К (від $T_n = 588$ К до $T_n = 593$ К);
- кінцева температура втрати маси, стосовно вихідної епоксидної матриці, збільшується на $\Delta T_k = 29$ К (від $T_k = 710$ К до $T_k = 739$ К);
- відносна втрата маси, стосовно вихідної епоксидної матриці, упродовж усієї області дослідження зменшується на $6,7$ % (від $\varepsilon_m = 80,7$ % до $\varepsilon_m = 74,0$ %).



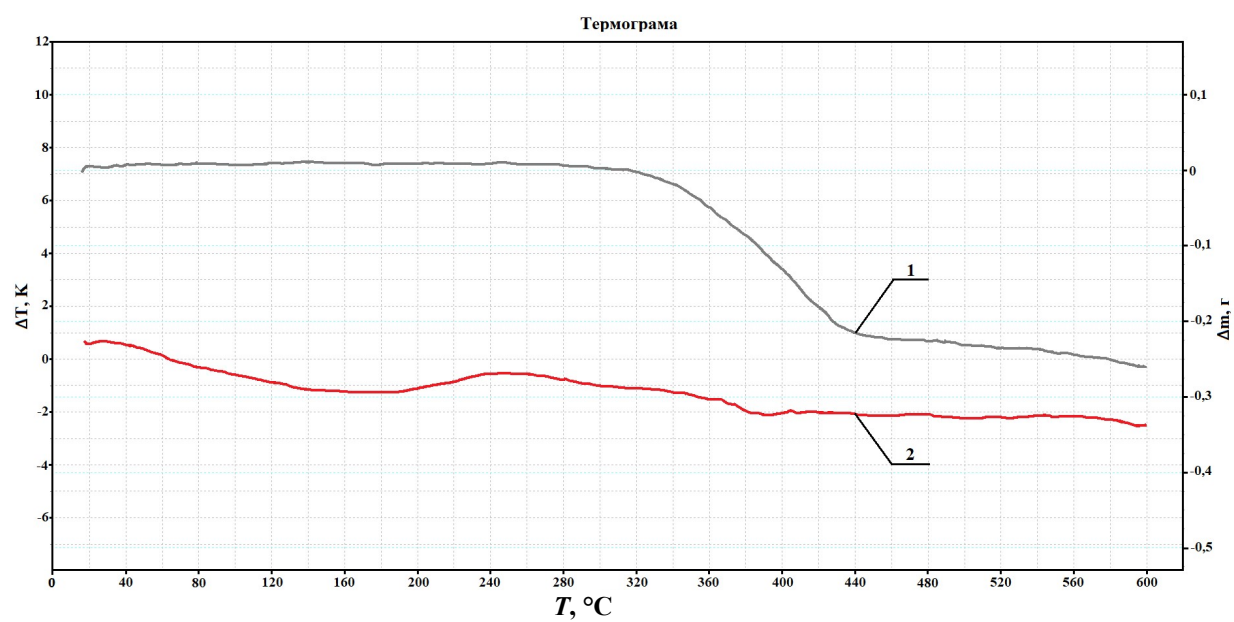
a)



б)



В)



Г)

Рис. 3.9. Результати термогравіметричного (1) і диференціально-термічного (2) аналізу КМ із МА, q , мас.ч.: а) матриця (контрольний зразок); б) 0,25; в) 0,50; г) 2,00.

Таблиця 3.2

Термостійкість КМ, модифікованих МА

Вміст модифікатора МА, q , мас.ч.	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К	T_{20} , К	T_k , К	ε_m , %
Матриця	588	624	636	649	710	80,7
0,25	555	604	619	636	736	75,0
0,50	568	603	618	633	738	74,7
2,00	593	611	623	640	739	74,0

Примітка: T_0 – початкова температура втрати маси (початок деструкції); T_5 , T_{10} , T_{20} – температури втрати маси (5 %, 10 %, 20 %); T_k – кінцева температура втрати маси (завершення деструкції); ε_m – відносна втрата маси.

Таблиця 3.3

Температурні інтервали екзофектів композитів, модифікованих МА,
згідно ДТА

Вміст модифікатора МА, q , мас.ч.	Температурні інтервали екзофектів				Максимальне значення екзофектів, T_{max} , К
	T_n , К	T_k , К	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	
Матриця	460	659	199	3	518
0,25	445	663	218	2	525
0,50	459	668	209	2	530
2,00	457	665	208	2	515

Примітка: T_n – початкова температура екзофекту; T_k – кінцева температура екзофекту; ΔT_1 – температурний інтервал екзофекту; ΔT_2 – різниця температур між зразком, у якому відбуваються перетворення, і еталоном, у якому перетворень немає.

Для підтвердження наведених вище результатів дослідження процесів термодеструкції матриці і епоксидних композитів паралельно проводили випробування матеріалів методом ДТА. Як основні критерії для порівняльного аналізу термостійкості композитів вибрано температурні інтервали екзоефектів (температури початку і закінчення екзоефекту) та максимальне значення екзоефекту.

Експериментально встановлено (рис. 3.9, табл. 3.3), що найвищою температурою початку екзоефекту характеризується полімерна матриця, для якої $T_n = 460$ К, тоді як для модифікованих КМ вона знаходиться у межах – $T_n = 445...457$ К. Навпаки, введення у КМ модифікатора забезпечує підвищення кінцевої температури екзоефекту від $T_k = 659$ К (для вихідної матриці) до $T_k = 663...668$ К. Слід відзначити, що при цьому максимальне значення екзоефектів зростає від $T_{max} = 518$ К (для вихідної матриці) до $T_{max} = 525...530$ К (для КМ із МА за вмісту $q = 0,25...0,50$ мас.ч.). Це свідчить про наступне. Зв'язки у модифікованих КМ, як було зазначено вище, починають руйнуватись швидше. Однак, ширший температурний інтервал екзоефектів, а також вищий показник їх максимального значення свідчить про більший міжмолекулярний розподіл зв'язків, порівняно з вихідною матрицею. Отже, це є свідченням підвищеної когезійної міцності розроблених модифікованих систем порівняно з ненаповненою епоксидною матрицею. Водночас зазначимо, що за показниками ДТА оптимальним при формуванні КМ є вміст модифікатора МА у кількості $q = 0,50$ мас.ч. Встановлено (табл. 3.3), що введення у зв'язувач малеїнового ангідриду за такого вмісту забезпечує стосовно вихідної епоксидної матриці наступне:

- початкова температура екзоефекту практично не змінюється;
- кінцева температура екзоефекту зростає на $\Delta T_k = 9$ К (від $T_k = 659$ К до $T_k = 668$ К);
- максимальне значення екзоефектів збільшується на $\Delta T_{max} = 12$ К (від $T_{max} = 518$ К до $T_{max} = 530$ К).

У роботі додатково досліджували енергію активації термічної деструкції епоксидної матриці і модифікованих полімерних матриць. На початковому етапі аналізували криві ТГА, визначаючи температуру розпаду і відносну втрату маси зразків при термообробленні матеріалів. На наступному етапі розраховували енергію активації композитів. Крім того, аналізували теплові ефекти, що відбуваються у композитах при термообробленні на основі результатів дослідження методами ДТА і ТГА.

Криві ТГА дозволяють визначити енергію активації термоокиснювальної деструкції E_a , яку розраховували, використовуючи метод Бройдо, що ґрунтується на подвійному логарифмуванні [100]. Умовою використання методу Бройдо є знаходження першого порядку реакції розпаду, що є актуальним для широкого спектру полімерів. Втрата маси полімеру є процесом 1-го порядку ($n = 1$) за умови, коли є лінійною залежність $\ln(100/(100 - \Delta m))$ від оберненої температури $1000/T, K^{-1}$. Знаючи втрату маси (Δm) зразка при конкретній температурі T , будували лінію, у результаті чого енергію активації визначали через тангенс кута нахилу логарифмічної залежності Δm від оберненої температури T . Надалі значення енергії активації деструкції в кДж/моль знаходили за формулою:

$$E_a = -R \cdot \text{tg}(\varphi). \quad (3.1)$$

При графічному визначенні енергії активації графік будували у вигляді прямої, за тангенсом кута φ нахилу якої розраховували E_a (рис. 3.10) [101]. Тоді

$$- \text{tg}(\varphi) = y_i/x_i, \quad (3.2)$$

$$E = R \cdot y_i/x_i, \quad (3.3)$$

де $x_i = x_{\text{поч}} - x_{\text{кін}}$ – довжина лінії по осі абсцис; $y_i = y_{\text{поч}} - y_{\text{кін}}$ – довжина лінії по осі ординат; $[x_{\text{поч}}; y_{\text{поч}}]$ і $[x_{\text{кін}}; y_{\text{кін}}]$ – координати початку і кінця лінії відповідно.

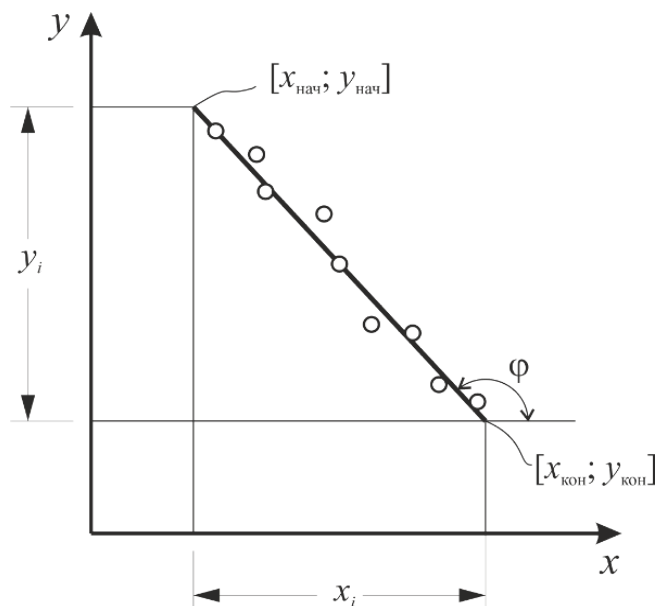


Рис. 3.10. Методика графічного визначення енергії активації [101]

Враховуючи наведене вище, методику Бройдо можна навести аналітично у вигляді рівняння [100]:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const, \quad (3.4)$$

де Δm – втрата маси зразка за кожної досліджуваної температури у інтервалі розпаду матеріалу, %;

E – енергія активації, кДж/моль;

R – універсальна газова стала, $R = 8,31$ Дж/(моль·К);

T – температура, К.

За дериватограмами (рис. 3.9) у ділянці температур $\Delta T = 573 \dots 713$ К визначали масу зразків з інтервалом $\Delta T = 10$ К. Отримані значення маси зразків (в грамах) переводили у відсотки за формулою (3.5) [100, 101]:

$$(100 - \Delta m)\% = \left(100 - \left(\frac{m_H + \Delta m}{\Delta m} \times 100 \right) \right)\%, \quad (3.5)$$

де m_H – початкова маса зразка при початковій температурі дослідження –
 $T_1 = 573 \text{ K}$, ($m_H = \text{const}$), г;

Δm – втрата маси зразків, г.

Таблиця 3.4

Результати обробки дериватограм вихідної матриці і модифікованих КМ

T, K	Маса зразків, г			
	Вміст модифікатора МА, q, мас.ч.			
	Матриця	0,25	0,50	2,00
573	0,352	0,30	0,30	0,30
583	0,353	0,29	0,29	0,30
593	0,351	0,29	0,29	0,30
603	0,349	0,28	0,28	0,29
613	0,344	0,28	0,27	0,28
623	0,337	0,26	0,26	0,27
633	0,327	0,24	0,24	0,25
643	0,310	0,22	0,22	0,23
653	0,290	0,20	0,20	0,21
663	0,273	0,18	0,18	0,19
673	0,261	0,15	0,15	0,17
683	0,249	0,13	0,13	0,14
693	0,237	0,11	0,11	0,12
703	0,225	0,09	0,09	0,10
713	0,213	0,08	0,08	0,08

Масу зразків при початковій температурі $T_1 = 573$ К, згідно методики, приймали за 100 % (табл. 3.4, табл. 3.5).

З формулою (3.4) розраховували значення подвійного логарифму зміни маси зразків, результати якого наведено у табл. 3.6.

Таблиця 3.5

Результати досліджень вихідної матриці і модифікованих КМ

T, К	Зміна маси зразків ($100-\Delta m$), %			
	Вміст модифікатора у КМ, q, мас.ч.			
	Матриця	0,25	0,50	2,00
573	-14,77	0,94	1,56	-1,00
583	-15,06	2,50	2,50	-0,33
593	-14,49	3,75	3,44	1,00
603	-13,92	5,31	5,63	3,00
613	-12,50	7,81	8,13	6,33
623	-10,51	12,50	12,81	11,00
633	-7,67	17,81	19,38	16,67
643	-2,84	25,00	26,25	23,00
653	2,84	31,56	31,56	29,00
663	7,67	38,13	39,06	36,33
673	11,08	45,63	45,63	43,67
683	14,49	51,88	54,06	52,33
693	17,90	59,06	60,63	61,00
703	21,31	65,00	66,25	68,00
713	24,72	68,44	69,69	72,00

Знаючи втрату маси (Δm) зразків за температури T , графічно будували лінію, у якій E визначали через тангенс кута нахилу логарифмічної залежності Δm від оберненої температури T .

Результати розрахунків значення подвійного логарифму зміни маси зразків

Т, К	$10^3/T$, К	$\ln\{\ln[100/(100-\Delta m)]\}$			
		Вміст модифікатору у КМ, q , мас.ч.			
		0	0,25	0,50	2,00
573	1,75	-	-4,67	-4,15	-
583	1,72	-	-3,68	-3,68	-
593	1,69	-	-3,26	-3,35	-4,60
603	1,66	-	-2,91	-2,85	-3,49
613	1,63	-	-2,51	-2,47	-2,73
623	1,61	-	-2,01	-1,99	-2,15
633	1,58	-	-1,63	-1,54	-1,70
643	1,56	-	-1,25	-1,19	-1,34
653	1,53	-3,55	-0,97	-0,97	-1,07
663	1,51	-2,53	-0,73	-0,70	-0,80
673	1,49	-2,14	-0,50	-0,50	-0,56
683	1,46	-1,85	-0,31	-0,25	-0,30
693	1,44	-1,62	-0,11	-0,07	-0,06
703	1,42	-1,43	0,05	0,08	0,13
713	1,40	-1,26	0,14	0,18	0,24

Обробку результатів експерименту, яка полягає у математичному перетворенні кривої втрати маси, виконували у програмі MS-Excel. На рис. 3.11 наведено графіки логарифмічної залежності втрати маси зразків Δm від оберненої температури $10^3/T$.

Аналіз швидкостей деструкції досліджуваних композитів дозволив отримати рівняння залежності втрати маси зразків Δm від оберненої температури $10^3/T$, K^{-1} для епоксидної матриці і КМ з різним вмістом дисперсних часток СПШ. На основі отриманих рівнянь розраховували енергію активації E термоокиснювальної деструкції розроблених матеріалів (табл. 3.7).

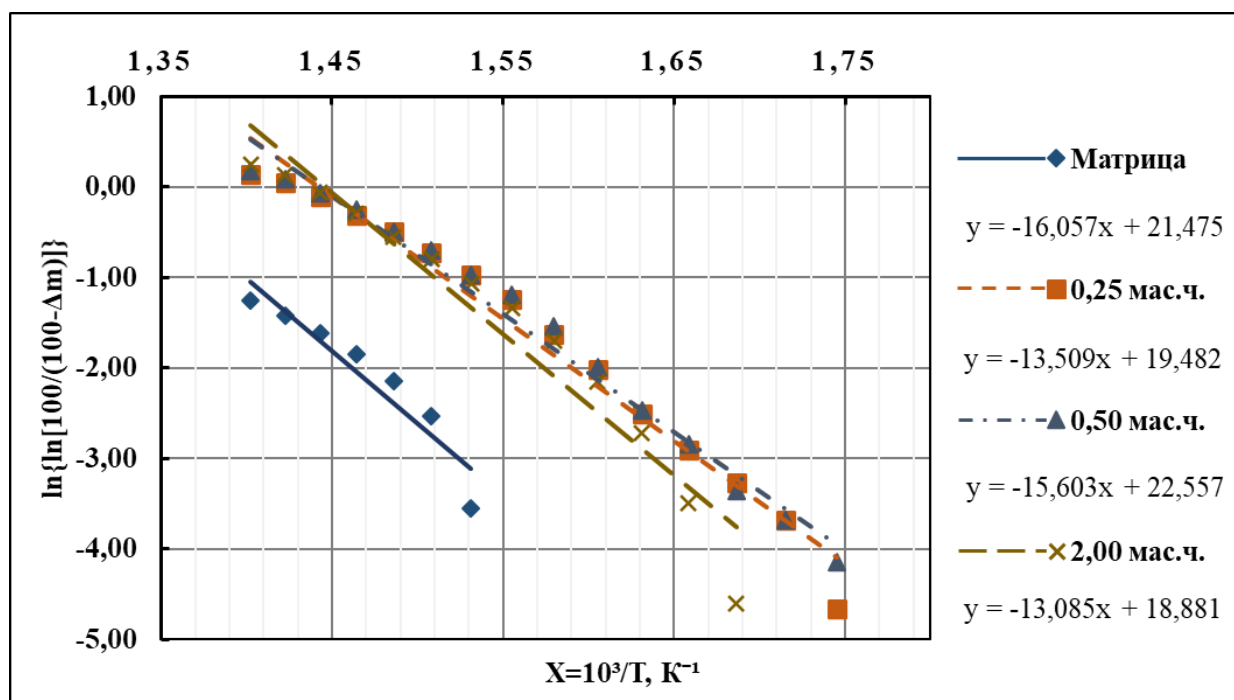


Рис. 3.11. Графічна залежність швидкості деструкції модифікованих малеїновим ангідридом КМ

Таблиця 3.7

Результати графічного визначення енергії активації (E) при термоокиснючій деструкції КМ з модифікатором МА

q , мас.ч.	x_n	x_k	x_i	y_n	y_k	y_i	$tq(\varphi)$	E , кДж/моль
0	1,531	1,403	0,128	-1,053	-3,108	2,055	16,057	133,5
0,25	1,745	1,403	0,342	0,529	-4,091	4,620	13,509	112,3
0,50	1,745	1,403	0,342	0,522	-3,952	4,475	15,485	128,8
2,00	1,686	1,403	0,283	0,666	-3,750	4,416	15,603	129,7

Загальновідомо, що енергія активації свідчить про швидкість перебігу процесів термодеструкції. Встановлено, що немодифікована матриця відзначається показником енергії активації на рівні – $E = 133,5$ кДж/моль (табл. 3.7). Введення модифікатора малеїнового ангідриду призводить до

несуттєвого зменшення значення енергії активації. При цьому зазначимо, що найвищими показниками даної характеристики серед усього спектру досліджуваних модифікованих матеріалів відрізняються КМ із МА у кількості $q = 0,50 \dots 2,00$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Для таких КМ значення енергії активації становлять $E = 128,8 \dots 129,7$ кДж/моль, що несуттєво відрізняється від аналогічного показника, характерного для вихідної матриці.

3.4. Висновки

3.4.1. Встановлено оптимальний вміст модифікатора малеїнового ангідриду для формування модифікованої епоксидної матриці з покращеними адгезійними і механічними властивостями. Доведено, що при формуванні композитів з поліпшеними адгезійними і фізико-механічними властивостями необхідно формувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), модифікатор малеїновий ангідрид ($q = 0,25$ мас.ч.).

Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників властивостей композитів:

- адгезійної міцності при відриві у 1,3 разів (від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 31,1$ МПа);

- руйнівних напружень при згинанні у 2,4 разів (від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 117,3$ МПа);

- ударної в'язкості у 1,9 разів (від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 13,7$ кДж/м²).

Зазначимо, що модуль пружності і залишкові напруження такого матеріалу зменшуються порівняно з вихідною епоксидною матрицею у 1,2 разів (від $E = 2,8$ ГПа до $E = 2,4$ ГПа та від $\sigma_3 = 1,4$ МПа до $\sigma_3 = 1,2$ МПа відповідно). Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні одно- чи багат шарових захисних покриттів різного функціонального призначення.

3.4.2. На основі результатів дослідження теплофізичних властивостей композитів залежно від вмісту модифікатора малеїнового ангідриду можна констатувати наступне. Для формування композитного матеріалу чи захисного покриття з поліпшеними теплофізичними властивостями у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатор малеїновий ангідрид у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. У такому випадку формуються матеріал, у якому, порівняно з немодифікованою матрицею, показники температури склування збільшуються від $T_c = 327$ К до $T_c = 335$ К, теплостійкості (за Мартенсом) від $T = 341$ К до $T = 362$ К, а термічний коефіцієнт лінійного розширення у області температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К зменшується від $\alpha = 9,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹ до $\alpha = 4,4 \times 10^{-5}$ К⁻¹.

Можна констатувати, що вміст у зв'язувачі малеїнового ангідриду за незначного вмісту ($q = 0,5$ мас.ч.) активує процеси міжфазової взаємодії при структуроутворенні епоксидних КМ, у результаті чого збільшується кількість як фізичних, так і хімічних зв'язків на одиницю об'єму полімеру. Це передбачає збільшення ступеня гель-фракції у КМ, і, відповідно, поліпшуються як когезійні, так і теплофізичні властивості модифікованих КМ. Розроблений матеріал доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні захисних покриттів, які заплановано експлуатувати в умовах впливу підвищених температур і динамічних чи статичних навантажень.

3.4.3. За результатами дослідження перебігу процесів деструкції структури епоксидних композитів можна стверджувати наступне. Важливими критеріями при оцінці термостійкості, яку аналізували методом ТГА, нами вибрано показник втрати маси, а також початкову та кінцеву температуру в умовах впливу теплового поля. Встановлено, що з точки зору початку і закінчення процесу термодеструкції, а також на основі аналізу динаміки відносного показника втрати маси зі збільшенням вмісту модифікатора можна констатувати, що оптимальним є введення у епоксидний зв'язувач модифікатора у кількості $q = 2$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Такий матеріал відзначається наступними характеристиками:

- температура початку втрати маси, стосовно вихідної епоксидної матриці, збільшується на $\Delta T_n = 5$ К (від $T_n = 588$ К до $T_n = 593$ К);

- кінцева температура втрати маси, стосовно вихідної епоксидної матриці, збільшується на $\Delta T_k = 29$ К (від $T_k = 710$ К до $T_k = 739$ К);

- відносна втрата маси, стосовно вихідної епоксидної матриці, упродовж усієї області дослідження зменшується на 6,7 % (від $\varepsilon_m = 80,7$ % до $\varepsilon_m = 74,0$ %).

