

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



ИЛЬИНА ВЛАДА НИКОЛАЕВНА

**КОМПОЗИТЫ С НАНОУГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ
ДЛЯ ЗАДЕЛКИ ТРЕЩИН В СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ**

Специальность 2.6.17. – «Материаловедение»
(отрасль наук – технические)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Кузеев Искандер Рустемович

Уфа 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ЗАДЕЛКИ ТРЕЩИНОПОДОБНЫХ ДЕФЕКТОВ В СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ.....	12
1.1 Трещины в стальных конструкциях.....	12
1.2 Применяемые технологии ремонта трубопроводов	16
1.3 Факторы, влияющие на адгезионную прочность соединения композиционного материала с металлом.....	28
1.4 Влияние наполнителей на свойства композиционного материала.....	35
1.5 Поверхностная энергия материала.....	39
Выводы по первой главе.....	42
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Характеристики компонентов разрабатываемых композиционных материалов	43
2.2 Методы исследования.....	50
Выводы по второй главе.....	59
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ БАЛАНСА АДГЕЗИОННОЙ И КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ.....	60
3.1 Проведение полных факторных экспериментов.....	60
3.2 Выбор оптимального состава композиционного материала	81
Выводы по третьей главе.....	83
ГЛАВА 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МИКРОСТРУКТУРУ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ. 84	84
Выводы по четвертой главе	90
ГЛАВА 5 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	91
5.1 Определение влияния компонентов композиционного материала на характер протекания экзотермической реакции в процессе его полимеризации..	91
5.2 Определение жидкотекучести композиционных материалов	96
5.3 Определение усадки композиционных материалов	97
5.4 Определение механических свойств композиционных материалов	99

5.5 Определение влияния компонентов композиционного материала на его поверхностную энергию	103
5.6 Взаимодействие композиционного материала с металлом	105
5.7 Заделка трещиноподобных дефектов в материале станины турбокомпрессора	109
Выводы по пятой главе.....	110
ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ТРУБНОГО ОБРАЗЦА С ТРЕЩИНАМИ КРН, РАСПОЛОЖЕННЫМИ В ОБЛАСТИ ПРОДОЛЬНОГО СВАРНОГО ШВА	112
6.1 Исследования связи распределения поверхностной энергии с расположением трещин	112
6.2 Оценка степени заполнения композиционным материалом полости разветвленной трещины	115
Выводы по шестой главе	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ А	152
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Протяженность магистральных трубопроводов в РФ составляет более 272 тыс. км, из которых: магистральные газопроводы – 183,4 тыс. км, магистральные нефтепроводы – 56,1 тыс. км. Средний возраст действующих трубопроводов составляет 27-30 лет. Необходимость оптимизации производства в современных экономических условиях, а также ежегодно увеличивающаяся протяженность трубопроводов, нуждающихся в ремонте, требуют создания технологий его проведения, исключающих вырезку труб и прерывание процесса перекачки.

Наиболее перспективным в настоящее время является метод ремонта, заключающийся в использовании композиционных материалов для заделки трещиноподобных дефектов. Результаты численного моделирования процесса заделки трещины композитом показывают, что скрепление ее берегов приводит к снижению напряжений в вершине трещины, вследствие чего удается предотвратить образование области возможной сингулярности их значений. При введении в полость трещиноподобного дефекта жидкого композиционного материала формирование его структуры в твердом состоянии происходит в узком локальном объеме, имеет место взаимодействие композита с берегами трещины по адгезионному механизму, что резко ограничивает возможность дальнейшего раскрытия трещины.

Композиционные материалы находят все большее применение в нефтегазовой отрасли для заделки трещиноподобных дефектов в металле технологического оборудования (Крутиков И.Ю., Гафарова В.А.), при ремонте дефектов защитных покрытий эмалированного химического оборудования и резервуаров (Кравцов В.В.), а также в ряде других производств. Для качественной и надежной заделки трещин композит должен обладать высокой жидкотекучестью и адгезией к стали, обеспечивающей скрепление берегов трещины, а также некоторым запасом пластичности для компенсации деформационных сдвигов в

локальном объеме при статическом и циклическом нагружении конструкции. Показано, что высокая модифицирующая способность нанопополнителей определяется значительной площадью их удельной поверхности, что дает возможность при относительно небольшой концентрации частиц гарантированно перекрывать суммарную площадь границ раздела между матрицей и дисперсной фазой. Это позволяет эффективно воздействовать на физико-механические свойства композитов даже при использовании небольшого количества наполнителя.

Однако проблема обеспечения живучести стальных конструкций с заделанными композиционным материалом трещинами остается недостаточно изученной как в плане выявления особенностей взаимодействия композита с металлом, так и разработки новых перспективных составов для достижения максимальной эффективности сохранения целостности и несущей способности элементов конструкций с трещиноподобными дефектами. В этой связи представляется актуальным исследование возможности применения наноуглеродных наполнителей (графен, нанотрубки, фуллерены) для создания инновационных композитов для заделки трещин в стальных конструкциях.

Исследование выполнено в рамках гранта в форме субсидий в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых (2022 г.) по теме: «Разработка гибридных полимерных композиционных материалов с заданными свойствами на основе эпоксидной смолы с углеродными наноматериалами в качестве наполнителей». В рамках выполнения исследований получена Государственная республиканская молодежная премия в области науки и техники за 2018, 2019 годы (2020 г.) за научно-исследовательскую работу: «Создание композиционного материала, обладающего уникальными свойствами».

Степень разработанности темы исследования

К моменту начала работы над диссертацией проведен большой объем исследований по разработке составов композиционных материалов для ремонтно-

восстановительных работ в различных сферах: нефтегазовая отрасль (Гафарова В.А., Крутиков И.Ю., Кравцов В.В.), машиностроение (Панин С.В., Галимов Э.Р., Готлиб Е.М.), строительная индустрия (Новоселова С.Н., Горбунов Ф.К.), водо- и теплоснабжение (Иванов В.А.) и др.

Влияние наночуглеродных наполнителей на свойства композиционных материалов, освещено в работах Иржака В.И., Новиковского Е.А., Нелюба В.А., Панина С.В., Брусенцевой Т.А., Мостового А.С., Пыхтина А.А., Wang X., Liao X., Zhou Y., Acocella M.R., Matykiewicz D., Деева И.С., Алексашина В.М. и других исследователей. Данные работы показывают перспективность применения углеродных наноматериалов в качестве наполнителей, так как их добавление в состав композитов приводит к повышению физико-механических свойств. Отмечается также увеличение адгезии композиционных материалов к подложкам различной природы. Тем не менее, несмотря на весьма значительное количество публикаций, не проводились исследования в области применения наночуглеродных частиц: фуллеренов, графена и углеродных нанотрубок (УНТ) – в качестве наполнителей при разработке ремонтного материала на основе эпоксидной смолы для заделки трещин.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема работы и содержание исследований соответствуют пункту 1 области исследований, определяемой паспортом специальности 2.6.17. – «Материаловедение» (отрасль наук – технические): «1 Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных

свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)».

Цель работы

Оценка влияния наноуглеродных наполнителей с различным кристаллическим строением на структуру и физико-механические свойства композиционных материалов на основе эпоксидной смолы и разработка перспективных составов, обеспечивающих высокую степень восстановления несущей способности стальных конструкций при заделке трещин в металле.

Задачи исследования:

1 Анализ существующих методов ремонта стальных конструкций. Обзор технической литературы в области разработки композиционных материалов для заделки трещиноподобных дефектов;

2 Выявление влияния компонентов композиционного материала на его адгезию к стальной подложке. Разработка композитов с наноуглеродными наполнителями, обладающих повышенной текучестью в жидком состоянии, высокой адгезией к стали и пластичностью;

3 Исследование структуры и физико-механических свойств разработанных композиционных материалов;

4 Исследование трубного образца со стресс-коррозионными трещинами, расположенными в области продольного сварного шва, из стали класса прочности Х70 (09Г2С).

Научная новизна

1 Разработаны составы композиционных материалов на основе эпоксидной смолы с наноуглеродными наполнителями (фуллеренами, графеном, нанотрубками) и разбавителем (керосином, содержащим наноразмерные частицы

оксида железа Fe_2O_3). Показано, что композит с фуллеренами имеет высокую жидкотекучесть, что дает возможность рекомендовать его для заделки трещин в стальных конструкциях с небольшой шириной раскрытия, и повышенную пластичность, которая позволяет компенсировать деформационные сдвиги в локальном объеме при статическом и циклическом нагружении конструкции. Композит, модифицированный нанотрубками сохраняет требуемую жидкотекучесть в среднем около получаса и может быть использован, если локализация трещиноподобного дефекта не позволяет провести его оперативную заделку. Композит с графеном отличается повышенными прочностью и модулем упругости и может быть рекомендован для заделки трещин в конструкциях, работающих при статических нагрузках.

2 Установлена взаимосвязь между поверхностной энергией композитов, модифицированных нанокремнекислотными наполнителями, твердостью и адгезионной прочностью соединения композиционного материала с металлом: чем выше энергия поверхности, тем больше влияние соответствующей сингонии наполнителя на ее твердость и адгезионную прочность.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в установлении особенностей влияния нанокремнекислотных материалов различной природы на строение и физико-механические свойства композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, используемых для заделки трещин.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 Разработанный состав композиционного материала был использован для заделки трещиноподобных дефектов в материале станины турбокомпрессора в ПАО «Уфаоргсинтез». За время эксплуатации, прошедшее после ремонта, дальнейшего развития трещиноподобных дефектов не выявлено (справка о внедрении № 01-15/207 от 29.06.2022).

2 Основные результаты исследований используются в учебном процессе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» при чтении лекций для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 15.03.02 Технологические машины и оборудование по дисциплине «Физические основы разрушения конструкционных материалов».

Методология и методы исследования

Методология исследований заключалась в поэтапном изучении влияния вида наноуглеродного наполнителя на свойства композиционного материала, исследовании механизмов формирования структуры и физико-механических свойств разработанных композитов. Решение поставленных задач осуществлялось теоретически и экспериментально при помощи стандартных и самостоятельно разработанных методик, методов статистической обработки данных и применения современных программных комплексов.

Положения, выносимые на защиту

1 Составы композиционных материалов с наноуглеродными наполнителями (фуллеренами, графеном и нанотрубками), обладающих повышенной жидкотекучестью, высокой адгезией к стали и пластичностью, с целью их применения для заделки трещин в стальных конструкциях.

2 Установленные механизмы упрочнения эпоксидных связующих при добавлении в них наноуглеродных наполнителей.

3 Результаты экспериментальных исследований физико-механических свойств разработанных композиционных материалов.

4 Результаты исследования степени заполнения композитом полости разветвленной трещины в стальном образце, вырезанном из дефектного участка магистрального газопровода.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечивалась путем применения широко апробированных, а также оригинальных методик экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную поверку. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: International science and technology conference «EarthScience» (Остров Русский, 2020), 72-ой научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2021), XIV международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники - 2021» (Уфа, 2021), Российский промышленный форум (Уфа, 2021), XV международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники - 2022» (Уфа, 2022), 73-ой научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2022), XII Всероссийская молодёжная научно-практическая конференция «Нанотехнологии. Информация. Радиотехника» (Омск, 2023).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 научных работах, в том числе 3 статьи – в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 2 статьи – в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и Web of Science, получено 3 патента РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, включающего 207 наименований. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 85 рисунков, 19 таблиц, 2 приложения.

Автор выражает благодарность научному консультанту канд. техн. наук Гафаровой Виктории Александровне за помощь в обсуждении полученных результатов.

ГЛАВА 1 СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ЗАДЕЛКИ ТРЕЩИНОПОДОБНЫХ ДЕФЕКТОВ В СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ

1.1 Трещины в стальных конструкциях

На территории РФ протяженность магистральных трубопроводов составляет более 272 тыс. км, из которых: магистральные газопроводы – 183,4 тыс. км, магистральные нефтепроводы – 56,1 тыс. км [1, 2, 3]. Средний возраст действующих трубопроводов составляет 27-30 лет [4, 5, 6]. Удельный показатель аварийности на линейной части газопроводов в настоящее время составляет 0,02 % аварий в год на 100 км труб [7]. Средняя частота аварий на магистральных нефтепроводах за период с 2008 по 2017 гг. составила 0,05 аварий в год на 1000 км [8].

Статистика показывает, что коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН) подвержены около 60 % газопроводов [9, 10, 11]. Глубина 98 % от общего числа дефектов типа КРН не превышает 10 % от толщины стенки трубы, причем более 60 % трещин находятся на глубине до 5 % от толщины стенки (Рисунок 1.1) [12].



Рисунок 1.1 – Статистика распределения глубины трещин [12]

В [13] отмечается, что для газопроводов, средний возраст которых превышает 30 лет, наблюдается тенденция к увеличению доли дефектов КРН глубиной более 10 % от толщины стенки трубы (Рисунок 1.2), что в настоящее время является основанием для замены дефектного участка.

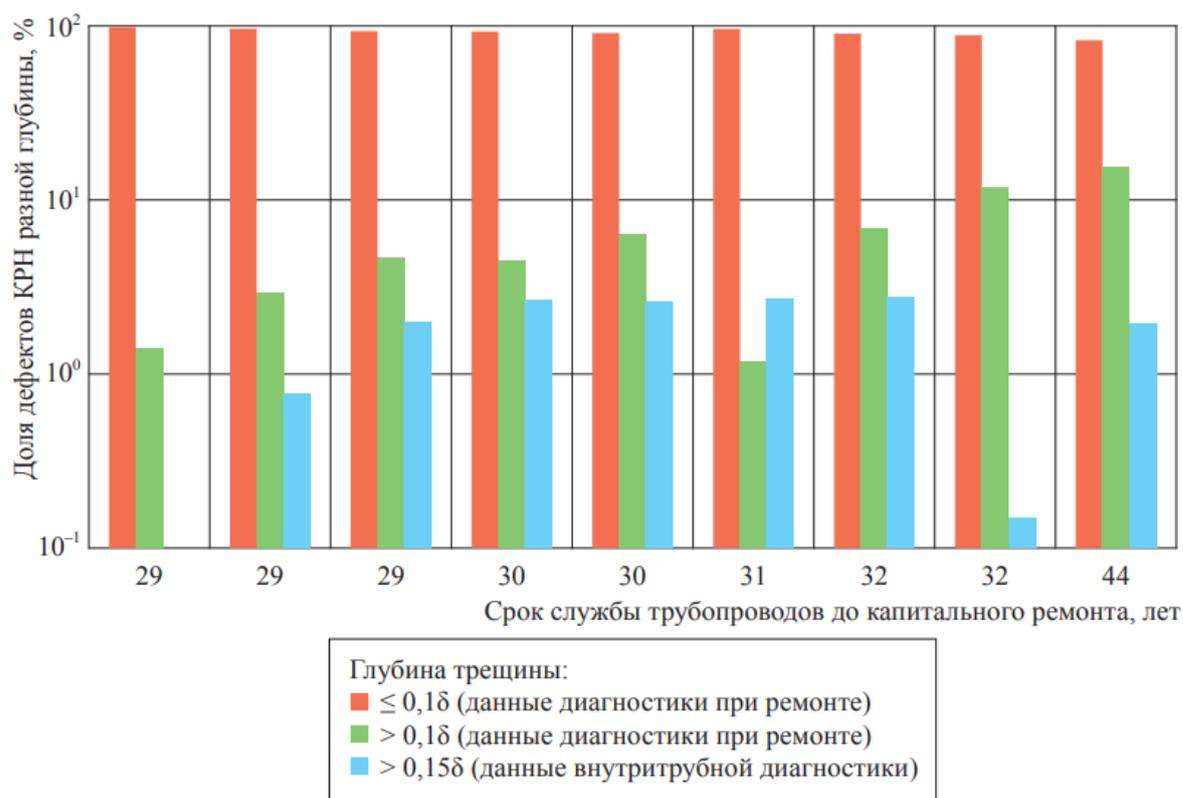


Рисунок 1.2 – Процентное отношение дефектов различной глубины к общему количеству дефектов КРН в зависимости от срока эксплуатации магистрального газопровода [13]

В [14, 15] были проведены исследования стресс-коррозионных трещин эксплуатационного происхождения на фрагменте магистрального газопровода, вырезанного по результатам технической диагностики. В результате было получено, что на поверхности поврежденного металла стальной трубы площадью 1 см^2 может находиться до 20 стресс-коррозионных трещин (Рисунок 1.3). Причем половины (50,7 %) рассмотренных трещин КРН имели длину от 1 мм до 6 мм, расстояние между трещинами преимущественно составляло от 1 до 3 мм.

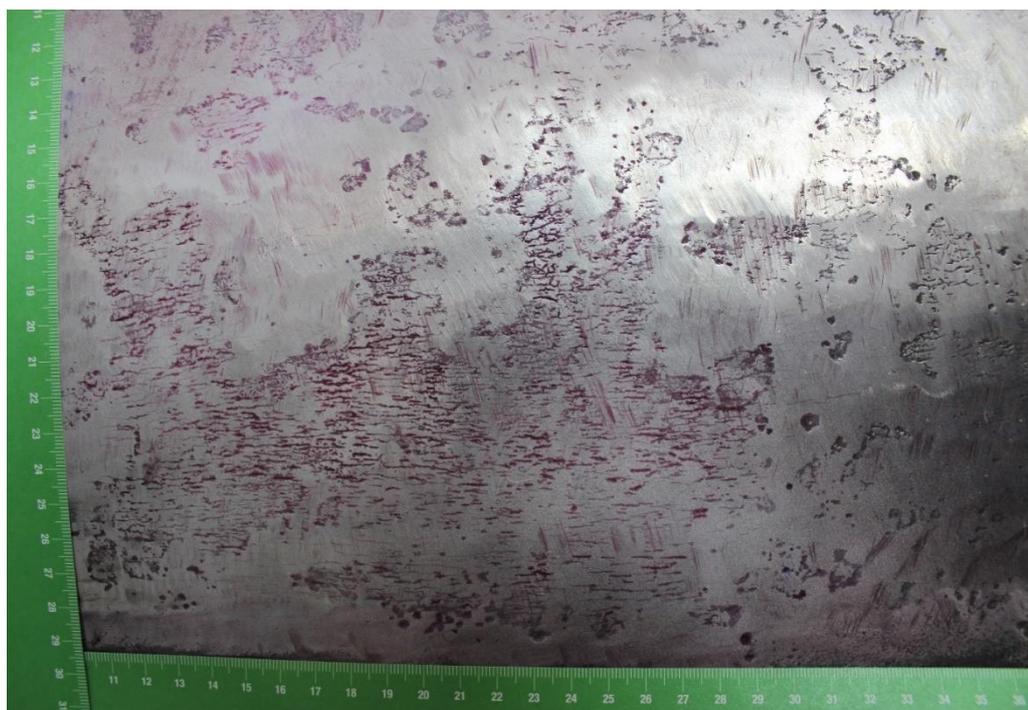


Рисунок 1.3 – Группа трещин КРН на поверхности фрагмента газопровода [14, 15]

В [16] отмечается, что наиболее опасными и распространенными в материале магистральных нефтепроводов являются трещиноподобные дефекты, такие как царапины, задиры, подрезы швов, в том числе трещины.

Ремонт и контроль малых трещин с острыми берегами на расстоянии менее 1-2 мм очень важен, ведь именно эти дефекты являются одними из самых опасных ввиду быстрого разрушения. В [17] приводятся результаты эксперимента по разрушению цилиндрической оболочки с помощью внутреннего избыточного давления. Большие трещины, искусственно созданные на внешней поверхности оболочки, не оказали влияния на локализацию места разрушения. Разрушение спровоцировали мелкие трещиноподобные дефекты с острыми берегами на внутренней поверхности оболочки [18].

В [19, 20] отмечается, что циклические изменения напряжений, которые происходят в процессе эксплуатации при изменении рабочего давления, являются основным фактором, влияющим на возникновение и развитие трещин в

трубопроводах.

Авторами [19] был проведен эксперимент по циклическому нагружению внутренним давлением плети, которая была предварительно сварена из двух труб, бывших в эксплуатации. В результате было получено, что после 3000 циклов нагружения длинные магистральные трещины практически не выросли, однако увеличения длины коротких трещин с сомкнутыми берегами достигало 72 %.

Большой износ магистральных трубопроводов требует осуществления капитального ремонта и реконструкции всех устаревших объектов. Многие годы наиболее распространенным решением для ремонта магистральных газо- и нефтепроводов являлась их полная замена (Рисунок 1.4) [21]. Однако, на сегодняшний день это практически невозможно, по причине большой протяженности трубопроводных сетей и необходимости существенных материальных затрат.

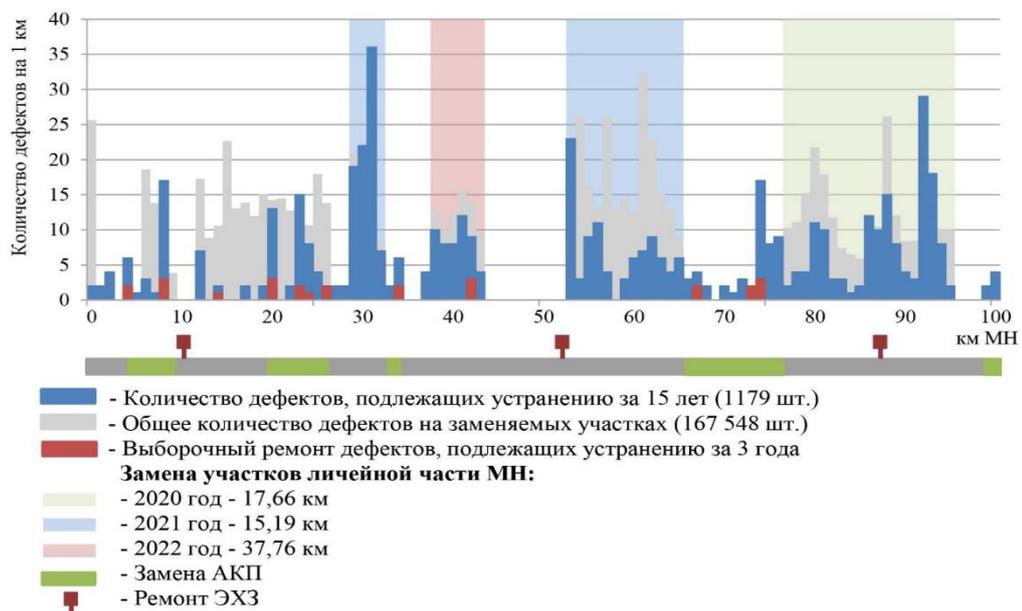


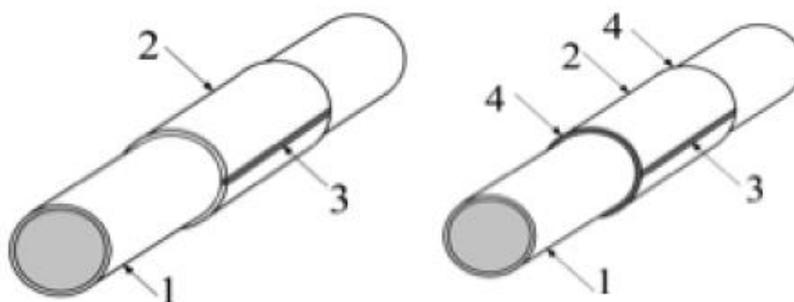
Рисунок 1.4 – Данные по протяженности замены трубы и методам ремонта на участке магистрального нефтепровода [21]

Необходимость оптимизации производства в современных экономических

условиях, а также большое число дефектных участков трубопроводов требуют создания способов ремонта, которые исключали бы вырезку труб и останов процесса перекачивания [22, 23].

1.2 Применяемые технологии ремонта трубопроводов

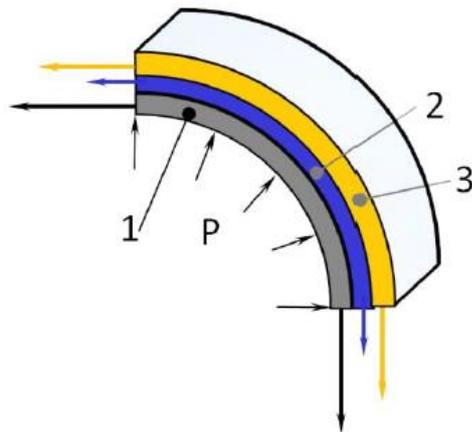
Технология ремонта с использованием полноохватывающих стальных сварных муфт (Рисунок 1.5) была разработана еще в 1970-х годах. Для того, чтобы муфта принимала часть нагрузки от внутреннего давления на себя и разгружала трубу, необходимо, чтобы она плотно прилегала к трубе, что не всегда удается обеспечить при проведении ремонтных работ в полевых условиях.



- 1 – труба; 2 – полуцилиндр муфты;
 3 – продольный сварной шов, соединяющий полуцилиндры между собой;
 4 – кольцевой шов, присоединяющий торцы муфты к трубе

Рисунок 1.5 – Сварная муфта [24]

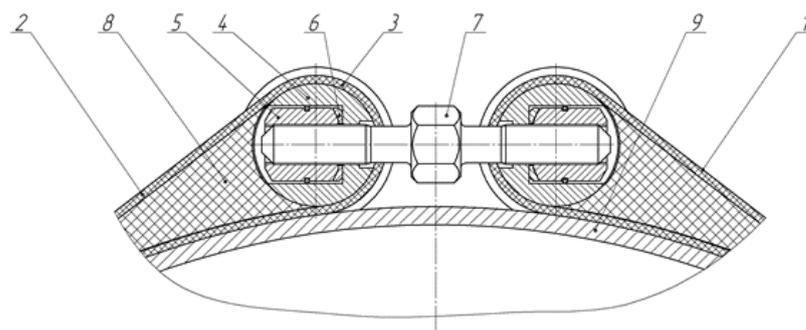
Данную проблему решают путем установки в зазор между трубой и муфтой эластичной полимерной прокладки (Рисунок 1.6) [24, 25].



1 – труба; 2 – эластичный слой; 3 – муфта

Рисунок 1.6 – Схема трехслойной ремонтной конструкции [24]

На смену сварным муфтам пришли стальные и стеклопластиковые фланцевые муфты (Рисунок 1.7), которые исключают использование сварки в процессе установки ремонтной конструкции [26]. Разработано большое количество конструкций данных муфт, различающихся по способу крепления полумуфт между собой [27, 28, 29].



1 – правая полумуфта; 2 – левая полумуфта; 3 – петлевой захват;
 4 – стержень (ось); 5 – гайка; 6 – шайба; 7 – болт;
 8 – вспененный полиуретан; 9 – стенка трубы

Рисунок 1.7 – Конструктивная схема затяжки разъёмной стальной муфты [23]

Большое распространение получили методы ремонта с применением композитно-муфтовой технологии (Рисунок 1.8). Полость между муфтой и трубой заполняется полимерным отверждающимся компаундом (Рисунок 1.9), который передает нагрузку от трубы к муфте, тем самым происходит разгружение трубы в зоне дефекта [30, 31, 32].



Рисунок 1.8 – Метод ремонта с применением композитно-муфтовой технологии [4]

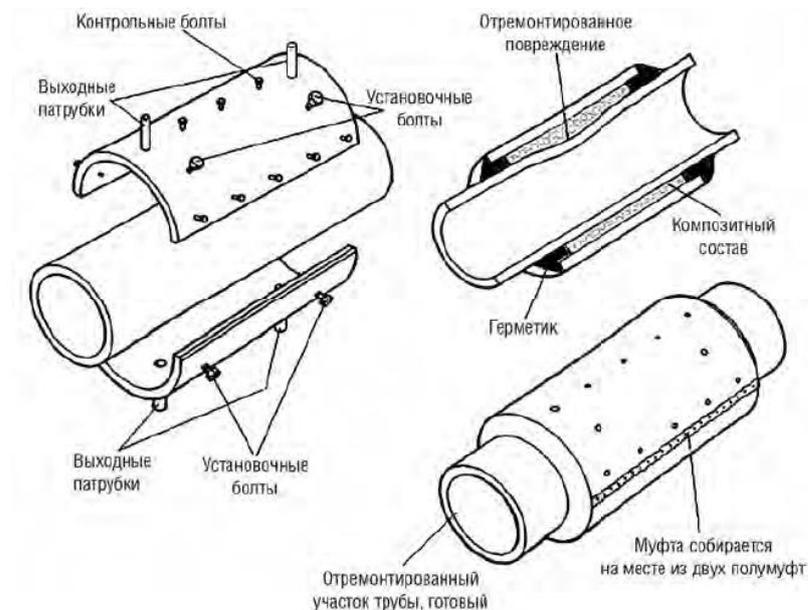


Рисунок 1.9 – Ремонт трубопровода с применением композитно-муфтовой технологии [22]

Метод ремонта с использованием гибких композитных манжет предполагает намотку тканого материала, такого как, стекловолокно или углеволокно, пропитанного в качестве адгезива смолой, которая после отверждения образует твердую оболочку. Производством гибких композитных манжет занимаются компании: Armor Plate, NRI, WrapMaster, НТ-Сервис и другие [22, 31, 33].



Рисунок 1.9 – Система Pipe Wrap компании Armor Plate [34]

Преимуществом данного метода ремонта является универсальность ремонта для трубопроводов разных диаметров. В качестве недостатка можно отметить отсутствие контроля по натяжению тканого материала при обмотке.