3.4.4. Для підтвердження результатів дослідження процесів термодеструкції матриці і епоксидних композитів паралельно проводили випробування матеріалів методом ДТА. Як основні критерії для порівняльного аналізу термостійкості композитів вибрано температурні інтервали екзо ефектів (температури початку і закінчення екзо ефекту) та максимальне значення екзо ефекту.

Доведено, що за показниками ДТА оптимальним при формуванні модифікованої матриці є вміст модифікатора малеїнового ангідриду у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Введення у зв'язувач малеїнового ангідриду за такого вмісту забезпечує стосовно вихідної епоксидної матриці наступне:

- початкова температура екзо ефекту практично не змінюється;
- кінцева температура екзо ефекту зростає на $\Delta T_k = 9$ К (від $T_k = 659$ К до $T_k = 668$ К);
- максимальне значення екзо ефектів збільшується на $\Delta T_{max} = 12$ К (від $T_{max} = 518$ К до $T_{max} = 530$ К).

3.4.5. Введення модифікатора малеїнового ангідриду призводить до несуттєвого зменшення значення енергії активації. При цьому зазначимо, що найвищими показниками даної характеристики серед усього спектру досліджуваних модифікованих матеріалів відрізняються модифіковані малеїновим ангідридом епоксидні композити із вмістом добавки у кількості $q = 0,5 \dots 2,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Для таких КМ значення енергії активації становлять $E = 128,8 \dots 129,7$ кДж/моль, що несуттєво відрізняється від аналогічного показника, характерного для вихідної матриці.

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТАЛЕЙ ЗАСОБІВ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ ЗА РАХУНОК ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ З ДИСПЕРСНИМИ ТА ВОЛОКНИСТИМИ ДОБАВКАМИ

Деталі засобів транспорту, сформовані здебільшого на основі металів чи сплавів, піддаються постійній дії механічних статичних та динамічних навантажень. Окрім того, засоби водного транспорту додатково піддаються дії як агресивних середовищ (річкова та морська вода; атмосферні ефекти, що передбачають зміну тиску, вологості, а також вплив газо- чи гідроабразиву; статичні та динамічні ударні навантаження), так і знакозмінних чи циклічних температур. Наведені фактори у комплексі призводять до передчасного старіння матеріалів, що передбачає інтенсивне зниження показників їхніх характеристик і, як наслідок, вихід із ладу деталей технологічного устаткування.

Вирішенням даної проблеми є використання полімерних композитних матеріалів (КМ) з підвищеними експлуатаційними характеристиками, які можна застосовувати як об'єкти (деталі чи вузли в цілому), так і у вигляді захисних покриттів. Підвищена стійкість до зношування та корозії полімерних композитів дозволяє, порівняно з традиційними металами і сплавами на їх основі, суттєво збільшити міжремонтний період експлуатації технологічного устаткування водного транспорту.

У цьому плані перспективним і достатньо ефективним способом збільшення ресурсу роботи деталей засобів транспорту є використання захисних полімерних КМ на епоксидній основі. Такі матеріали, окрім покращеної адгезійної та когезійної міцності, характеризуються підвищеними показниками зносостійкості, особливо при експлуатації виробів в умовах впливу теплового поля. Однак, слід зазначити, що застосування даних матеріалів регламентується вимогами сьогодення, що передбачає підвищені

показники таких характеристик у комплексі як адгезійна міцність, механічні та теплофізичні властивості. Розробка таких матеріалів передбачає збільшення ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту за рахунок збільшення їх зносостійкості, у тому числі й гідроабразивної, що є досить актуальним при експлуатації суден.

На сьогодні цього досягають, вводячи у епоксидний зв'язувач модифікатори і дисперсні або дискретні волокнисті наповнювачі за оптимального вмісту. З одного боку це дозволяє підвищити показники міцності матеріалів (шляхом введення дисперсних добавок), а з іншого боку – поліпшується пластичність композитів (у результаті наявності у гетерогенних системах модифікаторів та дискретних волокон). Такий підхід у напрямку прогнозованого введення активних до міжфазової взаємодії добавок забезпечує синергетичний ефект у покращенні у комплексі властивостей полімерних композитів, у тому числі й гідроабразивної зносостійкості, що у подальшому нівелює передчасне старіння матеріалів. Це, у свою чергу, забезпечує збільшення міжремонтного ресурсу роботи засобів водного транспорту.

4.1. Вплив синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку на адгезійні і фізико-механічні властивості епоксидних композитів

Згідно праць авторів [70, 72] можна стверджувати, що властивості композитів і покриттів на їх основі покращують у результаті введення у полімерний зв'язувач дисперсних наповнювачів за оптимального вмісту. При цьому зазначають, що дисперсні порошки повинні мати наступні властивості:

- бути активними до фізичної та хімічної взаємодії з полімерним зв'язувачем, а це передбачає наявність на їх поверхні активних центрів;
- наперед задані розміри мікродисперсного порошку, які визначають його питому площу поверхні;
- наявність окисної плівки на поверхні часток наповнювача, яка нівелює процеси міжфазової взаємодії.

Виходячи з наведеного вище, вважали достатньо активним до пришвидшення процесів міжфазового структуроутворення є частки синтезованого наповнювача у вигляді карбідного титано-алюмінієвого порошку (КТАП). Слід зазначити, що формування наповнювача проводили високовольтним електророзрядним (ВЕР) синтезом за методикою, розробленою науковцями Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України і детально описаною ними у працях [75, 76]. На початковому етапі при синтезі наповнювача з наперед заданою накопиченою енергією одиничного розряду, яка становила 1 кДж, як вихідний матеріал використано суміш порошків наступного складу: Ti (85 %) + Al (15 %). Авторами [75, 76] використано 1-вістрійну конструкцію електронної системи, згідно якої варіювали розподіл електричного поля та плазових утворень у об'ємі розрядної камери. У результаті відбулося подрібнення дисперсних часток та зміна їх фазового складу, внаслідок чого отримали мікродисперсний порошок КТАП, що містить синтезовані високомодульні сполуки Ti, Al₃Ti та Ti₃AlC₂. На наш погляд введення такої активної добавки дозволить за рахунок покращення міжфазової взаємодії поліпшити, стосовно вихідної епоксидної матриці, у комплексі адгезійні, фізико-механічні та теплофізичні властивості нових полімерних КМ.

У роботі експериментально встановлено, що адгезійна міцність при відриві вихідної епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,8$ МПа (рис. 4.1). Показано, що введення у епоксидний зв'язувач активної добавки КТАП з розміром часток $d = 10 \dots 12$ мкм за незначного вмісту – $q = 0,2$ мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20 приводить до підвищення адгезійної міцності матеріалів у 1,6 разів (міцність адгезійних з'єднань збільшується від $\sigma_a = 24,8$ МПа для епоксидної матриці до $\sigma_a = 38,5$ МПа). Надалі збільшення кількості наповнювача у КМ призводить до монотонного зменшення показників адгезійної міцності матеріалів і за вмісту добавки у кількості $q = 2,0$ мас.ч. міцність адгезійних з'єднань становить $\sigma_a = 32,2$ МПа. Можна стверджувати, що оптимальним вмістом наповнювача для покращення адгезійної міцності розроблених КМ є $q = 0,2$ мас.ч. У цьому випадку максимально взаємодіють

активні центри на поверхні дисперсних часток, такі як Ti , Al_3Ti та Ti_3AlC_2 , з епоксидними, гідроксильними, карбонільними та карбоксильними групами епоксидного зв'язувача. При цьому введення часток за більшого вмісту призводить до погіршення адгезійних властивостей КМ внаслідок недостатньої взаємодії активних центрів (у результаті їхнього надлишку на одиницю об'єму у матеріалі) з макромолекулами полімеру.

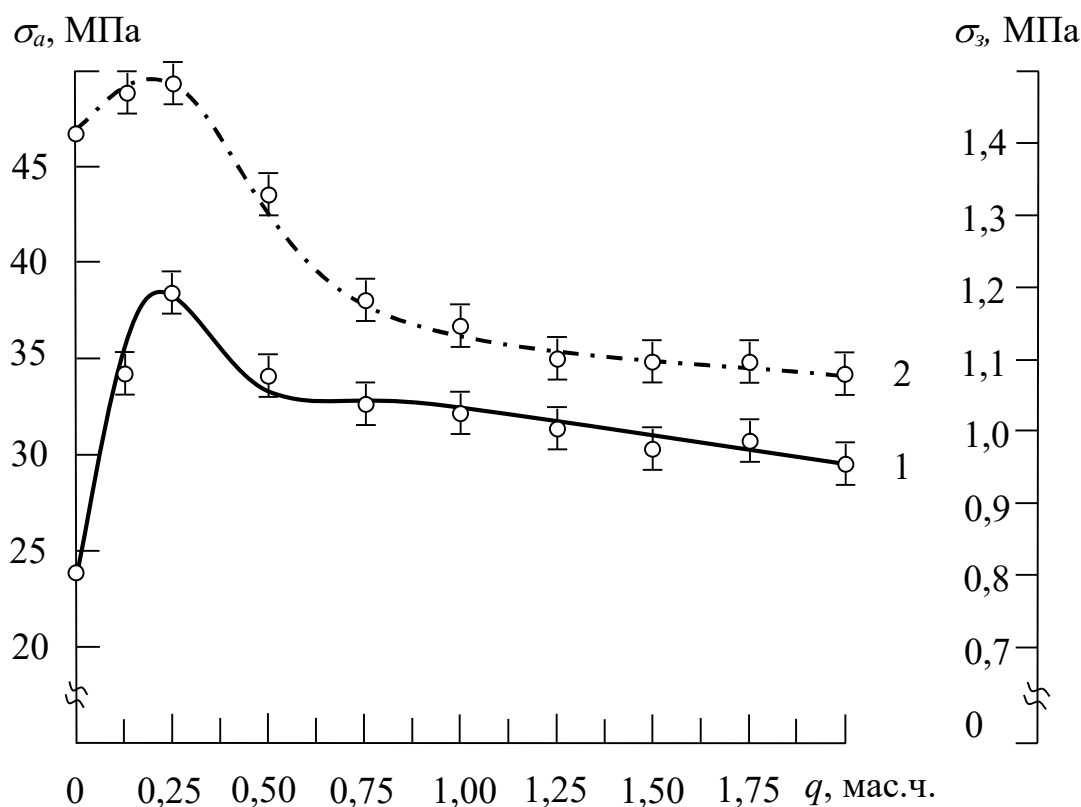


Рис. 4.1. Залежність адгезійної міцності і залишкових напружень у КМ від вмісту часток КТАП: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_3). Матеріал основи – сталь марки Ст 3.

Паралельно досліджували показники залишкових напружень у матеріалах залежно від кількості дисперсного наповнювача. Доведено (рис. 4.1, крива 2), що залишкові напруження для вихідної епоксидної матриці мають величину $\sigma_3 = 1,4$ МПа. Введення наповнювача КТАП за незначного вмісту ($q = 0,2$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20) забезпечує несуттєве збільшення залишкових напружень у КМ. У цьому випадку показники КМ,

порівняно з полімерною матрицею, практично на відрізняються, знаходяться у межах похибки експерименту і становлять $\sigma_3 = 1,5$ МПа. Надалі введення часток у кількості $q = 0,5 \dots 2,0$ мас.ч. приводить до монотонного зменшення залишкових напружень від $\sigma_3 = 1,3$ МПа до $\sigma_3 = 1,1$ МПа.

Зазначимо що порівняльний аналіз залежностей адгезійної міцності та залишкових напружень у КМ від вмісту часток КТАП дозволяє констатувати про їх повну кореляцію. Найбільшу адгезійну міцність і максимальні показники залишкових напружень спостерігали для КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,2$ мас.ч. Це свідчить не лише про достовірність отриманих результатів дослідження, але й про те, що за такого вмісту наповнювача формується максимально зшита структура полімеру, яка передбачає активацію взаємодії адгезиву як з частками добавки, так і з металевою основою.

Зазначимо, що при формуванні покриттів зі значною гідроабразивною зносостійкістю важливим є не лише рівень їх адгезійних показників, але й поліпшені когезійні властивості. У роботі когезійну міцність оцінювали за наступними критеріями: модуль пружності при згинанні, руйнівні напруження при згинанні, ударна в'язкість. Дані критерії вибрано з причини створення покриттів, які характеризуються значним опором до впливу тангенціальних та нормальних ударних навантажень, які сприймає матеріал під ударною дією гідроабразиву.

На початковому етапі дослідження встановлено залежність величини сили згинаючого навантаження від абсолютного значення прогину зразків. Експериментально встановлено, що для усіх досліджуваних матеріалів із наповнювачем максимальна величина сили, яка спричиняє руйнування зразків, знаходиться у межах $\Delta F = 118 \dots 163$ Н, у той час як максимум абсолютної величини при руйнуванні композитів знаходиться у діапазоні значень $\Delta L = 0,8 \dots 1,1$ мм (рис. 4.2). Навпаки, для вихідної епоксидної матриці спостерігали наступні параметри: $\Delta F = 78$ Н, $\Delta L = 3,8$ мм. Це свідчить про різний механізм руйнування матриці і розроблених композитів. Можна стверджувати, що значна величина руйнівних навантажень і невеликий прогин

зразків свідчить про високу жорсткість матеріалів. Останні руйнуються при відносно великих навантаженнях і у пружній області.

Для епоксидної матриці (рис. 4.2) можна відзначити, що руйнування відбувається у області пластичних навантажень. Для такого матеріалу характерне невисоке значення діапазону сили навантаження, а також достатньо великий показник абсолютного прогину при руйнуванні.

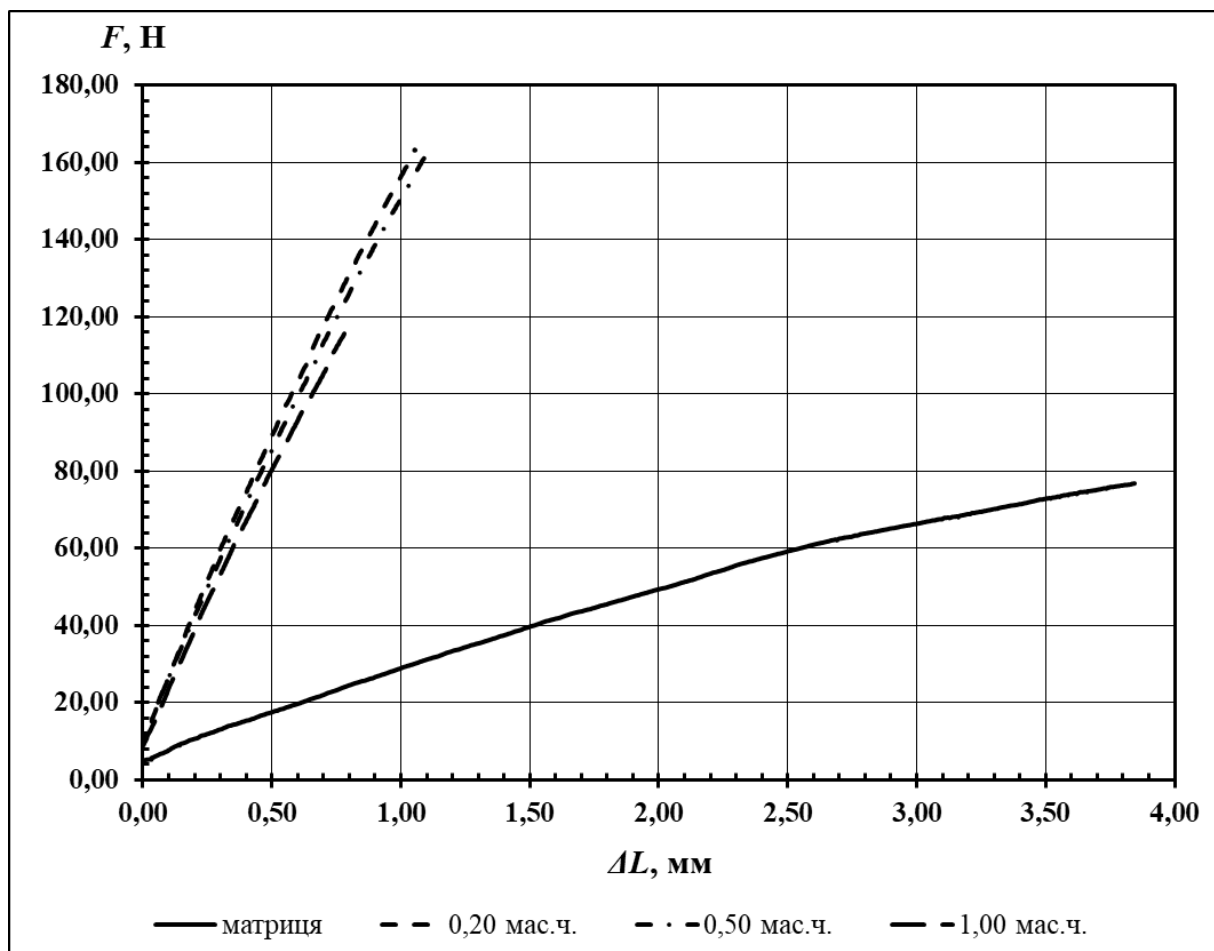


Рис. 4.2. Залежність прогину зразків від величини сили навантаження при згинанні зразків за різного вмісту мікродисперсного наповнювача КТАП

Далі аналізували розрахункові властивості вихідної матриці і КМ згідно графіків, наведених на рис. 4.2. Експериментально встановлено (рис. 4.3, крива 1), що модуль пружності при згинанні для епоксидної матриці становить $E = 2,8$ ГПа. Введення часток наповнювача КТАП за вмісту $q = 0,2$ мас.ч. на

100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 не впливає на показники модуля пружності матеріалу, адже його значення ($E = 2,7$ ГПа), порівняно з матрицею практично однакове, а різниця знаходиться в межах похибки експерименту ($\Delta E = 0,1$ ГПа).

Надалі збільшення вмісту дисперсних часток призводить до монотонного зменшення модуля пружності матеріалів. Зокрема, показано, що введення часток у кількості $q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч. забезпечує створення матеріалів з модулем пружності $E = 2,3 \dots 2,5$ ГПа. Можна стверджувати, що наповнення епоксидних композитів частками КТАП не приводить до покращення модуля пружності розроблених КМ.

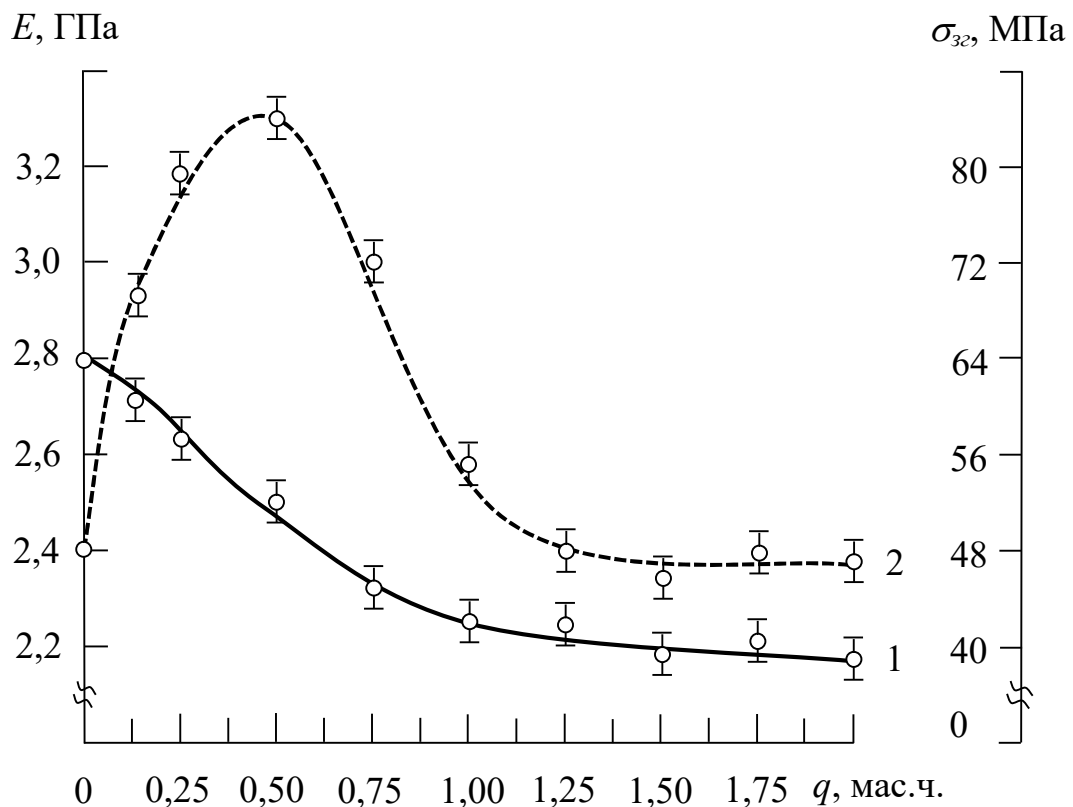


Рис. 4.3. Залежність фізико-механічних властивостей епоксидних КМ від вмісту наповнювача КТАП: 1 – модуль пружності при згинанні (E); 2 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32})

Паралельно у роботі досліджено руйнівні напруження при згинанні епоксикомпозитів, позаяк дана характеристика є важливою для аналізу поведінки поверхневого шару матеріалів під впливом зовнішніх статичних та динамічних навантажень. Встановлено (рис. 4.3, крива 2), що величина руйнівних напружень при згинанні для епоксидної матриці становить $\sigma_{32} = 48,0$ МПа. Введення часток за незначного вмісту (у кількості $q = 0,2$ мас.ч.) приводить до суттєвого збільшення показників руйнівних напружень при згинанні КМ. У цьому випадку останні збільшуються від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_{32} = 73,2$ МПа. Максимум на кривій залежності «руйнівні напруження при згинанні – вміст у КМ наповнювача КТАП» спостерігали для КМ із вмістом добавки у кількості $q = 0,5$ мас.ч. Формування такого матеріалу забезпечує збільшення руйнівних напружень у 1,7 разів (показники, порівняно з матрицею, зростають від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 80,8$ МПа. Надалі збільшення вмісту у КМ дисперсного порошку сприяє інтенсивному зменшенню значення руйнівних напружень при згинанні до $\sigma_{32} = 44,3$ МПа, що є нижчим від аналогічного значення для вихідної матриці. Отже, можна констатувати ефективний вплив часток КТАП на покращення когезійної міцності розроблених КМ. Якщо введення часток наповнювача за вмісту $q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. не впливає на показники модуля пружності матеріалів (спостерігали їх несуттєве зменшення порівняно з матрицею), то формування композитів за такого ж вмісту часток забезпечує у 1,5...1,7 разів підвищення показників руйнівних напружень при згинанні розроблених композитів.