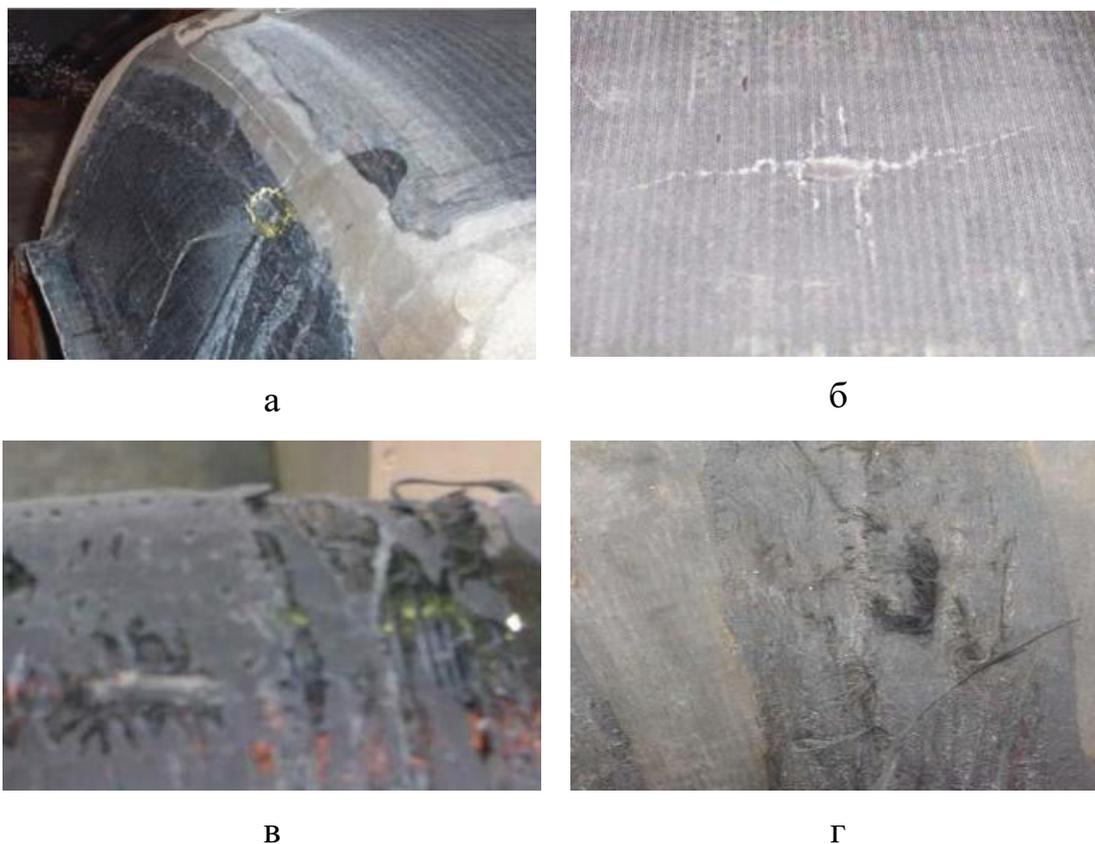
Авторами [35] предложена технология капитального ремонта магистральных трубопроводов с использованием стеклоткани Т-23ТУ и эпоксидной смолы ЭД-20. Предложен метод определения оптимального количества слоев ремонтного узла, который предполагает моделирование напряженно-деформированного состояния отремонтированного участка в программном комплексе SolidWorks по рабочим параметрам эксплуатации и геометрическим размерам дефектов.

В [36] предлагается осуществлять ремонт дефектного участка трубопровода путем намотки алюмоборосиликатного стекловолокна E-glass, пропитанного предварительно компаундом, что способствует увеличению адгезии между материалом и трубопроводом.

Компания ООО «НТ-Сервис» осуществляет ремонт с помощью ленточного кевлара, пропитанного эпоксидной смолой. В [37] отмечают успешно

проведенные ремонты отводов, тройников, газо- и нефтепроводов, резервуаров и другого оборудования.

В [38] приводятся дефекты, возникающие при применении гибких композитных манжет (Рисунок 1.10).



- а) расслоение на границе поверхностей; б) повреждение от удара;
в) сухие волокна; г) обнажение волокон

Рисунок 1.10 – Дефекты, возникающие при применении гибких композитных манжет [38]

Существуют предварительно отвержденные слоистые системы из стеклопластика типа Clock Spring (Рисунок 1.11) [39]. Суть метода ремонта с использованием данных систем заключается в том, что на дефектный участок устанавливается бандаж путем намотки полосы с использованием клеевого состава

между слоями (Рисунок 1.12) [22, 31, 40]. Данные системы производят компании: Clock Spring Company, WrapMaster, NRI и другие.



Рисунок 1.11 – Предварительно отвержденная слоистая ремонтная система WrapMaster [34]



Рисунок 1.12 – Ремонт с помощью системы типа Clock Spring [41]

Использование муфт имеет изъян, связанный с изменением жесткости конструкций. Изменение условий деформирования приводит к возникновению дефекта на соседнем от места установления муфты участке, как это показано на Рисунке 1.13 [36, 42].



Рисунок 1.13 – Возникновение дефекта рядом с ремонтной муфтой [42]

Приведенные выше методы ремонта, как правило, дороги и трудоемки, так как требуют выполнения большого объема работ, в том числе огневых, а также использования большого количества техники.

В связи с этим развиваются локальные методы ремонта дефектов. Если длина обнаруженной трещины меньше критической длины, то такая трещина называется докритической, она находится в латентном состоянии и может увеличиваться только за счет сверхкритической нагрузки [43, 44].

Во ВНИИГАЗе на основании результатов проведенных исследований [45] обосновали возможность оставлять в эксплуатации трубы с трещинами менее 0,1 толщины стенки, доля которых составляет до 50 % от длины ремонтируемого участка, при условии переизоляции таких труб специальным покрытием с ингибитором КРН. При этом изоляционное покрытие за счет сдавливающего воздействия на трубу может сдерживать образование и развитие трещин, продлевая, таким образом, срок эксплуатации трубопровода [46]. Авторы [13] отмечают, что участки трубопровода, содержащие зоны трещин глубиной до 40 % от толщины стенки трубы, не начавших объединение в магистральные трещины, могут безопасно эксплуатироваться после ремонта, исключая электрохимическую составляющую роста трещин КРН.

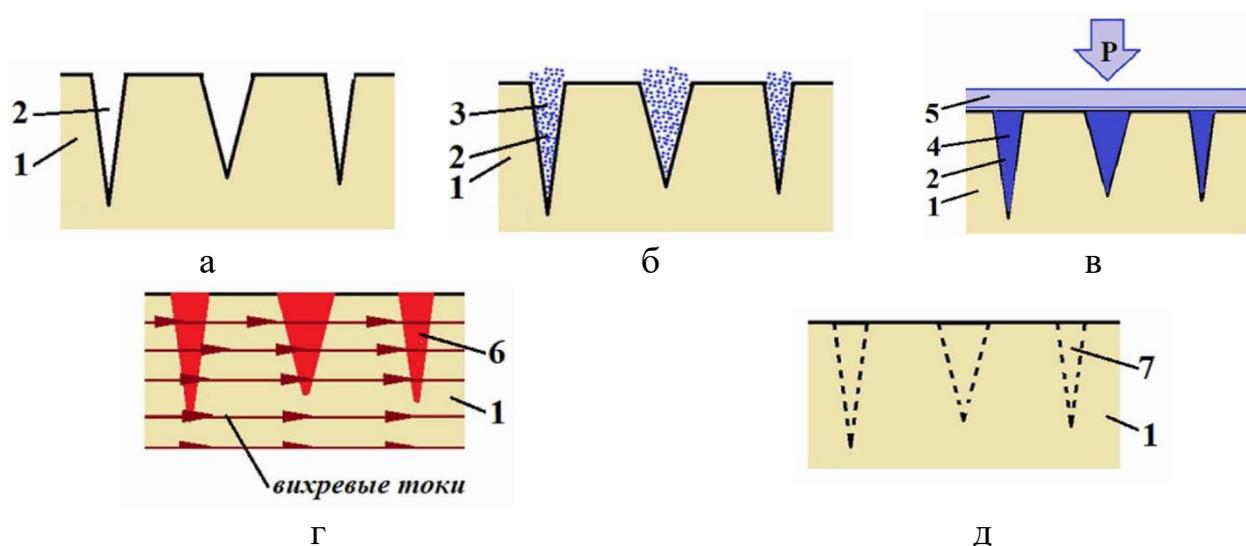
Известны методы [47, 48, 49], которые предполагают стягивание берегов трещины, тем самым обеспечивая задержку развития дефектов. Также одним из

методов является засверловка концов трещины и установка гужонов, препятствующих перемещению берегов трещины [50]. Достоинством является упрощение ремонтного процесса, задержка распространения и развития дефектов. Но эти способы ремонта при закреплении стягивающего устройства на корпусе оборудования требуют сверления отверстий, нарезание резьбы, что можно считать недостатком для ремонтного процесса.

Предлагается использование метода заварки поверхностных трещин (Рисунок 1.14) путем воздействия на них импульсного магнитного поля. При этом трещина заполняется порошком-наполнителем, близким по составу к материалу восстанавливаемого изделия, после чего происходит процесс запрессовки металлического порошка в трещину [51]. Далее на изделие воздействуют импульсным магнитным полем, обеспечивающим микрорасплавление металла в области предварительно заполненных, трещин. Причем микрорасплавляющий эффект импульсного магнитного поля обеспечивается путем воздействия вихревых токов на трещины в поперечном к ним направлении.

Вместо металлического порошка можно использовать пластины, близкие по составу к материалу восстанавливаемого изделия, которые накладываются сверху на трещину (Рисунок 1.15). Пластины, расположенную над областью завариваемых трещин, плотно прижимают и воздействуют на нее сжимающим магнитным импульсом, обеспечивающим заполнение трещины материалом пластины. Далее на изделие воздействуют импульсным магнитным полем для реализации эффекта микрорасплавления металла внутри трещины [52].

Возможна вариация предложенного метода, путем использования порошка-наполнителя и пластин, близких по составу к материалу восстанавливаемого изделия, совместно [53].

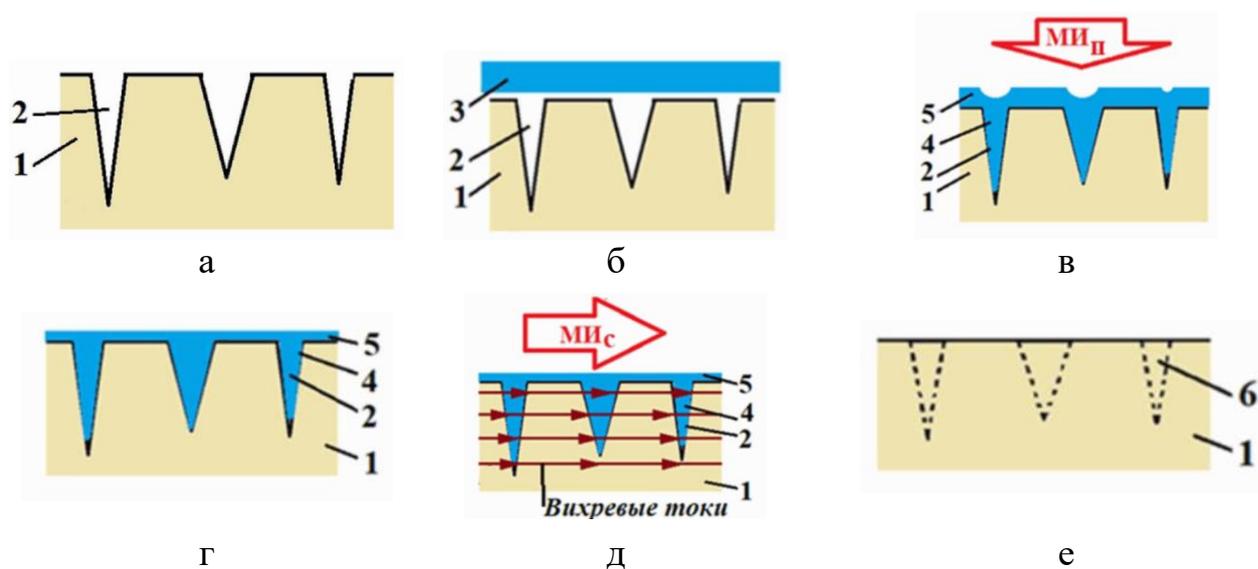


1 – изделие; 2 – трещины; 3 – порошок-наполнитель; 4 – запрессованный порошок-наполнитель; 5 – устройство для прессования порошка;
 б – сварочная микрованна; 7 – область расположения заваренных трещин;
 P – усилие запрессовки порошка в трещины

а) изделие с трещинами до восстановления; б) изделие с трещинами, заполненными порошком-наполнителем; в) изделие с трещинами с запрессованным порошком-наполнителем; г) изделие при воздействии импульсного магнитного поля, вызывающего направленное воздействие вихревых токов; д) изделие с заваренными трещинами после восстановления

Рисунок 1.14 – Процесс заварки поверхностных трещин с использованием порошка-наполнителя [51]

В [22] отмечается, что применение композиционных материалов для ремонта трубопроводов в среднем на 73 % дешевле, чем полная замена поврежденного участка трубы. В зарубежных компаниях, таких как Royal Dutch Shell, British Petroleum и AGIP, композиты нашли применение для герметизации утечек при внеплановом ремонте [54].



1 – изделие, 2 – трещины, 3 – металлическая пластина, 4 – запрессованный в трещины материал металлической пластины, 5 – материал пластины, покрывающий область трещин (покрытие); 6 – заваренные трещины;

МИП – усилие запрессовки материала пластины в трещины;

МИС – магнитно-импульсное сварочное воздействие

- а) изделие с трещинами до восстановления, б) изделие с пластиной, наложенной на область трещин; в) изделие с трещинами с запрессованным металлом пластины под воздействием магнитного импульса, г) изделие с заполненными металлом пластины трещинами после выравнивания поверхности изделия;
- д) заварка трещин при воздействии импульсного магнитного поля, вызывающего направленное воздействие вихревых токов,
- е) изделие с заваренными трещинами после восстановления

Рисунок 1.15 – Процесс заварки трещин на поверхности изделия импульсным магнитным полем с использованием металлических пластин [52]

Наиболее перспективным на сегодняшний день является ремонт с использованием композиционных материалов для заполнения дефектов [55, 56, 57]. Результаты численного моделирования, проведенные исследователями в САЕ-

системах [58, 59], показывают, что скрепление берегов трещин композиционным материалом приводит к исчезновению в распределении напряжений сингулярности в вершине трещины [60, 61, 62].

Автором [63] показана возможность контроля целостности композиционного материала в полости трещины путем установки по обе стороны от дефекта после его заделки датчиков для акустико-эмиссионного (АЭ) контроля (Рисунок 1.16). Амплитуда сигналов АЭ более 50 дБ означает разрушение композита, и говорит о необходимости проведения дефектоскопии и повторного ремонта объекта.

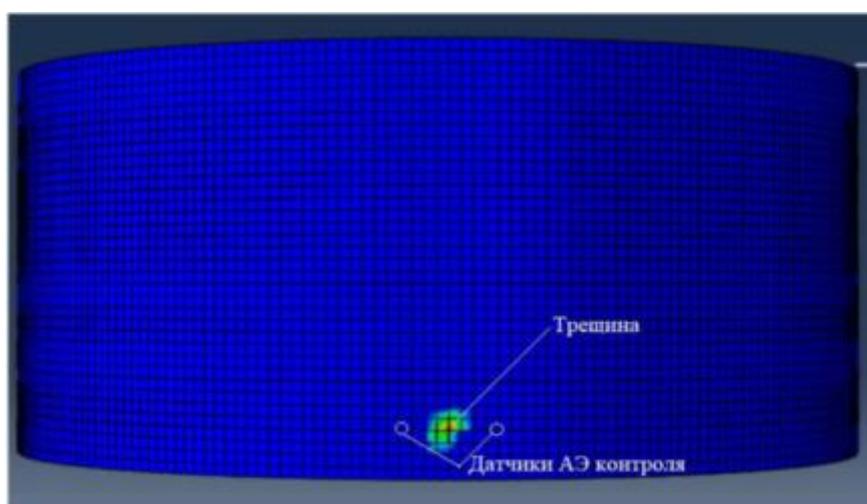


Рисунок 1.16 – Схема установки датчиков АЭ после проведенного ремонта с использованием композиционного материала [63]

В ходе проведения исследований [64] авторами показана возможность применения химической холодной сварки, а именно материалов «ДИАМАНТ», для ремонта технологического оборудования и трубопроводов.

В [50] были исследованы композиционные материалы фирмы «Chester Molecular», в результате показана перспективность их применения в качестве ремонтного материала при проведении ремонтно-восстановительных работ технологического и вспомогательного оборудования легкой промышленности и в сфере ЖКХ.

Авторами [65] были разработаны и исследованы композитные материалы на основе эпоксидной смолы и карьерного песка в качестве наполнителя для применения в ремонтных работах на улично-дорожной сети.

В [56] были исследованы двухкомпонентные пастообразные составы UNIREP-3 и ПОЛИРЕМ-10. Определено, что целесообразно применять данные материалы для ремонта трещиноподобных дефектов. Однако, поскольку исследованные составы являются пастообразными, заполнение ими трещин с небольшим раскрытием берегов не представляется возможным.

Автором [66] разработан способ ремонта дефектов в защитных покрытиях с помощью химически стойких полимерных композитных материалов. Существуют вариации данного способа [67, 68].

В [69, 70] исследовали возможность применения продуктов переработки рисовой шелухи, а именно – золы рисовой шелухи и синтетического волластонита, в качестве наполнителя эпоксидных композиционных материалов. Авторы отмечают, что применение данных наполнителей приводит к увеличению износостойкости композитов.

Автором [71] разработан состав низковязкого компаунда на основе эпоксидной смолы с минеральными наполнителями, способный проникать в трещины бетона и горных пород, раскрытостью менее 0,1 мм.

Автором [62, 72] разработан состав полимерного композита на основе эпоксидной смолы, наполнителями служили микро- и наноразмерные магнитные частицы Fe_2O_3 , в качестве разбавителя выступала магнитная жидкость на основе керосина. В работе проведен эксперимент по определению критического коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} на стандартных образцах с пророщенной усталостной трещиной. Выявлено, что в случае заполнения трещины на образце разработанным композиционным материалом, трещиностойкость увеличивается в два раза по сравнению с образцами, трещины на которых не были заделаны. Также предложен способ и устройство для внедрения композиционного материала под вакуумом в полость трещины, что позволило увеличить

проникновение композита в полость трещины в 1,5 раза по сравнению с гравитационным заполнением.

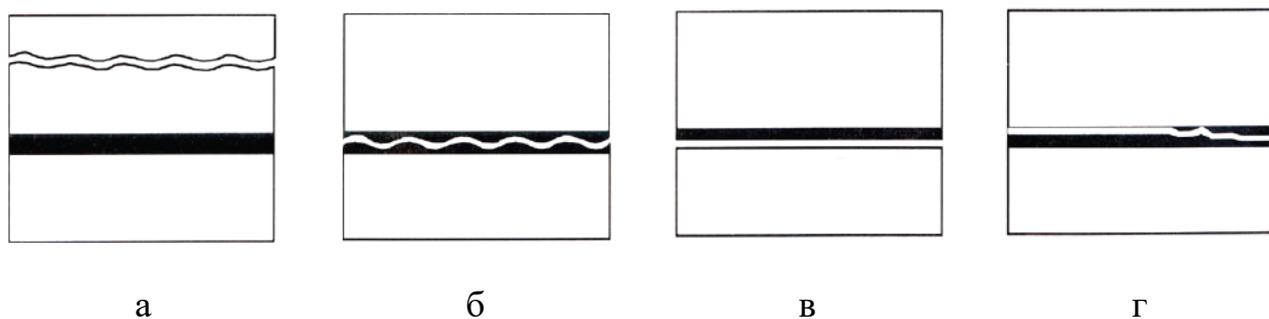
При заделке трещин необходимо, чтобы композиционный материал обладал текучестью, достаточной для заполнения полости дефекта. После его затвердевания, для скрепления берегов трещины, необходима высокая адгезионная прочность сцепления композита с металлом и пластичность, которая позволит ему деформироваться внутри трещины и не разрушаться в условиях циклического нагружения конструкции [73]. Данные свойства позволят обеспечить живучесть объекта с заделанным композиционным материалом дефектом.

1.3 Факторы, влияющие на адгезионную прочность соединения композиционного материала с металлом

Если прочность соединения композита с металлом (адгезионная прочность) выше прочности самого материала (когезионная прочность), то разрушение при деформировании отремонтированного объекта произойдет в объеме композиционного материала. Если когезионная прочность выше, чем адгезионная, то разрушение произойдет путем отрыва композита от поверхности металла. Вследствие чего соотношение адгезионной и когезионной прочности является важным фактором при разработке композиционного материала. Общепринятой является следующая классификация видов разрушения: когезионное (Рисунок 1.17 а, 1.17 б), адгезионное (Рисунок 1.17 в) и смешанное (Рисунок 1.17 г).

Существует несколько теорий адгезионного взаимодействия [50, 75, 76].

Согласно механической теории адгезии, основателем которой является Мак-Бен [77], адгезия происходит в результате затекания адгезива в полости на поверхности субстрата и его последующим затвердеванием в полостях. В данном случае прочность адгезионного соединения зависит от прочности адгезива и шероховатости подложки. Недостатком данной теории является отсутствие объяснения адгезии непористых тел с гладкими поверхностями.



а) когезионное; б) когезионное; в) адгезионное; г) смешанное

Рисунок 1.17 – Характер разрушения соединения
«композиционный материал – металл» [74]

Дебройн и Мак-Ларен в своих работах предложили молекулярную (адсорбционную) теорию адгезии [78], согласно которой адгезия обусловлена действием межмолекулярных сил (Ван-дер-Ваальсовых сил), взаимодействием ион–диполь или образованием водородных связей между адгезивом и субстратом. Согласно данной теории, величина адгезионного соединения тем больше, чем более близки по полярности адгезив и субстрат. Однако эта теория не может объяснить адгезионные взаимодействия между слабополярными и неполярными полимерами.

Согласно химической теории [79], адгезия, появляющаяся на границе раздела между адгезивом и субстратом, формируется образованием химических связей между компонентами соединения.

Дерягин и Кротова, разработавшие электрическую теорию адгезии [80, 81, 82], сравнивали соединение «адгезив–субстрат» с обкладками электрического конденсатора, а процесс раздвижения его обкладок – с разрушением адгезионного соединения. Исходя из этого, соединение близких по природе компонентов должно привести к уменьшению адгезионной прочности (в результате уменьшения разности потенциалов), однако, данное утверждение не нашло экспериментального подтверждения.

Автор диффузионной теории Воюцкий [83] объяснял возникновение адгезионного соединения в результате диффузии макромолекул через границу раздела адгезива и субстрата с последующим образованием связи между полимерами.

Теория слабых граничных слоев, разработанная Бикерманом [84], исходит из предположения, что адгезионное соединение не разрушается по межфазной границе, и разрушение происходит когезионно в слабом граничном слое, который находится в зоне контакта адгезива и субстрата. Недостатком данной теории является то, что теория слабых граничных слоев не учитывает химическую структуру адгезива и субстрата.

Разнообразие гипотез адгезионного взаимодействия указывает на сложный характер этого явления. Возможно, существующие гипотезы рассматривают явление с разных сторон, основываясь на ограниченном количестве факторов. В таком случае необходимо использовать обобщающие характеристики поверхностного слоя, например, его мелко-размерное устройство [85].

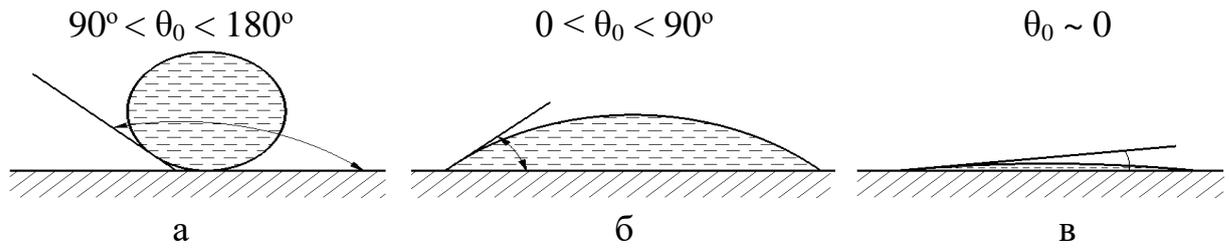
Авторы [86, 87, 88] рассматривали в своих работах растекание композиционного материала по поверхности металла как один из факторов, влияющих на адгезионную прочность соединения адгезив-субстрат. Растеканию предшествует смачивание каплями композита поверхности металла [89, 90].

В зависимости от значений краевого угла смачивания различают:

1 Несмачивание (плохое смачивание), в том случае, если краевой угол является тупым, то есть $90^\circ < \theta_0 < 180^\circ$ (Рисунок 1.18 а);

2 Смачивание (ограниченное смачивание) характеризуется острым краевым углом θ_0 , который находится в промежутке от 0 до 90° (Рисунок 1.18 б);

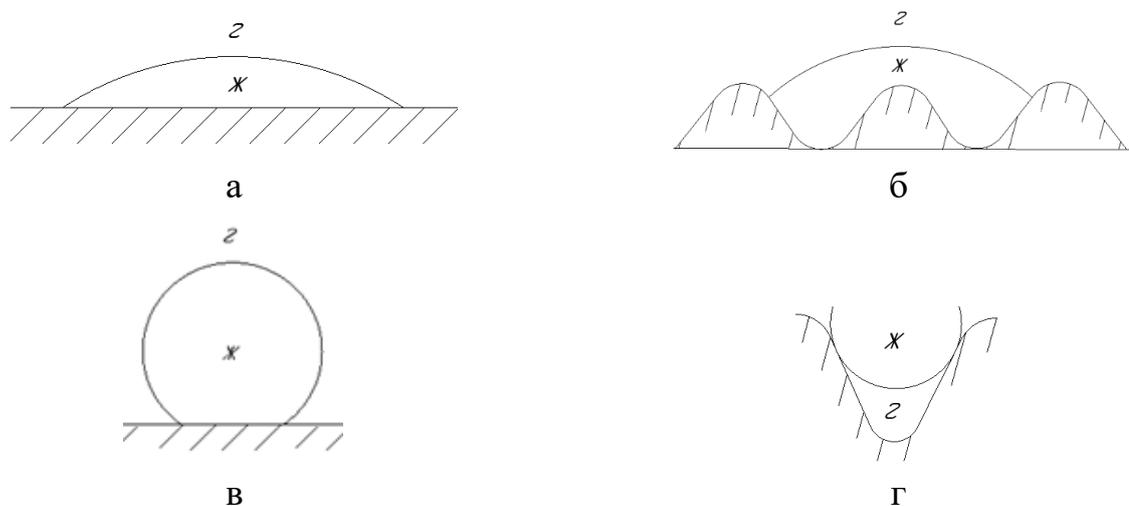
3 Растекание (полное смачивание) наблюдается, когда капля жидкости, попавшая на подложку, растекается по ней в тонкую пленку и краевой угол не устанавливается (Рисунок 1.18 в).



а) плохое смачивание; б) ограниченное смачивание; в) полное смачивание

Рисунок 1.18 – Краевой угол смачивания [90]

При увеличении смачивания (с уменьшением краевого угла смачивания), адгезионная прочность растет, что можно объяснить увеличением площади фактического контакта [90, 91]. На Рисунке 1.19 приведены схематично изображенные варианты смачивания жидкостью поверхностей с разной шероховатостью.



- а) гладкая поверхность, смачивание поверхности жидкостью хорошее;
 б) шероховатая поверхность, жидкость хорошо смачивает поверхность;
 в) гладкая поверхность, плохо смачивает поверхность;
 г) шероховатая поверхность, жидкость плохо смачивает поверхность

Рисунок 1.19 – Смачивание жидкостью поверхностей с разной шероховатостью [89]

Авторы [92, 93] в своих работах утверждают, что при повышении шероховатости поверхности подложки адгезионная прочность контакта жидкости и металла будет также расти за счет увеличения площади фактического контакта. Однако бесконечное увеличение адгезии при увеличении шероховатости подложки невозможно, о чем говорится в работах [94, 95]. В [86] отмечается, что степень шероховатости подложки должна быть сопоставима с вязкостью клея. При большой глубине впадин и быстром распространении жидкости возможно задержание пузырьков воздуха внутри дефектов поверхности [79]. Помимо глубины впадин шероховатости на адгезионную прочность оказывает влияние также и форма впадин, которая обуславливает затекание в них композита и, следовательно, возникновение между ним и поверхностью металла адгезионного контакта [96].

Увеличение температуры в момент формирования адгезионного контакта приводит к повышению адгезионной прочности, так как композиционный материал становится менее вязким и лучше заполняет все неровности поверхности металла [97]. Авторы [98] связывают повышение адгезионной прочности покрытия при предварительном нагреве подложки с тем, что температура является катализатором при протекании химических реакций образования адгезионного соединения подложки и покрытия.

В [95, 97, 99] авторы утверждают, что при «низких степенях отверждения» высокая адгезионная прочность соединения эпоксидной смолы с металлом обусловлена взаимодействием поверхностью металла и свободных эпоксидных групп, не вступивших в реакцию с аминогруппами отвердителя. Если количество отвердителя в смеси увеличивается, то адгезионная прочность уменьшается, что объясняется более слабой химической связью между поверхностью металла и гидроксильными группами, образовавшимися в результате реакции полимеризации эпоксидной смолы.

Автор [92] отмечает влияние структурных элементов в составе эпоксидной смолы на физико-механические свойства композиционных материалов на ее основе.

На адгезионную прочность соединения композиционного материала с металлом также оказывает влияние наличие влаги на поверхности подложки. В работе [88] говорится о расклинивающем давлении тонкого слоя жидкости. Такой эффект является нежелательным при заполнении трещин композиционным материалом. Обезвоживания поверхности металла можно добиться использованием вакуума при нанесении покрытий, о чем говорится в работе [100]. Разработанный автором [72, 101] способ ремонта трубопроводов предполагает использование вакуумсоздающего устройства.

Введение в состав полимерного материала поверхностно-активных веществ приводит к увеличению смачивания связующим поверхности подложки [79, 102]. Авторы [103] отмечают увеличение адгезионной прочности при добавлении в небольших количествах в состав эпоксидного полимера рутила TiO_2 , обладающего адсорбированными на поверхности материала поверхностно-активными ОН-группами. В [50, 104] показано, что добавление в состав композиционного материала поверхностно-активных веществ, приводит к увеличению адгезионной прочности.

Таким образом, анализируя источники, можно выделить следующие факторы, влияющие на адгезионную прочность соединения композиционного материала на основе эпоксидной смолы с металлом: во-первых, вид эпоксидной смолы, характеризующий эпоксидное число, то есть количество эпоксидных групп на 100 г смолы; во-вторых, вид отвердителя; в-третьих, температура, при которой происходит отверждение, и температура самой подложки; в-четвертых, шероховатость поверхности металла.

В то же время на величину адгезионной прочности оказывает влияние состав композиционного материала. Изменяя состав, а также соотношение компонентов можно влиять на свойства получаемых композитов.

Автором [105] получено, что при добавлении смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} в количестве 0,01 % в эпоксидную смолу, ее адгезионная прочность к алюминию возросла на 20 %.