Виходячи з означеного вище, вважали за необхідне дослідити когезійну міцність КМ при ударних навантаженнях. Заплановано, що розроблені матеріали будуть експлуатувати при дії гідроабразиву, тому їх міцність при ударі має актуальне значення.

Експериментально встановлено (рис. 4.4), що ударна в'язкість вихідної епоксидної матриці становить $W = 7,4$ кДж/м². Введення часток порошку за незначного вмісту $q = 0,2$ мас.ч. забезпечує суттєве збільшення ударної в'язкості КМ (від $W = 7,4$ кДж/м² для епоксидної матриці до $W = 12,3$ кДж/м²).

Максимум міцності при ударних навантаженнях серед усієї гама досліджуваних матеріалів спостерігали для композитів, які містять наповнювач у кількості $q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч. Такі матеріали відрізняються ударною в'язкістю, яка у 1,8 разів перевищує аналогічну характеристику для епоксидної матриці (в'язкість при ударі зростає від $W = 7,4$ кДж/м² для матриці до $W = 13,4 \dots 13,7$ кДж/м²). Надалі за збільшення вмісту часток до $q = 1,5$ мас.ч. формуються КМ, у яких ударна в'язкість становить $W = 11,6$ кДж/м². Тобто, спостерігали тенденцію до погіршення даної властивості. Отже, можна стверджувати про суттєвий вплив вибраного нами наповнювача на когезійні властивості розроблених матеріалів.

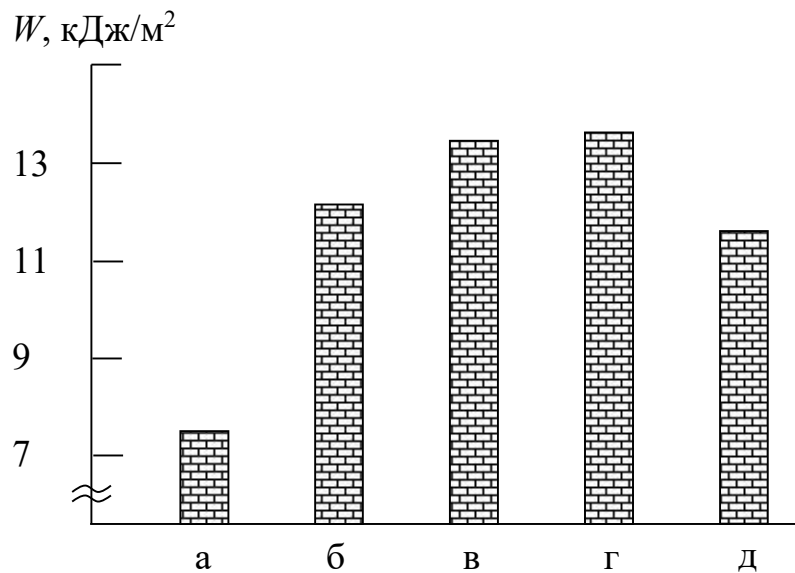


Рис. 4.4. Залежність ударної в'язкості (W) від вмісту (q) наповнювача КТАП у КМ: а) матриця (контрольний зразок); б) $q = 0,2$ мас.ч.; в) $q = 0,5$ мас.ч.; г) $q = 1,0$ мас.ч.; д) $q = 1,5$ мас.ч.

З метою детального аналізу механізму руйнування матеріалів під впливом ударних навантажень додатково досліджували їх структуру зламу методом оптичної мікроскопії. Зазначимо, що аналізували поверхню зламу зразків з наперед вибраним, найбільш цікавим для нас, вмістом дисперсних часток у КМ: $q = 0,2$ мас.ч., $q = 0,5$ мас.ч., $q = 1,0$ мас.ч.

Показано (рис. 4.5, а), що руйнування зразків, наповнених частками СЗКШ за вмісту $q = 0,2$ мас.ч., відбувається за майже прямою лінією. Це є свідченням того, що матеріал не достатньо чинить опір зовнішнім навантаженням, а фронт поширення тріщин має прямолінійний характер. На поверхні зламу таких зразків помітна (рис. 4.5, б, в) сітка ліній сколювання, відмічені заглиблення і кратери, що є свідченням достатньо напруженого стану у таких системах. Можна стверджувати про невисоку надійність при експлуатації таких матеріалів.

Навпаки, для КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. спостерігали криволінійний характер поверхні зламу (рис. 4.5, г). Це дозволяє стверджувати про підвищені когезійні характеристики композитів із наповнювачем за такого вмісту.

На завершальному етапі дослідження з метою підтвердження наведених вище результатів аналізували мікросвітлини поверхні зламу розроблених епоксидних композитів. Експериментально встановлено (рис. 4.5, а), що для композиту, який містить частки КТАП у кількості $q = 0,2$ мас.ч. спостерігали прямолінійний характер фронту поширення тріщин. При цьому на поверхні зламу таких зразків спостерігали нерівномірність площини сколювання, яка характеризується заглибинами і кратерними включеннями, що свідчить про значний вплив залишкових напружень на тріщиностійкість даного композиту (рис. 4.5, б).

Навпаки, аналіз мікросвітлин зламу КМ з частками порошку КТАП у кількості $q = 0,5$ мас.ч. дозволяє констатувати наступне. Поверхня зламу зразків відзначається криволінійним характером зламу (рис. 4.5, в), що дозволяє констатувати про вплив часток наповнювача на збільшення траєкторії фронту поширення тріщин. Це вказує на підвищену когезійну міцність таких гетерогенних композитів. При цьому поверхня зламу таких матеріалів характеризується в'язким характером руйнування (рис. 4.5, г). На ній відсутні різного роду включення, а рельєф є пологим, що підтверджує наведені вище результати і теоретичні припущення.

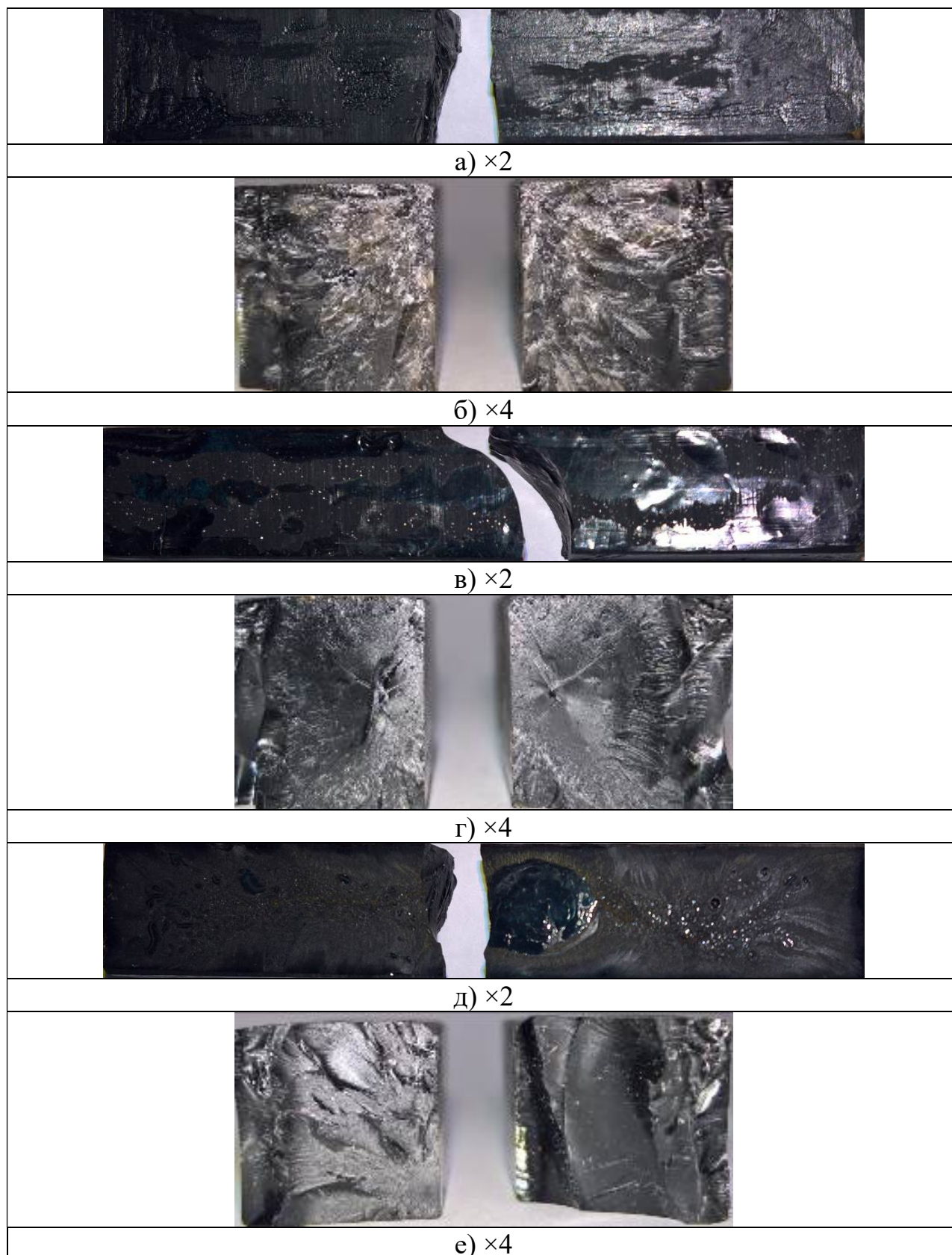


Рис. 4.5. Мікросвітлини зламу КМ із різним вмістом мікродисперсного наповнювача КТАП, q , мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20:
а, б) 0,2; в, г) 0,5; д, е) 1,0.

Аналогічно аналізували мікросвітлини зламу композитів, наповнених КТАП у кількості $q = 1,0$ мас.ч. Експериментально встановлено, що фронт поширення тріщин має прямолінійний характер (рис. 4.5, д). Крім того, встановлено наявність кратеру на зовнішній поверхні зразка, що свідчить про відколювання частини композиту під час його ударного руйнування. Наведене твердження підтверджено світлинами, наведеними на рис. 4.5, е. Доведено, наявність значної кількості тріщин на поверхні зламу (світлина ліворуч), а також існування кратеру відносно великого об'єму (світлина праворуч), що підтверджує відшарування частини композиту при дослідженні. Можна констатувати про невелику міцність таких матеріалів у часі, що передбачає їх швидке старіння при експлуатації у критичних умовах

Отже, можна стверджувати, що у роботі на основі проведеного комплексу дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей композитів встановлено оптимальний вміст синтезованого мікродисперсного наповнювача КТАП. Введення у епоксидний зв'язувач часток КТАП за оптимального вмісту $q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 забезпечує підвищення стосовно епоксидної матриці показників адгезійної міцності від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 38,5$ МПа, при цьому руйнівні напруження при згинанні збільшуються від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 80,8$ МПа, а ударна в'язкість КМ від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 13,4$ кДж/м².

4.2. Теплофізичні властивості епоксидних композитів, наповнених синтезованим карбідним титано-алюмінієвим порошком

Сучасна промисловість, у тому числі й транспортна галузь, вимагає створення нових матеріалів з необхідним комплексом властивостей, які забезпечуватимуть максимальне збільшення ресурсу роботи устаткування. При цьому, окрім підвищених показників механічних характеристик, матеріали для відновлення і ремонту деталей повинні відзначатись також і поліпшеними теплофізичними властивостями. Останні є важливими, позаяк деталі машин та механізмів можуть піддаватися впливу підвищених чи знакозмінних

температур. Це, у свою чергу, може призвести до передчасного руйнування матеріалів, що відповідно призводить до швидкого виходу з ладу несучих деталей.

Перспективним у цьому плані є використання полімеркомпозитних матеріалів і захисних покриттів на епоксидній основі. Такі матеріали широко використовують у транспортній галузі з метою покращення експлуатаційних характеристик устаткування. При цьому збільшення гідроабразивної зносостійкості матеріалів, які працюють в умовах впливу теплового поля, досягають наповненням матеріалів різного роду добавками, у тому числі й уведенням дисперсних наповнювачів. Мікродисперсні частки, за умови їх активності до міжфазової взаємодії з полімером, забезпечують поліпшення когезійних властивостей композитів, що дозволяє підвищити їх теплофізичні властивості.

У п. 4.1 було доведено ефективність впливу як наповнювача синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку (КТАП) ($d = 10...12$ мкм) на покращення як адгезійних, так і механічних властивостей розроблених епоксидних КМ. Тому вважали за доцільне дослідити вплив вмісту даного наповнювача на структуру і властивості матеріалів в умовах впливу теплового поля. Результати таких досліджень наведено у даному підрозділі дисертаційної роботи.

За критерії оцінювання теплофізичних властивостей епоксидних КМ вибрано: теплостійкість (за Мартенсом), температура склування та термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР). Зазначимо, що при оптимізації вмісту наповнювача у гетерогенних системах враховували наведені вище показники властивостей у комплексі. Лише такий підхід, на наш погляд, дозволить оцінити не лише показники окремих характеристик розроблених матеріалів та параметри їх структури, але й дозволить спрогнозувати їх поведінку при експлуатації за підвищених температур.

На попередньому етапі досліджували теплостійкість (за Мартенсом) матриці та епоксидних композитів. Дану властивість вибрано як одну із

основних з умови, що вона характеризує стійкість матеріалів до зміни механічних властивостей за температурних навантажень.

Експериментально встановлено (рис. 4.6, крива 1), що теплостійкість вихідної епоксидної матриці становить $T = 341$ К. Введення наповнювача КТАП у кількості $q = 0,2$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 забезпечує підвищення теплостійкості від $T = 341$ К (для епоксидної матриці) до $T = 356$ К. Додаткового зростання теплостійкості досягали шляхом введення дисперсних часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. Показано (рис. 4.6), що за такого вмісту наповнювача формується композит із теплостійкістю $T = 359$ К, що на $\Delta T = 18$ К перевищує аналогічний показник, характерний для полімерної матриці. Надалі збільшення вмісту наповнювача у епоксидному композиті є недоцільним, оскільки за вмісту часток у кількості $q = 1,0$ мас.ч. формується матеріал, теплостійкість якого становить $T = 348$ К.

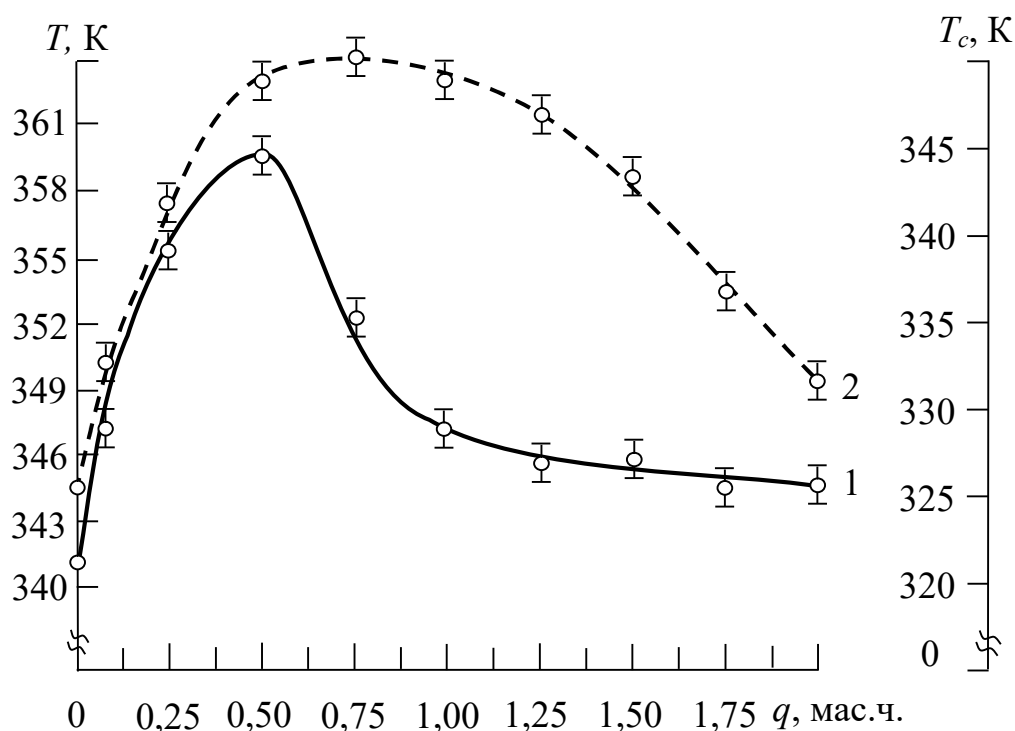


Рис. 4.6. Залежність теплофізичних властивостей епоксидних КМ від вмісту мікродисперсного наповнювача КТАП: 1 – теплостійкість (T); 2 – температура склування (T_c).

Аналогічно досліджували температуру склування матеріалів за такого ж вмісту дисперсного наповнювача. Показано (рис. 4.6, крива 2), що температура склування епоксидної матриці становить $T_c = 327$ К. Введення у епоксидний зв'язувач часток за незначного вмісту ($q = 0,2$ мас.ч.) забезпечує підвищення температури склування від $T_c = 327$ К до $T_c = 335$ К. Надалі спостерігали монотонне підвищення температури склування композитів зі збільшенням вмісту наповнювача. Доведено (рис. 4.6, крива 2), що максимальними показниками температури склування серед усього діапазону досліджуваних матеріалів відзначається КМ із вмістом часток у кількості $q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч. Вони характеризуються показниками температури склування $T_c = 348 \dots 350$ К, які на $\Delta T_c = 21 \dots 23$ К є вищими за аналогічний показник, характерний для епоксидної матриці.

На основі результатів проведених досліджень можна констатувати наступне. Оптимальним вмістом наповнювача для формування матеріалів з поліпшеними показниками теплофізичних властивостей у комплексі є $q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Встановлено, що введення часток за такого вмісту забезпечує підвищення теплостійкості від $T = 341$ К (для епоксидної матриці) до $T = 356 \dots 359$ К. Аналогічно за даної кількості мікродисперсного наповнювача КТАП порівняно з вихідною матрицею температура склування матеріалів зростає від $T_c = 327$ К до $T_c = 348 \dots 350$ К. Вважали, що саме такі матеріали із незначним вмістом дисперсної добавки можна використовувати у вигляді захисних покриттів для деталей транспортних машин, які працюють при термічних навантаженнях.

З метою підтвердження наведених вище положень у роботі додатково досліджено термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) епоксидних композитів. Визначали ТКЛР матеріалів за різного вмісту мікродисперсного наповнювача КТАП у різних температурних діапазонах вимірювань. Встановлено, що ТКЛР вихідної епоксидної матриці у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К становить $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4.7, табл. 4.1). Введення синтезованого порошку незалежно від його вмісту у епоксидній матриці

приводить до суттєвого зменшення ТКЛР КМ. Показано (табл. 4.1), що у такому випадку за даного діапазону температур ТКЛР КМ зменшується стосовно вихідної матриці у 2,2 разів (від $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $\alpha = 2,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Це свідчить про суттєвий вплив наповнювача на теплофізичні властивості КМ, що підтверджує результати дослідження теплостійкості та температури склування розроблених епоксикомпозитів.

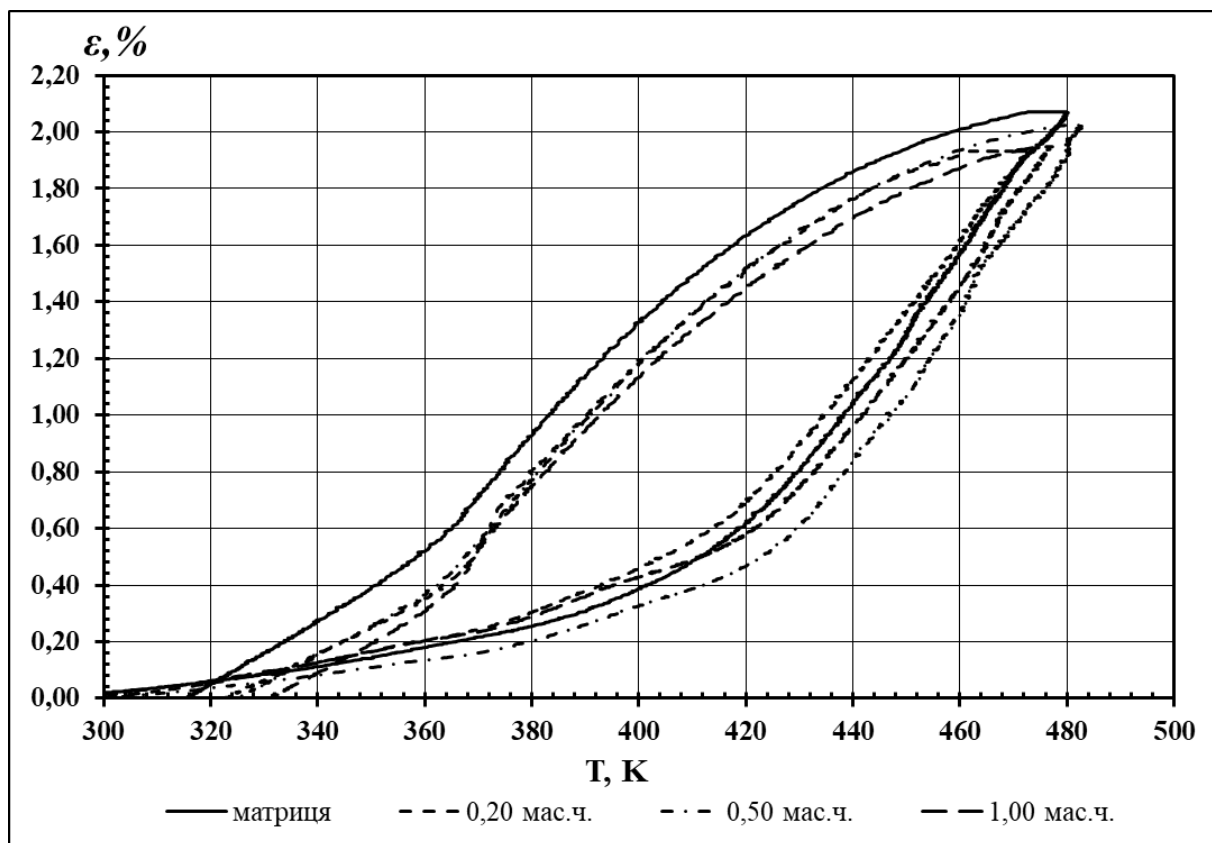


Рис. 4.7. Дилатометричні криві КМ із різним вмістом мікродисперсного наповнювача КТАП: а) $q = 0,05$ мас.ч.; б) $q = 0,50$ мас.ч.; в) $q = 2,00$ мас.ч.

Збільшення температурного діапазону дослідження призводить до зростання ТКЛР усіх без винятку композитів. Зокрема, встановлено, що у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K}$ значення ТКЛР для епоксидної матриці зростає до $\alpha = 6,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Аналіз ТКЛР КМ показує наступні результати: найменшим значенням коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = 3,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) характеризується композит із вмістом часток у кількості $q = 0,2$ мас.ч., а

найбільшим ($\alpha = 3,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) – матеріал із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,5$ мас.ч.

Таблиця 4.1

Термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) КМ при різних температурних діапазонах дослідження

№	Вміст наповнювача КТАП, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$			
		Температурні діапазони дослідження, $\Delta T, \text{ K}$			
		303...323	303...373	303...423	303...473
1	Матриця	6,3	6,8	9,9	10,9
2	0,2	2,9	3,1	4,7	9,8
3	0,5	2,9	3,3	5,3	10,8
4	1,0	2,9	3,4	5,6	10,6

У області температури склування ($\Delta T = 303...423 \text{ K}$) отримали наступні результати. ТКЛР для епоксидної матриці зростає до $\alpha = 9,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Найменшим значенням ТКЛР серед усіх досліджених композитів характеризується матеріал із вмістом часток – $q = 0,2$ мас.ч. Він становить $\alpha = 4,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, що у 2,1 рази менше від аналогічного показника для матриці. Надалі збільшення вмісту часток ($q = 0,5...1,0$ мас.ч.) призводить до зростання ТКЛР до $\alpha = (5,3...5,6) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Цікавими є результати дослідження матеріалів у області високих температур ($\Delta T = 303...473 \text{ K}$), які є початком перебігу деструктивних процесів у полімерах. У даному діапазоні впливу теплового поля ТКЛР для епоксидної матриці становить $\alpha = 10,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. При цьому для композиту із вмістом часток $q = 0,2$ мас.ч. він є дещо нижчим – $\alpha = 9,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а для КМ із вмістом часток $q = 0,5...1,0$ мас.ч. ТКЛР майже не відрізняється від аналогічного показника для матриці, позаяк їхні значення знаходяться у межах – $\alpha = (10,6...10,8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Можна стверджувати, що експлуатувати розроблені

матеріали за таких температур не є доцільним, оскільки показники ТКЛР КМ не лише наближені до полімерної матриці, але й не чинять опір процесам деструкції, що підтверджено методами ДТА та ДТГ.

Крім того, на основі дослідження ТКЛР композитів можна стверджувати, що отримані дані добре узгоджуються з результатами дослідження теплостійкості та температури склування КМ. Однак, слід зазначити, що на основі аналізу дилатометричних кривих виявлено оптимум кількості мікродисперсного наповнювача у композитах, який становить $q = 0,2$ мас.ч. Серед усіх досліджуваних матеріалів незалежно від вибраного діапазону підвищення температури ТКЛР композиту із наповнювачем КТАП за такого вмісту є найнижчим.

Після дослідження теплофізичних властивостей матеріалів у комплексі цікавим з наукової і практичної точки зору було проведення аналізу структури матеріалів з метою уточнення природи хімічних зв'язків на межі поділу фаз «матриця – наповнювач». Такі результати дослідження дозволять уточнити механізм структуроутворення матеріалів, який передбачає покращення властивостей композитів за наявності активного синтезованого дисперсного наповнювача.

Природу хімічних зв'язків аналізували методом ІЧ-спектроскопії. На рис. 4.8 [90] наведено спектр вихідної полімерної матриці. Наявні на спектрі матриці $2873,94 \text{ см}^{-1}$ та $918,12 \text{ см}^{-1}$ смуги поглинання характерні для валентних коливань епоксидного кільця. Слід зазначити, що смуга поглинання при $2873,94 \text{ см}^{-1}$ також характеризує валентні коливання $-\text{CH}_2$. Смуга поглинання при $918,12 \text{ см}^{-1}$ відповідає за N-H маятникові коливання, а смуга поглинання за хвильового числа $2873,94 \text{ см}^{-1}$ характеризує коливання гідроксильних O-H груп, а також -C-H₂, -C-H-груп та радикалу -CH₃-C-.

За вмісту часток наповнювача встановлено зміщення піків смуги поглинання при $1049,28 \text{ см}^{-1}$ до $1054,62 \text{ см}^{-1}$. Це свідчить про взаємодію епоксидних груп зв'язувача з активними центрами на поверхні наповнювача. Крім того, за наявності синтезованого наповнювача встановлено зменшення

інтенсивності піків смуг поглинання, які відповідають за карбонільні C=O групи при хвильових числах $\nu = 1604,77$ і $1633,71 \text{ см}^{-1}$; карбоксильні COOH-групи при хвильовому числі $\nu = 1693,50 \text{ см}^{-1}$; вторинні аміни $-\text{NH}_2$ при хвильових числах $\nu = 1109,07$ та $1170,79 \text{ см}^{-1}$; гідроксильні $-\text{OH}-$ групи при хвильовому числі $\nu = 3925,14 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, що зменшення їхньої інтенсивності є наслідком взаємодії даних груп полімеру з активними центрами на поверхні наповнювача, таких як Ti , Al_3Ti та Ti_3AlC_2 . Такі новоутворені хімічні зв'язки збільшують густину структурної сітки композиту. Як наслідок поліпшується когезійна міцність гетерогенних систем, що підвищує показники як фізико-механічних, так і теплофізичних характеристик розроблених епоксидних композитів.

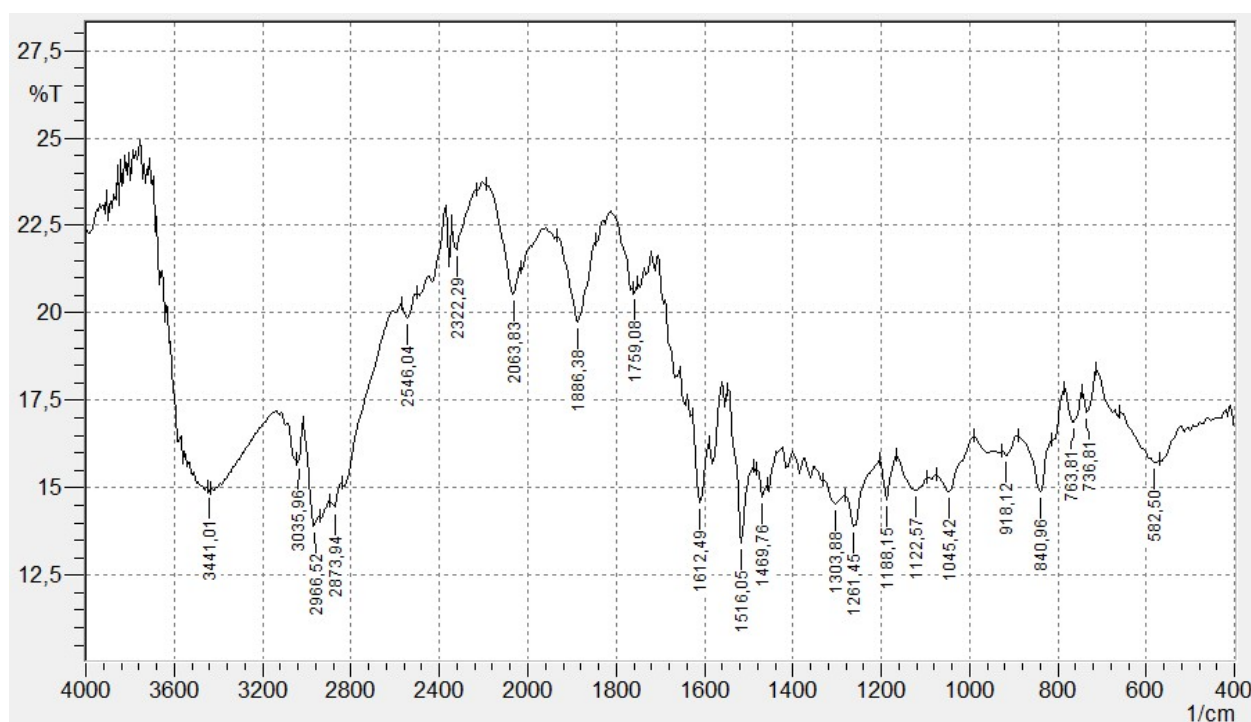


Рис. 4.8. ІЧ-спектр вихідної полімерної матриці на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 [90]

Додатково у роботі аналізували фрактограми епоксидних композитів, отримані методом електронної мікроскопії. Встановлено (рис. 4.9, а, б), що поверхня зламу епоксидних полімерних зразків, які містять наповнювач у

кількості $q = 0,2$ мас.ч., характеризується не досить рівномірною структурою. Виявлені включення пелюстковидної форми, розгалуження ліній сколювання градієнтного характеру. Це свідчить про нерівномірність сіткової структури у композиті, що може позначитись на властивостях матеріалів.

Навпаки, рівномірну структуру і пологу поверхню зламу спостерігали для КМ із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,5$ мас.ч. (рис. 4.9, в, г). Це є свідченням рівномірного розподілу наповнювача у гетерогенній системі. При цьому взаємодія активних центрів на поверхні часток із боковими групами макромолекул епоксидного олігомеру, що підтверджено методом ІЧ-спектроскопії, попереджує процеси поширення тріщин. Даний ефект безумовно приводить до поліпшення когезійної міцності композиту.

Аналіз поверхні зламу зразків, які містять наповнювач у кількості $q = 1,0$ мас.ч., дозволив встановити ділянки з чітко вираженою неоднорідною структурою (рис. 4.9, д, е). Для таких зразків характерні ступінчасті лінії сколювання та габаритні ділянки, що зумовлені формуванням мікрообластей внаслідок агрегації та недостатнього змочування часток наповнювача. Це передбачає локалізацію напруженого стану у КМ і, відповідно, погіршення його властивостей.

Отже, у роботі досліджено теплофізичні властивості композитних матеріалів, наповнених частками синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку. На основі аналізу динаміки теплостійкості, температури склування, ТКЛР залежно від вмісту у композитах наповнювача встановлено його оптимальний вміст у матеріалах. Показано, що введення часток у кількості $q = 0,2...0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 дозволяє у 1,5...2,2 рази підвищити показники теплофізичних властивостей композитів у комплексі. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено природу хімічних зв'язків, які виникають на межі поділу ваз «матриця – наповнювач». Це дозволило встановити механізм структуроутворення матеріалів, що підтвердило результати дослідження теплофізичних властивостей епоксикомпозитів.

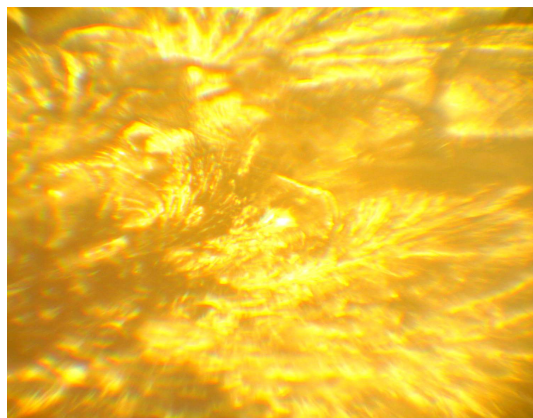
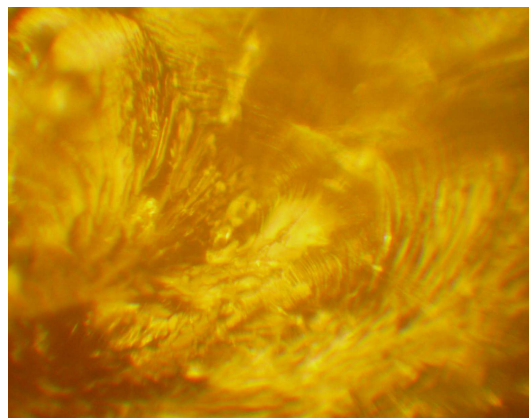
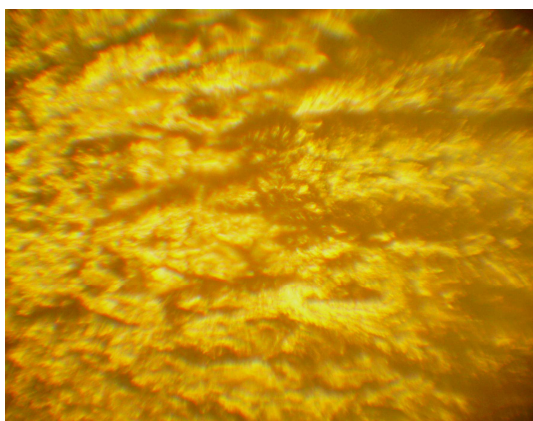
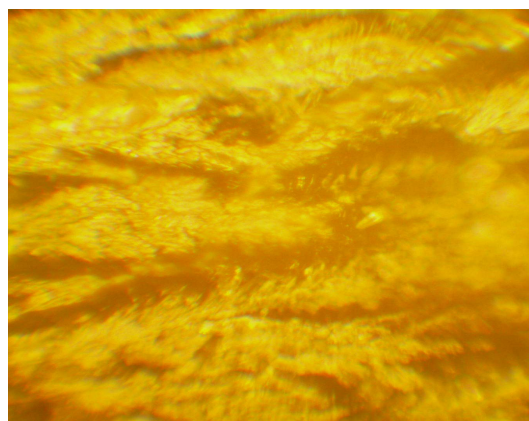
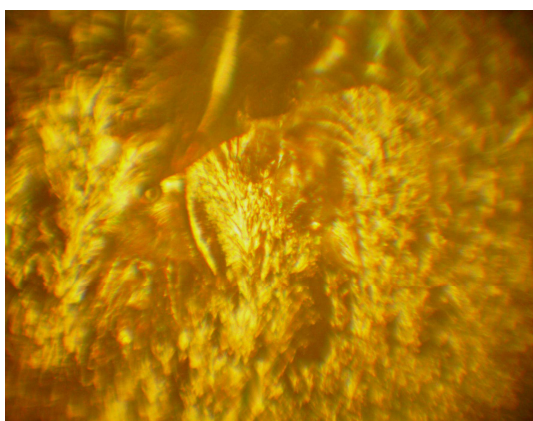
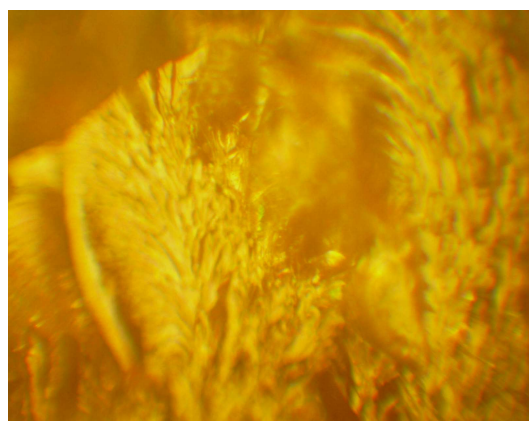
а) $\times 20$ б) $\times 50$ в) $\times 20$ г) $\times 50$ д) $\times 20$ е) $\times 50$

Рис. 4.9. Фрактограми зламу КМ із різним вмістом мікродисперсного наповнювача КТАІ, q , мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20:

а, б) 0,2; в, г) 0,5; д, е) 1,0.

4.3. Математична модель оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних покриттів для транспортних засобів

Для оптимізації вмісту інгредієнтів при формуванні захисного покриття досліджено ударну в'язкість як одну із основних властивостей композитів з різним вмістом модифікатора і мікродисперсного наповнювача. Зазначимо, що як модифікатор застосовано малеїновий ангідрид (МА), а як мікродисперсний наповнювач використано синтезований карбідний титано-алюмінієвий порошок (КТАП) наступного складу: Ti (80 %) + Al₃Ti (15 %) + Ti₃AlC₂ (5 %). Для стандартизації, а також для спрощення розрахунків кожен компонент кодували умовними одиницями із врахуванням кроку варіювання (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Компоненти	Фактор	Середній рівень, q , мас.ч.	Крок варіювання, Δq , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
МА	x_1	0,3	0,2	0,1	0,3	0,5
КТАП	x_2	1,0	0,5	0,5	1,0	1,5

Відповідно до схеми планування експерименту було проведено 9 дослідів ($N = 9$), кожний з яких повторювали тричі ($n = 3$) з метою виключення системних помилок (табл. 4.3). Для того, щоб матриця планування була ортогональною [102], вводили коректовані значення рівня x' , які обчислювали за формулою:

$$x'_i = (x_i)^2 - \frac{\sum_{iu} x_{iu}^2}{N}; \quad (4.1)$$

Розширена матриця планування повного факторного експерименту та його результати наведено у табл. 4.4

Математичну модель $y = f(x_1, x_2)$ формували у вигляді рівняння регресії:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (4.2)$$

Коефіцієнти регресії визначали за формулою:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i}{\sum_{i=1}^N x_{iu}^2}; \quad (4.3)$$

Отримані коефіцієнти рівняння регресії наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.3

Схема планування експерименту

№ Дослід (u)	x_0	x_1	x_2	$x_3 = x_1^2 - d$	$x_4 = x_2^2 - d$	x_1x_2
1	1	-1	-1	0,33	0,33	+1
2	1	+1	-1	0,33	0,33	-1
3	1	-1	+1	0,33	0,33	-1
4	1	+1	+1	0,33	0,33	+1
5	1	0	0	-0,67	-0,67	0
6	1	+1	0	0,33	-0,67	0
7	1	-1	0	0,33	-0,67	0
8	1	0	+1	-0,67	0,33	0
9	1	0	-1	-0,67	0,33	0
$\sum_{i=1}^N x_{iu}^2$	9	6	6	2	2	4

У результаті при аналізі ударної в'язкості отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 16,33 + 0,63x_1 - 0,40x_2 - 1,50x_1^2 - 0,40x_2^2 - 0,05x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена:

Таблиця 4.4

Результати дослідження ударної в'язкості КМ

№ дослідду	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Ударна в'язкість, W , кДж/м ²
	x_1	x_2	y
1	0,1	0,5	14,0
2	0,5	0,5	15,2
3	0,1	1,5	13,6
4	0,5	1,5	14,6
5	0,3	1,0	16,0
6	0,5	1,0	15,8
7	0,1	1,0	14,2
8	0,3	1,5	15,4
9	0,3	0,5	16,8

Таблиця 4.5

Коефіцієнти рівняння регресії

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
16,33	0,63	-0,40	-1,50	-0,40	-0,05

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \leq G_{(0,05; f_1; f_2)} \quad (4.4)$$

де S_{ui}^2 – дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів для $m = 3$;

m – кількість паралельних дослідів;

$S_{u \max}^2$ – найбільша з дисперсій у рядках плану;

Дисперсії адекватності визначали за формулою:

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1}; \quad (4.5)$$

де y_{im} - значення, отримане з кожного паралельного дослідження;

\bar{y}_i - середнє значення величини y , отримане при паралельних дослідженнях.

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^{N=9} \sigma^2\{y\}_i}{N(m-1)}; \quad (4.6)$$

де $\sigma^2\{y\}_i = \sum_{i=1}^{m=3} (y_i - \bar{y}_i)^2$;

$$\sigma^2\{y_{\text{сер}}\} = \frac{a^2\{y\}}{N}, \text{ або } S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N} \quad (4.7)$$

Значення дисперсій наведено у табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Значення дисперсій адекватності (S_{ui}^2) і дисперсій відтворення ($\sigma^2\{y\}_i$)

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_1$	0,02
2	S_{u2}^2	0,07	$\sigma^2\{y\}_2$	0,14
3	S_{u3}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_3$	0,02
4	S_{u4}^2	0,07	$\sigma^2\{y\}_4$	0,14
5	S_{u5}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_5$	0,02
6	S_{u6}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_6$	0,02
7	S_{u7}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_7$	0,02
8	S_{u8}^2	0,07	$\sigma^2\{y\}_8$	0,14
9	S_{u9}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_9$	0,02

При цьому:

$$\sum_{i=1}^N S_{ui}^2 = 0,27$$

$$\sigma^2 \{y\} = S_0^2 = 0,54.$$

Тоді розрахункове значення критерію Кохрена при 5 %-му рівні значущості:

$$G_{розр} = \frac{S_{u_{max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}; \quad (4.8)$$

$$G_{розр} = \frac{0,07}{0,27} = 0,3.$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена [102] для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u_{max}}^2 = 0,07$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,3$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$.

Тобто, виконується умова:

$$G_{розр} = 0,3 \leq G_{табл} = 0,478.$$

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 4.7).

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (табл. 4.8) за формулою:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_0^2}{\sum_{u=1}^N x_{iu}^2}; \quad (4.9)$$

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стьюдента [103, 104]. При цьому визначали табличний (t_m) і розрахунковий критерій (t_p) критерії Стьюдента (табл. 4.10).

Експериментальні результати дослідження ударної в'язкості матеріалів

№ досліду	Ударна в'язкість, W , кДж/м ²			Середнє значення, W , кДж/м ²
	1	2	3	
1	14,1	13,9	14,0	14,0
2	15,5	15,1	15,1	15,2
3	13,6	13,5	13,7	13,6
4	14,9	14,5	14,5	14,6
5	16,1	15,9	16,0	16,0
6	15,8	15,7	15,9	15,8
7	14,1	14,3	14,2	14,2
8	15,3	15,7	15,3	15,4
9	16,7	16,9	16,8	16,8

Залежно від ступенів вільності: $f = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$ визначали табличне значення критерію Стьюдента, яке становить $t_T = 2,1$.

Визначали розрахункові значення критерію Стьюдента (t_p) і значущість коефіцієнтів: $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T$.