В работе [106] авторами исследовались композиционные материалы на основе эпоксидной смолы с силикатными наполнителями. Отмечается увеличение адгезионной прочности при содержании около 5-7 мас. % наполнителя, причем добавление в полимер модифицированного кремнезема позволило увеличить механическую прочность смолы.

Добавление дисперсного наполнителя нитрида бора в количестве 60 масс.ч. при разработке композиционного материала на эпоксидной основе позволило авторам [107] в два раза увеличить адгезионную прочность. Они отмечают также улучшение физико-механических характеристик компаунда [108, 109].

По результатам проведенных в [110] исследований получено, что повышение показателей адгезионной прочности при отрыве и при сдвиге, а также физико-механических свойств эпоксидной смолы ЭД-20 достигается при оптимальном содержании нанодисперсного фуллерена C₆₀ – 0,05 масс.ч. на 100 масс.ч. ЭД-20.

В [111] проведено исследование влияния мелкодисперсного цементного наполнителя М400 на свойства композитов на основе смолы Эпокси-520, которая является аналогом ЭД-20. Выявлено повышение адгезионной прочности при отрыве более чем на 25 %.

Автор [71] изучал физико-механические характеристики разработанного низковязкого компаунда на основе ЭД-20. В качестве наполнителя использовался природный и химически осажденный микрокальцит. В результате испытаний получены высокие показатели адгезионной прочности при сдвиге и при отрыве, вне зависимости от природы происхождения наполнителя.

В [112] исследовано влияние количества наполнителя – мелкодисперсного карбоната серебра – на свойства полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы. Показано, что оптимальное количество наполнителя для улучшения физико-механических свойств находится в пределах от 0,5 до 1,0 масс.ч. Улучшение физико-механических свойств материала авторы объясняют увеличением вязкости композита при использовании рассматриваемого наполнителя.

Авторами [113] установлено, что добавление в эпоксидный клей многостенных УНТ в количестве от 0,001 до 0,01-0,025 масс.ч. приводит к увеличению адгезионной прочности при сдвиге и при равномерном отрыве более чем на 40 %.

В [114] проводилось исследование влияние добавления в качестве наполнителя астраленов на свойства огнезащитных вспучивающихся композиций. В результате проведенных экспериментов, получено повышение адгезионной прочности при отрыве на 38 %, время, при котором достигается критическая температура защищаемой поверхности, увеличилось с 65 до 96 мин.

Авторы [115] модифицировали смесь эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя Л-20 полиэтиленсилоксаном ПЭС-5 и наночастицами аморфного кремнезема. При этом они выявили, что добавление наполнителей оказывает положительное влияние на смачивающую способность эпоксидной смолы. В [116] отмечается, что воздействие на свойства полимера происходит за счет наличия на «развитой поверхности» наночастиц аморфного кремнезема «функциональных полярных групп», которые позволяют влиять «на пространственную ориентацию макромолекул в процессе полимеризации», тем самым регулируя структуру композита.

1.4 Влияние наполнителей на свойства композиционного материала

В отличие от твердых растворов компоненты композиционного материала не растворяются и не теряют свою индивидуальную идентичность, а синергетически вносят вклад в улучшение свойств конечного продукта. Наполнитель как один из компонентов играет ведущую роль в формировании характеристик композиционного материала [117].

В [118, 119, 120] отмечается возможность наполнителя композиционного материала «тормозить и останавливать» развивающуюся трещину. Подобные результаты, получены также в ряде работ [121, 122, 123].

В [124] проведены исследования характера разрушения композиционного материала на эпоксидной основе с добавлением многослойных углеродных нанотрубок в качестве наполнителя. Образцы для испытания предварительно подвергались испытанию на сжатие, после чего происходило их исследование на электронном растровом микроскопе. В ходе анализа снимков были обнаружены зоны, в которых видны части углеродных нанотрубок, расположенные друг напротив друга на противоположных берегах трещины, что говорит об их разрушении в результате развития дефекта (Рисунок 1.20).

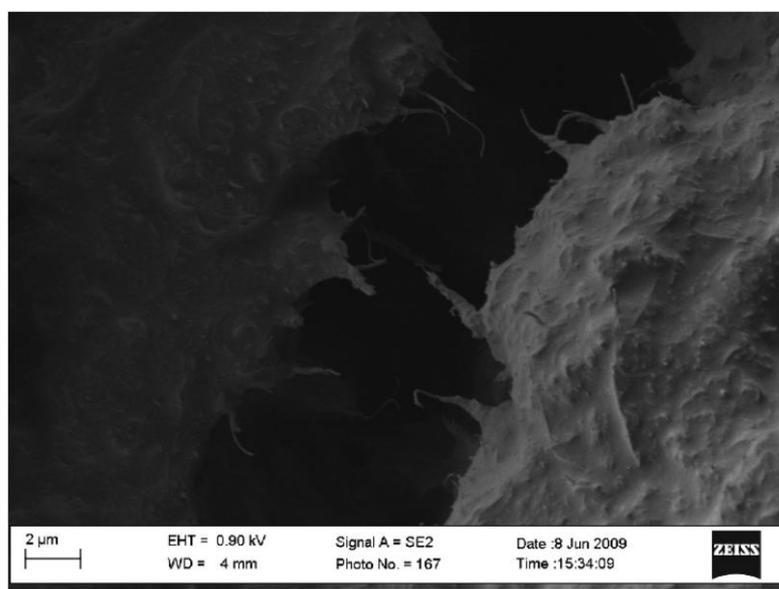


Рисунок 1.20 – РЭМ-снимок трещины, проходящей через скопление углеродных нанотрубок [124]

В [125] получены схожие результаты. Авторы отмечают, что при условии равномерного распределения УНТ в полимерной матрице, при раскрытии трещины они «образуют тяжи» (Рисунок 1.21), это приводит к увеличению работы, которую необходимо затратить для разрушения композиционного материала.

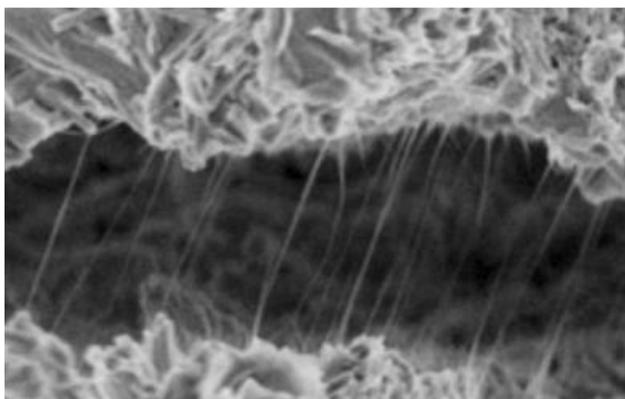


Рисунок 1.21 – УНТ, препятствующие раскрытию трещины [125]

Авторы [126] отмечают, что добавление в состав композиционного материала фуллерена C₆₀ в количестве 0,01-0,12 вес. % приводит к увеличению модуля упругости и прочностных характеристик. Они также отмечают, что при использовании данного наполнителя тип разрушения композиционного материала изменился с хрупкого на пластический.

Авторы [127] выявили зависимость предела прочности на разрыв образцов из композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭТАЛ-200ТВ, наполненной многостенными углеродными нанотрубками и функционализированными многостенными углеродными нанотрубками, от количества наполнителя в составе. Показано, что добавление 0,5 мас. % функционализированного наполнителя в состав композиционного материала более чем на 25 % повышает прочность по сравнению с композитом, упрочненным просто многостенными углеродными нанотрубками в таком же количестве.

В [128] приведены результаты исследования композиционных материалов на основе эпоксидной смолы DIR-330 и отвердителя DEH-24 с использованием углеродных нанотрубок и детонационного алмаза в качестве наполнителей. Авторы получили, что при содержании в композиционном материале наноалмазов в количестве 0,02-2 мас. %, углеродных нанотрубок – 0,05-2 мас. %, прочность композита при изгибе увеличивается в полтора раза, ударная вязкость и прочность при сжатии – в два раза.

В [102] отмечается, что использование наполнителей пластинчатого строения позволяет увеличить жесткость композиционных материалов. Так при добавлении талька, имеющего пластинчатое строение частиц, увеличение жесткости полипропилена происходит в три раза, в то время как добавление такого же количества мела приводит к повышению жесткости в два раза.

Авторы [129] при добавлении в связующее функционализированных углеродных нанотрубок получили возрастание на 40-80 % коэффициента трещиностойкости. Это объясняется наличием на поверхности наполнителя карбоксильных групп, к которым присоединяются аминные группы отвердителя, за счет чего углеродные нанотрубки являются центрами полимеризации эпоксидной смолы [127, 129].

Способность наночастиц становится «зародышами» химической сшивки (Рисунок 1.22) и влиять на морфологию полимерных матриц отмечается также в [130, 131, 132].

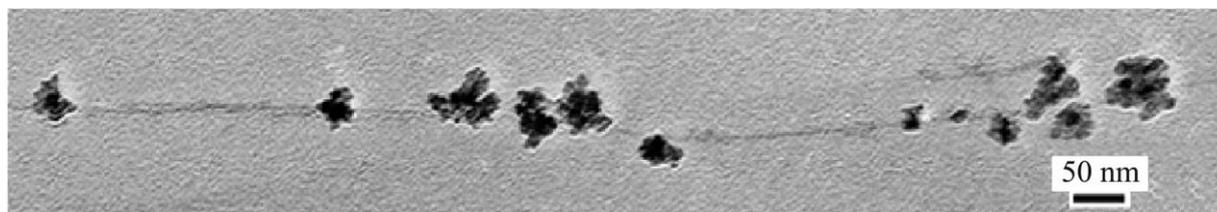


Рисунок 1.22 – Микрофотография процесса отверждения эпоксидной смолы, которое началось на поверхности функционализированных УНТ [129]

Частицы наноразмерных масштабов за счет своей развитой поверхности проявляют адсорбционные свойства [103, 106, 121], которые позволяют «ориентировать вокруг себя макромолекулы полимеров» [107, 133, 134] что влияет на свойства композиционных материалов [135, 136, 137]. Подобные результаты получены в [138, 139].

В [140] отмечается, что наночастицы при их добавлении в состав композиционного материала не становятся концентраторами внутренних напряжений, в отличие от микро- и макронаполнителей. Это приводит к

увеличению механических характеристик композитов на основе эпоксидных смол при их армировании наночастицами. Автор считает, что большое влияние на свойства композиционного материала оказывает размерность наночастиц, которые могут быть нуль-, одно-, двух- или трехмерные.

1.5 Поверхностная энергия материала

Термин поверхностная энергия означает удельную свободную энергию, избыточную по сравнению с энергией в объеме, на границе раздела фаз [141]. Авторы [142] отмечают, что «распределенная по границе тела суммарная поверхностная энергия равна распределенному по его объему изменению свободной энергии, произошедшему при образовании границы».

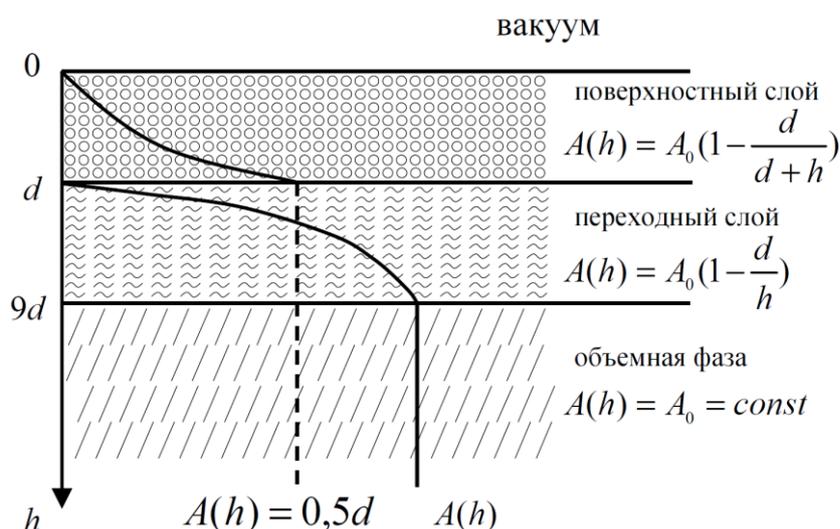
В объемной форме материала атомы, как правило, стабильны и имеют сбалансированный набор связей и взаимодействий. Напротив, поверхностные атомы будут иметь неполный, несбалансированный набор взаимодействий и, следовательно, иметь нереализованную энергию связи. Поверхностная энергия – это относительное измерение энергии на поверхности, которая является результатом этой неполной связи. Она положительно коррелирует с силой объемных взаимодействий и уровнем поверхностного воздействия. Следовательно, поверхностная энергия будет выше, если объемные взаимодействия сильнее или если воздействие на поверхность больше.

В работе [141] установлено, что:

- с повышением уровня накопленных усталостных повреждений в стальных образцах поверхностная энергия увеличивается;
- уменьшение толщины стальной пластины приводит к уменьшению поверхностной энергии.

Аналогичные данные опубликованы в работах [143, 144], где указывается на связь между объемными и поверхностными свойствами стальных объектов при определении удельной работы разрушения.

В [145] приводится схематичное изображение поверхностного слоя (Рисунок 1.23). В ходе проведения эксперимента по определению толщины поверхностного слоя чистых металлов получено, что ее значение не превышает 10 нм. Авторы отмечают, что вследствие того, что поверхностный слой чистого металла является наноструктурным, его физические свойства существенно отличаются от свойств металла в объеме. В [146] авторами экспериментально установлено, что толщина поверхностного слоя фуллерена значительно превышает толщину поверхностного слоя металла.



A_0 – физическое свойство массивного образца; $A(h)$ – физическое свойство малой частицы или тонкой пленки; d – размерный параметр; h – толщина пленки

Рисунок 1.23 – Схематичное изображение поверхностного слоя [145]

Автор [147] отмечает, что на реальной поверхности всегда находятся адсорбированные атомы, причем они могут быть как примесными атомами самого твердого тела и поступать на поверхность из объема, так «чужеродными» атомами, осаждающимися на поверхность из окружающей среды. Он приводит схематичное

представление структуры реальной поверхности, которая приведена на Рисунке 1.24.

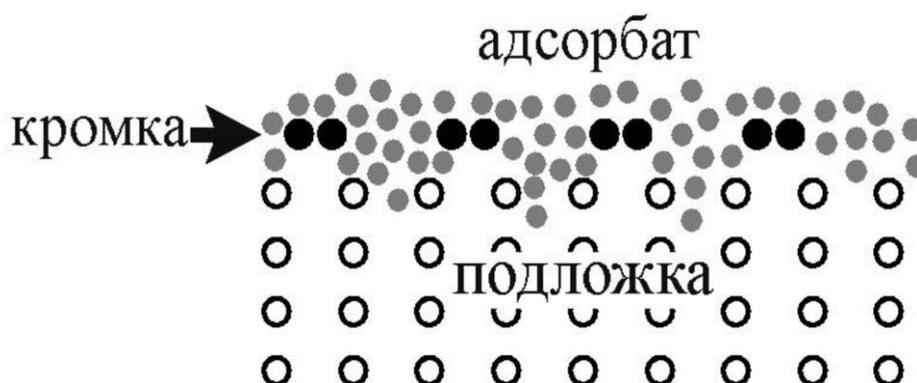


Рисунок 1.24 – Схематичное представление структуры реальной поверхности [147]

В [90, 148] авторы отмечают, что для обеспечения хорошей смачивающей способности клея необходимо, чтобы его поверхностная энергия была меньше, чем поверхностная энергия подложки. Это непосредственно влияет на значение адгезионной прочности соединения адгезива и субстрата [86, 99].

В [87] отмечается, что «удельная поверхностная энергия эпоксидных смол составляет ~ 50 мДж/м² и при этом известно, что они хорошо смачивают поверхность металлов, обладающих высокой удельной поверхностной энергией (~ 2000 мДж/м²) и плохо смачивают полиэтилен», удельная поверхностная энергия которого ~ 30 мДж/м².

Высокая когезионная прочность композиционного материала обеспечивается при наличии высокой адгезионной прочности между наполнителем и эпоксидной матрицей. Это возможно только при условии, что полимерная основа хорошо смачивает поверхность наполнителя. Для этого поверхностная энергия субстрата должна быть больше поверхностной энергии адгезива [75].

Выводы по первой главе

1 В настоящее время наиболее перспективным является метод ремонта с использованием композиционных материалов для заполнения дефектов. Результаты численного моделирования процесса заделки трещин композитом проведенного исследователями в САЕ-системах, указывают на то, что осуществляемое при этом скрепление берегов трещины приводит к снижению механических напряжений в ее вершине, вследствие чего удается предотвратить образование области их сингулярных значений.

2 Применяемые для заделки трещин композиционные материалы не обладают комплексом свойств, необходимых для обеспечения живучести объекта с заделанным композиционным материалом дефектом. При заделке трещин необходимо, чтобы композиционный материал обладал высокой жидкотекучестью, достаточной для заполнения полости дефекта, хорошей адгезией к стали, обеспечивающей надежное скрепление берегов трещины, а также некоторым запасом пластичности, позволяющей компенсировать деформационные сдвиги в локальных объемах при статическом и циклическом нагружении конструкции.

3 Показана перспективность применения наноразмерных углеродных материалов в качестве наполнителей, так как их добавление в состав композитов приводит к повышению физико-механических свойств. Отмечается также увеличение адгезии композиционных материалов к подложкам различной природы. Высокая модифицирующая способность нанонаполнителей определяется значительной площадью их удельной поверхности, что дает возможность при относительно небольшой концентрации частиц перекрывать суммарную площадь границ раздела между матрицей и дисперсной фазой. Это позволяет эффективно воздействовать на физико-механические свойства композитов при использовании небольшого количества наполнителя.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики компонентов разрабатываемых композиционных материалов

Матрица в композиционном материале должна обеспечивать целостность материала, передачу и распределение внутренних напряжений. Обзор [149] показал широкий ассортимент термореактивных связующих, выпускаемых промышленностью. Эпоксидные смолы являются наиболее распространенными основами среди полимеров из-за их свойств: высокой адгезии к различным материалам, небольшой усадки при отверждении, низкого коэффициента теплового расширения, высоких механических свойств и влагостойкости [150, 151, 152]. Они представляют собой олигомер, на концах цепи молекулы которого располагаются эпоксидные группы. В данной работе в качестве матрицы использовали эпоксидно-диановую смолу ЭД-20, структурная формула которой представлена на Рисунке 2.1, технические характеристики приведены в Таблице 2.1.

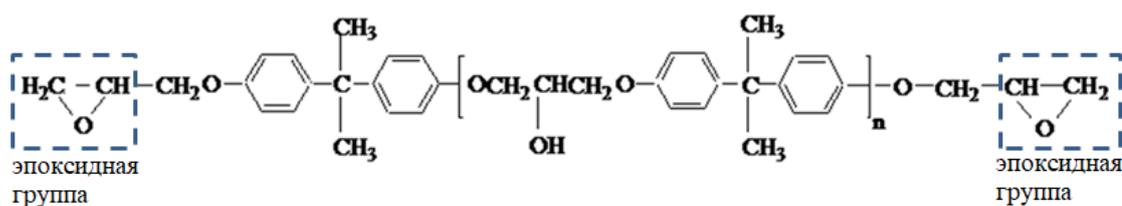


Рисунок 2.1 – Структурная формула ЭД-20 [138]

Одним из важных свойств с точки зрения применения эпоксидных смол является их способность к переходу из жидкого в твердое агрегатное состояние. Существует большое разнообразие отвердителей для эпоксидных смол. Они подразделяются на отвердители «холодного» и «горячего» отверждения в зависимости от того, необходим ли им подвод тепла для химического

взаимодействия с эпоксидным олигомером с образованием трехмерной сетчатой структуры [153].

Таблица 2.1 – Технические характеристики эпоксидной смолы ЭД-20 [154]

Показатель	Эпоксидная смола ЭД-20
Эпоксидное число, %	19 - 22
Внешний вид	Медоподобная желтоватая жидкость. Легко окрашивается
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1,16-1,25
Прочность при растяжении, МПа	40-90
Прочность при изгибе, МПа	80-140
Прочность при сжатии, МПа	100-200
Температура полимеризации, °С	от 20
Среднее рекомендуемое соотношение отвердитель:смола	7:1
Время полимеризации	1,5 часа
Время полной полимеризации	24 часа
Водопоглощение за 24ч, %	0,01-0,1
Ударная вязкость, кДж/м ²	5-25
Теплостойкость, °С	55-170
Вязкость при 20 °С, мПа*с	4000

В данной работе использовали отвердитель «холодного» отверждения полиэтиленполиамин (ПЭПА), структурная формула которого приведена на Рисунке 2.2. Он способен вступать в химическую реакцию с эпоксидной смолой при температуре 20-25 °С [155]. Технические характеристики ПЭПА приведены в Таблице 2.2.

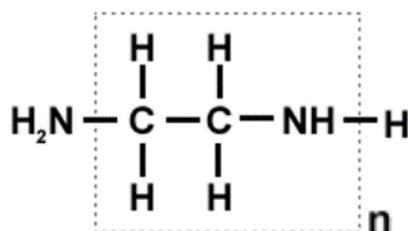


Рисунок 2.2 – Структурная формула ПЭПА [155]

формируя узлы сетки, смесь при этом ставится более вязкой. Далее материал полностью теряет текучесть [158].

Отверждение эпоксидной смолы при использовании аминных отвердителей происходит за счет взаимодействия эпоксидных групп с аминогруппами отвердителя, при этом образуются сшитые полимерные сетки [157, 159].

На первом этапе процесса полимеризации происходит взаимодействие с первичными аминогруппами, так как они в два раза более активные по сравнению со вторичными аминогруппами (Рисунок 2.4) [157].

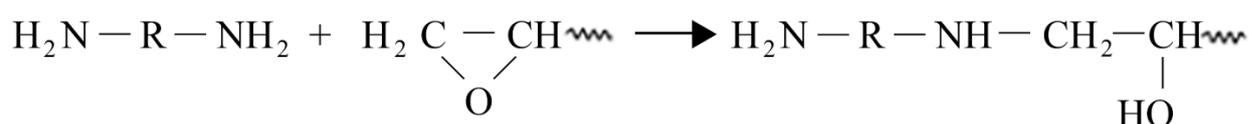


Рисунок 2.4 – Реакция взаимодействия эпоксидных групп с первичными аминогруппами отвердителя [157]

Когда все первичные аминогруппы прореагируют, начинается взаимодействие со вторичными аминогруппами отвердителя. В результате данной реакции происходит образование трифункциональных центров ветвления полимерной цепи (Рисунок 2.5).

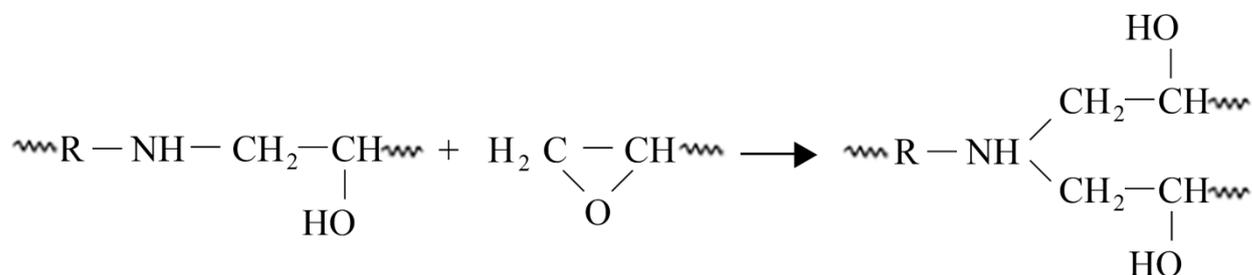


Рисунок 2.5 – Реакция взаимодействия эпоксидной смолы со вторичными аминогруппами отвердителя [157]

Необходимым условием получения сетчатого полимера в ходе реакции полимеризации эпоксидной смолы является равное количество эпоксидных групп и аминогрупп отвердителя (первичных и вторичных в сумме) [157].

Для улучшения свойств композиционного материала в него добавляют различные наполнители [105, 128, 151]. Многочисленные работы [160, 161, 162] показывают перспективность применения углеродных материалов в качестве наполнителей для композиционных материалов. Проанализировав источники, для исследования были выбраны следующие аллотропные формы углерода: фуллерен, графен и нанотрубки.

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одномерными углеродными структурами, сформированными свернутым графеновым листом. Атомы углерода в них находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, удельная площадь поверхности составляет 500-1000 m^2/g [151]. Нанотрубки бывают открытыми и закрытыми, в таком случае на концах находятся полусферические структуры, напоминающие половинки молекулы фуллерена. РЭМ-изображение использованных УНТ, приведено на Рисунке 2.6.

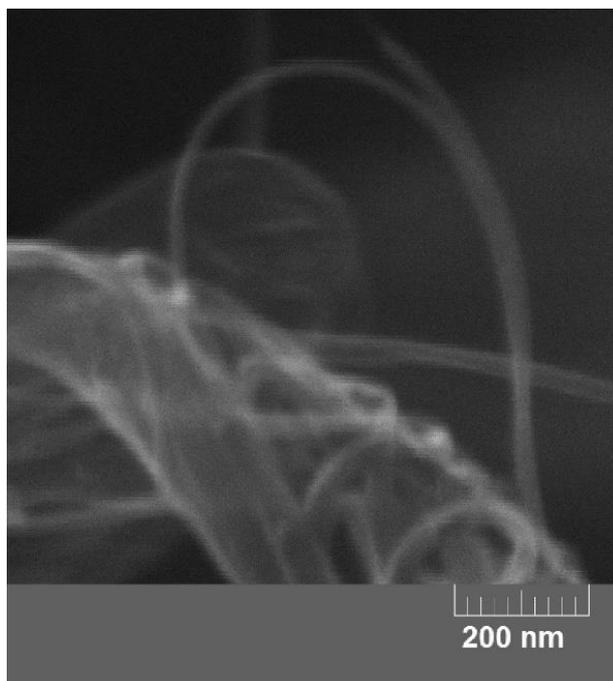


Рисунок 2.6 – РЭМ-изображение использованных УНТ

Графен является двумерной аллотропной формой углерода. Он представляет собой гигантскую плоскую ароматическую молекулу с развитой и доступной с двух сторон поверхностью, при этом площадь свободной поверхности доходит до $2630 \text{ м}^2/\text{г}$, атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации [151]. РЭМ-изображение использованного графена приведено на Рисунке 2.7.

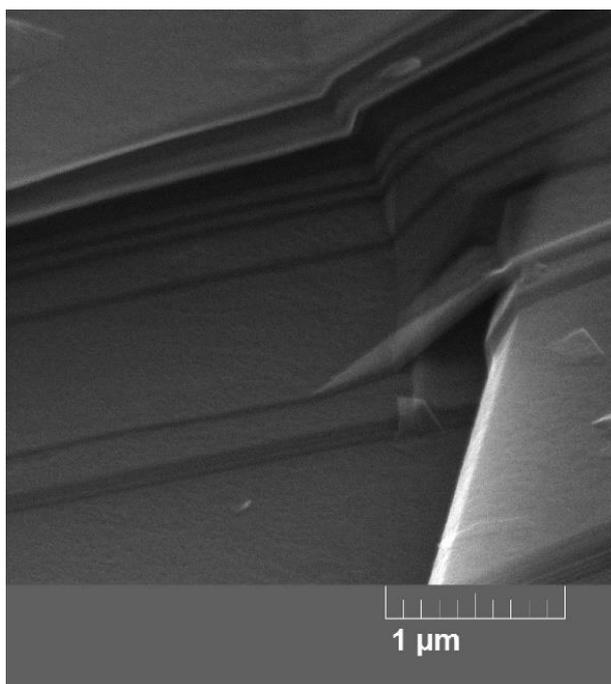


Рисунок 2.7 – РЭМ-изображение использованного графена

Фуллерены являются трехмерными наполнителями, так как являются молекулами с замкнутой поверхностью большой кривизны. Они представляют собой многоатомные молекулы углерода в виде объединенных пяти- и шестиугольников с общими ребрами, атомы углерода при этом находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. РЭМ-изображение использованных фуллеренов приведено на Рисунке 2.8.

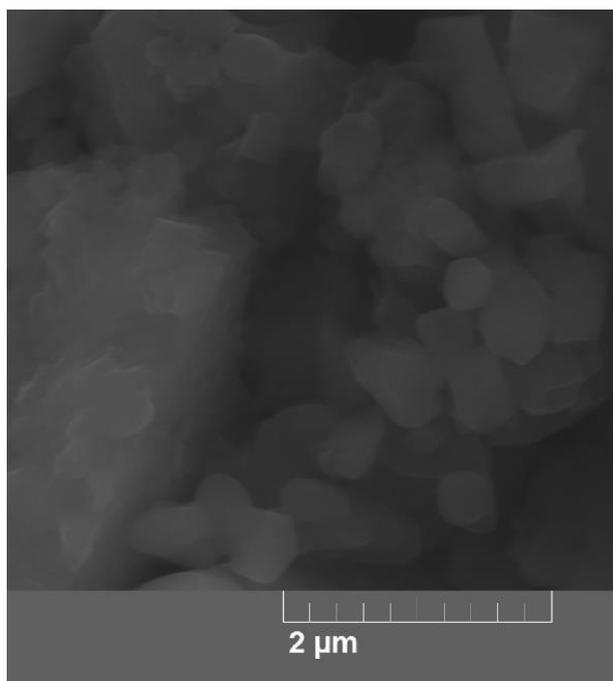


Рисунок 2.8 – РЭМ-изображение использованных фуллеренов

В качестве разбавителя в работе использовалась магнитная жидкость на основе керосина, которая содержит магнитные частицы Fe_2O_3 размером от 5 до 30 нм. В [163] отмечается способность магнитных жидкостей снижать сопротивление движению композитов в узких каналах. В [72] авторы использовали различные разбавители для снижения вязкости композиционного материала. Применение магнитной жидкости на основе керосина позволило, по сравнению с керосином, не только увеличить проникающую способность композиционного материала в модельные трещины, но и повысить его прочность. Так как разрабатываемый композиционный материал должен обладать повышенной жидкотекучестью для проникновения в полость трещины, было принято решение использовать магнитную жидкость на основе керосина в качестве разбавителя.

Для предотвращения образования крупных агломератов магнитных частиц, в состав жидкости входит поверхностно-активное вещество (ПАВ) – стеариновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, которая образует вокруг частиц Fe_2O_3 молекулярный слой толщиной около 2 нм за счет притяжения полярной структуры O^-H^+ к поверхности магнитной частицы [164, 165]. В неполярных дисперсионных средах, таких, как

керосин, гибкие неполярные концы ПАВ направлены от частицы к жидкости (Рисунок 2.9).

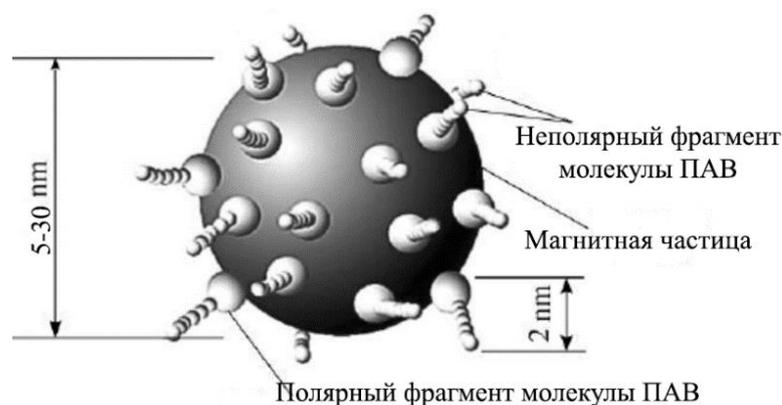


Рисунок 2.9 – Частица Fe_2O_3 с адсорбированным на ней слоем ПАВ [165]

2.2 Методы исследования

Предел прочности и удлинение при растяжении композиционных материалов определяли в соответствии с ГОСТ 1497-84 [166]. Поскольку изготовление плоских образцов по ГОСТ 25.601-80 [167] связано с риском возникновения усадки в процессе полимеризации композиционного материала и, как следствие, изменения площади поперечного сечения образца, было принято решение для испытаний использовать цилиндрические образцы № 5 VI типа по ГОСТ 1497-84. Для изготовления образцов на 3D-принтере была распечатана форма, состоящая из двух симметричных частей (Рисунок 2.10). Композиционный материал в жидком состоянии заливали в форму. Полученные после полного отверждения композита образцы помещали в зажимы сервогидравлической испытательной машины для статических и циклических испытаний Instron 8801 (Великобритания) (Рисунок 2.11) [168], затем растягивали до разрушения.

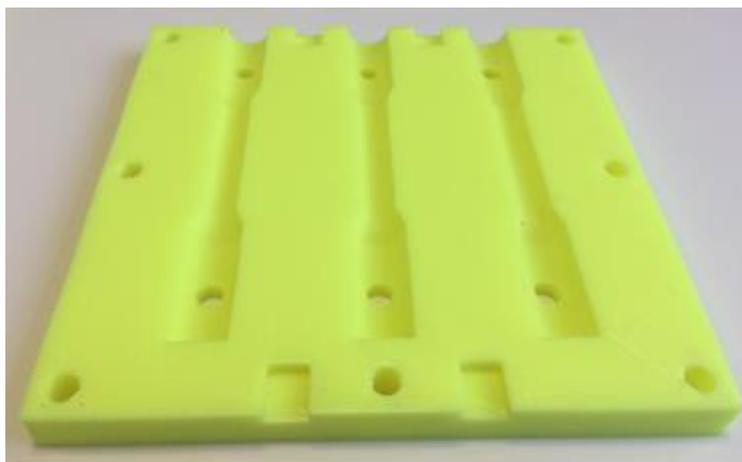


Рисунок 2.10 – Одна из двух симметричных частей формы для изготовления образцов из композиционного материала для испытания на растяжение



Рисунок 2.11 – Сервогидравлическая испытательная машина для статических и циклических испытаний Instron 8801 [168]

Измерение твердости композитов осуществляли по методу Супер-Роквелла в соответствии с ГОСТ 22975-78 [169]. Испытания проводили на твердомере Wilson Hardness 574T (Германия) (Рисунок 2.12) [170]. Методика измерения заключается в том, что в исследуемый образец вдавливают индентор – стальной шарик под действием последовательно прилагаемых предварительной $P_0 = 29,42 \text{ Н}$ (3 кгс) и

основной $P_1 = 147,1 \text{ Н}$ (15 кгс) нагрузок. Время воздействия нагрузки составляет 2 с.



Рисунок 2.12 – Твердомер Wilson Hardness 574Т [170]

Усадку композиционного материала измеряли согласно ГОСТ 34206-2017 [171], путем заполнения металлической формы с ячейками композиционным материалом и измерения его усадки с помощью штангенциркуля после отверждения (Рисунок 2.13).

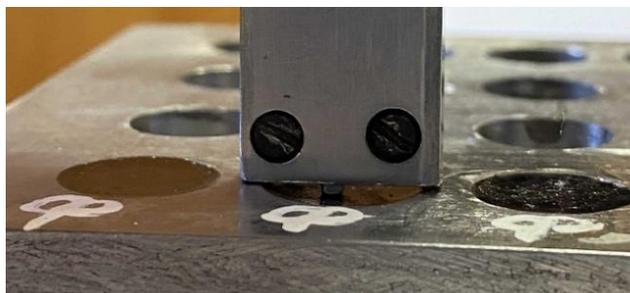


Рисунок 2.13 – Измерение усадки композиционного материала с помощью штангенциркуля

Жидкотекучесть композиционного материала определяли по методике, предложенной в [72], которая заключается в измерении скорости перемещения одной капли композита по наклонной пластине за определенный промежуток времени. Угол наклона пластины составлял 50° (Рисунок 2.14), время движения капли – 20 мин.

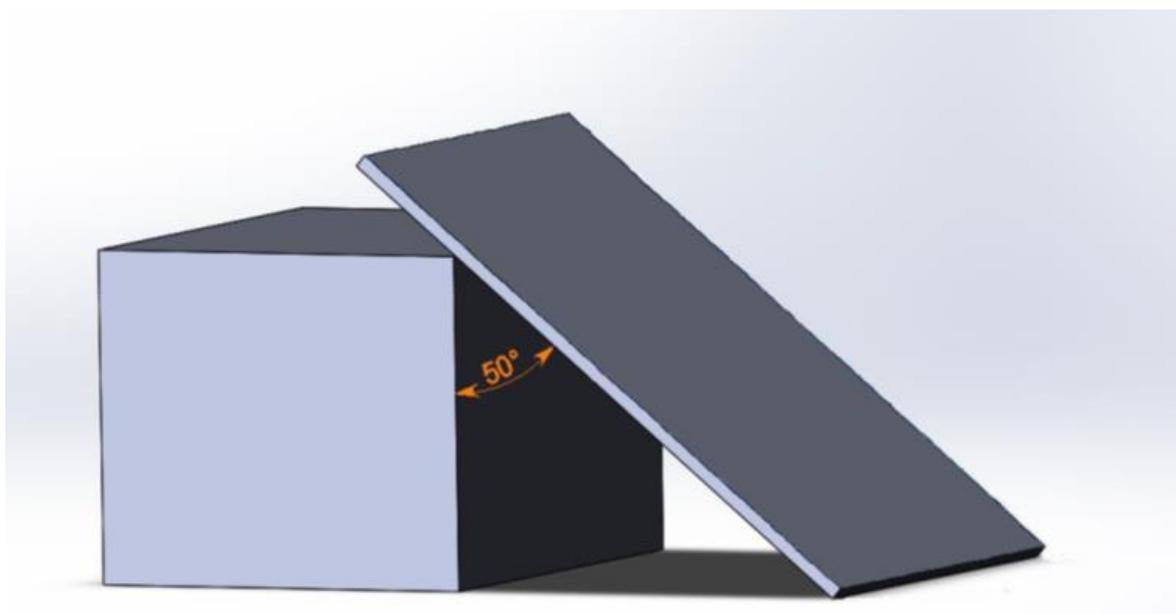


Рисунок 2.14 – Схема испытания для определения жидкотекучести композиционного материала [72]

Определение адгезионной прочности соединения композиционного материала с металлом при сдвиге проводили в соответствии с ГОСТ Р 57834-2017 [172] с использованием разрывной машины ИР 5113-100 (Россия) [173]. Образцы для проведения испытаний изготавливали из низколегированной стали 09Г2С, широко используемой в качестве материала для строительства трубопроводов и оборудования, чертеж одной из симметричных частей образца представлен на Рисунке 2.15.

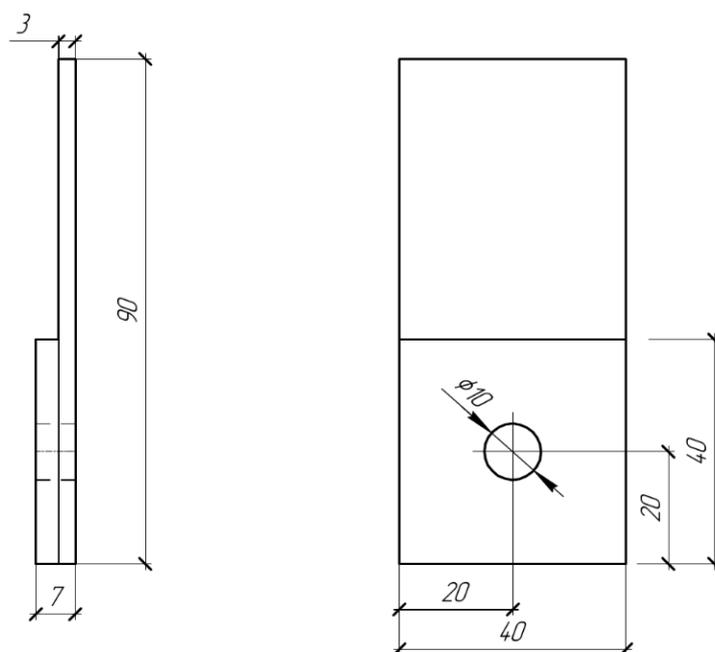


Рисунок 2.15 – Чертеж одной из симметричных частей образца для испытания по определению адгезионной прочности соединения композиционного материала с металлом при сдвиге

Для определения адгезионной прочности при отрыве соединения композита с металлом использовали образцы из низколегированной стали 09Г2С, которые состояли из двух симметричных цилиндров $\varnothing 20$ мм. Композит наносили на одну из частей образца, после чего она совмещалась со второй частью. Для соблюдения соосности цилиндров образца последний помещался в пластиковую раму до полного отверждения композита (Рисунок 2.16), после чего образец фиксировали в зажимах разрывной машины Instron 8801 (Великобритания) [168] и создавали растягивающую нагрузку вплоть до разрушения соединения. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 14760-69 [174]. Образец в захватах разрывной машины приведен на Рисунке 2.17.

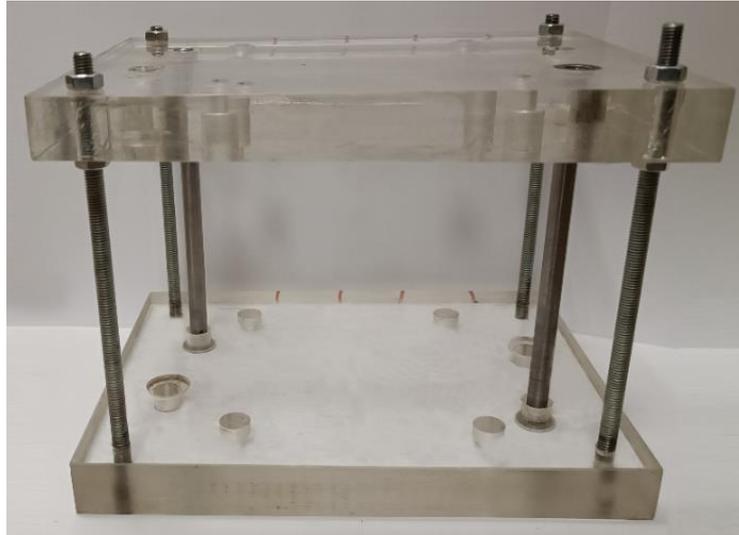


Рисунок 2.16 – Пластиковая рама для центрирования образца на время полимеризации композиционного материала

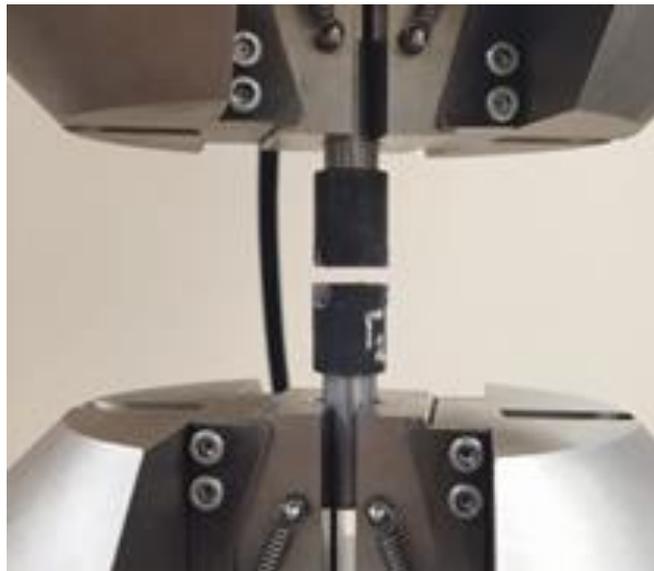


Рисунок 2.17 – Образец в захватах разрывной машины

Методика исследования смачиваемости поверхности металла композиционным материалом заключалась в следующем: на пластину из стали 09Г2С наносили по одной капле композиционного материала, сразу же после нанесения проводили фотосъемку каплей. Угол смачивания определяли в программном комплексе Компас-3D.

Фиксация тепловых эффектов в процессе полимеризации композиционного материала осуществляли методом тепловизионной съемки с помощью Тепловизора Ti55 IR Flexcam (США) (Рисунок 2.18) [175].



Рисунок 2.18 – Тепловизор Ti55 IR Flexcam [175]

Для проверки влияния шероховатости поверхности металла на адгезионную прочность при взаимодействии композиционного материала со сталью использовали нестандартные образцы, которые представляли собой две ответные детали: полость, в которую заливали композиционный материал, на одной из деталей и цилиндрический стержень – на другой (Рисунок 2.20). Шероховатость контролировали при помощи профилометра Time TR200 (Китай) (Рисунок 2.19) [176]. Образцы заливали композиционным материалом в жидком состоянии, затем помещали их для центрирования и застывания в пластиковую раму (Рисунок 2.16). После полного застывания фиксировали их в зажимах разрывной машины Instron 8801 и растягивали до полного разрушения соединения.



Рисунок 2.19 – Измеритель шероховатости Time TR200 [176]



Рисунок 2.20 – Образец для исследования влияния шероховатости на адгезионную прочность соединения композиционного материала с металлом

Поверхностную энергию композитов определяли по методу «лежащей капли», который применяли авторы в ряде работ [141, 177]. Камеру для съемки капель фиксировали напротив образца из композиционного материала. Объем капли дистиллированной воды составлял 15 мкл, что обеспечивали применением пипеточного дозатора (Рисунок 2.21) [178]. Габаритные размеры капли, необходимые для проведения расчетов по методике Е.Д. Щукина, определяли в программном комплексе Компас-3D.



Рисунок 2.21 – Дозатор Ленпипет [178]

Микроструктура композиционных материалов, а также морфология нанокремниевых наполнителей исследовали на растровом электронном микроскопе Tescan MIRA3 (Чехия) [179], который снабжен детектором вторичных электронов SE и детектором отраженных электронов BSE (Рисунок 2.22).

Предварительно на поверхность образцов напыляли тонкую пленку углерода с помощью Polaron E6700, толщина покрытия составляла около 20 нм.



Рисунок 2.22 – Растровый электронный микроскоп Tescan MIRA3 [179]

Для поиска дефектов в материале магистрального газопровода проводили цветную дефектоскопию в соответствии с ГОСТ 18442-80 [180] и магнитно-порошковую дефектоскопию в соответствии ГОСТ Р 56512-2015 [181].

Определение микротвердости осуществляли в соответствии с ГОСТ 9450-76 [182] с помощью микротвердомера ПМТ-3М (Россия) (Рисунок 2.23) [183] и оптического микроскопа Axio Scope.A1 (Германия) (Рисунок 2.24) [184].



Рисунок 2.23 – Микротвердомер ПМТ-3М [183]



Рисунок 2.23 – Оптический микроскоп Axio Scope.A1 [184]

Выводы по второй главе

1. В данной главе приведены сведения о компонентах разрабатываемых композиционных материалов: эпоксидной смоле ЭД-20, отвердителе ПЭПА, разбавителе (керосине, содержащем наноразмерные частицы оксида железа Fe_2O_3), наноуглеродных наполнителях (фуллеренах, нанотрубках и графене).

2. Изложены известные и оригинальные методы и методики исследований, использованные при выполнении диссертационной работы.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ БАЛАНСА АДГЕЗИОННОЙ И КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ

Исходя из целей работы, необходимо решить комплексную задачу, заключающуюся в разработке композиционного материала, обладающего, во-первых, повышенной жикотекучностью для проникновения в полость трещины, во-вторых, высокой адгезией к металлу для скрепления ее берегов, соизмеримой с прочностью самого композита, в-третьих, некоторым запасом пластичности, которая позволит ему деформационные сдвиги внутри трещины, возникающие при статическом и циклическом нагружении конструкции.

3.1 Проведение полных факторных экспериментов

В [107] отмечается, что сложное нагруженное состояние, которое возникает в процессе эксплуатации композиционного материала, лучше моделируется величиной адгезионной прочности соединения «композит-металл» при сдвиге. Авторы [98] приводят сведения о том, что адгезионная прочность соединения при сдвиге (тангенциальная) в несколько раз меньше, чем адгезионная прочность при отрыве (нормальная).

Исходя из анализа литературы, было принято решение о проведении полных факторных экспериментов (ПФЭ) по плану 2^3 для исследования влияния компонентов композиционного материала на адгезионную прочность его соединения с металлом при сдвиге [185, 186].

3.1.1 Проведение ПФЭ с фуллеренами в качестве наполнителя.

В качестве факторов, влияющих на адгезионную прочность соединения композиционного материала с металлом при сдвиге u , были выбраны:

x_1 – количество отвердителя (мл): $x_1^- = 0,25$; $x_1^+ = 0,5$;

x_2 – количество разбавителя (мл): $x_2^- = 0,05$; $x_2^+ = 0,15$;

x_3 – количество наполнителя (мас. %): $x_3^- = 0,5$; $x_3^+ = 5$.

Количество эпоксидной смолы для всех составов составляло 2,5 мл.

Исходная матрица планирования эксперимента представлена в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Матрица планирования ПФЭ по плану 2^3 для КМ с фуллеренами

№ опыта	Изучаемые факторы			Адгезионная прочность при сдвиге, МПа		
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
1	+	+	+	5,62	4,68	4,45
2	-	+	+	6,68	3,4	4,93
3	+	-	+	4,9	3,88	5,36
4	-	-	+	7,44	6,8	3,36
5	+	+	-	7,31	8,07	6,11
6	-	+	-	9,5	6,26	3,03
7	+	-	-	6,83	5,24	5,64
8	-	-	-	8,93	6	4,11

С учетом всех взаимодействий факторов необходимо построить уравнение регрессии, которое показывает влияние факторов и их взаимодействий на целевую переменную, также необходимо проверить на адекватность полученную модель.

Для построения уравнения регрессии необходимо закодировать рассматриваемые факторы. В таком случае все новые переменные будут принимать значения от минус одного до плюс одного. Уровни факторов и интервалов варьирования приведены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Уровни факторов и интервалов варьирования для кодирования переменных

Факторы	Уровни		Центр x_i^0	Интервал варьирования λ_i	Зависимость кодированной переменной от натуральной
	Верхний x_i^+	Нижний x_i^-			
z_1	0,25	0,5	0,375	0,125	$z_1 = \frac{x_1 - x_1^0}{\lambda_1} = \frac{x_1 - 0,375}{0,125}$ $= 8x_1 - 3$
z_2	0,05	0,15	0,1	0,05	$z_2 = \frac{x_2 - x_2^0}{\lambda_2} = \frac{x_2 - 0,1}{0,05}$ $= 20x_2 - 2$
z_3	0,5	5	2,75	2,25	$z_3 = \frac{x_3 - x_3^0}{\lambda_3} = \frac{x_3 - 2,75}{2,25}$ $= 0,44x_3 - 1,22$

На первом шаге для построения уравнения регрессии необходимо посчитать средние выборочные результатов для каждого проведенного эксперимента:

$$\bar{y}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_{ji}, \quad (3.1)$$

где \bar{y}_j – среднее выборочное значений целевой переменной для j -го эксперимента;

m – число опытов в каждом проведенном эксперименте;

y_{ji} – i -е значение целевой переменной для j -го эксперимента.

$$\bar{y}_1 = \frac{1}{3} (5,62 + 4,68 + 4,45) = 4,9,$$

$$\bar{y}_2 = \frac{1}{3} (6,68 + 3,4 + 4,93) = 5,0,$$

$$\bar{y}_3 = \frac{1}{3}(4,9 + 3,88 + 5,36) = 4,7,$$

$$\bar{y}_4 = \frac{1}{3}(7,44 + 6,8 + 3,36) = 5,9,$$

$$\bar{y}_5 = \frac{1}{3}(7,31 + 8,07 + 6,11) = 7,2,$$

$$\bar{y}_6 = \frac{1}{3}(9,5 + 6,26 + 3,03) = 6,3,$$

$$\bar{y}_7 = \frac{1}{3}(6,83 + 5,24 + 5,64) = 5,9,$$

$$\bar{y}_8 = \frac{1}{3}(8,93 + 6 + 4,11) = 6,3.$$

Далее необходимо построить матрицу планирования в кодированных переменных с учетом всех взаимодействий между факторами, а также средних выборочных результатов для каждого проведенного эксперимента (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Матрица планирования в кодированных переменных

№ опыта	Факторы			Взаимодействия				Адгезионная прочность при сдвиге, МПа			Среднее результатов \bar{y}_j
	z_1	z_2	z_3	z_1z_2	z_1z_3	z_2z_3	$z_1z_2z_3$	y_1	y_2	y_3	
1	+	+	+	+	+	+	+	5,62	4,68	4,45	4,9
2	+	+	-	+	-	-	-	6,68	3,4	4,93	5,0
3	+	-	+	-	+	-	-	4,9	3,88	5,36	4,7
4	+	-	-	-	-	+	+	7,44	6,8	3,36	5,9
5	-	+	+	-	-	+	-	7,31	8,07	6,11	7,2
6	-	+	-	-	+	-	+	9,5	6,26	3,03	6,3
7	-	-	+	+	-	-	+	6,83	5,24	5,64	5,9
8	-	-	-	+	+	+	-	8,93	6	4,11	6,3

Коэффициенты уравнения регрессии находятся по формулам:

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \bar{y}_{ji}, \quad (3.2)$$

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n z_{ji} \bar{y}_{ji}, \quad (3.3)$$

где b_0, b_i – коэффициенты уравнения регрессии;

z_{ji} – значение i -го фактора (взаимодействия факторов) для j -го эксперимента;

n – число экспериментов.

$$b_0 = \frac{1}{8} (4,9 + 5,0 + 4,7 + 5,9 + 7,2 + 6,3 + 5,9 + 6,3) = 5,77,$$

$$b_1 = \frac{1}{8} (4,9 + 5,0 + 4,7 + 5,9 - 7,2 - 6,3 - 5,9 - 6,3) = -0,65,$$

$$b_2 = \frac{1}{8} (4,9 + 5,0 - 4,7 - 5,9 + 7,2 + 6,3 - 5,9 - 6,3) = 0,06,$$

$$b_3 = \frac{1}{8} (4,9 - 5,0 + 4,7 - 5,9 + 7,2 - 6,3 + 5,9 - 6,3) = -0,1,$$

$$b_{12} = \frac{1}{8} (4,9 + 5,0 - 4,7 - 5,9 - 7,2 - 6,3 + 5,9 + 6,3) = -0,23,$$

$$b_{13} = \frac{1}{8} (4,9 - 5,0 + 4,7 - 5,9 - 7,2 + 6,3 - 5,9 + 6,3) = -0,21,$$

$$b_{23} = \frac{1}{8} (4,9 - 5,0 - 4,7 + 5,9 + 7,2 - 6,3 - 5,9 + 6,3) = 0,3,$$

$$b_{123} = \frac{1}{8} (4,9 - 5,0 - 4,7 + 5,9 - 7,2 + 6,3 + 5,9 - 6,3) = -0,03.$$

Все коэффициенты уравнения регрессии для удобства сведены в Таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Посчитанные коэффициенты уравнения регрессии

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
5,77	-0,65	0,06	-0,09	-0,23	-0,21	0,3	-0,03

Уравнение регрессии, полученное путем подстановки найденных значений коэффициентов регрессии:

$$y = 5,77 - 0,65z_1 + 0,06z_2 - 0,09z_3 - 0,23z_1z_2 - 0,21z_1z_3 + 0,3z_2z_3 - 0,03z_1z_2z_3 .$$

Для того, чтобы определить, какие коэффициенты являются значимыми для данного уровня значимости, находится дисперсия воспроизводимости $S_{\text{воспр}}^2$, которая характеризует ошибку эксперимента:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{1}{n \cdot (m-1)} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_j)^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{(m-1)} \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_j)^2 \right), \quad (3.4)$$

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n S_j^2, \quad (3.5)$$

где $S_{\text{воспр}}^2$ – дисперсия воспроизводимости;

$\sum_{j=1}^n S_j^2$ – выборочные дисперсии результатов опытов для j -го эксперимента.

Расчеты выборочных дисперсий для j -го эксперимента оформлены в виде Таблицы 3.5.

Таблица 3.5 – Расчет выборочных дисперсий для j -го эксперимента

j	y_1	y_2	y_3	\bar{y}	$(y_{j1} - \bar{y}_j)^2$	$(y_{j2} - \bar{y}_j)^2$	$(y_{j3} - \bar{y}_j)^2$	S_j^2
1	5,62	4,68	4,45	4,9	0,5	0,1	0,2	0,4
2	6,68	3,4	4,93	5,0	2,8	2,6	0,005	2,7
3	4,9	3,88	5,36	4,7	0,03	0,7	0,4	0,6
4	7,44	6,8	3,36	5,9	2,5	0,9	6,3	4,8
5	7,31	8,07	6,11	7,2	0,02	0,8	1,1	1,0
6	9,5	6,26	3,03	6,3	10,5	0	10,5	10,5
7	6,83	5,24	5,64	5,9	0,9	0,4	0,1	0,7
8	8,93	6	4,11	6,3	6,7	0,1	5,0	5,9

Исходя из полученных значений выборочных дисперсий для каждого опыта в отдельности, находится дисперсия воспроизводимости:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 S_j^2 = 3,31.$$

Далее находится среднее квадратическое отклонение коэффициентов $S_{\text{коэфф}}$:

$$S_{\text{коэфф}} = \sqrt{\frac{S_{\text{воспр}}^2}{n \cdot m}} = \sqrt{\frac{3,31}{8 \cdot 3}} = 0,37.$$

Для получения уравнения регрессии выбран уровень значимости $\alpha = 0,1$. Так как количество экспериментов $n = 8$, а число опытов в них $m = 3$, получаем число степеней свободы $n \cdot (m - 1) = 8 \cdot (3 - 1) = 16$. По таблицам распределения Стьюдента, исходя из числа степеней свободы и уровня значимости, находится критическое значение коэффициента $t_{\text{кр.}} = 1,746$.

Далее с учетом среднего квадратического отклонения коэффициентов находится минимально значимая величина коэффициента в уравнении регрессии $t_{\text{кр.}} \cdot S_{\text{коэфф}} = 1,746 \cdot 0,37 = 0,65$. Сравнивая полученное значение с коэффициентами уравнения регрессии в Таблице 3.4, отбрасываются те коэффициенты, значения которых меньше по абсолютной величине, чем минимально значимая величина коэффициента.

Коэффициенты b_0 , b_1 больше или равны по абсолютной величине 0,65, остальные коэффициенты – меньше. Следовательно, только коэффициенты b_0 и b_1 являются значимыми, а остальные коэффициенты из Таблицы 3.4 принимаются равными нулю в уравнении регрессии.

Уравнение регрессии в кодированных переменных с учетом значимости коэффициентов:

$$y = 5,77 - 0,65z_1.$$

Проверка адекватности полученной модели осуществляется с помощью критерия Фишера. Первым шагом для определения расчетного значения критерия $F_{\text{расч}}$ является вычисление остаточной дисперсии $S_{\text{ост}}^2$.

Для этого находят значения целевой переменной y , подставляя в уравнение регрессии вместо z_i : плюс один, если в соответствующей ячейке Таблицы 3.3 стоит «+», и минус один, если в соответствующей ячейке Таблицы 3.3 стоит «-»:

$$\widetilde{y}_1 = \widetilde{y}_2 = \widetilde{y}_3 = \widetilde{y}_4 = 5,77 - 0,65 = 5,1,$$

$$\widetilde{y}_5 = \widetilde{y}_6 = \widetilde{y}_7 = \widetilde{y}_8 = 5,77 + 0,65 = 6,4.$$

Далее находится остаточная дисперсия:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{m}{n-r} \sum_{j=1}^n (\widetilde{y}_j - \bar{y}_j)^2, \quad (3.6)$$

где $S_{\text{ост}}^2$ – остаточная дисперсия;

r – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

\widetilde{y}_j – значение изучаемого параметра, вычисленное по уравнению регрессии со значимыми коэффициентами для j -ого эксперимента.

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{3}{8-5} \sum_{j=1}^n [(5,1 - 4,9)^2 + (5,1 - 5,0)^2 + (5,1 - 4,7)^2 + (5,1 - 5,9)^2 + (6,4 - 7,2)^2 + (6,4 - 6,3)^2 + (6,4 - 5,9)^2 + (6,4 - 6,3)^2] = 1,63.$$

После чего определяется расчетное значение коэффициента Фишера $F_{\text{расч}}$:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2} = \frac{1,63}{3,31} = 0,49. \quad (3.7)$$

Выбирается уровень значимости: $\alpha = 0,05$, рассчитывается число степеней свободы $k_1 = n - r = 8 - 5 = 3$ и $k_2 = n \cdot (m - 1) = 8 \cdot 2 = 16$. Далее, исходя из числа степеней свободы и уровня значимости, по таблицам критических точек распределения Фишера находится табличное значение коэффициента $F_{\text{табл.}} = 3,24$.