Причому:

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}; \quad (4.10)$$

Розрахункові значення критерію Стьюдента $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}$ є більшими від t_T , тому вважали, що коефіцієнти рівняння регресії $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}$ є значущими. Розрахункове значення t_{12p} є меншим від t_T , тому коефіцієнт b_{12} не є значущим. У результаті відкидання незначущих коефіцієнтів отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 16,33 + 0,63x_1 - 0,40x_2 - 1,50x_1^2 - 0,40x_2^2$$

Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стьюдента (t_p)

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стьюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,003	t_{0p}	272,56
2	$S_{b_1}^2$	0,005	t_{1p}	8,96
3	$S_{b_2}^2$	0,005	t_{2p}	5,66
4	$S_{b_{11}}^2$	0,015	t_{11p}	12,25
5	$S_{b_{22}}^2$	0,015	t_{22p}	3,27
6	$S_{b_{12}}^2$	0,008	t_{12p}	0,60

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера [104]:

$$F_p = \frac{S_{u \max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{a0}; f_y)} \quad (4.11)$$

де $S_{u \max}^2 = 0,07$ – розрахункове значення дисперсії адекватності:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N}; \quad (4.12)$$

$S_y^2 = 0,03$ – дисперсія відтворення;

Тоді: $F_p = 2,3$.

$F_{(0,05; f_{a0}; f_u)}$ – табличне значення критерію Фішера при 5 %-му рівні значущості ($f_1 = N - (k + 1) = 9 - (5 + 1) = 3$, $f_2 = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$). Тоді: $F_{(t)} = 3,16$ [103, 104].

Розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, тобто виконується умова (4.11). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Процес інтерпретації отриманої математичної моделі, як правило, не зводиться тільки до визначення впливу факторів. Просте порівняння за абсолютною величиною лінійних коефіцієнтів не визначає відносну ступінь впливу факторів, оскільки при цьому присутні ще й квадратичні члени та парні взаємодії. При детальному аналізі отриманої адекватної моделі потрібно враховувати і те, що для квадратичної моделі ступінь впливу фактору на зміну вихідної величини не є постійним.

Залежності, що пов'язують нормалізовані і натуральні значень змінних факторів, мають наступний вигляд:

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i} \quad (4.13)$$

де q_i - значення i -го фактора експерименту, q_{i0} - значення нульового рівня, Δq_i - інтервал варіювання [104].

Підставивши дані значення згідно формули (4.13) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:

$$W = 11,21 + 25,67q_1 + 2,40q_2 - 37,50q_1^2 - 1,60q_2^2$$

Наведене рівняння в натуральних значеннях дозволяє лише передбачити значення вихідної величини для будь-якої точки в середині області варіювання факторів. Однак, з його допомогою можна побудувати графіки залежності вихідної величини (ударна в'язкість) від будь-якого фактору (чи двох факторів). Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 4.10-4.12.

На основі експериментальних досліджень встановлено, що обидва фактори є значущими. Слід зазначити, що вплив вмісту обох факторів на показники ударної в'язкості є важливими згідно з картою Парето.

Аналізуючи розраховану поверхню відгуку визначено, що оптимальні показники ударної в'язкості ($W = 15,8 \dots 16,8$ кДж/м²) має розроблений

епоксидний композит за наступного вмісту добавок: малеїновий ангідрид – 0,3...0,5 мас.ч., КТАП – 0,5...1,0 мас.ч.

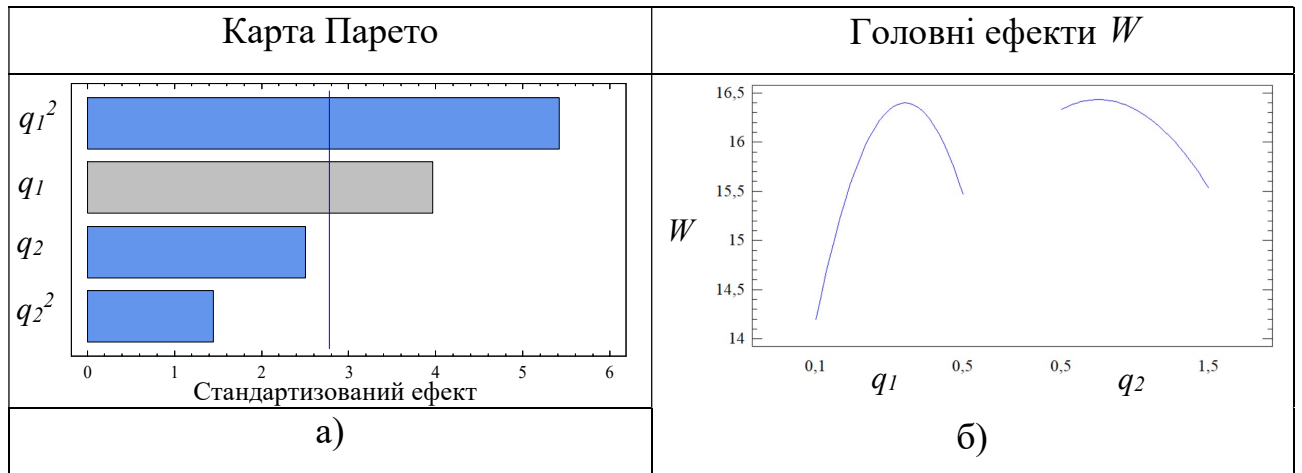


Рис. 4.10. Карта Парето (а) і головні ефекти W (б)

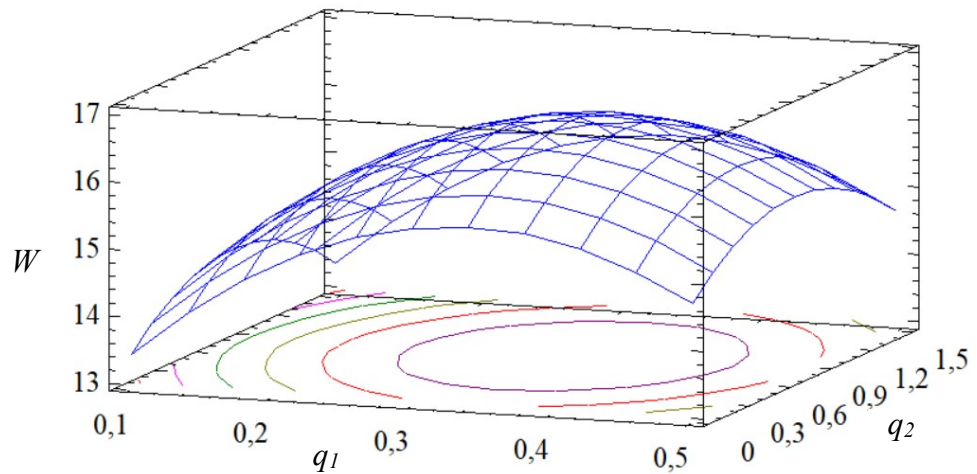


Рис. 4.11. Розрахункова поверхня відгуку $W = f(q_1, q_2)$

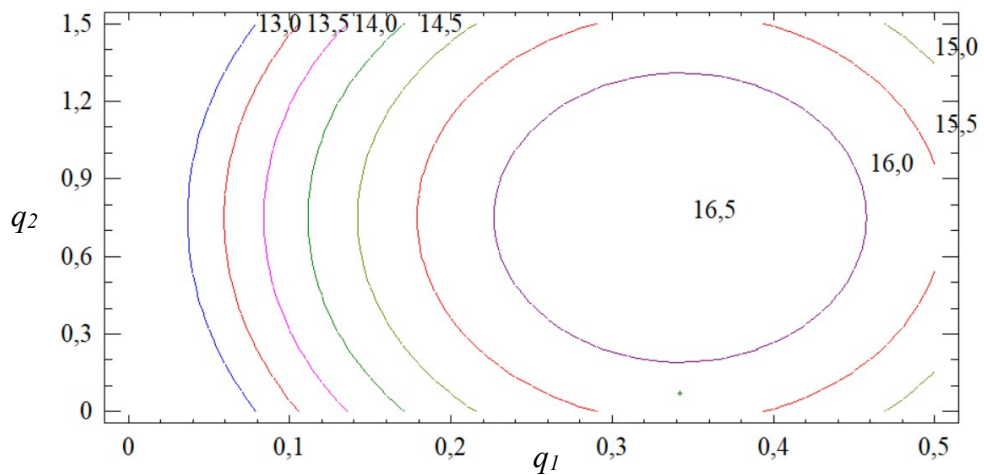


Рис. 4.12. Контури розрахункової поверхні відгуку

4.4. Властивості епоксидних композитів, наповнених сумішшю дискретних волокон

У розділі 3 було визначено вплив модифікатора на властивості епоксидної матриці. У п.п. 4.1, 4.2 встановлено ефективність впливу синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку на показники адгезійних, механічних та теплофізичних властивостей розроблених композитів. Як результат у п. 4.3 оптимізовано вміст наведених вище добавок у комплексі для створення композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Водночас зазначимо, що для поліпшення гідроабразивної зносостійкості матеріалів у епоксидний зв'язувач доцільно додатково вводити дискретні волокнисті наповнювачі. У розділі 2 показано, що ефективним було б наповнення матеріалів сумішшю дискретних волокон (СДВ), яка містить у комплексі наступні інгредієнти, %: бавовна – 60; віскоза – 20; поліамід – 10; еластан – 10. Розміри дискретних волокон: $l = 1,2 \dots 1,5$ мм, $d = 28 \dots 33$ мкм. Дані волокна вибрано із врахуванням основних характеристик їх складових. Це, зокрема: зносостійкість, міцність, незначна маса, стійкість до впливу ультрафіолету і вологи, екологічність.

Виходячи з фізичних та хімічних властивостей дискретних волокон, вважали за доцільне вводити їх у полімерний зв'язувач у кількості $q = 0,05 \dots 0,15$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. При цьому у роботі досліджено такі основні й необхідні для створення покриттів з підвищеною гідроабразивною зносостійкістю властивості як ударна в'язкість, руйнівні напруження при згинанні і теплостійкість КМ.

Експериментально встановлено (рис. 4.13, а), що для епоксидної матриці ударна в'язкість становить $W = 7,4$ кДж/м². Введення дискретних волокон за незначного вмісту ($q = 0,05$ мас.ч.) забезпечує підвищення міцності матеріалу при ударі від $W = 7,4$ кДж/м² (для епоксидної матриці) до $W = 11,4$ кДж/м². Максимальне значення ударної в'язкості ($W = 12,3$ кДж/м²) серед усіх досліджуваних зразків спостерігали для композиту, наповненого СДВ у

кількості $q = 0,10$ мас.ч. Такий матеріал відзначається міцністю при ударі, яка у 1,7 разів перевищує аналогічні показники, характерні для вихідної полімерної матриці.

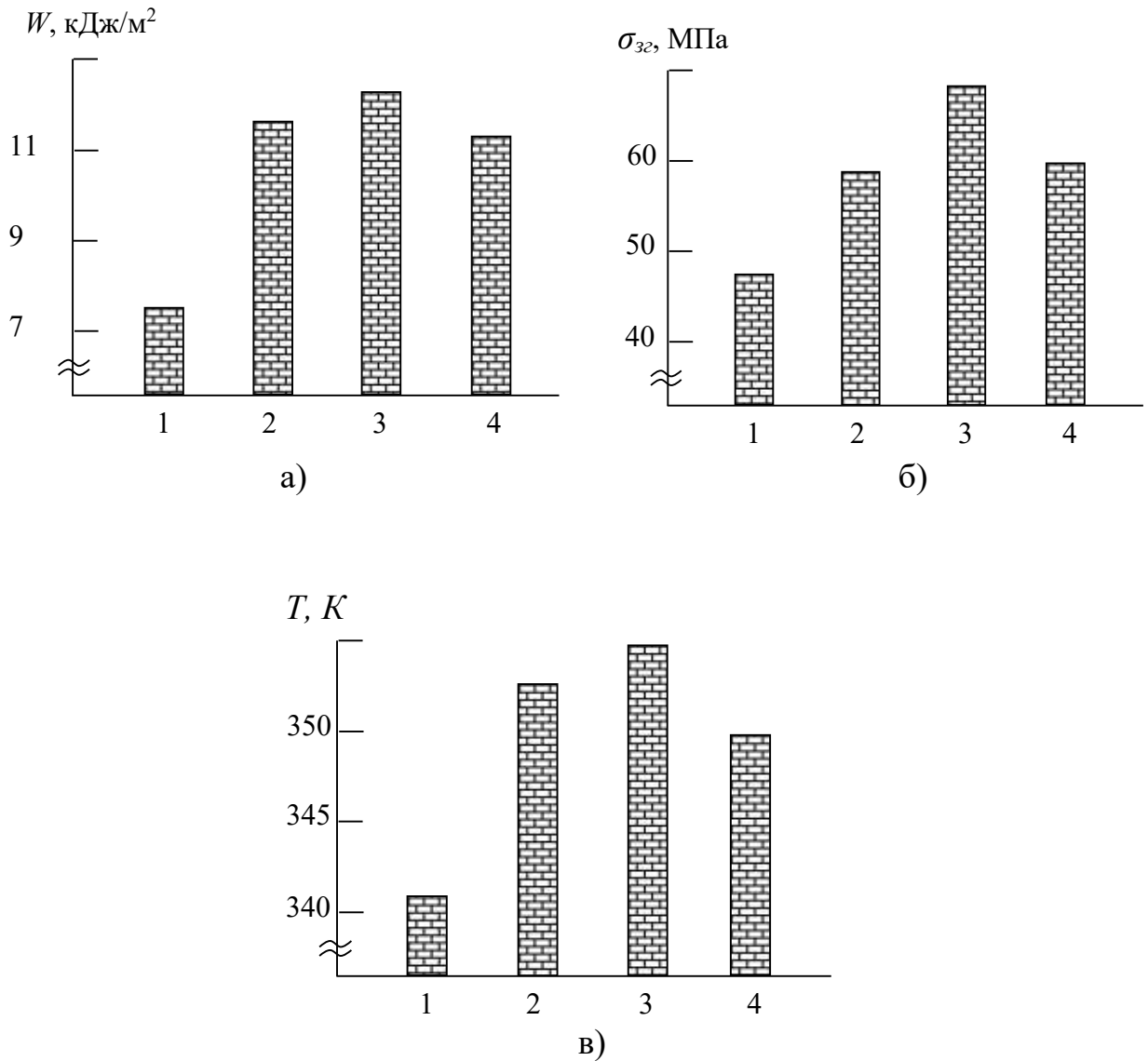


Рис. 4.13. Фізико-механічні властивості і теплостійкість модифікованих КМ залежно від вмісту суміші дискретних волокон (СДВ): 1 – епоксидна матриця (контрольний зразок); 2 – 0,05 мас.ч.; 3 – 0,10 мас.ч.; 4 – 0,15 мас.ч.

а) ударна в'язкість, W , кДж/м²; б) руйнівні напруження при згинанні, σ_{32} , МПа; в) теплостійкість (за Мартенсом), T , К.

Надалі збільшення вмісту часток до $q = 0,15$ мас.ч. призводить до незначного зменшення ударної в'язкості КМ ($W = 11,2$ кДж/м²). Отже можна констатувати про позитивний вплив добавки у вигляді суміші волокон на ударну міцність матеріалів. При цьому встановлено оптимальний вміст дискретних волокон, що дозволяє майже у 2 рази підвищити показники ударної в'язкості КМ.

На наступному етапі нами досліджено руйнівні напруження при згинанні матеріалів за різного вмісту наповнювача. Показано (рис. 4.13, б), що руйнівні напруження для епоксидної матриці становлять $\sigma_{32} = 48,0$ МПа. Введення дискретних волокон за вмісту $q = 0,05$ мас.ч. забезпечує формування КМ з показником руйнівних напружень – $\sigma_{32} = 59,4$ МПа. Однак, наявність добавки за оптимального вмісту добавки у кількості $q = 0,10$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу, який за даним показником ($\sigma_{32} = 68,2$ МПа) у 1,4 разів перевищує властивості немодифікованої матриці. Наступне збільшення вмісту дискретних волокон до $q = 0,15$ мас.ч. призводить до погіршення показників даної характеристики матеріалів, позаяк руйнівні напруження при згинанні зменшуються до $\sigma_{32} = 62,1$ МПа. Враховуючи це, вважали за недоцільне проводити дослідження властивостей матеріалів, за вмісту даної добавки у них понад $q = 0,15$ мас.ч.

Як було показано вище, розроблені матеріали можна достатньо ефективно використовувати для покращення експлуатаційних характеристик технологічного устаткування, яке працює за підвищених температур. Тому вважали за необхідне додатково дослідити одну із важливих характеристик композитів – теплостійкість (за Мартенсом). Експериментально встановлено (рис. 4.13, в), що теплостійкість вихідної епоксидної матриці становить $T = 341$ К. Введення дискретних волокон наповнювача, незалежно від вмісту забезпечує підвищення теплостійкості матеріалів до $T = 350...353$ К. На основі цього можна стверджувати про ефективність впливу вибраної суміші дискретних волокон на поліпшення як фізи-механічних, так і теплофізичних властивостей розроблених епоксидних КМ.

На основі проведених досліджень у комплексі можна констатувати наступне. Доведено, що для формування матеріалів з поліпшеними механічними і теплофізичними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), наповнювач суміш дискретних волокон ($q = 0,1$ мас.ч.), яка містить у комплексі наступні інгредієнти, %: бавовна – 60; віскоза – 20; поліамід – 10; еластан – 10. Розміри дискретних волокон: $l = 1,2 \dots 1,5$ мм, $d = 28 \dots 33$ мкм.

Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників механічних та теплофізичних властивостей композитів:

- ударної в'язкості – від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 12,3$ кДж/м²;
- руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 68,2$ МПа;
- теплостійкості (за Мартенсом) – від $T = 341$ К до $T = 355$ К.

Зазначену суміш дискретних волокон доцільно використовувати як додатковий наповнювач при формуванні композитів для відновлення транспортних засобів, які експлуатують за звичайних та підвищених температур.

4.5. Гідроабразивна зносостійкість епоксидних композитів для відновлення транспортних засобів

З метою формування зносостійких матеріалів і покриттів на їх основі враховували результати дослідження, наведених у розділі 3 та п.п. 4.1-4.3. У даному параграфі оптимізували вміст таких добавок як малеїновий ангідрид, карбідний титано-алюмінієвий порошок та суміш дискретних волокон за параметром – коефіцієнт гідроабразивної зносостійкості КМ.

Зазначимо, що епоксидну матрицю формували за наступного співвідношення компонентів – епоксидний олігомер (ЕД-20) : твердник

поліетиленполіамін (ПЕПА) – 100 : 10. Випробовували наступні склади композитів і захисних покриттів на їх основі:

а) епоксидна матриця (контрольний зразок) (матрицю формували за наступного співвідношення компонентів – епоксидний олігомер ЕД-20 : твердник ПЕПА – 100 : 10);

б) КМ 1, композит формували за наступного співвідношення компонентів – 100 : 0,3 : 0,5 : 0,10):

- зв'язувач;

- модифікатор малеїновий ангідрид;

- наповнювач синтезований карбідний титано-алюмінієвий порошок (КТАП) ($d = 10 \dots 12$ мкм), що містить Ti (80 %) + Al_3Ti (15 %) + Ti_3AlC_2 (5 %);

- наповнювач суміш дискретних волокон (СДВ) ($l = 1,2 \dots 1,5$ мм, $d = 28 \dots 33$ мкм), яка містить бавовну (60 %), віскозу (20 %), поліамід (10 %), еластан (10 %);

в) КМ 2, композит формували за наступного співвідношення наведених вище компонентів – 100 : 0,3 : 1,0 : 0,05);

г) КМ 3 – відомий епоксидний композит Jotacote Universal N10 QD (Jotun, Норвегія);

д) КМ 4 – відоме зносостійке полімерне покриття (патент США № 4514445).

Випробовування гідроабразивної зносостійкості проводили за методикою, наведеною у п. 2.3.5. При цьому на відцентровому прискорювачі застосовано кут атаки гідроабразивної суміші, який становить $\alpha = 75^\circ$. Зазначимо, що такий кут атаки вибрано з причини максимального руйнування деталей у виробничих умовах при експлуатації. При цьому під час випробувань спостерігали руйнування зразків під дією гідроабразиву за рахунок одночасного виникнення максимальних тангенціальних і нормальних напружень. Тобто, у лабораторних дослідженнях створювали максимально наближені умови до виробничих.

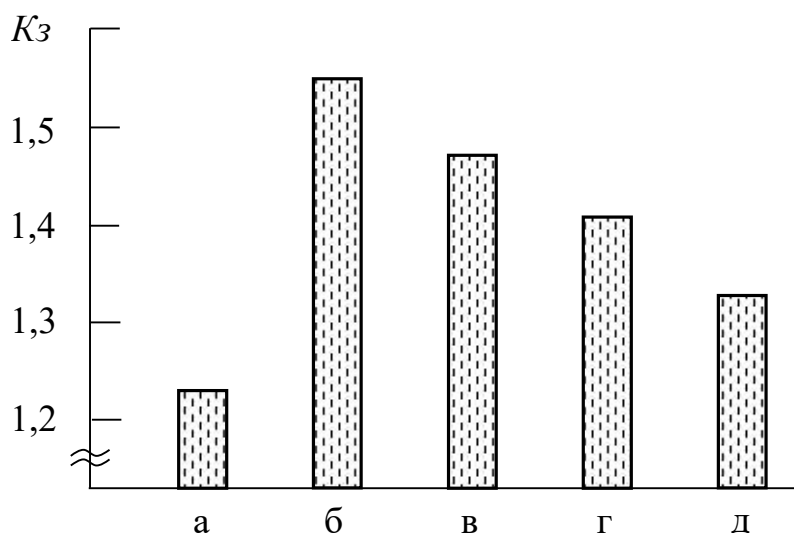


Рис. 4.14. Залежність коефіцієнту зносостійкості (K_3) при куті атаки гідроабразиву $\alpha = 75^\circ$ від складу композитів: а) матриця (контрольний зразок); б) КМ 1; в) КМ 2; г) КМ 3; д) КМ 4.

Експериментально встановлено (рис. 4.14, а), що мінімальним коефіцієнтом зносостійкості ($K_3 = 1,22$) серед усіх досліджуваних зразків характеризується епоксидна матриця. Попередньо (розділ 3, розділ 4) встановлено, що вона порівняно з іншими матеріалами характеризується найменшою когезійною міцністю, яку характеризували за критеріями механічних та теплофізичних властивостей. Відповідно вважали, що під час впливу гідроабразиву відбувається інтенсивне руйнування поверхневого шару матеріалу уже на початкових стадіях дослідження. При цьому спостерігали макроруйнування матеріалу внаслідок процесів мікрорізанння та в'язкого деформування поверхневого шару, що спричиняє його деструкцію і зменшення маси зразків.