Табличное значение коэффициента Фишера сравнивается с расчетным и делается вывод об адекватности уравнения регрессии. Поскольку $F_{\text{расч.}}$ меньше по значению, чем $F_{\text{табл.}}$, то полученное уравнение регрессии адекватно.

Проведем интерпретацию полученной модели:

$$y = 5,77 - 0,65z_1.$$

На адгезионную прочность соединения композиционного материала с фуллереновым наполнителем и металла при сдвиге влияет только фактор z_1 – количество отвердителя в составе композиционного материала. Коэффициент в полученном уравнении регрессии перед фактором z_1 отрицательный, что означает уменьшение адгезионной прочности композиционного материала при увеличении количества отвердителя.

Уравнение регрессии записывается в натуральных переменных путем подстановки в уравнение регрессии в кодированных переменных вместо z_i соответствующих выражений через x_i :

$$y = 5,77 - 0,65z_1 = 5,77 - 0,65(8x_1 - 3) = 7,72 - 5,2x_1$$

3.1.2 Проведение ПФЭ с графеном в качестве наполнителя.

В качестве факторов, влияющих на адгезионную прочность соединения композиционного материала с металлом при сдвиге y , были выбраны следующие:

x_1 – количество отвердителя (мл): $x_1^- = 0,25$; $x_1^+ = 0,5$;

x_2 – количество разбавителя (мл): $x_2^- = 0,05$; $x_2^+ = 0,15$;

x_3 – количество наполнителя (мас. %), $x_3^- = 0,5$, $x_3^+ = 5$.

Количество эпоксидной смолы для всех составов составляло 2,5 мл.

Исходная матрица планирования эксперимента представлена в Таблице 3.6, экспериментальная установка представлена во второй главе.

Таблица 3.6 – Матрица планирования ПФЭ по плану 2^3 для КМ с графеном

№ опыта	Изучаемые факторы			Адгезионная прочность при сдвиге, МПа		
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
1	+	+	+	7,19	5,41	4,63
2	-	+	+	4,73	7,13	5,11
3	+	-	+	4,44	4,66	6,52
4	-	-	+	2,4	4,77	4,52
5	+	+	-	6,42	10,84	8,39
6	-	+	-	5,7	4,03	6,57
7	+	-	-	4,85	5,15	4,12
8	-	-	-	3,15	8,24	4,64

С учетом всех взаимодействий факторов необходимо построить уравнение регрессии, которое показывает влияние факторов и их взаимодействий на целевую переменную, также необходимо проверить на адекватность полученную модель.

Для построения уравнения регрессии необходимо закодировать рассматриваемые факторы. В таком случае все новые переменные будут принимать значения от минус одного до плюс одного. Уровни факторов и интервалов варьирования приведены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Уровни факторов и интервалов варьирования для кодирования переменных

Факторы	Уровни		Центр x_i^0	Интервал варьирования λ_i	Зависимость кодированной переменной от натуральной
	Верхний x_i^+	Нижний x_i^-			
z_1	0,25	0,5	0,375	0,125	$z_1 = \frac{x_1 - x_1^0}{\lambda_1} = \frac{x_1 - 0,375}{0,125}$ $= 8x_1 - 3$
z_2	0,05	0,15	0,1	0,05	$z_2 = \frac{x_2 - x_2^0}{\lambda_2} = \frac{x_2 - 0,1}{0,05}$ $= 20x_2 - 2$
z_3	0,5	5	2,75	2,25	$z_3 = \frac{x_3 - x_3^0}{\lambda_3} = \frac{x_3 - 2,75}{2,25}$ $= 0,44x_3 - 1,22$

На первом шаге для построения уравнения регрессии необходимо посчитать средние выборочные результатов для каждого проведенного эксперимента по формуле (3.1). Вычисления средних выборочных результатов для каждого эксперимента проводилось в ПК Excel.

Далее необходимо построить матрицу планирования в кодированных переменных с учетом всех взаимодействий между факторами, а также средних выборочных результатов для каждого проведенного эксперимента (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Матрица планирования в кодированных переменных

№ опыта	Факторы			Взаимодействия				Адгезионная прочность при сдвиге, МПа			Среднее результатов \bar{y}_j
	z_1	z_2	z_3	z_1z_2	z_1z_3	z_2z_3	$z_1z_2z_3$	y_1	y_2	y_3	
1	+	+	+	+	+	+	+	7,19	5,41	4,63	5,74
2	+	+	-	+	-	-	-	4,73	7,13	5,11	5,66
3	+	-	+	-	+	-	-	4,44	4,66	6,52	5,21
4	+	-	-	-	-	+	+	2,4	4,77	4,52	3,90
5	-	+	+	-	-	+	-	6,42	10,84	8,39	8,55
6	-	+	-	-	+	-	+	5,7	4,03	6,57	5,43
7	-	-	+	+	-	-	+	4,85	5,15	4,12	4,71
8	-	-	-	+	+	+	-	3,15	8,24	4,64	5,34

Коэффициенты уравнения регрессии находятся по формулам (3.2) и (3.3). Вычисления коэффициентов уравнения регрессии проведено в ПК Excel. Все коэффициенты уравнения регрессии для удобства сведены в Таблицу 3.9.

Таблица 3.9 – Посчитанные коэффициенты уравнения регрессии

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
5,57	-0,44	0,78	0,49	-0,2	-0,14	0,32	-0,62

Уравнение регрессии, полученное путем подстановки найденных значений коэффициентов регрессии:

$$y = 5,57 - 0,44z_1 + 0,78z_2 + 0,49z_3 - 0,2z_1z_2 - 0,21z_1z_3 + 0,3z_2z_3 - 0,03z_1z_2z_3$$

Для того, чтобы определить, какие коэффициенты являются значимыми для данного уровня значимости, находится по формулам (3.4) и (3.5) дисперсия воспроизводимости $S_{\text{воспр}}^2$, которая характеризует ошибку эксперимента. Расчеты выборочных дисперсий для j -го эксперимента оформлены в виде Таблицы 3.10.

Таблица 3.10 – Расчет выборочных дисперсий для j -го эксперимента

j	y_1	y_2	y_3	\bar{y}	$(y_{j1} - \bar{y}_j)^2$	$(y_{j2} - \bar{y}_j)^2$	$(y_{j3} - \bar{y}_j)^2$	S_j^2
1	7,19	5,41	4,63	5,74	2,09	0,11	1,24	1,72
2	4,73	7,13	5,11	5,66	0,86	2,17	0,30	1,66
3	4,44	4,66	6,52	5,21	0,59	0,30	1,72	1,31
4	2,4	4,77	4,52	3,90	2,24	0,76	0,39	1,70
5	6,42	10,84	8,39	8,55	4,54	5,24	0,03	4,9
6	5,7	4,03	6,57	5,43	0,07	1,97	1,29	1,67
7	4,85	5,15	4,12	4,71	0,02	0,20	0,34	0,28
8	3,15	8,24	4,64	5,34	4,81	8,39	0,49	6,85

Исходя из полученных значений выборочных дисперсий для каждого опыта в отдельности, находится дисперсия воспроизводимости:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 S_j^2 = 2,51.$$

Далее находится среднее квадратическое отклонение коэффициентов $S_{\text{коэфф}}$:

$$S_{\text{коэфф}} = \sqrt{\frac{S_{\text{воспр}}^2}{n \cdot m}} = \sqrt{\frac{2,51}{8 \cdot 3}} = 0,32.$$

Для получения уравнения регрессии был выбран уровень значимости $\alpha = 0,05$. Так как количество экспериментов $n = 8$, а число опытов в них $m = 2$, получаем число степеней свободы $n \cdot (m - 1) = 8 \cdot (3 - 1) = 16$. По таблицам

распределения Стьюдента, исходя из числа степеней свободы и уровня значимости, находится критическое значение коэффициента $t_{кр.} = 2,12$.

Далее с учетом среднего квадратического отклонения коэффициентов находится минимально значимая величина коэффициента в уравнении регрессии $t_{кр.} \cdot S_{коэфф} = 2,12 \cdot 0,32 = 0,69$. Сравнивая полученное значение с коэффициентами уравнения регрессии в Таблице 3.9, отбрасываются те коэффициенты, значения которых меньше по абсолютной величине, чем минимально значимая величина коэффициента.

Коэффициенты b_0 и b_2 больше по абсолютной величине 0,69, остальные коэффициенты – меньше. Следовательно, только коэффициенты b_0 и b_2 являются значимыми, а остальные коэффициенты из Таблицы 3.9 принимаются равными нулю в уравнении регрессии:

$$y = 5,57 + 0,78z_2.$$

Проверка адекватности полученной модели осуществляется с помощью критерия Фишера. Первым шагом для определения расчетного значения критерия $F_{расч}$ является вычисление остаточной дисперсии $S_{ост}^2$. Для этого находятся значения целевой переменной y , подставляя в уравнение регрессии вместо z_i : плюс один, если в соответствующей ячейке Таблицы 3.8 стоит «+», и минус один, если в соответствующей ячейке Таблицы 3.8 стоит «-»:

$$\widetilde{y}_1 = \widetilde{y}_2 = \widetilde{y}_5 = \widetilde{y}_6 = 5,57 + 0,78 = 6,35,$$

$$\widetilde{y}_3 = \widetilde{y}_4 = \widetilde{y}_7 = \widetilde{y}_8 = 5,57 - 0,78 = 4,79.$$

Далее находится остаточная дисперсия по формуле (3.6). Расчеты проведены в ПК Excel. Получено, что $S_{ост}^2 = 17,13$.

После чего определяется расчетное значение коэффициента Фишера $F_{\text{расч}}$:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2} = \frac{7,81}{2,51} = 3,11.$$

Выбирается уровень значимости: $\alpha = 0,05$, рассчитывается число степеней свободы $k_1 = n - r = 8 - 5 = 3$ и $k_2 = n \cdot (m - 1) = 8 \cdot 2 = 16$. Далее, исходя из числа степеней свободы и уровня значимости, по таблицам критических точек распределения Фишера находится табличное значение коэффициента $F_{\text{табл.}} = 3,24$. Табличное значение коэффициента Фишера сравнивается с расчетным и делается вывод об адекватности уравнения регрессии. Поскольку $F_{\text{расч.}}$ меньше по значению, чем $F_{\text{табл.}}$, то полученное уравнение регрессии адекватно.

Проведем интерпретацию полученной модели:

$$y = 5,57 + 0,78z_2.$$

На адгезионную прочность соединения композиционного материала с графеновым наполнителем и металла при сдвиге оказывает влияние только количество разбавителя – фактор z_2 . Коэффициент перед z_2 положительный, что означает увеличение адгезионной прочности при увеличении количества разбавителя в составе композита.

Уравнение регрессии записывается в натуральных переменных путем подстановки в уравнение регрессии в кодированных переменных вместо z_i соответствующих выражений через x_i :

$$y = 5,57 + 0,78z_2 = 5,57 + 0,78(20x_2 - 2) = 4,01 + 15,6x_2.$$

3.1.3 Проведение ПФЭ с УНТ в качестве наполнителя.

В качестве факторов, влияющих на адгезионную прочность соединения композиционного материала с металлом при сдвиге y , были выбраны следующие:

x_1 – количество отвердителя (мл): $x_1^- = 0,25$; $x_1^+ = 0,5$;

x_2 – количество разбавителя (мл): $x_2^- = 0,05$, $x_2^+ = 0,15$;

x_3 – количество наполнителя (мас. %), $x_3^- = 0,05$, $x_3^+ = 0,5$.

Количество эпоксидной смолы для всех составов составляло 2,5 мл.

Исходная матрица планирования эксперимента представлена в Таблице 3.11, экспериментальная установка представлена во второй главе.

Таблица 3.11 – Матрица планирования ПФЭ по плану 2^3 для КМ с УНТ

№ опыта	Изучаемые факторы			Адгезионная прочность при сдвиге, МПа		
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
1	+	+	+	5,39	5,22	5,58
2	-	+	+	5,66	5,40	6,31
3	+	-	+	6,2	5,81	4,68
4	-	-	+	3,29	5,73	5,13
5	+	+	-	6,55	1,90	4,22
6	-	+	-	2,15	2,73	1,58
7	+	-	-	2,18	2,79	1,63
8	-	-	-	3,08	3,88	5,63

С учетом всех взаимодействий факторов необходимо построить уравнение регрессии, которое показывает влияние факторов и их взаимодействий на целевую переменную, также необходимо проверить на адекватность полученную модель.

Для построения уравнения регрессии необходимо закодировать рассматриваемые факторы. В таком случае все новые переменные будут

принимать значения от минус одного до плюс одного. Уровни факторов и интервалов варьирования приведены в Таблице 3.12.

На первом шаге для построения уравнения регрессии необходимо посчитать средние выборочные результатов для каждого проведенного эксперимента по формуле (3.1). Вычисления средних выборочных результатов для каждого эксперимента проводилось в ПК Excel.

Далее необходимо построить матрицу планирования в кодированных переменных с учетом всех взаимодействий между факторами, а также средних выборочных результатов для каждого проведенного эксперимента – Таблица 3.13.

Таблица 3.12 – Уровни факторов и интервалов варьирования для кодирования переменных

Факторы	Уровни		Центр x_i^0	Интервал варьирования λ_i	Зависимость кодированной переменной от натуральной
	Верхний x_i^+	Нижний x_i^-			
z_1	0,25	0,5	0,375	0,125	$z_1 = \frac{x_1 - x_1^0}{\lambda_1} = \frac{x_1 - 0,375}{0,125}$ $= 8x_1 - 3$
z_2	0,05	0,15	0,1	0,05	$z_2 = \frac{x_2 - x_2^0}{\lambda_2} = \frac{x_2 - 0,1}{0,05}$ $= 20x_2 - 2$
z_3	0,05	0,5	0,275	0,225	$z_3 = \frac{x_3 - x_3^0}{\lambda_3} = \frac{x_3 - 0,275}{0,225}$ $= 4,44x_3 - 1,22$

Таблица 3.13 – Матрица планирования в кодированных переменных

№ опыта	Факторы			Взаимодействия				Адгезионная прочность при сдвиге, МПа			Среднее результатов \bar{y}_j
	z_1	z_2	z_3	z_1z_2	z_1z_3	z_2z_3	$z_1z_2z_3$	y_1	y_2	y_3	
1	+	+	+	+	+	+	+	5,39	5,22	5,58	5,40
2	+	+	-	+	-	-	-	5,66	5,40	6,31	5,79
3	+	-	+	-	+	-	-	6,2	5,81	4,68	5,56
4	+	-	-	-	-	+	+	3,29	5,73	5,13	4,72
5	-	+	+	-	-	+	-	6,55	1,90	4,22	4,22
6	-	+	-	-	+	-	+	2,15	2,73	1,58	2,15
7	-	-	+	+	-	-	+	2,18	2,79	1,63	2,20
8	-	-	-	+	+	+	-	3,08	3,88	5,63	4,20

Коэффициенты уравнения регрессии находятся по формулам (3.2) и (3.3). Вычисления коэффициентов уравнения регрессии проведено в ПК Excel. Все коэффициенты уравнения регрессии для удобства сведены в Таблицу 3.14.

Таблица 3.14 – Коэффициенты уравнения регрессии

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
4,28	1,09	0,11	0,066	0,12	0,05	0,35	-0,66

Уравнение регрессии, полученное путем подстановки найденных значений коэффициентов регрессии:

$$y = 4,28 + 1,09z_1 + 0,11z_2 + 0,066z_3 + 0,12z_1z_2 + 0,05z_1z_3 + 0,35z_2z_3 - 0,66z_1z_2z_3$$

Для того, чтобы определить, какие коэффициенты являются значимыми для данного уровня значимости, находится по формулам (3.4) и (3.5)

дисперсия воспроизводимости $S_{\text{воспр}}^2$, которая характеризует ошибку эксперимента.

Расчеты выборочных дисперсий для j -го эксперимента оформлены в виде Таблицы 3.15.

Таблица 3.15 – Расчет выборочных дисперсий для j -го эксперимента

j	y_1	y_2	y_3	\bar{y}	$(y_{j1} - \bar{y}_j)^2$	$(y_{j2} - \bar{y}_j)^2$	$(y_{j3} - \bar{y}_j)^2$	S_j^2
1	5,39	5,22	5,58	5,40	0	0,03	0,03	0,03
2	5,66	5,40	6,31	5,79	0,02	0,15	0,27	0,22
3	6,2	5,81	4,68	5,56	0,41	0,06	0,78	0,62
4	3,29	5,73	5,13	4,72	2,04	1,03	0,17	1,62
5	6,55	1,90	4,22	4,22	5,41	5,40	0	5,41
6	2,15	2,73	1,58	2,15	0	0,33	0,33	0,33
7	2,18	2,79	1,63	2,20	0	0,35	0,32	0,34
8	3,08	3,88	5,63	4,20	1,25	0,1	2,05	1,70

Исходя из полученных значений выборочных дисперсий для каждого опыта в отдельности, находится дисперсия воспроизводимости:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 S_j^2 = 1,28.$$

Далее находится среднее квадратическое отклонение коэффициентов $S_{\text{коэфф}}$:

$$S_{\text{коэфф}} = \sqrt{\frac{S_{\text{воспр}}^2}{n \cdot m}} = \sqrt{\frac{1,28}{8 \cdot 3}} = 0,23.$$

Для получения уравнения регрессии был выбран уровень значимости $\alpha = 0,05$. Так как количество экспериментов $n = 8$, а число опытов в них $m = 2$, получаем число степеней свободы $n \cdot (m - 1) = 8 \cdot (3 - 1) = 16$. По таблицам

распределения Стьюдента, исходя из числа степеней свободы и уровня значимости, находится критическое значение коэффициента $t_{кр.} = 2,12$.

Далее с учетом среднего квадратического отклонения коэффициентов находится минимально значимая величина коэффициента в уравнении регрессии $t_{кр.} \cdot S_{коэфф} = 2,12 \cdot 0,23 = 0,49$. Сравнивая полученное значение с коэффициентами уравнения регрессии в Таблице 3.14, отбрасываются те коэффициенты, значения которых меньше по абсолютной величине, чем минимально значимая величина коэффициента.

Коэффициенты b_0, b_1 и b_{123} больше по абсолютной величине 0,49, остальные коэффициенты – меньше. Следовательно, только коэффициенты b_0, b_1 и b_{123} являются значимыми, а остальные коэффициенты из Таблицы 3.14 принимаются равными нулю в уравнении регрессии:

$$y = 4,28 + 1,09z_1 - 0,66z_1z_2z_3.$$

Проверка адекватности полученной модели осуществляется с помощью критерия Фишера. Первым шагом для определения расчетного значения критерия $F_{расч}$ является вычисление остаточной дисперсии $S_{ост}^2$. Для этого находятся значения целевой переменной y , подставляя в уравнение регрессии вместо z_i : плюс один, если в соответствующей ячейке Таблицы 3.13 стоит «+», и минус один, если в соответствующей ячейке Таблицы 3.13 стоит «-»:

$$\widetilde{y}_1 = \widetilde{y}_4 = 4,28 + 1,09 - 0,66 = 4,71$$

$$\widetilde{y}_2 = \widetilde{y}_3 = 4,28 + 1,09 + 0,66 = 6,03$$

$$\widetilde{y}_5 = \widetilde{y}_8 = 4,28 - 1,09 + 0,66 = 3,85$$

$$\widetilde{y}_6 = \widetilde{y}_7 = 4,28 - 1,09 - 0,66 = 2,53$$

Далее находится остаточная дисперсия по формуле (3.6). Расчеты проведены в ПК Excel. Получено, что $S_{ост}^2 = 1,26$.

После чего определяется расчетное значение коэффициента Фишера $F_{\text{расч}}$:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2} = \frac{1,26}{1,28} = 0,98.$$

Выбирается уровень значимости: $\alpha = 0,05$, рассчитывается число степеней свободы $k_1 = n - r = 8 - 5 = 3$ и $k_2 = n \cdot (m - 1) = 8 \cdot 2 = 16$. Далее, исходя из числа степеней свободы и уровня значимости, по таблицам критических точек распределения Фишера находится табличное значение коэффициента $F_{\text{Табл.}} = 3,24$. Табличное значение коэффициента Фишера сравнивается с расчетным и делается вывод об адекватности уравнения регрессии. Поскольку $F_{\text{расч.}}$ меньше по значению, чем $F_{\text{Табл.}}$, то полученное уравнение регрессии адекватно.

Проведем интерпретацию полученной модели:

$$y = 4,28 + 1,09z_1 - 0,66z_1z_2z_3.$$

Наибольший по абсолютной величине коэффициент в полученном уравнении регрессии перед фактором z_1 – количество отвердителя. Это означает, что данный фактор оказывает наибольшее влияние на адгезионную прочность соединения композиционного материала с УНТ и металла при сдвиге. После него по силе влияния на отклик идет взаимодействие факторов – количество отвердителя, разбавителя и наполнителя. Коэффициент перед фактором z_1 положительный, что означает увеличение адгезионной прочности соединения композиционного материала с металлом при увеличении количества отвердителя в составе композита. Коэффициент перед взаимодействием факторов отрицательный. Это означает, что с увеличением всех факторов в совокупности уменьшается адгезионная прочность соединения композита с металлом при сдвиге.

Уравнение регрессии записывается в натуральных переменных путем подстановки в уравнение регрессии в кодированных переменных вместо z_i соответствующих выражений через x_i :

$$\begin{aligned}
 y &= 4,28 + 1,09z_1 - 0,66z_1z_2z_3 = 4,28 + 1,09(8x_1 - 3) - \\
 &- 0,66(8x_1 - 3)(20x_2 - 2)(4,44x_3 - 1,22) = \\
 &= 5,84 - 4,16x_1 - 48,31x_2 - 17,58x_3 - 468,9x_1x_2x_3 + \\
 &+ 128,83x_1x_2 + 46,87x_1x_3 + 175,82x_2x_3.
 \end{aligned}$$

3.2 Выбор оптимального состава композиционного материала

В результате проведенных полнофакторных экспериментов были получены данные по адгезионной прочности соединения композиционного материала с металлом при сдвиге для всех видов наполнителей [74].

Проанализировав полученные значения адгезионной прочности (Рисунок 3.1) и характер разрушения соединений (Рисунок 3.2) были выбраны оптимальные составы композиционных материалов, обеспечивающие баланс между адгезионной прочностью его соединения с металлом и когезионной прочностью самого композита.

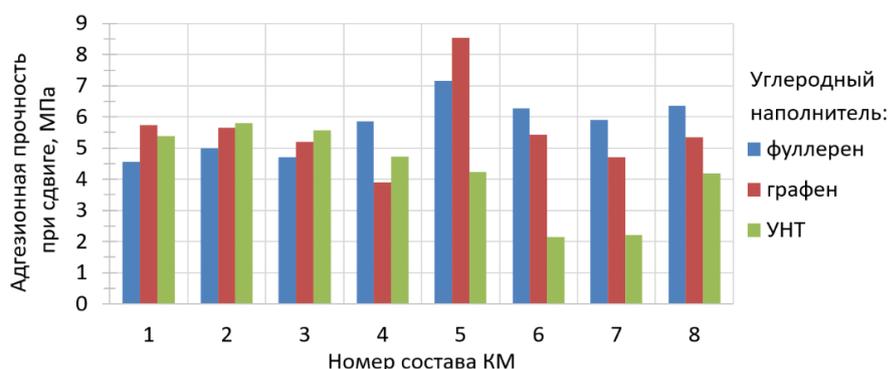
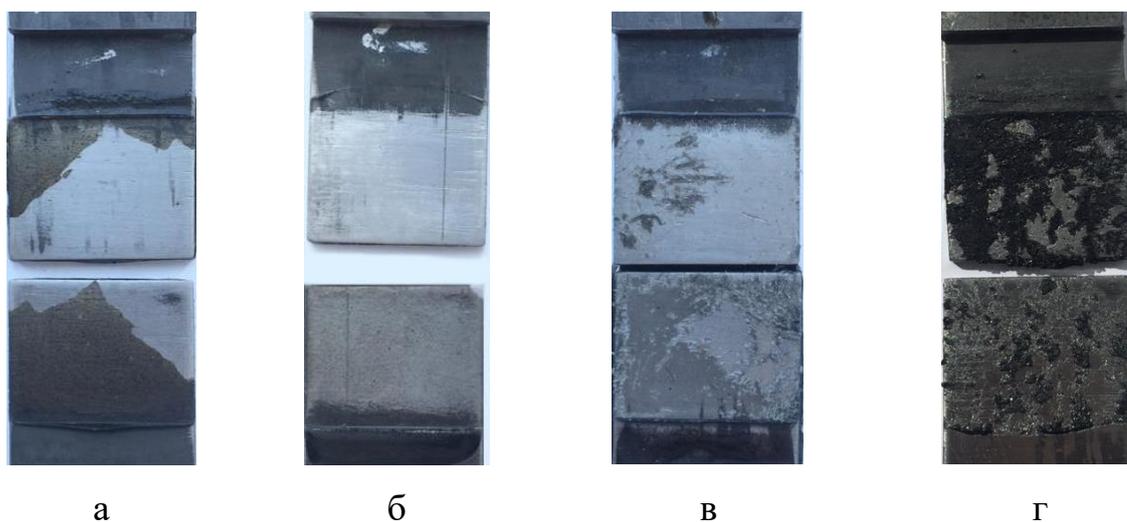


Рисунок 3.1 – Данные по адгезионной прочности соединения композиционного материала с металлом при сдвиге для всех наполнителей



- а) адгезионный характер разрушения, б) адгезионный характер разрушения,
 в) адгезионно-когезионный характер разрушения, доля адгезионного
 разрушения $\approx 70\%$, доля когезионного разрушения $\approx 30\%$,
 г) адгезионно-когезионный характер разрушения, доля адгезионного
 разрушения $\approx 20\%$, доля когезионного разрушения $\approx 80\%$

Рисунок 3.2 – Виды разрушения соединений композита с металлом в ходе проведения полнофакторных экспериментов

Составы, выбранные для исследования:

1. Композиционный материал с графеном в качестве наполнителя (КМ с графеном): 77 мас. % ЭС + 14,5 мас. % отвердителя + 5 мас. % графена + + 3,5 мас. % разбавителя (керосина, содержащего наноразмерные частицы Fe_2O);

2. Композиционный материал с фуллеренами в качестве наполнителя (КМ с фуллеренами): 89 мас. % ЭС + 9,3 мас. % отвердителя + 0,5 мас. % фуллеренов + 1,2 мас. % разбавителя (керосина, содержащего наноразмерные частицы Fe_2O_3);

3. Композиционный материал с УНТ в качестве наполнителя (КМ с УНТ): 80 мас. % ЭС + 16 мас. % отвердителя + 0,05 мас. % УНТ + 3,95 мас. % разбавителя (керосина, содержащего наноразмерные частицы Fe_2O).

Выводы по третьей главе

Было проведено исследование влияния компонентов композиционного материала: наполнителя, разбавителя и отвердителя – на адгезионную прочность его соединения с металлом при сдвиге. Исходя из полученных значений адгезионной прочности и характера разрушения соединений композита с металлом, были выбраны оптимальные составы композиционного материала, обеспечивающие, баланс между адгезионной прочностью его соединения с металлом и когезионной прочностью самого композита.

ГЛАВА 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МИКРОСТРУКТУРУ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

При разработке композиционного материала важно понимать, как компоненты, входящие в его состав, влияют на свойства. Наполнители, взаимодействуя с матрицей, могут изменять ее исходную структуру, за счет чего композит приобретает отличные от матрицы характеристики, что дает возможность создавать композиционные материалы с заданными физико-механическими свойствами.

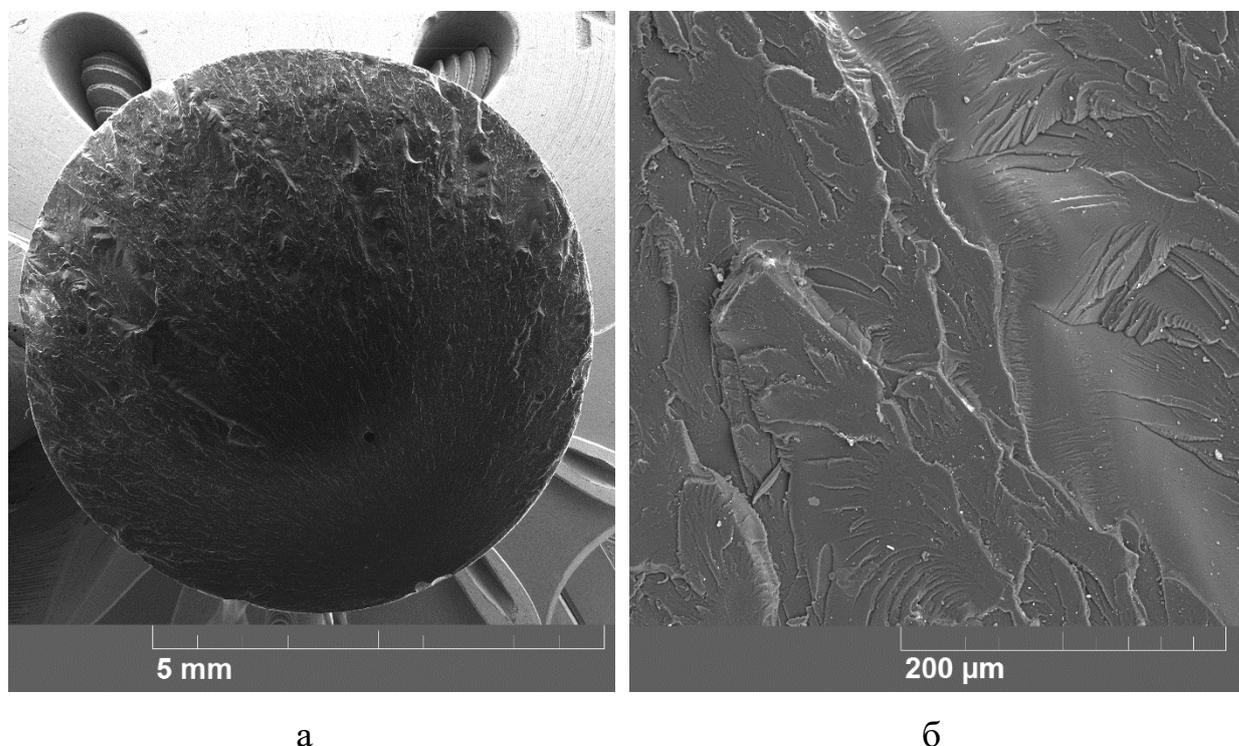
С целью определения влияния наноуглеродных наполнителей на структуру композиционных материалов выбрано фрактографическое исследование изломов образцов, образовавшихся в ходе приложения растягивающей нагрузки, которое позволяет оценить характер разрушения и способность композита сдерживать рост трещин.

Перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Рекомендуется проводить очистку образцов в различных растворителях с использованием ультразвука [187]. Образцы, являющиеся диэлектриком, заряжаются под пучком электронов, поэтому используется метод вакуумного напыления благородных металлов или углерода на образцы для придания им электропроводности.

Подготовку образцов осуществляли по следующей методике:

- 1 режущим инструментом образцам придавали необходимые размеры;
- 2 образцы очищали от пыли и других загрязнений в течение 20 мин в ультразвуковой ванне, заполненной спиртом;
- 3 на поверхность образцов напыляли тонкую пленку углерода с помощью Polaron E6700, толщина покрытия составляла около 20 нм.

Для оценки влияния наноуглеродных наполнителей на структуру эпоксидного связующего предварительно были исследованы образцы из отвержденной эпоксидной смолы без наполнителей (Рисунок 4.1).



а) макростроение; б) микростроение

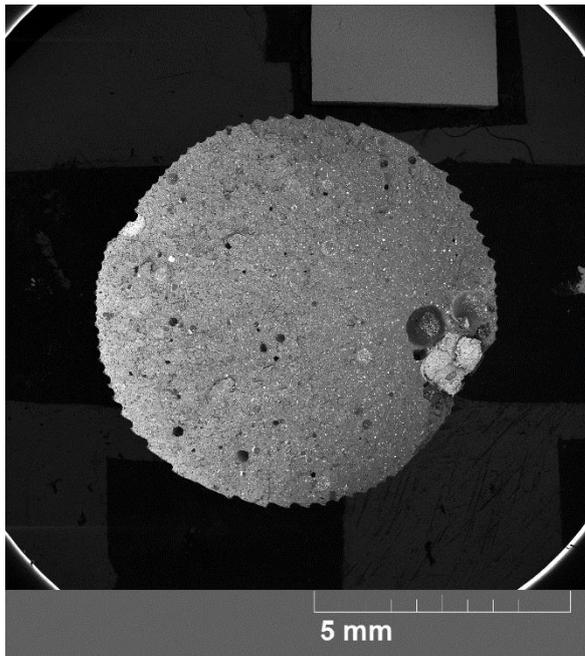
Рисунок 4.1 – РЭМ-изображения излома отвержденной эпоксидной смолы без наполнителей

Видно, что разрушение носит хрупкий характер, так как излом является прямым. Наличие незначительного количества пор не влияет на распространение макротрещины. Наблюдаются также локальные области, свидетельствующие о течении материала в процессе его разрушения. На всей поверхности скола расположены протяженные микротрещины, ориентированные в направлении роста магистральной трещины при разрушении (Рисунок 4.1 а). Распределение микротрещин имеет «веерообразный» характер (Рисунок 4.1 б).

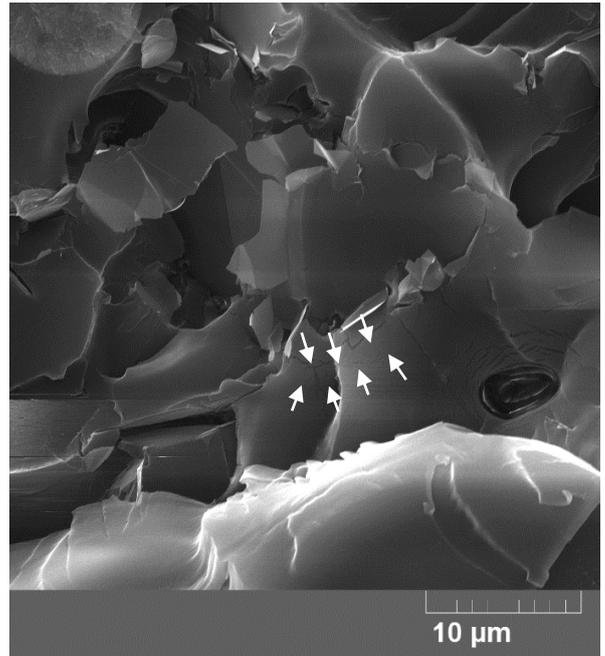
Добавление углеродных нанонаполнителей в эпоксидную смолу приводит к формированию бóльшего количества пор, по сравнению с отвержденной эпоксидной смолой без наполнителей (Рисунок 4.1 а). Это связано с тем, что нанонаполнители обладают большой удельной площадью поверхности, в результате чего они могут адсорбировать эпоксидную смолу или отвердитель, меняя стехиометрию в локальных областях. Наноразмерные частицы также проявляют повышенную склонность к слипанию и образованию агломератов, размеры которых могут достигать сотен микрометров [121, 135, 139].

Добавление графена в композиционный материал приводит к образованию слоистой структуры (Рисунок 4.2 б). Скол образца является прямым, что свидетельствует о хрупком характере разрушения (Рисунок 4.2 а). Механизмом упрочнения такого композита является то, что энергия трещины при ее раскрытии расходуется на преодоление сил трения между слоями композиционного материала (Рисунок 4.2 в), а также удлинение пути развития трещины в результате ее ветвления (указано на Рисунке 4.2 б белыми стрелками) [188].

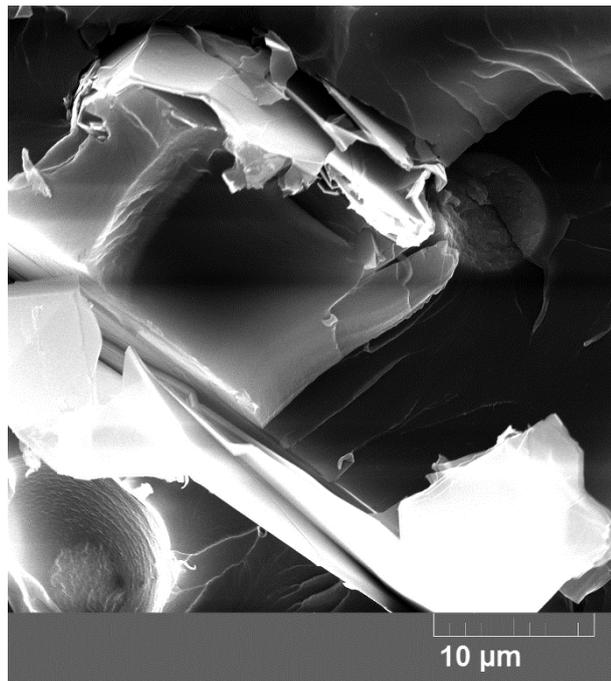
Добавление в качестве наполнителя УНТ приводит к получению волокнистого композиционного материала (Рисунок 4.3 б). Видно, что микротрещины распространяются радиально от места скопления пор. Нанотрубки, закрепившись в стенах трещины, препятствуют раскрытию ее берегов (Рисунок 4.3 б). Подобные результаты получены в [124, 125]. Механизмом упрочнения композиционных материалов с УНТ является то, что при раскрытии трещины, энергия рассеивается за счет трения при вытягивании нанотрубок из эпоксидной матрицы (Рисунок 4.3 в) [188].



а



б

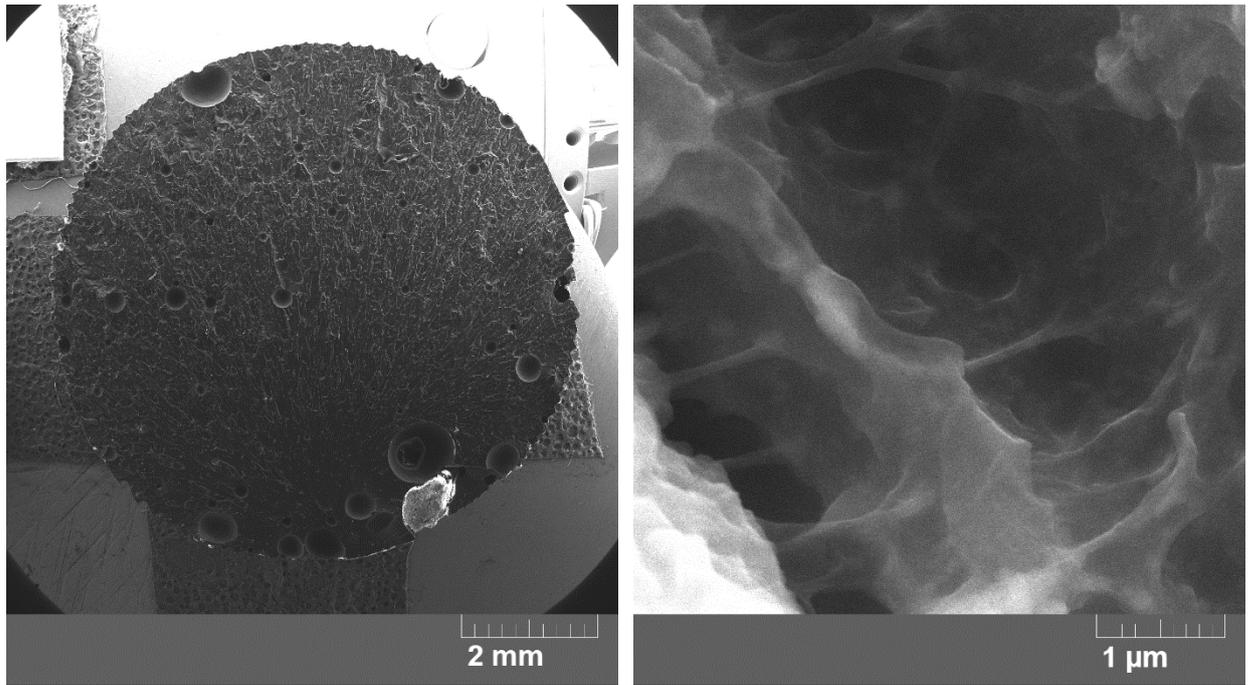


в

а) макростроение; б) и в) микростроение

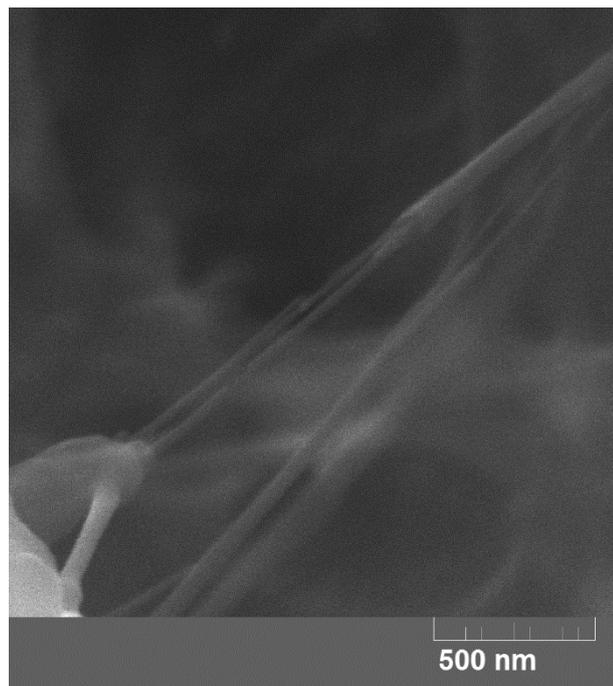
стрелками обозначено ветвление микротрещины

Рисунок 4.2 – РЭМ-изображения излома композита с графеном



а

б

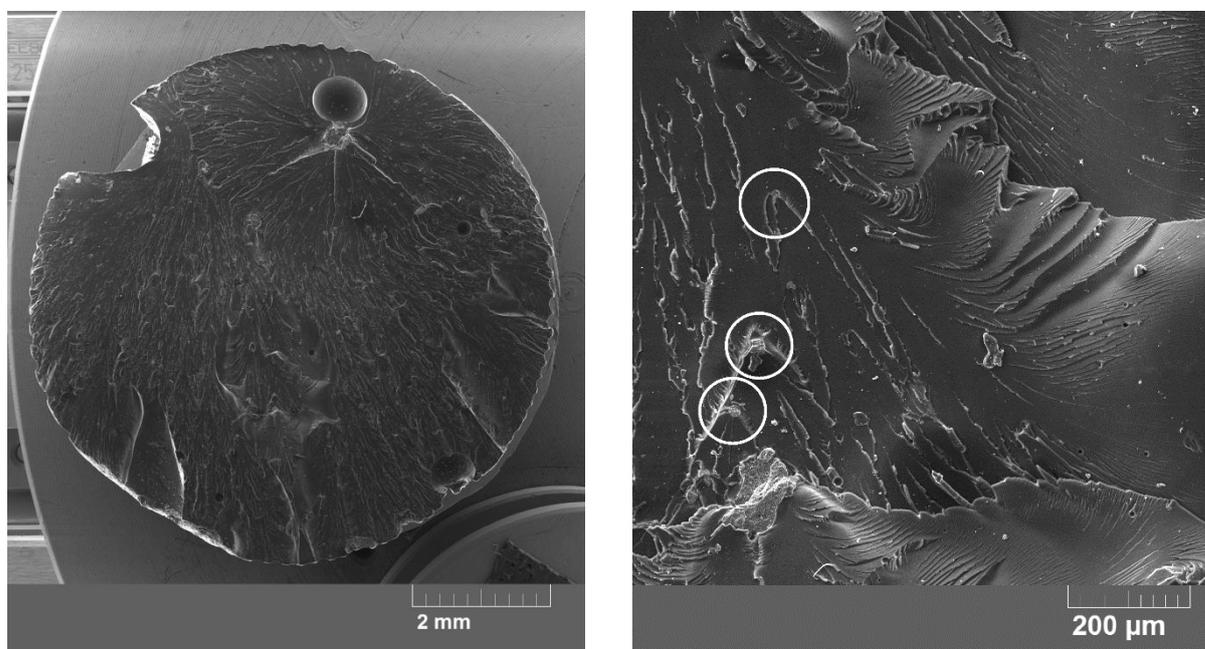


в

а) макростроение; б) и в) микростроение

Рисунок 4.3 – РЭМ-изображения излома композита с УНТ

Добавление фуллеренов заметно не изменяет структуру исходной матрицы (Рисунок 4.1 б), однако, в образце появляется большая доля пластического разрушения (Рисунок 4.4 а). Агломераты фуллеренов являются местами задержки фронта трещины, вынуждая его огибать себя (на Рисунке 4.4 б белыми кругами обозначены места огибания фронта трещины агломератов фуллеренов). Это приводит к образованию новых площадей поверхностей разрушения, увеличению длины фронта трещины и росту энергии, необходимой для разрушения материала [188]. Подобные результаты описаны в [120].



а

б

а) макростроение; б) микростроение

кругами обозначены места огибания фронта
трещины агломератов фуллеренов

Рисунок 4.4 – РЭМ-изображения излома композита с фуллеренами

Аналогичные процессы происходят при микролегировании сталей [187, 190]: огибание частиц дислокациями по механизму Орована (Рисунок 4.5).

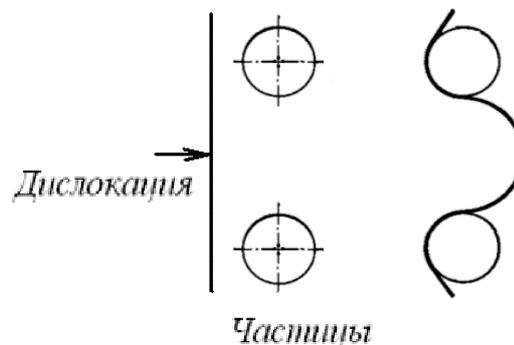


Рисунок 4.5 – Огибание дисперсных частиц при движении дислокации по механизму Орована [187]

Выводы по четвертой главе

Добавление наноуглеродных наполнителей (графена, нанотрубок или фуллеренов) как армирующих компонентов в эпоксидное связующее способствует изменению его структуры. Установлены механизмы упрочнения композиционных материалов при добавлении в них наноуглеродных наполнителей. В композите с графеном энергия трещины рассеивается за счет ветвления и удлинения пути ее развития. Углеродные нанотрубки, закрепившись в стенах трещины, препятствуют раскрытию ее берегов. Энергия трещины также расходуется на преодоление сил трения при вытягивании УНТ из эпоксидной матрицы. Агломераты фуллеренов являются эффективными местами задержки фронта трещины, вынуждая его огибать себя, в результате чего образуются новые площади поверхностей разрушения. При этом происходит увеличение длины фронта и рост энергии, необходимой для разрушения материала.

ГЛАВА 5 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1 Определение влияния компонентов композиционного материала на характер протекания экзотермической реакции в процессе его полимеризации

На адгезионную прочность соединения композиционного материала с металлом оказывает положительное влияние повышение температуры композита или подложки, так как при этом снижается вязкость материала, что приводит к более высокой адгезии к подложке [97].

Была поставлена серия экспериментов для выявления закономерностей влияния компонентов композиционного материала на характер протекания экзотермической реакции в процессе его полимеризации с помощью снятия термограмм тепловизором Ti55 IR Flexcam.

На первом этапе было проведено исследование влияния количества отвердителя и разбавителя на процесс отверждения эпоксидной смолы. Кривые изменения температуры смесей в зависимости от времени, прошедшем после начала процесса полимеризации, представлены на Рисунке 5.1.

Характер изменения температуры в процессе полимеризации можно разделить на два этапа: на первом этапе происходит увеличение температуры смеси до достижения максимального значения, на втором этапе происходит ее охлаждение.

Как видно из Рисунка 5.1, характер протекания процесса полимеризации смеси 1 отличается от смеси 4. При смешивании эпоксидной смолы с отвердителем в количестве 17 мас. % (смесь 1) на кривой можно увидеть участок, на котором происходит рост температуры, что объясняется саморазогревом смеси. На кривой, характеризующей процесс полимеризации

эпоксидной смолы при добавлении в нее отвердителя в количестве 10 мас. % (смесь 4), отсутствует участок роста температуры. Добавление разбавителя (смеси 6 и 7) не оказывает существенного влияния на протекание реакции полимеризации.

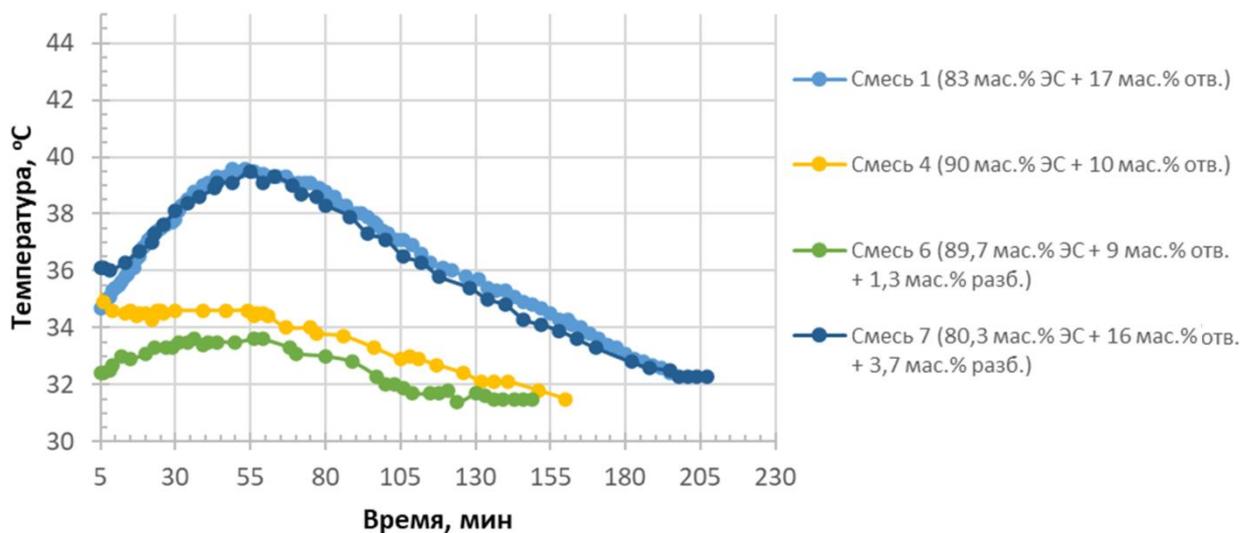


Рисунок 5.1 – Кривые изменения температуры эпоксидной смолы в процессе полимеризации

Существует несколько гипотез о влиянии наноразмерных наполнителей на отверждение композиционных материалов.

Авторы [191] утверждают, что при введении наполнителей в эпоксидную основу может изменяться стехиометрическое соотношение вблизи поверхности раздела матрицы и наполнителя. При отверждении могут создаваться дополнительные связи смолы с наполнителем, либо изменяться структура формирующейся матрицы, что влияет на полноту отверждения и ее механические свойства.

Показано [118, 121, 135], что высокая модифицирующая способность нанонаполнителей определяется значительной площадью их удельной поверхности. В связи с тем, что поверхностная энергия наночастиц высока, для них типична адсорбция различных макромолекул [151, 192, 193]. Авторы

[107, 138, 194] предполагают, что, если между эпоксидной основой и наполнителем происходит адсорбционное взаимодействие, это может привести к снижению подвижности макромолекул и, соответственно, их реакционной способности.

Автором [138] выдвинуто предположение, что благодаря высокой адсорбционной способности наночастицы способны становиться центрами химической сшивки в полимерах.

Для проверки вышеизложенных гипотез было проведено исследование влияния углеродных наноразмерных наполнителей на процесс отверждения композиционного материала. Соотношения компонентов в композитах были выбраны в результате проведенных полных факторных экспериментов (глава 3).

Кривые изменения температуры композита при добавлении в него графена представлены на Рисунке 5.2.

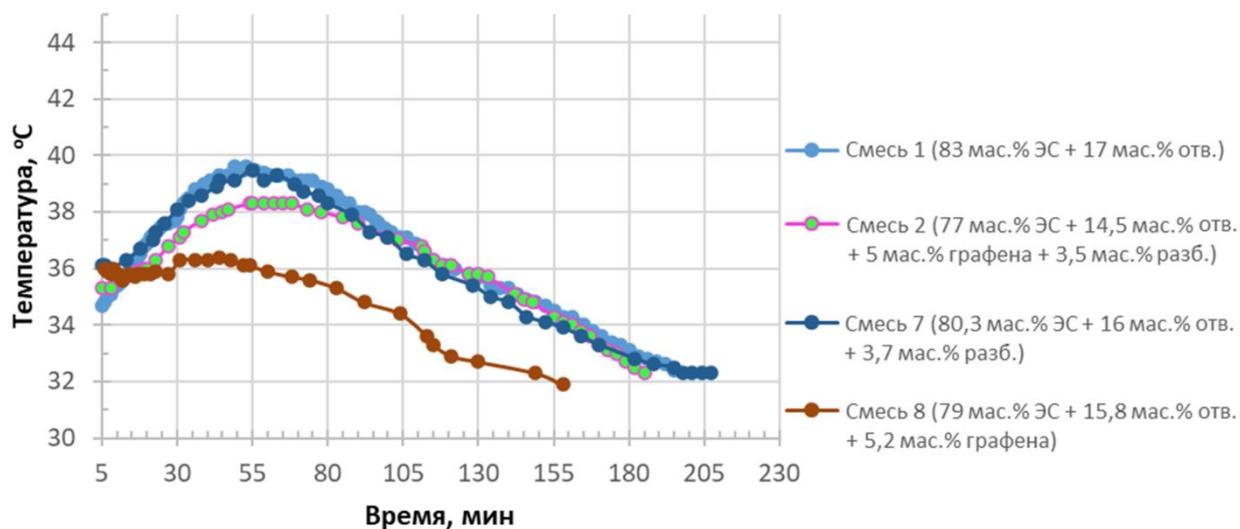


Рисунок 5.2 – Кривые изменения температуры композита в процессе полимеризации при добавлении в него графена

При добавлении графена (смесь 8) происходит существенное снижение температуры процесса полимеризации и уменьшение времени протекания первого этапа реакции отверждения по сравнению со смесью 1. Саморазогрева смеси на первом этапе не происходит – температура реакции остается на одном уровне.

Кривые изменения температуры композита при добавлении в него фуллеренов представлены на Рисунке 5.3.

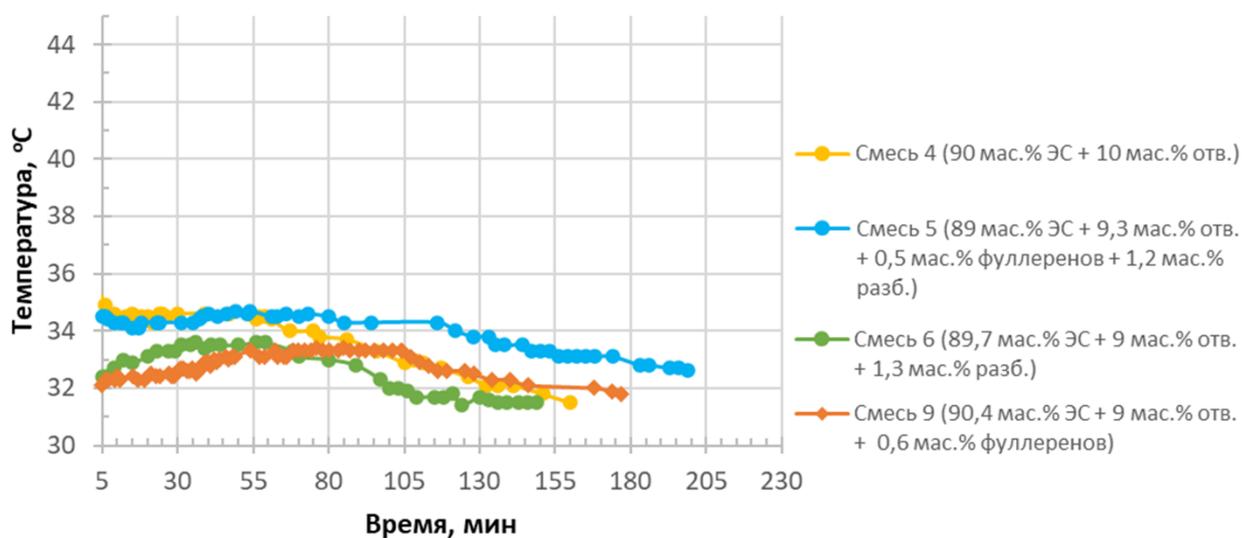


Рисунок 5.3 – Кривые изменения температуры композита в процессе полимеризации при добавлении в него фуллеренов

При добавлении фуллеренов (смесь 9) происходит небольшое снижение начальной температуры процесса полимеризации, которая несущественно повышается за время протекания первой этапа. Время протекания первого этапа увеличивается по сравнению со смесями 4 и 6.

Кривые изменения температуры композита при добавлении в него УНТ представлены на Рисунке 5.4.

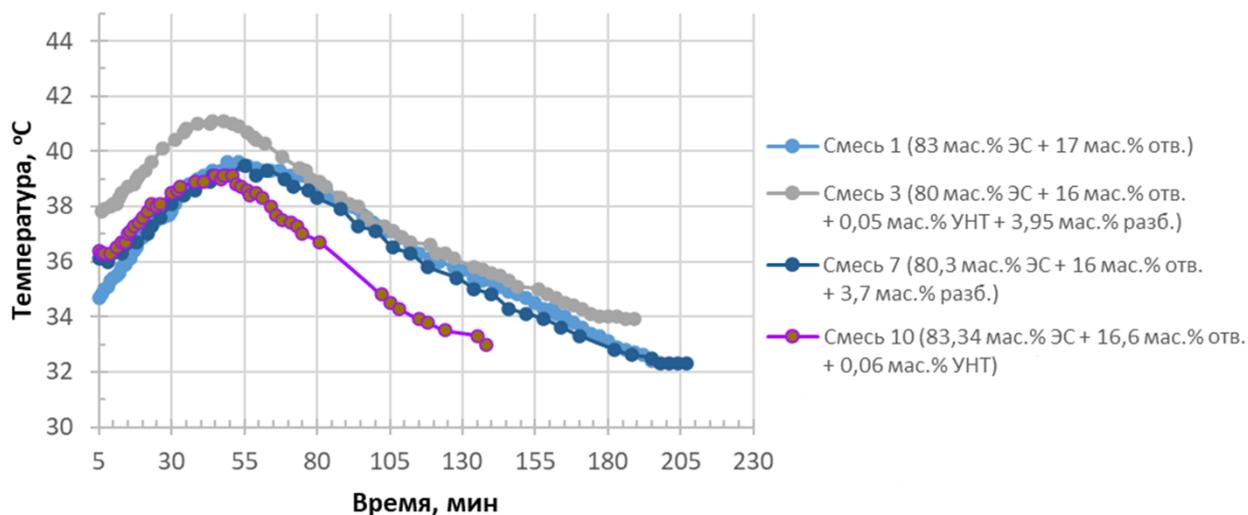


Рисунок 5.4 – Кривые изменения температуры композита в процессе полимеризации при добавлении в него УНТ

Авторы [195] отмечают, что добавление УНТ в малых количествах уменьшает энергию активации, а в больших – увеличивает. Также многими авторами отмечается каталитическое влияние нанотрубок на протекание реакции отверждения в эпоксидных композициях [88, 89, 129].

При добавлении УНТ (смесь 10) процесс полимеризации проходит по аналогичным закономерностям, что и для смесей 1 и 7.

На всех графиках (Рисунки 5.2 – 5.4) кривые полимеризации разработанных композиционных материалов (смеси 2, 5 и 3) находятся выше кривых, соответствующих смесям эпоксидной смолы, отвердителя и наполнителя (смеси 8, 9 и 10). Это может быть связано с тем, что наноуглеродные материалы (фуллерены, графен и нанотрубки), обладающие большой поверхностной энергией, проявляют повышенную склонность к слипанию и образованию агломератов, размер которых может достигать сотен микрометров. В результате увеличения размера агломератов, их адсорбционная способность уменьшается в связи с уменьшением удельной поверхности. Как следствие, количество макромолекул олигомера, которые входят в состав гранично-фазовых структур, сокращается. При добавлении

разбавителя происходит снижение вязкости смеси, что приводит к разбиению агломератов и равномерному распределению частиц в композите [196].

5.2 Определение жидкотекучести композиционных материалов

Для того чтобы композиционный материал мог заполнить полость трещины, он должен обладать высокой жидкотекучестью. Было проведено исследование изменения жидкотекучести композитов от времени, прошедшего после начала процесса полимеризации. Методика проведения эксперимента описана в главе 2. Результаты приведены на Рисунке 5.5.