Додатково показано (рис. 4.14, б), що максимальним коефіцієнтом зносостійкості серед усієї гама вибраних для дослідження матеріалів відзначається композит КМ 1. Формування такого матеріалу дозволяє у 1,3 разів підвищити показник гідроабразивної зносостійкості матеріалів (від $K_3 = 1,22$ (для полімерної матриці) до $K_3 = 1,55$). У першу чергу це зумовлено оптимальним поєднанням модифікатора, дисперсного і волокнистого

наповнювачів. Вважали, що використання малеїнового ангідриду за оптимального вмісту забезпечує поліпшення когезійних властивостей модифікованої епоксидної матриці. Застосування активних до міжфазової взаємодії мікродисперсних часток синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку, поряд із поліпшенням когезійної міцності матеріалу, передбачає покращення його демпферних властивостей. Останні попереджують поширення фронту тріщин у об'єм матеріалу, а також сповільнюють процеси мікрорізання на поверхні композиту. Водночас зазначимо ефективність впливу дискретних волокон на підвищення стійкості до дії гідроабразиву розроблених композитів. Вважали, що наявність суміші дискретних волокон у КМ навіть за гомеопатичного вмісту попереджує пластичне деформування поверхневого шару композиту. За значного впливу тангенціальних напружень, а значну їх абсолютну величину слід враховувати при заданому куті атаки гідроабразивної суміші, саме в'язко-пружні, а згодом і пластичні деформації, спричиняють макроруйнування матеріалу на завершальному етапі випробувань. Враховуючи наведене вище, вважали, що саме за такого оптимального поєднання активних до міжфазової фізико-хімічної взаємодії інгредієнтів забезпечує формування матеріалу з поліпшеною когезійною міцністю, що, як наслідок, забезпечує підвищені показники його гідроабразивної зносостійкості, у тому числі й в умовах впливу підвищених температур.

Дещо нижчий показник коефіцієнта зносостійкості ($K_3 = 1,48$) спостерігали для композиту КМ 2 (рис. 4.14, в). Зазначимо, що для даного матеріалу характерні одні і ті ж інгредієнти, що й для композиту КМ 1. Водночас слід зазначити, що вміст компонентів вибрано на основі математичної статистики властивостей композитів за вмісту наповнювачів незалежно. У результаті спостерігали погіршення зносостійкості розробленого композиту, порівняно з КМ 1, за рахунок не зовсім раціонального поєднання у єдиній гетерогенній системі вибраних активних інгредієнтів.

У роботі додатково для порівняння досліджували коефіцієнт зносостійкості відомих стійких до дії гідроабразиву матеріалів (КМ 3 та КМ 4)

на полімерній основі, які використовують для захисту засобів транспорту. Встановлено (рис. 4.14, г, д), що для таких матеріалів отримано наступні показники коефіцієнту зносостійкості $K_3 = 1,42$ та $K_3 = 1,34$ відповідно.

Отже, у роботі для підвищення ресурсу роботи деталей транспортних засобів рекомендовано розроблений епоксидний матеріал, що містить як модифікатор малеїновий ангідрид, мікродисперсний наповнювач у вигляді синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку (Ti (80 %) + Al_3Ti (15 %) + Ti_3AlC_2 (5 %)) ($d = 10...12$ мкм), а також суміш дискретних волокон (бавовна (60 %), віскоза (20 %), поліамід (10 %), еластан (10 %)) ($l = 1,2...1,5$ мм, $d = 28...33$ мкм) за оптимального вмісту, який у 1,3 разів має кращі показники коефіцієнту гідроабразивної зносостійкості порівняно з полімерною матрицею. Можна стверджувати про високу ефективність і доцільність застосування розробленого композиту на епоксидній основі для відновлення і ремонту деталей транспортних засобів, що дозволить суттєво збільшити їх надійність у критичних умовах експлуатації.

4.6. Модифіковане зносостійке покриття для відновлення і збільшення ресурсу роботи деталей транспортних засобів

Зазначимо, що у роботі проведено дослідження з метою визначення незалежного впливу модифікатора – малеїнового ангідриду, мікродисперсного наповнювача – синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку, а також суміші дискретних волокон на структуру та властивості розроблених матеріалів. У результаті оптимізації вмісту компонентів і аналізу динаміки адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних та експлуатаційних властивостей композитів розроблений модифікований епоксидний композитний матеріал й захисне зносостійке покриття на його основі для ремонту і відновлення поверхонь деталей засобів водного транспорту. Впровадження розроблених матеріалів заплановано у транспортній галузі, зокрема для збільшення надійності засобів морського та річкового транспорту.

Модифіковане зносостійке покриття (МЗП). Основне призначення – підвищення зносостійкості деталей і засобів морського та річкового транспорту. МЗП – полімерний композит на основі модифікованої епоксидної матриці, синтезованого мікродисперсного карбідного титано-алюмінієвого наповнювача та суміші дискретних волокон. Порівняно з відомими матеріалами розроблений композит відрізняється підвищеними показниками зносостійкості в умовах дії гідроабразиву, поліпшеними адгезійними, фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Це збільшує термін його експлуатації до 4...6 років.

Технологія формування епоксидних матеріалів і захисних покриттів на їх основі полягає у наступному. На попередньому етапі підігрівали епоксидний олігомер до температури $T = 353 \pm 2$ К і витримували його за даної температури впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв; гідродинамічно суміщали епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 з модифікатором і наповнювачем за вибраного вмісту впродовж часу $\tau = 1 \pm 0,1$ хв; проводили ультразвукове оброблення (УЗО) суміші впродовж часу $\tau = 1,5 \pm 0,1$ хв; охолоджували суміш до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв; на наступному етапі у композицію вводили твердник холодного тверднення ПЕПА і гідродинамічно суміщали інгредієнти впродовж часу $\tau = 5 \pm 0,1$ хв.

Полімеризували композицію за наступною технологією.

Формували композицію і наносили її методом пневматичного розпилення; витримка деталей з покриттям впродовж часу $\tau = 12,0 \pm 0,1$ год за температури $T = 293 \pm 2$ К; термічно обробляли деталі з покриттям, нагріваючи їх зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393 \pm 2$ К; витримували деталі впродовж часу $\tau = 2,0 \pm 0,05$ год; охолоджували деталі з покриттям зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 293 \pm 2$ К.

Температурно-часові параметри процесу термообробки показано на рис. 4.15.

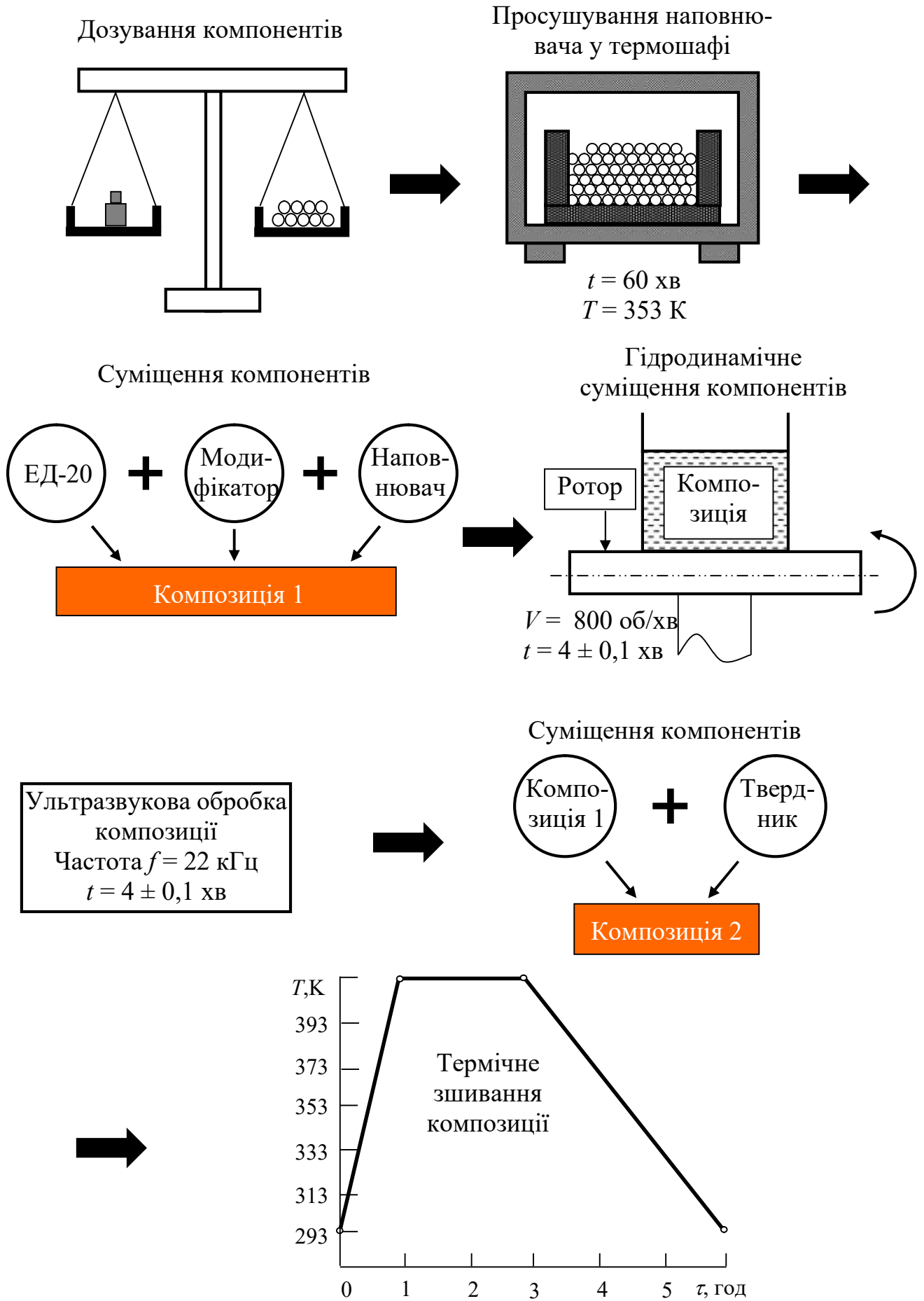


Рис. 4.15. Технологічна схема формування захисних покриттів

Нанесення захисного розробленого захисного покриття на основі модифікованого епоксидного олігомеру на суднові конструкції виконують методом пневматичного розпилення композиції з товщиною 0,15...0,20 мм. Це забезпечує не лише поліпшення експлуатаційних характеристик захисних покриттів, але й збільшує ресурс роботи деталей технологічного устаткування.

При цьому слід зазначити, що попередньо перед нанесенням захисного покриття слід приготувати поверхню металевої основи. Підготовка поверхні полягає в обезжирюванні та видаленні забруднень, окалини, іржі методом піскоструминної обробки.

Покриття з МЗП містить наступні компоненти, мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20	100
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА)	10
- модифікатор малеїновий ангідрид	0,2...0,4
- наповнювачі:	
- синтезований карбідний титано-алюмінієвий порошок (Ti (80 %) + Al ₃ Ti (15 %) + Ti ₃ AlC ₂ (5 %)) ($d = 10...12$ мкм)	0,5...1,0
- суміш дискретних волокон (бавовна (60 %) + віскоза (20 %) + поліамід (10 %) + еластан (10 %)) ($l = 1,2...1,5$ мм, $d = 28...33$ мкм)	0,05...0,10

Результати порівняльних випробувань фізико-механічних, теплофізичних, адгезійних властивостей та гідроабразивної зносостійкості розробленого і відомих матеріалів свідчать про високі експлуатаційні характеристики та доцільність використання модифікованого зносостійкого покриття для ремонту й відновлення засобів водного транспорту (табл. 4.9).

Розроблений композитний матеріал, покриття і технологію його формування і нанесення впроваджено на суховантажному судні m/v «Unity Force» з метою підвищення гідроабразивної зносостійкості сепаратора лляльних вод та трубопроводів до баластної системи (додат. А.1). При цьому проводили дослідження складу, структури, властивостей, технології

формування і нанесення на поверхні зазначених вище засобів водного транспорту модифікованих зносостійких полімерних захисних покриттів.

Таблиця 4.9

Порівняльні показники властивостей розробленого і відомих композитів

Показник	МЗП	КМ 1	КМ 2
Коефіцієнт зносостійкості (K_3) при кути атаки гідроабразиву $\alpha = 75^\circ$	1,55	1,42	1,34
Вартість композиту, у.о./кг	5,6	6,8	6,6
Ударна в'язкість, W , кДж/м ²	16,8	7,4	7,0
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$, МПа	80,8	64,8	54,2
Теплостійкість, T , К	362	347	353
Адгезійна міцність, σ_a , МПа	38,5	33,2	28,9

Примітка. МЗП – розроблене модифіковане зносостійке покриття;

КМ 1 – епоксидний композит Jotacote Universal N10 QD (Jotun, Норвегія) [105];

КМ 2 – зносостійке полімерне покриття (патент США № 4514445).

Впровадження розроблених зносостійких полімерних захисних покриттів і технологічного процесу їх формування на деталі водного транспорту в умовах впливу гідроабразивних агресивних середовищ дозволяє:

- підвищити механічні властивості покриттів у 1,3...1,5 разів;
- підвищити зносостійкість покриттів у 1,4...1,6 разів.

4.7. Висновки

4.7.1. У роботі на основі проведеного дослідження у комплексі адгезійних властивостей і залишкових напружень у епоксидних композитах встановлено оптимальний вміст синтезованого мікродисперсного карбідного титано-алюмінієвого порошку ($d = 10...12$ мкм). Доведено, що наповнення епоксидного зв'язувача даним порошком у кількості $q = 0,2$ мас.ч. на 100 мас.ч.

епоксидного олігомеру ЕД-20 забезпечує порівняно з епоксидною матрицею збільшення адгезійної міцності у 1,6 разів (від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 38,5$ МПа), при цьому залишкові напруження практично не змінюються. Це зумовлено взаємодією активних центрів на поверхні дисперсних часток, таких як Ti, Al₃Ti та Ti₃AlC₂, з епоксидними, гідроксильними, карбонільними та карбоксильними групами епоксидного зв'язувача. Як наслідок активуються процеси міжфазової взаємодії, що покращує властивості епоксикомпозитів.

4.7.2. Встановлено залежність величини сили згинаючого навантаження від абсолютного значення прогину зразків і доведено, що для усіх досліджуваних матеріалів із наповнювачем максимальна величина сили, яка спричиняє руйнування зразків, знаходиться у межах $\Delta F = 118 \dots 163$ Н, у той час як максимум абсолютної величини при руйнуванні композитів знаходиться у діапазоні значень $\Delta L = 0,8 \dots 1,1$ мм. Для вихідної епоксидної матриці спостерігали наступні параметри: $\Delta F = 78$ Н, $\Delta L = 3,8$ мм. Це свідчить про різний механізм руйнування матриці і розроблених композитів. Можна стверджувати, що значна величина руйнівних навантажень і невеликий прогин зразків свідчить про високу жорсткість матеріалів. Останні руйнуються при відносно великих навантаженнях і у пружній області. Для епоксидної матриці можна відзначити, що руйнування відбувається у області пластичних навантажень. Для такого матеріалу характерне невисоке значення діапазону сили навантаження, а також достатньо великий показник абсолютного прогину при руйнуванні.

4.7.3. Можна констатувати про ефективний вплив часток синтезованого мікродисперсного карбідного титано-алюмінієвого порошку на покращення когезійної міцності розроблених композитів. Якщо введення часток наповнювача за вмісту $q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 не впливає на показники модуля пружності матеріалів (спостерігали їх несуттєве зменшення порівняно з матрицею), то формування композитів за такого ж вмісту часток забезпечує у 1,5...1,8 разів підвищення показників руйнівних напружень при згинанні та ударної в'язкості розроблених матеріалів.

4.7.4. Методом оптичної мікроскопії доведено, що для композитів із вмістом часток у кількості $q = 0,5$ мас.ч. спостерігали поверхню зламу зразків, яка відзначається криволінійним характером. Це дозволяє констатувати про вплив часток наповнювача на збільшення траєкторії фронту поширення тріщин, що вказує на підвищену когезійну міцність таких гетерогенних композитів. При цьому поверхня зламу даних матеріалів характеризується в'язким характером руйнування. На ній відсутні різного роду включення, а рельєф є пологим, що підтверджує достовірність наведених вище результатів і теоретичних припущень.

4.7.5. Встановлено, що оптимальним вмістом наповнювача у вигляді синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку для формування матеріалів з поліпшеними показниками теплофізичних властивостей у комплексі є $q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Доведено, що введення часток за такого вмісту забезпечує підвищення теплостійкості від $T = 341$ К (для епоксидної матриці) до $T = 356 \dots 359$ К. Аналогічно за даної кількості мікродисперсного наповнювача порівняно з вихідною матрицею температура склування матеріалів зростає від $T_c = 327$ К до $T_c = 348 \dots 350$ К. Вважали, що саме такі матеріали із незначним вмістом дисперсної добавки можна використовувати у вигляді захисних покриттів для деталей транспортних машин, які працюють при термічних навантаженнях.

4.7.6. Встановлено, що ТКЛР композитів із синтезованим порошком у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 323$ К зменшується стосовно вихідної матриці у 2,2 разів (від $\alpha = 6,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $\alpha = 2,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Це свідчить про суттєвий вплив наповнювача на теплофізичні властивості КМ, що підтверджує результати дослідження теплостійкості та температури склування розроблених епоксикомпозитів.

Доведено, що у діапазоні температур $\Delta T = 303 \dots 373$ К значення ТКЛР для епоксидної матриці зростає до $\alpha = 6,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Аналіз ТКЛР композитів показує наступні результати: найменшим значенням коефіцієнту лінійного розширення ($\alpha = 3,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) характеризується композит із вмістом часток у

кількості $q = 0,2$ мас.ч., а найбільшим ($\alpha = 3,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) – матеріал із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,5$ мас.ч.

У області температури склування ($\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K}$) отримали наступні результати. ТКЛР для епоксидної матриці зростає до $\alpha = 9,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Найменшим значенням ТКЛР серед усіх досліджених композитів характеризується матеріал із вмістом часток – $q = 0,2$ мас.ч. Він становить $\alpha = 4,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, що у 2,1 рази менше від аналогічного показника для матриці. Надалі збільшення вмісту часток ($q = 0,5 \dots 1,0$ мас.ч.) призводить до зростання ТКЛР до $\alpha = (5,3 \dots 5,6) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

4.7.7. З метою підтвердження результатів теплофізичних досліджень аналізували природу хімічних зв'язків методом ІЧ-спектроскопії. Виявлено, що за вмісту часток наповнювача у композитах зміщуються піки смуг поглинання при $1049,28 \text{ cm}^{-1}$ до $1054,62 \text{ cm}^{-1}$. Це свідчить про взаємодію епоксидних груп зв'язувача з активними центрами на поверхні наповнювача. Крім того, за наявності синтезованого наповнювача встановлено зменшення інтенсивності піків смуг поглинання, які відповідають за карбонільні $\text{C}=\text{O}$ групи при хвильових числах $\nu = 1604,77$ і $1633,71 \text{ cm}^{-1}$; карбоксильні COOH - групи при хвильовому числі $\nu = 1693,50 \text{ cm}^{-1}$; вторинні аміни $-\text{NH}_2$ при хвильових числах $\nu = 1109,07$ та $1170,79 \text{ cm}^{-1}$; гідроксильні $-\text{OH}$ - групи при хвильовому числі $\nu = 3925,14 \text{ cm}^{-1}$. Очевидно, що зменшення їхньої інтенсивності є наслідком взаємодії даних груп полімеру з активними центрами на поверхні наповнювача, таких як Ti , Al_3Ti та Ti_3AlC_2 . Такі новоутворені хімічні зв'язки збільшують густину структурної сітки композиту. Як наслідок поліпшується когезійна міцність гетерогенних систем, що підвищує показники як фізико-механічних, так і теплофізичних характеристик розроблених епоксидних композитів.

4.7.8. Аналіз фрактограм матеріалів методом електронної мікроскопії дозволив виявити рівномірну структуру і положу поверхню зламу на поверхні композитів із вмістом наповнювача у кількості $q = 0,5$ мас.ч. Це є свідченням рівномірного розподілу наповнювача у гетерогенній системі. При цьому взаємодія активних центрів на поверхні часток із боковими групами

макромолекул епоксидного олігомеру, що підтверджено методом ІЧ-спектроскопії, попереджує процеси поширення тріщин. Даний ефект безумовно приводить до поліпшення когезійної міцності композиту.

Аналіз поверхні зламу зразків, які містять наповнювач у кількості $q = 1,0$ мас.ч., дозволив встановити ділянки з чітко вираженою неоднорідною структурою. Для таких зразків характерні ступінчасті лінії сколювання та габаритні ділянки, що зумовлені формуванням мікрообластей внаслідок агрегації та недостатнього змочування часток наповнювача. Це передбачає локалізацію напруженого стану у КМ і, відповідно, погіршення його властивостей.

4.7.9. Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальний вміст модифікатора і синтезованого мікродисперсного наповнювача: модифікатор малеїновий ангідрид – 0,3...0,5 мас.ч., карбідний титано-алюмінієвий порошок – 0,5...1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Введення до епоксидного зв'язувача таких інгредієнтів дозволяє підвищити показники ударної в'язкості епоксидних композитів до $W = 15,8...16,8$ кДж/м². Отримані матеріали доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик деталей устаткування і відновлення засобів транспорту.

4.7.10. Доведено, що для формування матеріалів з поліпшеними механічними і теплофізичними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), наповнювач суміш дискретних волокон ($q = 0,1$ мас.ч.), яка містить у комплексі наступні інгредієнти, %: бавовна – 60; віскоза – 20; поліамід – 10; еластан – 10. Розміри дискретних волокон: $l = 1,2...1,5$ мм, $d = 28...33$ мкм.

Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників механічних та теплофізичних властивостей композитів:

- ударної в'язкості – від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 12,3$ кДж/м²;

- руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 68,2$ МПа;

- теплостійкості (за Мартенсом) – від $T = 341$ К до $T = 355$ К.

Зазначену суміш дискретних волокон доцільно використовувати як додатковий наповнювач при формуванні композитів для відновлення транспортних засобів, які експлуатують за звичайних та підвищених температур.

4.7.11. Для підвищення ресурсу роботи деталей транспортних засобів рекомендовано розроблений епоксидний матеріал, що містить як модифікатор малеїновий ангідрид, мікродисперсний наповнювач у вигляді синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку (Ti (80 %) + Al_3Ti (15 %) + Ti_3AlC_2 (5 %)) ($d = 10 \dots 12$ мкм), а також суміш дискретних волокон (бавовна (60 %), віскоза (20 %), поліамід (10 %), еластан (10 %)) ($l = 1,2 \dots 1,5$ мм, $d = 28 \dots 33$ мкм) за оптимального вмісту, який у 1,3 разів має кращі показники коефіцієнту гідроабразивної зносостійкості порівняно з полімерною матрицею. Можна стверджувати про високу ефективність і доцільність застосування розробленого композиту на епоксидній основі для відновлення і ремонту деталей транспортних засобів, що дозволить суттєво збільшити їх надійність у критичних умовах експлуатації.

4.7.12. Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту. При цьому проводили дослідження складу, структури, властивостей, технології формування і нанесення на поверхні засобів водного транспорту модифікованих зносостійких полімерних захисних покриттів. На прикладі показників суховантажу m/v «Unity Force» встановлено підвищення експлуатаційних характеристик і збільшення ресурсу роботи сепаратора лляльних вод та трубопроводів до баластної системи. Крім того, впровадження розробленого зносостійкого полімерного захисного покриття і технологічного процесу його формування на деталі водного транспорту в умовах впливу гідроабразивних агресивних середовищ дозволяє підвищити механічні властивості покриття у 1,3...1,5 разів, а гідроабразивну зносостійкість покриття у 1,4...1,6 разів.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішена науково-технічна задача – підвищення ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту за умови застосування модифікованих зносостійких покриттів. Вирішення науково-технічної задачі полягає у встановленні закономірностей взаємозв'язку процесів структуроутворення, які регулюють введенням активних до взаємодії інгредієнтів за оптимального вмісту, з показниками експлуатаційних характеристик матеріалів, що дозволило збільшити ресурсу роботи деталей засобів водного транспорту. У результаті виконання роботи отримано такі основні результати:

1. За результатами проведених експериментальних досліджень доведено доцільність підвищення ресурсу роботи деталей засобів транспорту за умови застосування при формуванні полімерної матриці модифікатора малеїнового ангідриду і встановлено, що при створенні композитів з поліпшеними адгезійними і фізико-механічними властивостями необхідно формувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), модифікатор малеїновий ангідрид ($q = 0,25$ мас.ч.). Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників властивостей композитів:

- адгезійної міцності при відриві у 1,3 разів (від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 31,1$ МПа);

- руйнівних напружень при згинанні у 2,4 разів (від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 117,3$ МПа);

- ударної в'язкості у 1,9 разів (від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 13,7$ кДж/м²).

Отриманий композит доцільно використовувати у вигляді матриці при розробленні одно- чи багатошарових захисних покриттів різного функціонального призначення.

2. Результати дослідження теплофізичних властивостей композитів залежно від вмісту модифікатора малеїнового ангідриду дозволяють констатувати про необхідність його використання для збільшення надійності

транспортних засобів, які експлуатують за підвищених температур. Встановлено, що для формування захисного покриття з поліпшеними теплофізичними властивостями у епоксидний зв'язувач доцільно вводити модифікатор малеїновий ангідрид у кількості $q = 0,5$ мас.ч. на $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. У такому випадку формуються матеріал, у якому, порівняно з немодифікованою матрицею, показники температури склування збільшуються від $T_c = 327$ К до $T_c = 335$ К, теплостійкості (за Мартенсом) від $T = 341$ К до $T = 362$ К, а термічний коефіцієнт лінійного розширення у області температур $\Delta T = 303 \dots 423$ К зменшується від $\alpha = 9,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹ до $\alpha = 4,4 \times 10^{-5}$ К⁻¹.

Згідно результатів дослідження термостійкості доведено, що за показниками ДТА введення у зв'язувач малеїнового ангідриду за оптимального вмісту забезпечує стосовно вихідної епоксидної матриці наступне:

- кінцева температура екзофекту зростає на $\Delta T_k = 9$ К (від $T_k = 659$ К до $T_k = 668$ К);

- максимальне значення екзофектів збільшується на $\Delta T_{max} = 12$ К (від $T_{max} = 518$ К до $T_{max} = 530$ К);

- відносна втрата маси, стосовно вихідної епоксидної матриці, упродовж усієї області дослідження зменшується на 6,7 % (від $\varepsilon_m = 80,7$ % до $\varepsilon_m = 74,0$ %).

Можна констатувати, що вміст у зв'язувачі малеїнового ангідриду за незначного вмісту ($q = 0,5$ мас.ч.) активує процеси міжфазової взаємодії при структуроутворенні композитів, у результаті чого збільшується кількість як фізичних, так і хімічних зв'язків на одиницю об'єму полімеру. Це передбачає збільшення ступеня гель-фракції у матеріалах, і, відповідно, поліпшуються як когезійні, так і їх теплофізичні властивості. Розроблений матеріал доцільно використовувати у вигляді матриці при формуванні захисних покриттів, які заплановано експлуатувати в умовах впливу підвищених температур і динамічних чи статичних навантажень.

3. Встановлено закономірності попередження старіння деталей водного транспорту за рахунок використання захисних покриттів, що містять

синтезований мікродисперсний карбідного титано-алюмінієвий порошок ($d = 10 \dots 12$ мкм). Доведено, що наповнення епоксидного зв'язувача даним порошком у кількості $q = 0,2$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 забезпечує порівняно з епоксидною матрицею збільшення адгезійної міцності у 1,6 разів (від $\sigma_a = 24,8$ МПа до $\sigma_a = 38,5$ МПа), при цьому залишкові напруження практично не змінюються. Також можна констатувати про ефективний вплив часток синтезованого порошку на покращення когезійної міцності розроблених композитів. Якщо введення часток наповнювача за вмісту $q = 0,2 \dots 0,5$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 не впливає на показники модуля пружності матеріалів (спостерігали їх несуттєве зменшення порівняно з матрицею), то формування композитів за такого ж вмісту часток забезпечує у 1,5...1,8 разів підвищення показників руйнівних напружень при згинанні та ударної в'язкості розроблених матеріалів. Це зумовлено взаємодією активних центрів на поверхні дисперсних часток, таких як Ti , Al_3Ti та Ti_3AlC_2 , з епоксидними, гідроксильними, карбонільними та карбоксильними групами епоксидного зв'язувача. Як наслідок активуються процеси міжфазової взаємодії, що покращує властивості епоксикомпозитів.

4. З метою підтвердження результатів механічних досліджень аналізували природу хімічних зв'язків методом ІЧ-спектроскопії. Виявлено, що за вмісту часток наповнювача у композитах зміщуються піки смуг поглинання при $1049,28$ cm^{-1} до $1054,62$ cm^{-1} . Це свідчить про взаємодію епоксидних груп зв'язувача з активними центрами на поверхні наповнювача. Крім того, за наявності синтезованого наповнювача встановлено зменшення інтенсивності піків смуг поглинання, які відповідають за карбонільні $C=O$ групи при хвильових числах $\nu = 1604,77$ і $1633,71$ cm^{-1} ; карбоксильні $COOH$ - групи при хвильовому числі $\nu = 1693,50$ cm^{-1} ; вторинні аміни $-NH_2$ при хвильових числах $\nu = 1109,07$ та $1170,79$ cm^{-1} ; гідроксильні $-OH$ - групи при хвильовому числі $\nu = 3925,14$ cm^{-1} . Очевидно, що зменшення їхньої інтенсивності є наслідком взаємодії даних груп полімеру з активним центрами на поверхні наповнювача, таких як Ti , Al_3Ti та Ti_3AlC_2 . Такі новоутворені хімічні зв'язки збільшують

густину структурної сітки композиту. Як наслідок поліпшується когезійна міцність гетерогенних систем, що підвищує показники як фізико-механічних, так і теплофізичних характеристик розроблених епоксидних композитів.

5. Розроблено математичну модель, внаслідок чого встановлено оптимальний вміст модифікатора і синтезованого мікродисперсного наповнювача: модифікатор малеїновий ангідрид – 0,3...0,5 мас.ч., карбідний титано-алюмінієвий порошок – 0,5...1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Введення до епоксидного зв'язувача таких інгредієнтів дозволяє підвищити показники ударної в'язкості композитів від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 15,8...16,8$ кДж/м². Отримані матеріали доцільно використовувати у вигляді захисних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик деталей устаткування і відновлення засобів транспорту.

6. Доведено, що при формуванні покриттів для відновлення транспортних засобів, які експлуатують за звичайних та підвищених температур, необхідно як додатковий наповнювач застосовувати суміш дискретних волокон. При цьому, для формування матеріалів з поліпшеними механічними і теплофізичними властивостями необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 ($q = 100$ мас.ч.), твердник поліетиленполіамін ПЕПА ($q = 10$ мас.ч.), наповнювач суміш дискретних волокон ($q = 0,1$ мас.ч.), яка містить у комплексі наступні інгредієнти, %: бавовна – 60; віскоза – 20; поліамід – 10; еластан – 10. Розміри дискретних волокон: $l = 1,2...1,5$ мм, $d = 28...33$ мкм. Формування такого матеріалу забезпечує порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищення наступних показників механічних та теплофізичних властивостей композитів:

- ударної в'язкості – від $W = 7,4$ кДж/м² до $W = 12,3$ кДж/м²;
- руйнівних напружень при згинанні – від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 68,2$ МПа;
- теплостійкості (за Мартенсом) – від $T = 341$ К до $T = 355$ К.

7. Для підвищення ресурсу роботи і зносостійкості деталей транспортних засобів рекомендовано розроблений епоксидний матеріал, що містить як

модифікатор малеїновий ангідрид, мікродисперсний наповнювач у вигляді синтезованого карбідного титано-алюмінієвого порошку (Ti (80 %) + Al_3Ti (15 %) + Ti_3AlC_2 (5 %)) ($d = 10 \dots 12$ мкм), а також суміш дискретних волокон (бавовна (60 %), віскоза (20 %), поліамід (10 %), еластан (10 %)) ($l = 1,2 \dots 1,5$ мм, $d = 28 \dots 33$ мкм) за оптимального вмісту, який у 1,3 разів має кращі показники коефіцієнту гідроабразивної зносостійкості порівняно з полімерною матрицею. Можна стверджувати про високу ефективність і доцільність застосування розробленого композиту на епоксидній основі для відновлення і ремонту деталей транспортних засобів, що дозволить суттєво збільшити їх надійність у критичних умовах експлуатації.

8. Розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності і ресурсу експлуатації суден річкового та морського транспорту. При цьому проводили дослідження складу, структури, властивостей, технології формування і нанесення на поверхні засобів водного транспорту модифікованих зносостійких полімерних захисних покриттів. На прикладі показників суховантажу m/v «Unity Force» встановлено підвищення експлуатаційних характеристик і збільшення ресурсу роботи сепаратора лляльних вод та трубопроводів до баластної системи. Крім того, впровадження розробленого зносостійкого полімерного захисного покриття і технологічного процесу його формування на деталі водного транспорту в умовах впливу гідроабразивних агресивних середовищ дозволяє підвищити механічні властивості покриття у 1,3...1,5 разів, а гідроабразивну зносостійкість покриття у 1,4...1,6 разів.

Додатково результати дослідження використано у начальному процесі Херсонської державної морської академії при підготовці аспірантів.

Список використаних джерел:

1. Максимаджи А.И. Оценка технического состояния корпусов морских судов / А.И. Максимаджи, Л.М. Беленький, А.С. Брикер, А.Ю. Неугодов. Л.: Судостроение. 1982. 156 с.
2. Ашарин С.Н. Разработка критериев и методов защиты от коррозии морских газопроводов: диссертация кандидата технических наук: 25.00.19 / С.Н. Ашарин / ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий: Газпром ВНИИГАЗ». 2018. 145 с.
3. ISO 15589-1:2012 Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transportation systems. Part 1: Offshore pipelines - Second Edition. 2012. 51 p.
4. ISO 15589-2:2012 Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transportation systems. Part 2: Offshore pipelines - Second Edition. 2012. 59 p.
5. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревн. Л: Химия. 1989. 456 с.
6. Иржак В.П. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / В.А. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. 1979. 248 с.
7. Кренцель Б.А. Энциклопедия полимеров / Б.А. Кренцель. 1972. 1152 с.
8. Манеров В.Б. Химия для вас. Лаки и краски в вашем доме / В.Б. Манеров, В.С. Каверинский, С.П. Ермилов, Ф.И. Прудниченко. М.: Химия. 1989. 208 с.
9. Новиков В.В. Эксплуатационный ресурс судна: монография / В.В. Новиков, Г.П. Турмов. Владивосток: Издательский дом Дальневост. федерал. ун-та. 2013. 200 с.
10. Бибигов М.М. Электрохимическая защита морских судов / М.М. Бибигов, Е.Я. Люблинский, Л.В. Поварова. Л.: Судостроение. 1971. 264 с.
11. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. Под ред. И.В. Семеновой. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 416 с.

12. Саакян Л.С. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов, И.А. Соболева. М.: Надра. 1988. 211 с.

13. Родюшкин В.М. Исследования технического состояния материалов и конструкций методами акустического зондирования : автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 01.02.06 / В.М. Родюшкин. Нижний Новгород, 2008. 39 с.

14. Родькина А.В. Защита корпусных конструкций судов и плавучих технических сооружений от локальных коррозионно-механических разрушений: дис. к-та техн. наук: 05.08.03 / А.В. Родькина. Нижний Новгород. 2019. 177 с.

15. Предеин В.В. Влияние химического состава исходных компонентов экзотермических смесей и их соотношения на свойства получаемых термитных сплавов / В.В. Предеин, О.Н. Комаров, С.Г. Жилин, Е.Е. Абашкин // Сборник материалов третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». М.: ООО «Буки Веди», 2017. С. 332–335.

16. Путилова Е.А. Структура и свойства листовой стали 30ГСЮ6, изготовленной по совмещенной технологии непрерывного литья и деформации металла в твердожидком состоянии / Е.А. Путилова, Э.С. Горкунов, С.М. Задворкин, Д.И. Вичужанин, В.В. Черномас, И.Г. Сапченко, О.Н. Комаров // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2013. № 2. С. 54-61.

17. Огнева В.В. Анализ факторов, определяющих скорость изнашивания корпусов судов внутреннего и смешанного (река-море) плавания / В.В. Огнева, Е.Г. Бурмистров / Конгресс Международного форума «Великие реки». 2014 г, С. 317-321.

18. Баранник В.П. Краткий справочник по коррозии / В.П. Баранник. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1953. 454 с.

19. Кузнецов М.В. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров: Учебник для вузов / М.В. Кузнецов, В.Ф. Новоселов, П.И. Тугунов, В.Ф. Котов. М.: Недра. 1992. 238 с.

20. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учебное пособие / Г.Н. Мальцева. Пенза: Изд-во Пенз.гос. ун-та, 2000. 211 с.

21. Новиков В.В. Эксплуатационный ресурс судна: монография / В.В. Новиков, Г.П. Турмов. Владивосток: Издательский дом Дальневост. федерал. ун-та. 2013. 200 с.

22. Ходаковський О.В. Дослідження впливу парааміноазобензолу на адгезійні властивості епоксидної матриці для захисних покриттів засобів транспорту / О.В. Ходаковський, М.Ю. Амелін, С.О. Сметанкін, О.В. Акімов, В.М. Яцюк // Вісник НТУ «ХПІ». 2016. № 50 (1222). С.42-46.

23. Амелін М.Ю. Забезпечення надійності транспортних засобів у контексті використання захисних полімерних нанокompозитних покриттів / М.Ю. Амелін // Наукові нотатки. Луцьк: ЛНТУ. Випуск 63. 2018. С. 14-21.

24. Ходаковський О.В. Захисні покриття з двокомпонентною добавкою для транспортної техніки / О.В. Ходаковський, М.Ю. Амелін, В.М. Гусев, С.В. Якущенко, М.В. Браїло // Науковий вісник ХДМА. 2017. № 2 (17). С. 218-229.

25. Сапронов О.О. Розроблення дисперснонаповнених епоксидних покриттів для відновлення елементів надбудов морського і річкового транспорту / О.О. Сапронов, О.В. Лещенко, М.Ю. Амелін, В.М. Яцюк // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Суднова енергетика: стан та проблеми». Миколаїв: НУК, 2017. С. 178-180.

26. Mark H.F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / H.F. Mark. John Wiley&Sons, 2002. 3005 p.

27. Чернявська Т.В. Дослідження термостійкості модифікованих епоксидних композитів для відновлення транспортних засобів / Т.В. Чернявська // Вісник ХНТУ. 2020. № 3 (74). С. 45-50.

28. Чернявська Т.В. Властивості наповнених фітиновою кислотою епоксидних композитів для транспортної галузі / Т.В. Чернявська // *Металургія: Збірн. наук. праць. Запоріжжя: Запорізький національний університет. 2020. №1 (43). С. 56-61.*

29. Шарко О.В. Анализ современных технологий диагностирования действующих комплексов СЭУ / О.В. Шарко, Т.В. Чернявська // *Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство» (Херсон: ХДМА, 21-22 вересня 2017 року). С. 60-61.*

30. Чернявська Т.В. Дослідження впливу синтезованої шихти на адгезійні властивості епоксидних покриттів для деталей транспортних машин / Т.В. Чернявська, Д.В. Житник // *Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу» (Херсон: ХНТУ, 08-12 вересня 2020 року). С. 181.*

31. Мартинюк М.І. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд) / М.І. Мартинюк, Г.О. Сіренко, Л.Я. Бойко // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія: Хімія. 2014. С. 115–132.*

32. Алімов В.І. Корозія та захист металів від корозії / В.І. Алімов, З.А. Дурягіна. Донецьк-Львів: ТОВ «Східний видавничий дім». 2012. 328 с.

33. Журавльова Л.О. Фосфатування поверхні сталей при вібраційній механохімічній обробці / Л.О. Журавльова, Л.Г. Колодяжна, М.І. Покінтелиця // *Вісник Вінницького політехнічного інституту. № 4. 2010. С. 89-91.*

34. Яськів О.І. Вплив попереднього оксидування на механічні властивості феритної сталі за умови впливу кисневмісного свинцевого розплаву / О.І. Яськів, І.С. Кухар // *Вопросы атомной науки и техники. 2015. № 5. С. 61-69.*

35. Deng F. Тенденции развития технологий химического оксидирования стали / F. Deng // *Diandu yu jingshi Plat, and Finish, 1995, V. 17, № 1. Pp. 28-29.*

36. Чиркунов А.А. О влиянии модификации поверхности стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот на эффективность ее пассивации органическими ингибиторами / А.А. Чиркунов // Электрохимия. №55. 2019. С. 214-221.

37. Алексеев В.И. Механизм пассивации при коррозии металлов / В.И. Алексеев, М.М. Перкас, В.С. Юсупов, Г.Ю. Лазаренко // Журнал физической химии, 87(8), 2013. С. 1391-1391.

38. Семенова І.В. Корозія і захист від корозії / І.В. Семенова, Г.М. Флоріанович, А.В. Хорошилов. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 336 с.

39. Хазанов Л. Цинкование-основной способ защиты стали от коррозии / Л. Хазанов // Металлург. №12, 2011. С. 99-101.

40. Чернявская О.М. Цинкование как гальванический метод борьбы с коррозией / О.М. Чернявская, И.В. Чапаксин // Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденция развития. 2020. С. 224-227.

41. Sapchenko I.G. Features of Steel Mouldings Production in Graphitic Shell Molds / I.G. Sapchenko, O.N. Komarov, S.G. Zhilin // Advanced Materials Research. № 1040. Pp. 854–857.

42. Hu C.Y. The Application Research of Ship Metal Corrosion in Marine Environment / C.Y. Hu, S.W. Kou & J.J. Guo // Advanced Materials Research. 936. 2014. Pp. 1091–1096.

43. Горбонос В.А. Защита от коррозии корпуса судов, балластных танков и систем / В.А. Горбонос // Вологдинские чтения. 2010. №78. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/zaschita-ot-korrozii-korpusa-sudov-ballastnyh-tankov-i-sistem>

44. Червінська Н.Р. Корозія. Захист металів від корозії / Н.Р. Червінська // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2018. № 1. С. 140-142.

45. Хімічна корозія та захист металів: навчальний посібник / П.І. Стоєв, С.В. Литовченко, І.О. Гірка, В.Т. Грицина. Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2019. 216 с.

46. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 2008. 252 с.
47. Савенко В.І. Ефективна боротьба з корозією металів екологічно чистими засобами / В.І. Савенко, Н.М. Фіалко, А.А. ХаїлАбуСал, Л.М. Висоцька // *Ways to Improve Construction Efficiency*, №32. 2014. С. 28-36.
48. Ремонт речных судов. Справочник. Под ред. А.Ф. Видецкого. М.: Транспорт. 1988. 431 с.
49. Лопырев Н.К. Технология судоремонта / Н.К. Лопырев., П.П. Немков, Ю.В. Сумеркин. М.: Транспорт, 1981. 286 с.
50. Guangzhi Zhang. The protection measures and regular pattern of hull corrosion / Zhang Guangzhi // *Chinese Journal of Ship Repairing*. Vol. 16. May 2003. Pp. 53-58.
51. Youlin Xu. Application and development of the hull anticorrosion technology / Xu. Youlin // *Chinese Journal of Ship Repairing*. Vol. 21. July 2008. Pp. 43-46.
52. Букетова Н.М., Житник Д.В., Кулінич В.Г. Захисні епоксидні покриття функціонального призначення / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій до 60-річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175-річчя з дня народження Івана Пулюя». 2020. С. 17-17.
53. Емельянов М.Д. Применение композиционных материалов при ремонте корпусов морских судов / М.Д. Емельянов, Э.В. Соминская // *Научно-технический сборник Российского морского регистра судоходства*. №48-49. 2017. С. 77-84.
54. Тихомиров А.В. Прогрессивные технологические процессы применения полимеров в судостроении и судоремонте / А.В. Тихомиров // *Судостроение*. 2008. №4. С. 48-50.
55. Cho S. Self-healing polymer coatings / S. Cho, R. Scott and V. Paul // *Advanced Materials*. 21.6. 2009. Pp. 645-649.

56. Shaffer E.O. Designing reliable polymer coatings / E.O. Shaffer, F.J. McGarry and Lan Hoang // *Polymer Engineering & Science*. №36.18. 1996. Pp. 2375-2381.