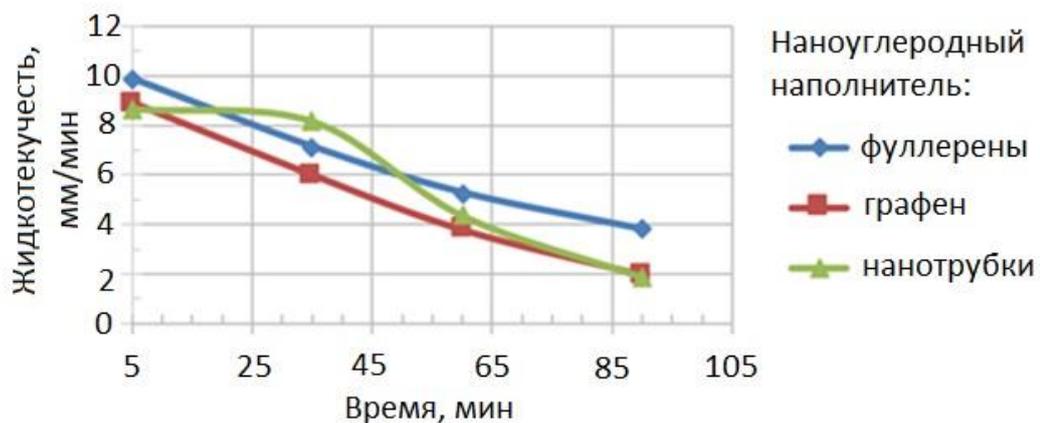


Рисунок 5.5 – Зависимость жидкотекучести композитов от продолжительности полимеризации

Наибольшей жидкотекучестью в начальный момент (5 мин после смешивания) обладает композит с фуллеренами: скорость течения капли составляет около 10 мм/мин. В сравнении с другими композитами он демонстрирует стабильно высокую жидкотекучесть на протяжении всего эксперимента, что позволяет рекомендовать данный композит для заделки с небольшой шириной раскрытия [196, 197].

Жидкотекучесть композита, модифицированного нанотрубками, сохраняется на одном уровне около 35 мин. Это можно связать с тем, что температура композиционного материала с УНТ в начальный момент времени значительно выше, чем у других исследуемых композитов, также в течение около 40 мин происходит саморазогрев смеси, что предотвращает снижение текучести данного композита (Рисунок 5.6). Данное свойство позволяет рекомендовать его в качестве ремонтного материала, когда локализация трещиноподобного дефекта не позволяет провести его оперативную заделку [196, 197].

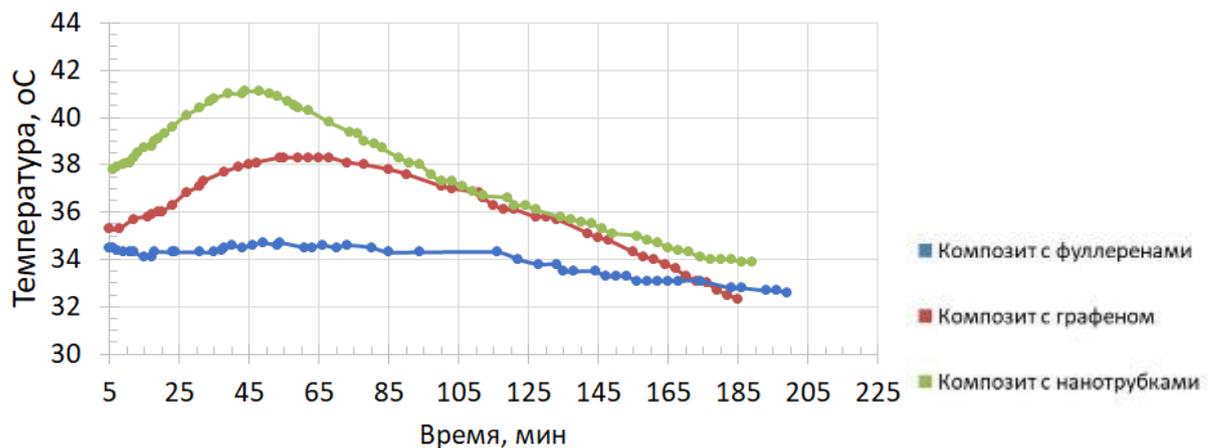


Рисунок 5.6 – Зависимости изменения температуры композитов в процессе полимеризации с тремя видами наноуглеродных наполнителей

5.3 Определение усадки композиционных материалов

В процессе отверждения композиционных материалов выделение некоторого количества летучих компонентов приводит к усадке. Под действием усадочных напряжений в слое полимерных материалов возникают необратимые деформации, в результате которых образуются остаточные напряжения. Они оказывают существенное влияние на свойства композитов,

так как являются причиной снижения их прочности за счет появления трещин и дефектов [107, 138, 198].

Определение усадки композиционных материалов в процессе полимеризации осуществляли путем заполнения композитом металлической формы с ячейками \varnothing 10 мм (Рисунок 5.7) и измерения расстояния от верхней грани ячейки до композиционного материала с помощью штангенциркуля, результаты приведены в Таблице 5.1.

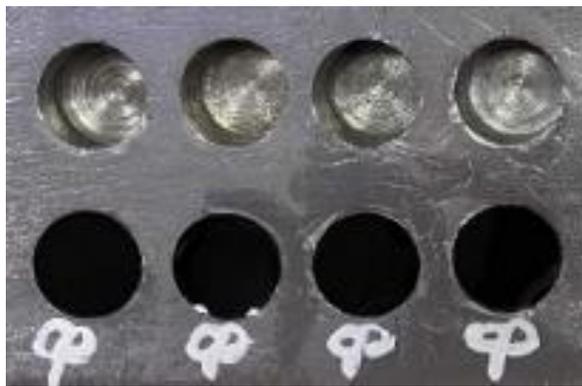


Рисунок 5.7 – Форма для определения усадки и твердости, заполненная композиционным материалом

Таблица 5.1 – Результаты измерения усадки композиционных материалов в процессе полимеризации

Вид углеродного наполнителя	Усадка, мм			
	Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3	Среднее значение
Графен	0,05	0	0,05	0,03
УНТ	0,02	0,01	0,02	0,02
Фуллерены	0,01	0	0	0

Все рассмотренные материалы показали практически полное отсутствие усадки, что говорит о незначительных остаточных напряжениях, возникающих при полимеризации композитов [196].

5.4 Определение механических свойств композиционных материалов

Для определения прочности композиционного материала при растяжении на 3D-принтере была изготовлена форма для заливки образцов, позволяющая получать цилиндрические образцы № 5 VI типа по ГОСТ 1497-84. Размеры образцов приведены на Рисунке 5.8. Полученные после полного отверждения композита образцы помещали в зажимы сервогидравлической испытательной машины для статических и циклических испытаний Instron 8801 (Великобритания), затем растягивали до разрушения (Рисунок 5.9).

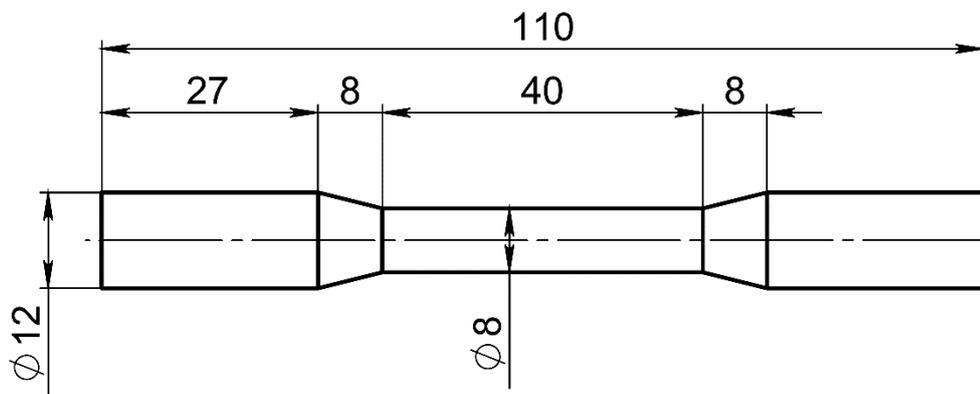


Рисунок 5.8 – Размеры образцов, использованных для определения прочности композиционного материала при растяжении

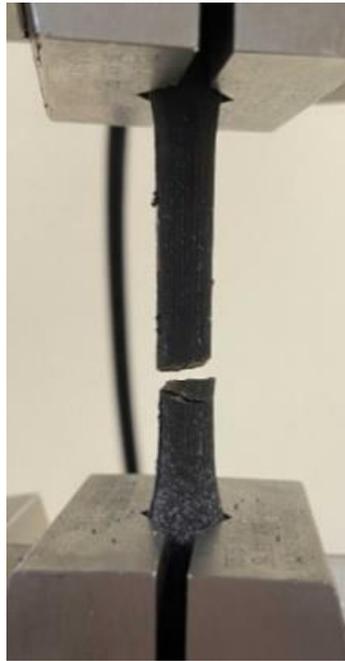


Рисунок 5.9 – Образец, разрушившийся в ходе приложения растягивающей нагрузки

Результаты, полученные в ходе приложения к образцам из композиционных материалов растягивающей нагрузки, представлены на Рисунке 5.10.

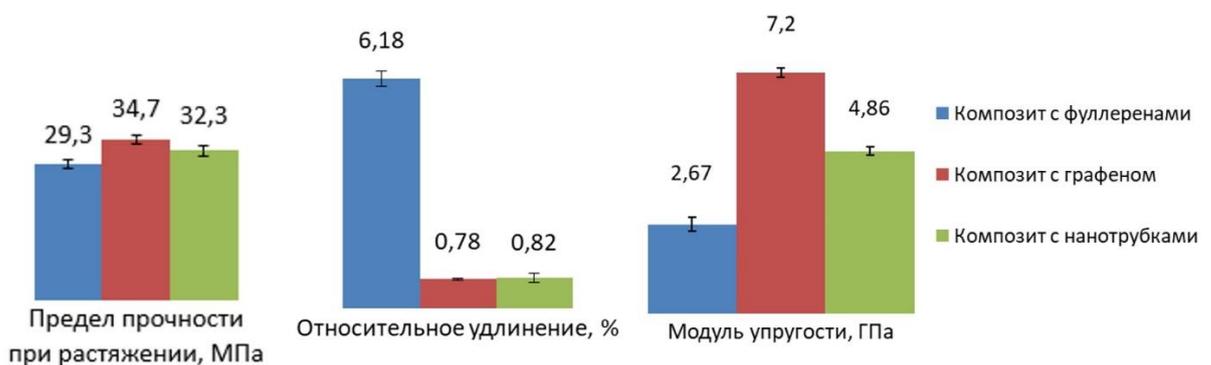


Рисунок 5.10 – Механические характеристики композитов, полученные в результате растяжения образцов

Материал с фуллеренами в качестве наполнителя отличается относительно невысокими прочностью и упругостью, однако его пластичность почти на порядок выше, чем у других опытных композитов. В свою очередь графен оказывает на эпоксидно-диановую смолу инверсионное воздействие: здесь прочность и упругость максимальны, а пластичность минимальна [199]. Что касается нанотрубок, то в данном случае упругость занимает промежуточное значение, а прочность и пластичность идентична этим характеристикам у композита с графеном в качестве наполнителя. Полученный результат вполне ожидаем: нанотрубки и графен – родственные материалы, поскольку нанотрубки представляют собой свернутые листы графена, поэтому прочность и пластичность композитов с такими наполнителями находятся на одном уровне, тогда как материал со сфероидальными фуллеренами оказывает минимальное сопротивление пластическому течению композита, что вполне понятно исходя из геометрии фуллеренов, и это коррелирует с невысокими значениями упругих свойств композитов с фуллеренами. Двумерный графеновый наполнитель оказывает наибольшее сопротивление растягивающим нагрузкам, значительно снижая пластичность композита и повышая его упругость [197]. Данные результаты подтверждаются фрактографическими исследованиями изломов образцов после приложения к ним растягивающей нагрузки, описанными в главе 4.

Для определения твердости композиционных материалов заливали их в металлическую форму с ячейками (Рисунок 5.7), после их полного отверждения проводили измерение твердости по методу Супер-Роквелла по шкале HR15T (Рисунок 5.11). Полученные результаты приведены на Рисунке 5.12.



Рисунок 5.11 – Определение твердости композиционных материалов

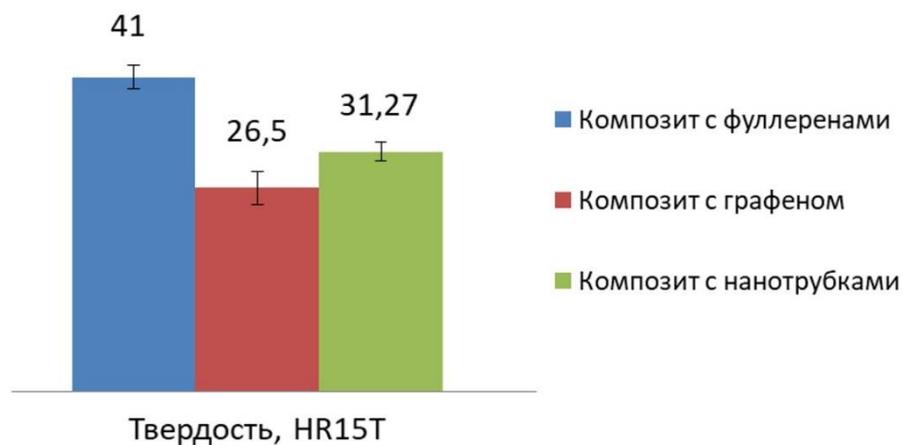


Рисунок 5.12 – Результаты измерения твердости композиционных материалов

По логике вещей значения твердости материалов должны изменяться симбатно значениям прочности, однако этого не наблюдается, что наводит на мысль об определяющем влиянии поверхностных структур, образующихся при модифицировании эпоксидно-диановой смолы углеродными наполнителями различной морфологии, на твердость композитов [197].

5.5 Определение влияния компонентов композиционного материала на его поверхностную энергию

Термин поверхностная энергия означает удельную свободную энергию, избыточную по сравнению с энергией в объеме, на границе раздела фаз [141, 143, 144].

Для определения влияния компонентов композиционного материала на поверхностную энергию была проведена серия экспериментов по измерению поверхностной энергии методом «лежащей капли», который применялся авторами в ряде работ [200, 206]. Данный метод предполагает косвенный расчет значения поверхностной энергии, основанный на измерении угла смачивания (Рисунок 5.13) [177]:

$$F_S = \sigma_{\text{тж}} \cdot S, \quad (5.1)$$

где F_S – поверхностная энергия, Дж;

$\sigma_{\text{тж}}$ – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на поверхности раздела твердое тело-жидкость, Дж/м²;

S – площадь контакта с твердой поверхностью, м².

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{жг}} \cos\theta, \quad (5.2)$$

где θ – краевой угол смачивания;

$\sigma_{\text{тг}}$ – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на поверхности раздела твердое тело-газ, Дж/м²;

$\sigma_{\text{жг}}$ – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на поверхности раздела жидкость-газ, Дж/м².

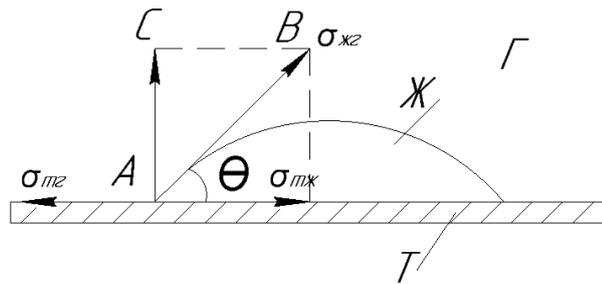


Рисунок 5.13 – Определение краевого угла смачивания при нанесении жидкости на твердую поверхность

Габаритные размеры капли, необходимые для проведения расчетов, определяли в программном комплексе Компас-3D (Рисунок 5.14).



Рисунок 5.14 – Габаритные размеры капли, определенные в программном комплексе Компас-3D

Полученные значения поверхностной энергии композиционных материалов приведены на Рисунке 5.15.

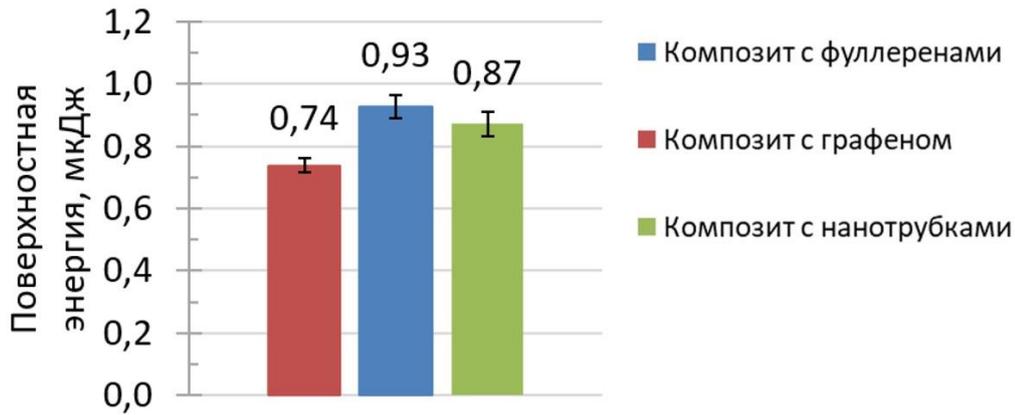


Рисунок 5.15 – Значения поверхностной энергии композиционных материалов с нанокуглеродными наполнителями

Некоторые наполнители инертны и не оказывают влияния на пространственную структуру композита в объеме [201]. Другие являются активными, они способны влиять на пространственную ориентацию макромолекул в процессе полимеризации, изменяя структуру исходной матрицы [116, 122]. Полученные в ходе исследований значения поверхностной энергии композиционных материалов (Рисунок 5.15) служат подтверждением того, что на их поверхности формируются специфические структуры, которые непосредственно влияют на твердость образцов: влияние соответствующей сингонии наполнителя на твердость композита растет по мере повышения поверхностной энергии. При этом наблюдается корреляция с номограммами твердости (Рисунок 5.15) и адгезионной прочности соединения композита с металлом при отрыве (Рисунок 5.16). Последняя также тем выше, чем больше поверхностная энергия композита [197].

5.6 Взаимодействие композиционного материала с металлом

Для комплексной оценки свойств разработанных материалов была проведена серия экспериментов, направленная на определение адгезионной

прочности соединения композиционного материала с металлом при воздействии нормально направленных нагрузок.

Результаты определения адгезионной прочности соединения композита с металлом при отрыве приведены на Рисунке 5.16.

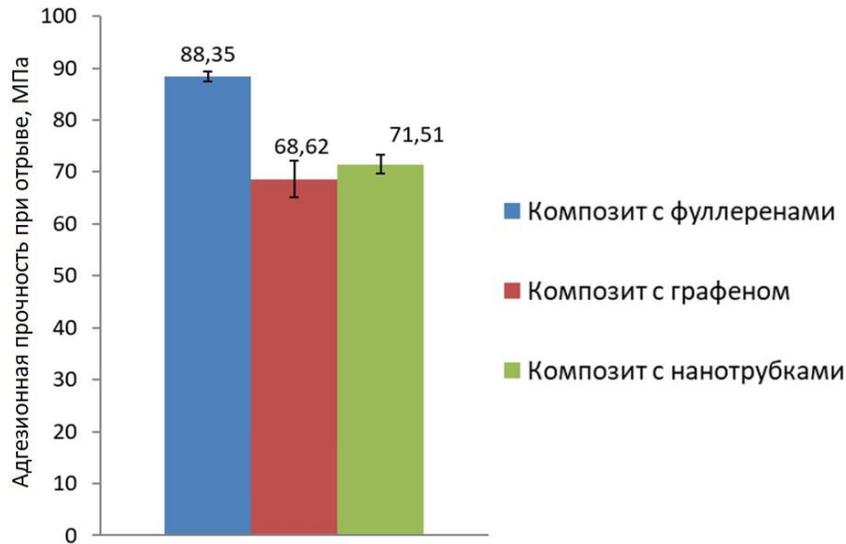


Рисунок 5.16 – Результаты испытаний адгезионной прочности соединения композита с металлом при отрыве

Композиционный материал с фуллеренами демонстрирует адгезионную прочность соединения материала с металлом выше, чем у других рассмотренных наполнителей, как при сдвиге (Рисунок 3.1), так и при отрыве (Рисунок 5.16).

Растекание композиционного материала по поверхности металла является одним из факторов, влияющих на адгезионную прочность соединения адгезив - субстрат [89]. В случае если жидкость хорошо смачивает поверхность с высокой шероховатостью, площадь фактического контакта увеличивается по сравнению с гладкой поверхностью. При плохом смачивании поверхности с высокой шероховатостью, наоборот, площадь фактического контакта уменьшается по сравнению с гладкой поверхностью.

Таким образом, смачивание композиционным материалом поверхности стенок трещины играет ключевую роль в степени ее заполнения: при уменьшении угла смачивания, степень заполнения трещины увеличивается [90].

Было проведено исследование смачиваемости поверхности металла композиционным материалом, результаты приведены в Таблице 5.2. На Рисунке 5.17 приведена фотография капли композиционного материала на пластине из стали 09Г2С, обработанная в программном комплексе Компас-3D для определения угла смачивания.

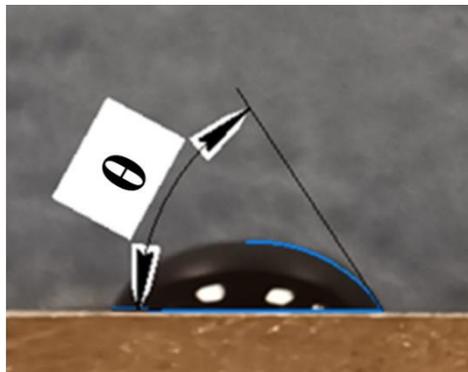


Рисунок 5.17 – Обработанный в программном комплексе Компас-3D снимок капли композиционного материала для определения угла смачивания

Таблица 5.2 – Влияние вида углеродного наполнителя на смачиваемость поверхности металла композиционным материалом

Номер эксперимента	Угол смачивания, °		
	КМ с УНТ	КМ с графеном	КМ с фуллеренами
1	55	55	56
2	53	55	55
3	50	53	53
Среднее значение	53	54	55

Все рассмотренные композиционные материалы хорошо смачивают поверхность металла, так как угол смачивания лежит в диапазоне $0 < \theta < 90^\circ$ [196].

Существует гипотеза [88, 89], что при повышении шероховатости поверхности адгезионная прочность сцепления жидкости и металла будет также расти за счет увеличения площади фактического контакта. Для проверки этой гипотезы была поставлена серия экспериментов, методика проведения которых представлена в главе 2.

Планируемая область применения композиционных материалов – заполнение реальных трещин, в связи с этим была измерена шероховатость поверхности усталостной трещины (Рисунок 5.18), исходя из чего, выбран диапазон шероховатости для исследования.



Рисунок 5.18 – Поверхность образца с усталостной трещиной, шероховатость которой измерялась профилометром TR200

В результате проведенных экспериментов были построены зависимости адгезионной прочности соединения композиционного материала с металлом от шероховатости поверхности металла. Результаты представлены на Рисунке 5.19.

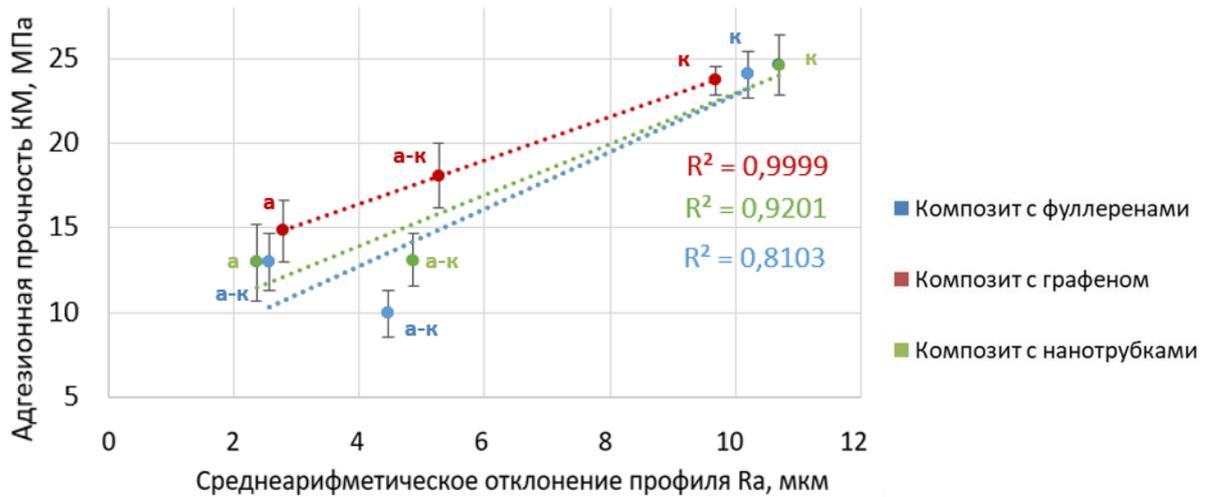


Рисунок 5.19 – Зависимость адгезионной прочности соединения композита с металлом от шероховатости поверхности металла

Как видно из Рисунка 5.19, для всех рассматриваемых составов композиционных материалов происходит увеличение адгезионной прочности соединения композита с металлом при повышении шероховатости поверхности. Это подтверждается и тем, что при шероховатости в районе $Ra = 12$ мкм композиты со всеми видами наполнителей разрушаются когезионно [196].

5.7 Заделка трещиноподобных дефектов в материале станины турбокомпрессора

На заводе ПАО «Уфаоргсинтез» была проведена заделка трещиноподобных дефектов в материале станины турбокомпрессора Невского машиностроительного завода марки К-105-61-1 с использованием разработанного состава композиционного материала.

Турбокомпрессор успешно прошел процедуру экспертизы промышленной безопасности. За время эксплуатации, прошедшее после ремонта, дальнейшего развития трещиноподобных дефектов не выявлено.

Получена справка о внедрении результатов исследования, представленная в Приложении А.

Выводы по пятой главе

Установлено, что композит с фуллереновым наполнителем отличается относительно невысокими прочностью и упругостью, однако его пластичность почти на порядок выше, чем у других исследованных материалов. Графеновый наполнитель приводит к инверсии значений этих характеристик: прочность и модуль упругости в данном случае максимальны, а пластичность минимальна. При введении в эпоксидно-диановую смолу нанотрубок модуль упругости образовавшегося композита занимает промежуточное значение, а прочность и пластичность идентичны таковым у композита с графеновым наполнителем.

Показано, что композит с фуллеренами имеет высокие пластичность и жидкотекучесть, что позволяет его рекомендовать для заделки трещин в стальных конструкциях с небольшой шириной раскрытия, и повышенную пластичность, которая позволяет компенсировать деформационные сдвиги в локальном объеме при статическом и циклическом нагружении конструкции. Композиционный материал, модифицированный нанотрубками, сохраняет требуемую жидкотекучесть в среднем около получаса и может быть использован, когда локализация трещиноподобного дефекта исключает его заделку за короткий промежуток времени. Композит с графеном отличается повышенными прочностью и упругостью и может быть рекомендован для заделки трещин в конструкциях, работающих при статических нагрузках.

Обнаружено, что значения твердости исследованных композитов изменяются антибатно значениям их прочности, что свидетельствует об определяющем влиянии на твердость поверхностных структур, образующихся при модифицировании эпоксидно-диановой смолы углеродными

наполнителями различной сингонии. Получено, что чем выше энергия поверхности, тем больше влияние соответствующей сингонии наполнителя на ее твердость. При этом наблюдается высокая степень корреляции изменения номограмм поверхностной энергии, твердости композитов, а также адгезионной прочности соединения «композит-металл».

Проведена заделка трещиноподобных дефектов в материале станины турбокомпрессора, находящегося на заводе ПАО «Уфаоргсинтез». Получена справка о внедрении № 01-15/207 от 29.06.2022.

ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ТРУБНОГО ОБРАЗЦА С ТРЕЩИНАМИ КРН, РАСПОЛОЖЕННЫМИ В ОБЛАСТИ ПРОДОЛЬНОГО СВАРНОГО ШВА

6.1 Исследования связи распределения поверхностной энергии с расположением трещин

Объектом исследования был фрагмент магистрального газопровода (Рисунок 6.1) из стали класса прочности X70 Ø 1420 мм, который был вырезан с 17 до 19 ч с нижней образующей трубы. Материал темплета по результатам проведенного химического анализа состава соответствует стали 09Г2С.



Рисунок 6.1 – Фрагмент магистрального газопровода

Для наглядного представления дефектов на поверхности образца была проведена цветная дефектоскопия в соответствии с ГОСТ 18442-80. В результате чего была выявлена трещина в области сварного шва (Рисунок 6.2).



Рисунок 6.2 – Фотография выявленной в результате цветной дефектоскопии трещины в области сварного шва

Данная область была дополнительно исследована методом магнитно-порошковой дефектоскопии в соответствии ГОСТ Р 56512-2015, на Рисунке 6.3 приведено обнаруженное внутреннее разветвление трещины.