57. Abass A. Olajire Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures / A. Abass // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 269. Pp. 572-606.

58. Мартинюк Г.В. Вплив наповнювачів на процес полімеризаційного отримання епоксидних композитів / Г.В. Мартинюк // *Перший Незалежний Науковий Вісник*. 2015. С. 36–39.

59. Маркевич М.А. Получение и свойства эпоксифенольных покрытий на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных спиртами / М.А. Маркевич, З.А. Кочиева, Е.П. Черных // *ВМС. Серия Б*. 1992. №8. С.49-54.

60. Наибова Т.М. Антикоррозионные покрытия на основе модифицированных фенолоформальдегидных и эпоксидных олигомеров / Т.М. Наибова, З.Н. Алиева, К.Г. Аббасова // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. 2012. №11. С. 64-73.

61. Прохоров П.В. Модифицированные эпоксидно-фенольные композиции / П.В. Прохоров, С.Ю. Тузова // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. №4 (133). С. 73-76.

62. Verma S. A review on protective polymeric coatings for marine applications / S. Verma, S. Mohanty & S. Nayak // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019. Vol. 16. P. 307-338. Doi:10.1007/s11998-018-00174-2.

63. Букетов А.В. Захисні епоксикомпозитні покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями і зносостійкістю / А.В. Букетов, М.Ю. Амелін, О.М. Безбах, Р.Ю. Негруца // *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2018. № 2. С. 11-18.

64. Sapronov A. Антикоррозійні покриття на основі епоксидного зв'язувача для захисту устаткування морського та річкового транспорту / A. Sapronov, A. Buketov, A. Leshchenko & V. Nigalatiy // *Науковий вісник НЛТУ України*. 2016. №26(5). С. 68-277.

65. Guan S. New challenges and developments in pipeline coatings / S. Guan // North American Pipelines, 2010. Pp. 30–33.

66. Guides to good practice in corrosion control. Coating for the Protection Steelwork, National Physical Laboratory (NPL). 2000.

67. Diniz F.B. A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel / F.B. Diniz, G.F. De Andrade, C.R. Martins, W.M. De Azevedo // Prog. Org. Coat. 76(5). 2013. Pp. 912-916.

68. Zhou C. Hydrophobic benzoxazine-cured epoxy coatings for corrosion protection / C. Zhou, X. Lu, Z. Xin, J. Liu, Y. Zhang // Prog. Org. Coat. 76. 2013. Pp. 1178–1183.

69. Momber A. Performance characteristics of protective coatings under low-temperature offshore conditions / A. Momber, M. Irmer, N. Gluck // Part 1: Experimental set-up and corrosion protection performance, Cold Reg. Sci. Technol. №127. 2016a. Pp. 76–82.

70. https://www.wartsila.com/docs/default-source/local-iles/russia/products/sealsbearings_high-res_ru-compressed.pdf?sfvrsn=29686f44_2
B. Ramezanzadeh, S. Niroumandrad, A. Ahmadi, M. Mahdavian. Moghadam. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized grapheme oxide, Corr. Sci. №103. 2016. Pp. 283-304.

72. Підшипники компанії «Інтерплюс»
https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0%BB%D0%B5%D1%97%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B3%D1%96%D0%B4%D1%80%D0%B8%D0%B4

73. Судовой механик. Справочник (в 3-х томах) / Под ред. А.А. Фока.- Одесса: «Феникс», 2008. 1031 с.

74. https://xn--d1aiaindgd3f.xn--j1amh/?gclid=CjwKCAjwy7CKBhBMEiwA0Eb7au92EFryi_4w7HMbEw8MH4S6DhFlldBbd2BOgaEBiP7bU6WJTJAhoCzA0QAvD_BwE 5. O. Sizonenko. Variation in the particle size of Fe–Ti–B₄C powders

induced by high-voltage electrical discharge / O.Sizonenko, G.Baglyuk, A.Torpakov and other // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2012. Vol 51, Issue 3. Pp. 129-136.

75. The metal-matrix composites reinforced by the fullerenes / O. Sizonenko, S. Prokhorenko, A. Torpakov, D. Žak, Y. Lypian, R. Wojnarowska-Nowak, J. Polit, E. M. Sheregii // AIP Advances. 2018. Vol. 8, Issue 8. Pp. 085317.

76. Syzonenko O. Method of preparation of blend for aluminium matrix / O. Syzonenko, E. Sheregii, S. Prokhorenko and other // Composites by high voltage electric discharge. Machines. Technologies. Materials. 2017. Vol. 11, Issue 4. Pp. 171-173.

77. Букетов А.В. Дослідження епоксикомполітів, що містять модифіковані олігомерами наповнювачі / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, В.В. Левицький, М.А. Долгов // Вісник ТДТУ. 2004. №2. С.52-59.

78. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомполітних матеріалів / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, Є.М. Кальба. Тернопіль: Збруч, 2005. 182с.

79. Buketov A.V. Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites / A.V. Buketov, O.O. Sapronov, M.V. Brailo, V.L. Aleksenko // Materials Science. 2014. V. 49. N 5. Pp. 696-702.

80. Букетов А.В. Відновлення засобів транспорту фулереновмісними епоксикомполітами / А.В. Букетов, О.О. Сапронов, М.В. Браїло, Н.М. Букетова, L. Dulebova, В.Л. Алексенко, В.М. Яцюк. Херсон: ХДМА, 2018. 164 с.

81. Ayatollahi M.R. Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond / M. Ayatollahi, E. Alishahi, S. Doagou-R, S. Shadlou // Epoxy nanocomposites. Composites, Part B: Engineering. 2012. V. 43, N 8. Pp. 3425-3430.

82. Jana S. Mechanisms for the Improvement in Interfacial Adhesion Between UHMWPE Reinforcement and Nano-epoxy Resins with Reactive Graphitic Nanofibers / S. Jana, G. Sui, W. Zhong // Journal of Adhesion Science and Tehnology. 2009. V.23, N 9. Pp. 1281-1292.

83. Motamedi M. Performance enhancement of the oxidized bitumen binder using epoxy resin / M. Motamedi, M. Attar, M. Rostami // *Progress in Organic Coatings*. 2017. V. 102. Pp. 178-185.

84. Бень А. Дослідження впливу модифікатора 3, 31-(1, 4-фенілен) біс (2-хлоропропіонітрилу) на властивості епоксидної матриці / А. Бень, О. Сапронов, Н. Букетова, В. Яцюк // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2014. Спец. вип. С. 341–346.

85. Salom C. Mechanical properties and adhesive behavior of epoxy-graphene nanocomposites / C. Salom // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2017. Vol. 84. Pp. 119-125.

86. Buketov A. Study of heat resistance of epoxy matrix modified by phthalimide for protection of vehicles / Andriy Buketov, Alexander Sharko, Tatiana Cherniavska, Tatiana Ivchenko, Vitaly Yatsyuk, Ihor Okipnyi // *Scientific Journal of TNTU*. Tern.: TNTU. 2020. Vol 99. N 3. Pp. 93–101.

87. Buketov A. Study of heat resistance of epoxy matrix modified by phthalimide for protection of vehicles / A. Buketov, A. Sharko, T. Cherniavska, T. Ivchenko, V. Yatsyuk, I. Okipnyi // *Вісник ТНТУ*. 2020. № 3. С. 93-101.

88. Букетов А.В. Оптимізація вмісту інгредієнтів при формуванні захисних покриттів для підвищення ресурсу роботи транспортних засобів / А.В. Букетов, В.М. Гусєв, А.Г. Кулініч, С.В. Якущенко, Д.В. Житник // *Науковий вісник ХДМА*. 2020. №2 (23). С. 58-67.

89. Buketov A.V. Influence of synthesized iron-carbides mixture on properties of epoxy coatings for transport / A.V. Buketov, O.M. Sizonenko, D.G. Kruglyj, T.V. Cherniavska, E.S. Appazov, K.M. Klevtsov, Ye.V. Lypian // *Journal of Engineering and Applied Science*. 2020. Vol. 67. Issue 7. Pp. 1633-1648. URL: <https://www.jeasonline.org/paper/1157/preview>.

90. Букетов А.В. Метод підвищення ресурсу роботи устаткування річкового та морського транспорту за рахунок використання модифікованих захисних антикорозійних покриттів: монографія / А.В. Букетов, С.О. Сметанкін,

Т.В. Чернявська, М.В. Браїло, О.О. Сапронов, В.В. Соценко, К.Ю. Юренін, В.Г. Кулініч, С.В. Якущенко, В.М. Яцюк. Херсон: ХДМА, 2021. 126 с.

91. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. М.: Научный мир, 2007. 573 с.

92. Віленський В.О. Дослідження термомеханічних та теплофізичних властивостей нанокompозитів на основі поліепоксиду та дисперсних наповнювачів різної природи / В.О. Віленський, В.Л. Демченко, Ю.Ю. Керча, М.І. Шут // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. 2009. Вип. 13. С. 18-23.

93. Кочергин Ю.С. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол / Ю.С. Кочергин, Т.А. Кулик, Т.И. Григоренко // Пластические массы. 2005. № 10. С. 9-16.

94. Воронков А.Г. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие / А.Г.Воронков, В.П. Ярцев // Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. 2006. 92 с.

95. Букетов А.В. Вплив модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'-карбонової кислоти на адгезійні властивості та залишкові напруження захисних полімерних покриттів / А.В. Букетов, Р.Ю. Негруца, В.М. Яцюк // Наукові нотатки. Луцьк: ЛНТУ. Вип. 65. 2019. С. 30-38.

96. Pascault J.R. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations / J.R. Pascault, J.J. Williams. John Wiley & Sons, 2010. 367 p.

97. Букетов А.В. Розроблення епоксиполіефірної матриці з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями зі застосуванням ізоціанатного модифікатора / А.В. Букетов, М.В. Браїло, С.В. Якущенко, В.М. Яцюк // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2019. 55. № 2. С. 31–36.

98. Stukhlyak P.D. Investigation of the Adhesive Strength and Residual Stresses in Epoxy Composites Modified by Microwave Electromagnetic Treatment / P.D. Stukhlyak et al // Materials Science. 2015. Т. 51. №. 2. С. 208-212.

99. Букетов А.В. Дослідження поведінки епоксикompозитних покриттів в умовах напружено-деформованого стану після їх УФ-опромінення і магнітної

обробки / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, М.А. Долгов // Вісник ТДТУ. 2004. №4. С. 36-45.

100. Букетов А.В. Багатофункціональні епоксидні нанокompозити з поліпшеними діелектричними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів / А.В. Букетов, С.О. Сметанкін, В.Л. Алексенко, К.Ю. Юренін, В.В. Соценко. Херсон: ХДМА, 2021. 220 с.

101. Бондарь А.Г. Планирование эксперимента в химической технологии (основное положение, примеры и задачи): учебн.[для студ. высш.учеб.завед.] / А.Г.Бондарь, Г.А. Статюха. К.: Вища школа,1976. 184 с.

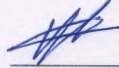
102. Грушко И.М. Основы научных исследований: Учебник для технических вузов / И.М. Грушко, В.В. Попов и др.; под ред. В.И.Крутова, В.В. Попова. М.: Высшая школа. 1989. 400 с.

103. Математические методы планирования эксперимента / под ред. В.В. Пененко. Новосибирск: Наука, 1981. 250 с.

104. https://international.brand.akzonobel.com/m/150ad14b3d9565b4/original/Intershield_300_rus_A4_20151012.pdf.

ДОДАТКИ

ЗАТВЕРДЖУЮ
Fleet Group Senior
Technical Superintendent
m/v "Unity Force"



Mr. Venus Venugopalan



2021 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії



А.П. Бень

2021 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що впродовж 2019-2021 рр. співробітниками Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проводились дослідження складу, структури, властивостей, технології формування і нанесення на поверхні технологічного устаткування засобів водного транспорту модифікованих зносостійких полімерних захисних покриттів.

Склад зносостійкого полімерного захисного покриття:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- модифікатор – малеїновий ангідрид;
- твердник – поліетиленполіамін (ПЕПА);
- наповнювач – карбідний титано-алюмінієвий порошок;
- наповнювач – органічні та синтезовані дискретні волокна.

Впровадження розроблених зносостійких полімерних захисних покриттів і технологічного процесу їх формування на деталі технологічного устаткування засобів водного транспорту в умовах впливу агресивних середовищ дозволяє:

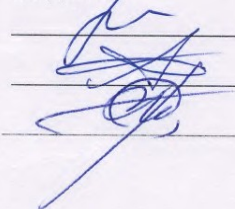
- підвищити механічні властивості покриттів у 1,3...1,5 разів;
- підвищити зносостійкість покриттів у 1,4...1,6 разів.

Від m/v "Unity Force"



Mr. Venus Venugopalan

Від Херсонської державної морської
академії

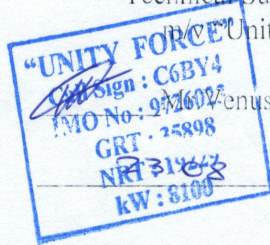


Д.В. Житник

А.В. Букетов

В.М. Гусев

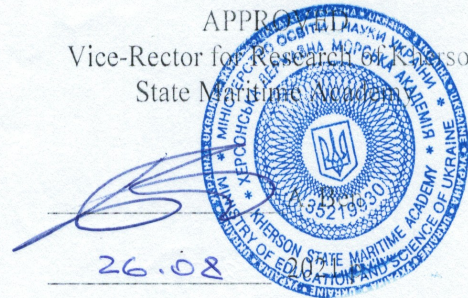
APPROVED
Fleet Group Senior
Technical Superintendent
of m/v "Unity Force"



Mr. Venus Venugopalan

2021 p.

APPROVED
Vice-Rector for Research and Development
State Maritime Academy



ACT OF IMPLEMENTATION

This act is based on the fact that during 2019-2021 the staff of the Kherson State Maritime Academy (Kherson, Ukraine) conducted research on the composition, structure, properties, technology of formation and application on the surface of technological equipment of water transport modified wear-resistant polymer protective coatings.

The composition of wear-resistant polymer protective coating:

- epoxy diana oligomer ED-20;
- modifier - maleic anhydride;
- hardener - polyethylene polyamine (PEPA);
- filler - carbide titanium-aluminum powder;
- filler - organic and synthesized discrete fibers.

Introduction of the developed wear-resistant polymeric protective coverings and technological process of their formation on details of the technological equipment of means of water transport in the conditions of influence of aggressive environments allows:

- to increase the mechanical properties of coatings by 1.3...1.5 times;
- to increase wear resistance of coverings in 1,4...1,6 times.

From m/v "Unity Force"

Mr. Venus Venugopalan

From Kherson State Maritime Academy

D. Zhytnyk

A. Buketov

V. Husiev

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії

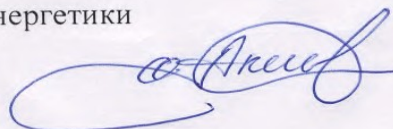
 Андрій БЕНЬ
 «17» червня 2021 р.
АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи у навчальний процес

Даним актом підтверджується, що наукові розробки аспіранта Житника Данила Володимировича наведені у його дисертаційній роботі, впроваджено при складанні навчально-методичного комплексу дисципліни «Сучасні стратегії ремонту транспортних систем та засобів», яка викладається для аспірантів II року, денної і заочної форми навчання на кафедрі транспортних технологій та механічної інженерії Херсонської державної морської академії. Зокрема, технологічний процес формування епоксидних композитів наповнених дисперсними та волокнистими наповнювачами використано при підготовці лекційного і практичного курсів. Це дозволило аспірантам 2 року, денної і заочної форми навчання отримати необхідні знання, вміння і навички при розробленні нових модифікованих полімерних матеріалів і покриттів на їх основі функціонального призначення.

Декан факультету суднової енергетики

к.т.н., доцент



Олександр АКІМОВ

Заступник завідувача кафедри транспортних

технологій та механічної інженерії,

д.т.н., професор



Олександр САПРОНОВ

СПИСОК СПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у базі даних Scopus та WoS:

1. Buketov A. Optimization of ingredients for two-layer epoxy coating for protection of sea and river vehicles / A.Buketov, S.Yakushchenko, T.Cherniavska, D.Zhytnyk, N.Buketova, T.Ivchenko, I.Fesenko, R.Negrutsa // Lecture Notes in Computational Intelligence and Decision Making: 2020 International Scientific Conference «Intellectual Systems of Decision-making and Problems of Computational Intelligence» // Springer, Cham, 2020. - PP. 612-626. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54215-3>. (Внесок дисертанта: розроблення моделі методом математичного планування експерименту).

2. Buketov A. Optimization of ingredients upon development of the protective polymeric composite coatings for the river and sea transport / A.Buketov, S.Yakushchenko, Abdellah Menou, O.Bezbakh, R.Vrublevskyi, Y.Kalba, T.Cherniavska, D.Zhytnyk, O.Danylyuk // Mechanical Engineering in Transport. 2021. N 2. B89-B96. Available online: <https://doi.org/10.26552/com.C.2021.2.B89-B96>. (Внесок дисертанта: проведення досліджень щодо оптимізації інгредієнтів покриття за параметрами механічних характеристик).

Статті у фахових журналах та збірниках:

1. Buketov A.V. Corrosion resistance of epoxy composite coatings for the transport industry in aggressive environments / A.V. Buketov, O.M. Bezbakh, N.M. Buketova, T.I. Ivchenko, D.V. Zhytnyk, K.M. Klevtsov // Journal of Hydrocarbon Power Engineering. – 2020. – Vol. 7, Issue 1. – P. 26-30. *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: дослідження руйнівних напружень при згинанні епоксидних композитів, аналіз результатів експерименту).

2. Букетов А.В. Оптимізація вмісту інгредієнтів при захисних покриттях для підвищення ресурсу роботи транспортних засобів / А.В. Букетов, В.М. Гусєв, А.Г. Кулініч, С.В. Якущенко, Д.В. Житник // Науковий вісник

ХДМА. – 2020. – № 2, Т. 23. – С. 59-68. *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: проведення досліджень ударної в'язкості композитів, аналіз результатів експерименту).

3. Житник Д.В. Вплив малеїнового ангідриду на адгезійні та механічні властивості епоксидної матриці для захисту деталей транспортних засобів / Д.В. Житник, В.М. Гусєв, А.В. Букетов, В.Г. Кулініч, В.М. Яцюк // Науковий вісник ХДМА. – 2021. – № 1, Т. 24. – С. 69-79. *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: проведення досліджень адгезійних та механічних характеристик композитів).

4. Zhytnyk D. Method of operational life increase of transport means parts due to the use of coatings based on epoxy matrix modified by maleinic anhydride with improved thermal-physical properties / D. Zhytnyk // Вісник ТНТУ. – 2021. - № 2. – С. 140-146. *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.*

Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

1. Букетова Н.М. Захисні епоксидні покриття функціонального призначення / Н.М. Букетова, Д.В. Житник, В.Г. Кулініч // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій», (Тернопіль 14-15 травня 2020 року). – Тернопіль: ТНТУ, 2020. - С. 17. (Внесок дисертанта: проведення досліджень механічних характеристик композитів).

2. Чернявська Т. В. Дослідження впливу синтезованої шихти на адгезійні властивості епоксидних покриттів для деталей транспортних машин / Т.В. Чернявська, Д.В. Житник // Матеріали VI-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу – 2020», випуск 6, (Херсон 8-12 вересня 2020 року). – Херсон: ХНТУ, 2020. – С. 161. (Внесок дисертанта: проведення досліджень залишкових напружень у композитах).

3. Букетов А.В. Корозійна стійкість полімерних композитних покриттів у

агресивних середовищах // А.В. Букетов, Т.В. Чернявська, Д.В. Житник, М.В. Танська // Матеріали міжнародної наукової конференції «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України», (Тернопіль 28-30 вересня 2020 року). – Тернопіль: ТНТУ, 2020. - С. 54-55. (Внесок дисертанта: приготування зразків та обговорення результатів випробувань).

4. Букетова Н.М. Антикоровізне покриття для засобів транспорту / Н.М. Букетова, Д.В. Житник, Ю. Хайбин, Й. Янутенене // Матеріали XII-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT - 2020 (Херсон: ХДМА, 27-29 травня 2020 року). – С. 221-222. (2020). Внесок дисертанта: приготування зразків та обговорення результатів випробувань).

5. Гусев В.М. Математична модель оптимізації інгредієнтів при створенні захисних покриттів для засобів транспорту / В.М. Гусев, В.Г. Кулініч, Д.В. Житник, К.Ю. Юренін, Н.М. Букетова // Матеріали VIII-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження», (Луцьк 25-28 травня 2021 року). – Луцьк: ЛНТУ, 2021. – С. 23-24. (Внесок дисертанта: проведення випробувань та участь у розробленні математичної моделі).

6. Букетов А.В. Відновлення засобів транспорту полімерними покриттями з поліпшеними механічними властивостями / А.В. Букетов, Д.В. Житник, Л.В. Селіфонова, Н.П. Вибач, О.М. Безбах // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT - 2021 (Херсон: ХДМА, 26-28 травня 2021 року). – С. 213-214. (Внесок дисертанта: оптимізація складу покриттів за механічними характеристиками).

7. Житник Д.В. Модифікований епоксидний композит з підвищеними адгезійними характеристиками для ремонту транспортних засобів / Д.В. Житник, М.В. Танська, Т.Г. Пуськова, О.М. Безбах // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті», MINTT - 2021 (Херсон: ХДМА, 26-28 травня 2021 року). – С.

273-274. (Внесок дисертанта: проведення випробувань адгезійної міцності та залишкових напружень у композитах).

8. Букетов А.В. Математична модель оптимізації вмісту інгредієнтів при створенні покриттів для транспортних засобів // А.В. Букетов, Д.В. Житник М.В. Танська, К.А. Бабій // Матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу – 2021» (Херсон, 7 вересня 2021 року). – Херсон: ХНТУ, 2021. С. 162 с. (Внесок дисертанта: впровадження математичної моделі щодо оптимізації вмісту компонентів у композитах).

9. Букетов А.В. Вплив малеїнового ангідриду на механічні властивості епоксидної матриці для захисту деталей транспортних засобів / А.В. Букетов, Д.В. Житник, Л.В. Селіфонова, Н.Є. Субботіна, Т.Г. Пуськова, Н.П. Вибач // Матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу – 2021» (Херсон, 7 вересня 2021 року). – Херсон: ХНТУ, 2021. С. 163-164. (Внесок дисертанта: обговорення результатів дослідження руйнівних напружень та модуля пружності епоксидних композитів).