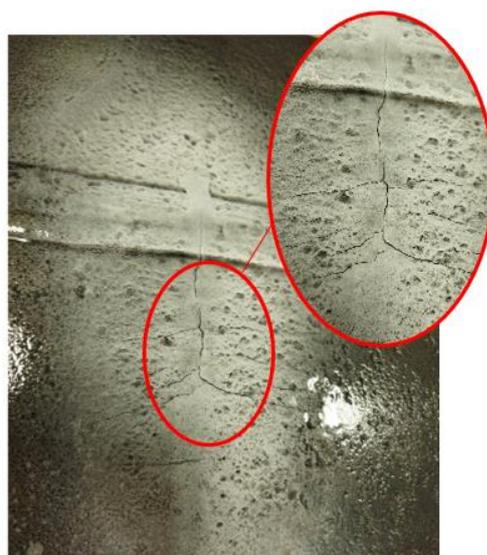
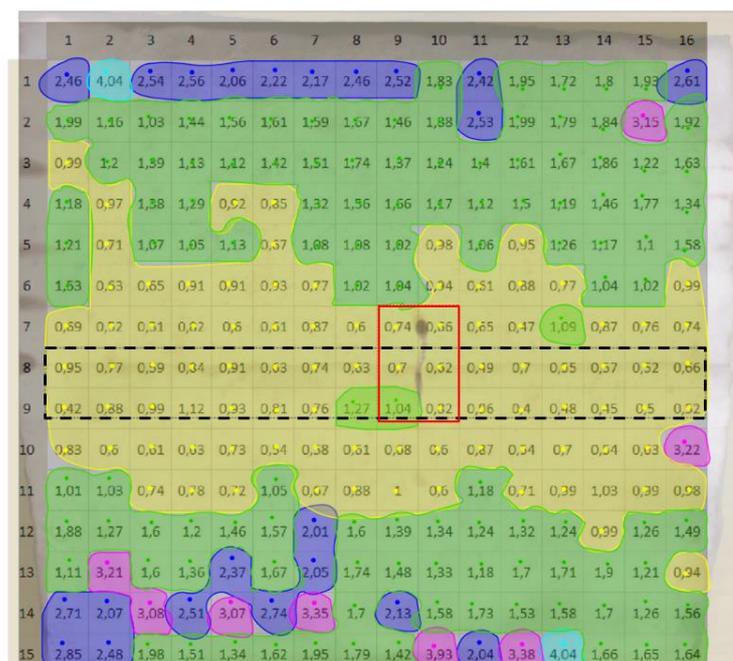


Рисунок 6.3 – Фотография выявленной в результате проведения магнитно-порошковой дефектоскопии разветвленной трещины в области сварного шва

Для исследования поверхностной энергии на образец с внешней стороны была нанесена разметка, разделяющая его на клетки размером 2 x 2 см, в результате чего была получена сетка из 240 квадратов. В каждой клетке методом «лежащей капли» измерено значение поверхностной энергии [202].

Так как измерения производили в программе Компас-3D, значения геометрических размеров капли были получены с точностью $\pm 0,01$. Поверхностную энергию определяли в зависимости от этих данных по методике Е.Д. Щукина [177, 203], следовательно, ее точность также равна $\pm 0,01$ мкДж.

Полученные значения поверхностной энергии были нанесены на фото образца после проведения цветной дефектоскопии (Рисунок 6.4). Сварной шов выделен на Рисунке черным цветом, а область трещины – красным.



Значения поверхностной энергии, мкДж:



Рисунок 6.4 – Распределение поверхностной энергии на внешней стороне фрагмента трубопровода

Анализ распределения поверхностной энергии проводили исходя из концепции, по которой общая энергия, запасенная твердым телом,

распределяется на объемную и поверхностную части [204]. При этом изменение объемной энергии приводит к изменению поверхностной [205]. С этой точки зрения сварное соединение обладает минимальной поверхностной составляющей, поскольку в объеме сварного шва концентрация энергии высокая, на что указывает более сложное строение металла, наличие дендритных структур, микропор. При образовании трещины появляется дополнительная поверхность и энергия перераспределяется [206].

6.2 Оценка степени заполнения композиционным материалом полости разветвленной трещины

Обнаруженная на поверхности трещина (Рисунки 6.2 и 6.3) была заделана композиционным материалом с фуллеренами (Рисунок 6.5). Для лучшего заполнения композитом полости трещины была использована методика, предложенная Гафаровой В.А. [72, 101]: внедрение ремонтного состава под действием вакуума, что позволяет увеличить его проникающую способность в полость дефекта по сравнению с гравитационным заполнением.



Рисунок 6.5 – Внедрение композиционного материала в полость трещины под действием вакуума

После полного застывания композиционного материала повторно была проведена цветная дефектоскопия, в результате которой дефекта на поверхности исследуемого фрагмента трубы обнаружено не было. Для изучения степени заполнения композитом полости трещины темплет был разрезан поперек видимой на поверхности части заделанной трещины. Место вырезки образца показано белой пунктирной линией на Рисунке 6.6. Фотография полученного образца приведена на Рисунке 6.7.

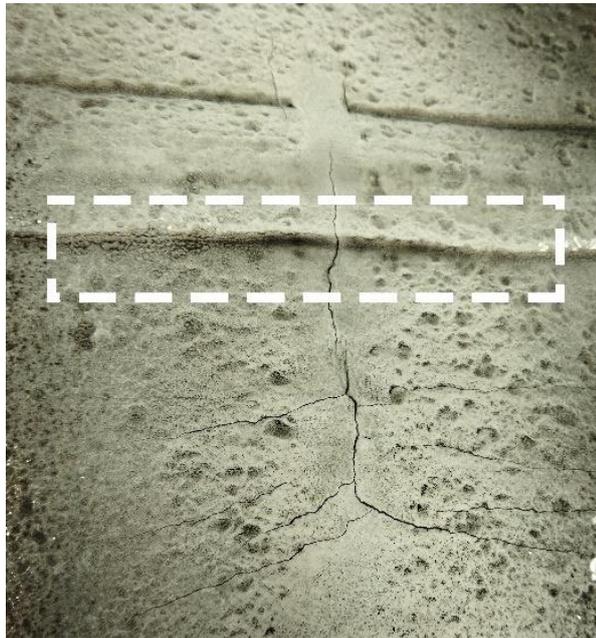


Рисунок 6.6 – Схема вырезки образца

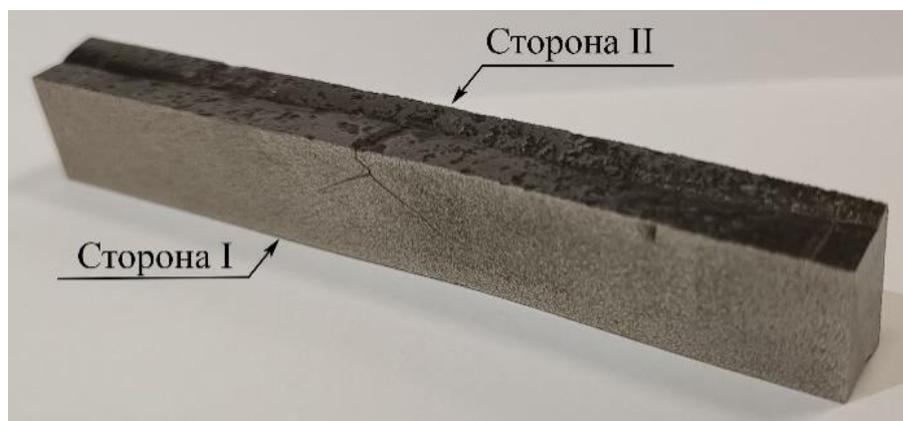
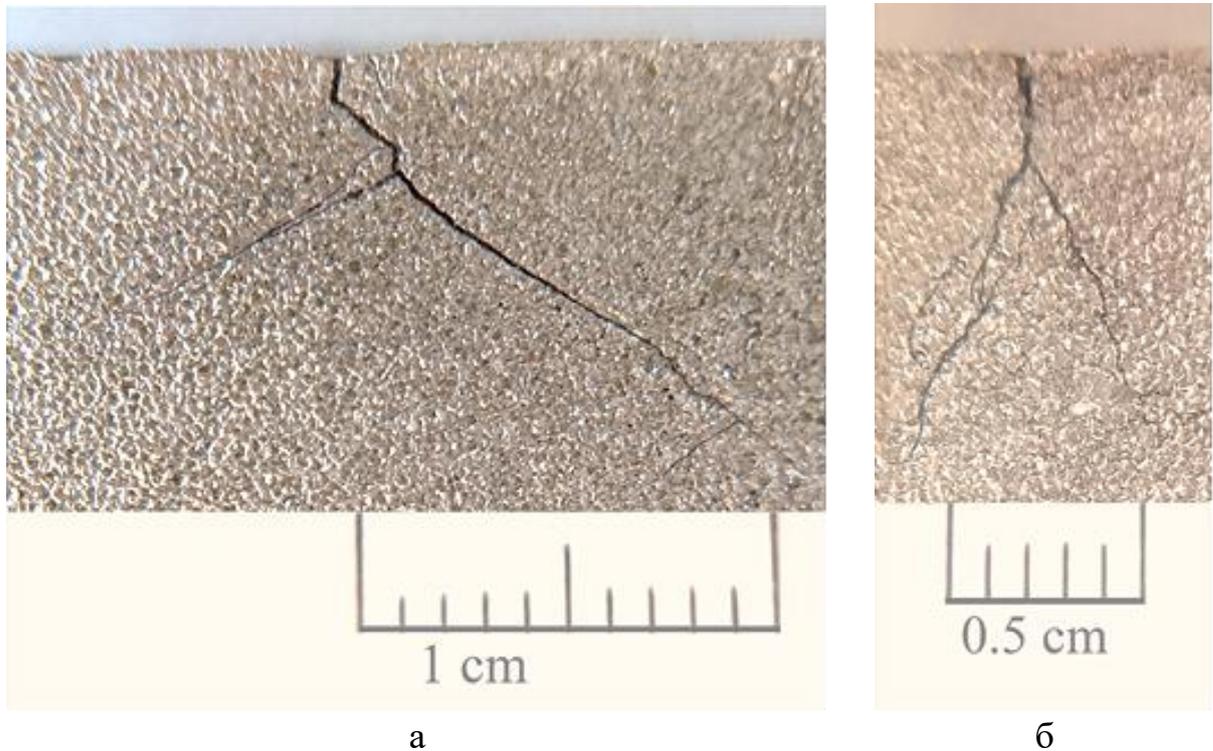


Рисунок 6.7 – Фотография полученного образца

На Рисунке 6.8 приведены макроснимки образца с двух сторон, на которых видна разветвленная трещина.



а) сторона I, б) сторона II

Рисунок 6.8 – Фотографии трещины, заполненной композитом

Образец был отшлифован до шероховатости, необходимой для определения микротвердости (Рисунок 6.10), после чего определены размеры трещины на оптическом микроскопе Axio Scope.A1 (Рисунок 6.10). Далее в несколько точек по длине трещины внедряли индентор и определяли значение микротвердости (Рисунок 6.11).

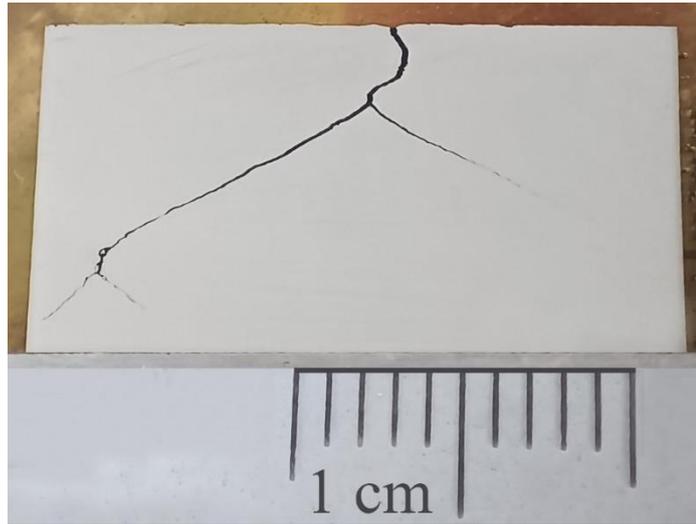


Рисунок 6.9 – Отшлифованный образец

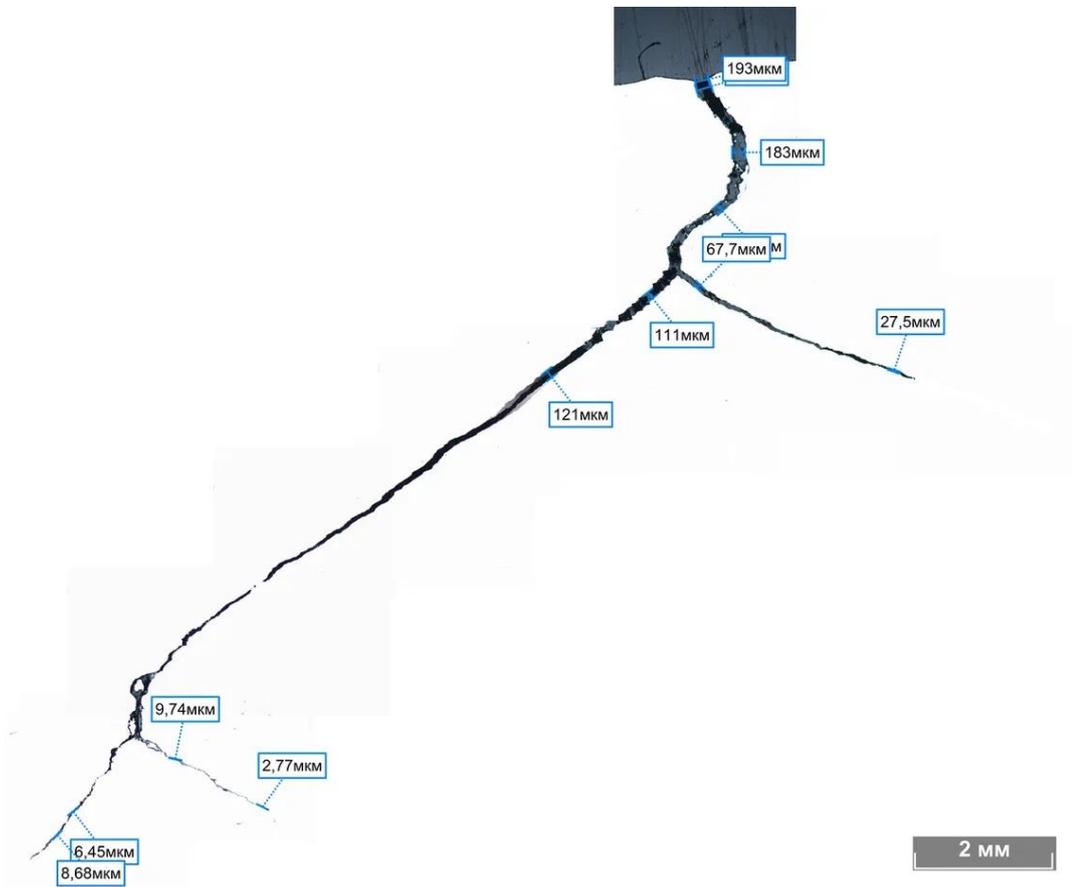


Рисунок 6.10 – Размеры трещины на стороне I

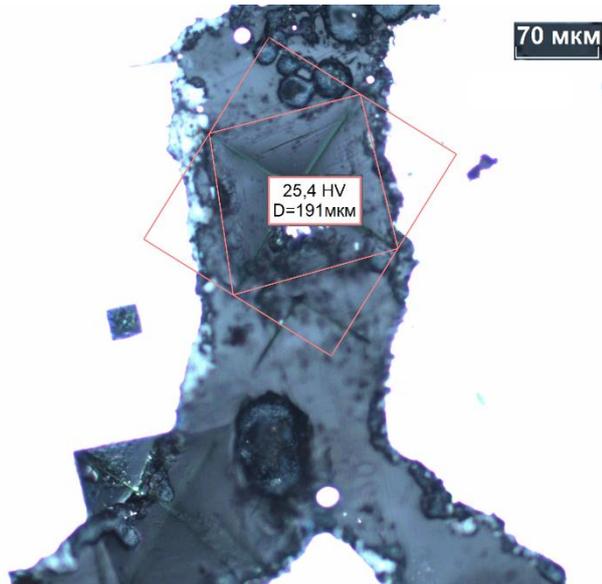


Рисунок 6.11 – Измерение микротвердости композиционного материала, заполнившего разветвленную трещину

Была измерена микротвердость образца из композиционного материала с фуллеренами (Рисунок 6.12).

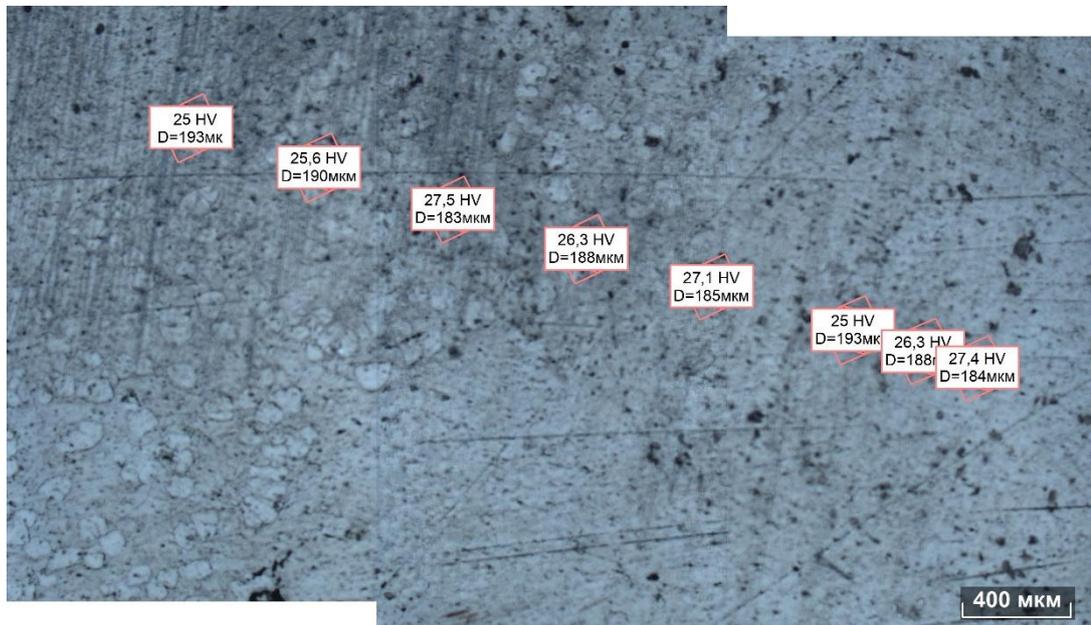


Рисунок 6.12 – Измерение микротвердости композиционного материала с фуллеренами

Поскольку полученные значения попали в интервал измеренной микротвердости композиционного материала с фуллеренами ($26,28 \pm 1,01$ HV), сделали вывод, что полость трещины заполнена данным композитом, что подтверждает ценность проведенных исследований [207].

Выводы по шестой главе

Разработанным композиционным материалом с фуллеренами была заделана трещина в области сварного шва трубного образца, вырезанного из магистрального газопровода. Определено, что композит с фуллереновым наполнителем показал наибольшую эффективность при заполнении трещины с практически полным заполнением всех ее разветвлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 На основе эпоксидной смолы ЭД-20 с нанокуглеродными наполнителями (фуллеренами, графеном и нанотрубками) и разбавителем (керосином, содержащим наноразмерные частицы оксида железа Fe_2O_3) создан ряд новых композиционных материалов, предназначенных для заделки трещин. Показана возможность направленного регулирования физико-механических свойств эпоксидных композитов за счет использования нанокуглеродных наполнителей с различным кристаллическим строением.

2 Методом планирования эксперимента определены оптимальные составы композиционных материалов, обладающие балансом адгезионной и когезионной прочности: композит с фуллеренами, включающий эпоксидную смолу (89 мас. %), отвердитель (9,3 мас. %), наполнитель (0,5 мас. %) и разбавитель (3,5 мас. %); композит, модифицированный нанотрубками, включающий эпоксидную смолу (80 мас. %), отвердитель (9,3 мас. %), наполнитель (0,05 мас. %) и разбавитель (3,95 мас. %); композит с графеном, включающий эпоксидную смолу (77 мас. %), отвердитель (14,5 мас. %), наполнитель (5 мас. %) и разбавитель (3,5 мас. %).

3 Установлены механизмы упрочнения эпоксидных связующих при добавлении в них нанокуглеродных наполнителей. Показано, что в композите, модифицированном графеном, энергия трещины рассеивается за счет ветвления и удлинения пути ее развития. Нанотрубки, закрепившись в стенах трещины, препятствуют раскрытию ее берегов, также энергия трещины рассеивается за счет трения при вытягивании УНТ из эпоксидной матрицы. Агломераты фуллеренов являются эффективными местами задержки фронта трещины, вынуждая его огибать себя, за счет чего образуются новые поверхности разрушения и рост энергии, необходимой для разрушения материала.

4 Показана корреляция данных номограмм твердости, поверхностной энергии композитов и адгезионной прочности соединения «композит - металл»: чем больше поверхностная энергия композита, тем выше значения его твердости и адгезионной прочности.

5 Показана эффективность применения разработанного композиционного материала с фуллереновым наполнителем для заделки разветвленных трещин.

6 Разработанный в результате проведенных исследований состав композиционного материала использован в ПАО «Уфаоргсинтез» для заделки трещиноподобных дефектов в материале станины турбокомпрессора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ревазов, А.М. Прогнозирование эксплуатационной надежности магистральных газопроводов на основе мониторинга факторов, влияющих на возникновение аварийных ситуаций [Текст] / А.М. Ревазов, С.Т. Алекперова // Газотранспортные системы: настоящее и будущее: материалы VI Международной научно - технической конференции GTS-2015. Москва. 2015. С. 26.
- 2 Ежегодный отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору за 2020 год [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.gosnadzor.ru/public/annual_reports/Годовой%20отчет%20за%2020%20год.pdf, свободный (дата обращения: 29.11.2022).
- 3 Лисин, Ю.В. Исследования физико-химических свойств стали длительно эксплуатируемых трубопроводов, оценка ресурса безопасной работы [Текст] / Ю.В. Лисин // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2015. Вып. 4 (20). С. 18-28.
- 4 Лобова, Е.А. Эффективность применения композитных полимерных бандажей при строительстве и ремонте трубопроводов [Текст] / Е.А. Лобова, Д.А. Гулин, Р.А. Фазлетдинов, Р.Р. Мусаллямов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2018. № 1. С. 30-36.
- 5 Изгагина, Т.Ю. Некоторые вопросы обеспечения безопасности на трубопроводном транспорте [Текст] / Т.Ю. Изгагина // Юридический вестник Самарского университета. 2021. Т. 7, № 3. С. 91-101. DOI 10.18287/2542-047X-2021-7-3-91-101.
- 6 Ежегодный отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору за 2021 год [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.gosnadzor.ru/>

public/annual_reports/Годовой%20отчет%20за%202021%20г..pdf, свободный. (дата обращения: 01.05.2023).

7 Колесников, Д.А. Методика мониторинга пожаровзрывобезопасности линейной части магистральных газопроводов [Текст] : дисс. ... канд. техн. наук : 05.26.03 / Колесников Дмитрий Александрович. СПб.: 2020. 169 с.

8 Идрисов, Р.Х. Анализ аварийности магистральных трубопроводов России [Текст] / Р.Х. Идрисов, К.Р. Идрисова, Д.С. Кормакова // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2019. № 2. С. 44–46.

9 Ряховских, И.В. Мельникова А.В. Совершенствование требований к ремонту магистральных газопроводов с дефектами коррозионного растрескивания под напряжением [Текст] / И.В. Ряховских, А.В. Мельникова // Газотранспортные системы: настоящее и будущее: материалы VI Международной научно - технической конференции GTS-2015. Москва. 2015. С. 167.

10 Материалы ежегодных отчетов о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору за 2015-2017 года [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.gosnadzor.ru/public/annual_reports/, свободный. (дата обращения: 16.05.2019).

11 Сунагатов, М.Ф. Стресс-коррозия на магистральных газопроводах и человеческий фактор [Текст] / М.Ф. Сунагатов, П.В. Климов, А.К. Гумеров, Р.Р. Шафиков // Территория «Нефтегаз». 2010. № 8. С. 32-36.

12 Аскаров, Р.М. Особенности коррозионного растрескивания под напряжением на современном этапе эксплуатации магистральных газопроводов [Текст] / Р.М. Аскаров, Р.Р. Усманов, М.В. Чучкалов, Г.Р. Аскаров // Газовая промышленность. 2017. № 10(759). С. 40-45.

13 Вести ГАЗ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vesti-gas.ru/sites/default/files/attachments/1-50-2022-017-030.pdf>, свободный. (дата обращения: 26.01.2023).

14 Moskovkina, V.N. The Statistic Analyze of Stress-Corrosion Cracks on the Main Gas Pipeline Section [Текст] / V.N. Moskovkina, R.V. Zagidulin // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020. Vol. 459. Chapter 3. Article Number 042009. DOI: 10.1088/1755-1315/459/4/042009.

15 Moskovkina, V.N. The Study of Possibility of Stress-Corrosion Cracks Group Resolution by Eddy-Current Flaw Detector [Текст] / V.N. Moskovkina, R.V. Zagidulin // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020. Vol. 459. Chapter 3. Article Number 042010. DOI: 10.1088/1755-1315/459/4/042010.

16 Чурикова, Л.А. Выбор и обоснование критериев оценки степени опасности дефектов нефтепроводов [Текст] / Л.А. Чурикова, А.К. Сулейменов. // Молодой ученый. 2016. № 5 (109). С. 104-107. URL: <https://moluch.ru/archive/109/26631/> (дата обращения: 01.05.2023).

17 Никифорова, Д.К. Изменение физико-механических свойств стали при диффузионном насыщении углеродом поверхностного слоя [Текст] / Д.К. Никифорова, В.А. Гафарова, В.В. Васильев, И.Р. Кузеев // Промышленная безопасность на взрывопожарных и химически опасных производственных объектах: материалы VIII научно-практической конференции. Уфа. 2014. С.158-160.

18 Тляшева, Р.Р. Композиционный материал для заполнения полости трещин и трещиноподобных дефектов [Текст] / Р.Р. Тляшева, В.А. Гафарова, К.Р. Вагазова, А.М. Кузеев // Башкирский химический журнал. 2016. № 23(3). С. 56-62.

19 Велиюлин, И.И. Исследование развития стресс-коррозионных трещин [Текст] / И.И. Велиюлин, А.Е. Зорин, П.А. Колотовский // Территория Нефтегаз. 2010. № 5. С. 24-25.

20 Зорин, А.Е. Влияние упругопластической деформации на коррозионно-механические характеристики трубных сталей [Текст] : автореф.

дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / Зорин Александр Евгеньевич. М., 2009. 18 с.

21 Неганов, Д.А. Методология обоснования прочности оболочковых конструкций длительно эксплуатируемого оборудования магистральных нефтепроводов [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.13, 25.00.19 / Неганов Дмитрий Александрович. Уфа, 2021. 420 с.

22 Егорова, Н.А. Зарубежные тенденции применения композитных материалов для ремонта трубопроводов [Текст] / Н.А. Егорова, Д.С. Змиенко, И.В. Козин // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Т. 7. Вып. 4. С. 44-53.

23 Романцов, С.В. Разработка конструкций стеклопластиковых муфт и методов расчета их работоспособности при ремонте газопроводов/ Романцов Сергей Викторович [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.19. М.: 2006. 170 с.

24 Лукьянов, В.Ф. Ремонт магистральных трубопроводов стальными сварными муфтами [Текст] / В.Ф. Лукьянов, А.А. Лукьянов // Вестник Донского государственного технического университета. 2016. Т. 16. № 3(86). С. 39-45. DOI 10.12737/20224.

25 Александров, Ю.В. Разработка методологии эффективного предупреждения разрушения длительно эксплуатируемых газопроводных систем, подверженных стресс-коррозии [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук : 25.00.19 / Александров Юрий Викторович. Ухта, 2013. 474 с.

26 Яковлев, А.Я. Металло-стеклопластиковые муфты для ремонта трубопроводов - преимущества и перспективы применения [Текст] / А.Я. Яковлев, С.В. Романцев, В.М. Шарыгин [и др.] // Территория Нефтегаз. 2006. № 12. С. 30-33.

27 Пат. 2704388 С1 Российская Федерация, МПК F16L 55/17. Муфта для ремонта трубопровода [Текст] / Кузьбожев А.С., Шишкин И.В., Бирилло И.Н. [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром

ВНИИГАЗ». № 2019111015 : заявл. 11.04.2019 : опубл. 28.10.2019, Бюл. № 31. 8 с.

28 Пат. 2219423 С2 Российская Федерация, МПК F16L 55/175. Полимерная муфта для ремонта труб с локальными коррозионными дефектами и способ ее установки [Текст] / Шарыгин Ю.М., Теплинский Ю.А., Максютин И.В. [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Севергазпром»: № 2001120673/06 : заявл. 23.07.2001 : опубл. 20.12.2003, Бюл. № 35. 5 с.

29 Патент 2704346 С1 Российская Федерация, МПК F16L 55/17. Муфта для ремонта трубопровода [Текст] / Кузьбожев А.С., Шишкин И.В., Бирилло И.Н. [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ». № 2019111014 : заявл. 11.04.2019 : опубл. 28.10.2019, Бюл. № 31. 5 с.

30 Пат. 113811 U1 Российская Федерация, МПК F16L 55/18. Муфта для ремонта трубопровода [Текст] / Еремкин Б.В., Кочетов В.И., Павский В.И. № 2011144265/06 : заявл. 01.11.2011 : опубл. 27.02.2012, Бюл. № 6. 3 с.

31 Воробьев, И.Н. Преимущество применения композитных материалов при ремонте трубопроводов [Текст] / И.Н. Воробьев // Экспозиция Нефть Газ. 2013. № 7(32). С. 47-50.

32 Липчанский, Д.В. Модернизированные конструкции муфт для ремонта магистральных нефтепроводов [Текст] / Д.В. Липчанский, Д.А. Дронов, Г.М. Алиев, К.А. Воробьев // Вестник евразийской науки. 2022. Т. 14. № 2. С. 3.

33 Пат. 2525103 С1 Российская Федерация, МПК F16L 55/175, F16L 55/172, F16L 55/18. Устройство и способ ремонта трубопровода [Текст] / Новикова Г.А., Никоненко А.Д., Янкович Н., Кочетов В.И.: № 2013129461/06: заявл. 27.06.2013: опубл. 10.08.2014, Бюл. № 22. 17 с.

34 WrapMaster Products [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.wrapmasterinc.com/products/>, свободный. (дата обращения: 03.12.2022).

35 Мухаметзянов, З.Р. Разработка метода капитального ремонта магистральных трубопроводов с применением композитных материалов [Текст] / З.Р. Мухаметзянов, Н.Э. Урманшина, Р.А. Фаюршин // Вестник НИЦ «Строительство». 2022. Т. 32. № 1. С. 141–153.

36 Берг, В.И. Применение волокнистых композитных материалов при ремонте коррозионных дефектов большой протяженности на магистральных трубопроводах [Текст] / В.И. Берг, П.В. Чепур, А.У. Якупов // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 10-1. С. 38-42.

37 Нуржанов, Т.Б. Ремонт трубопроводов и резервуаров с применением композитных материалов [Текст] / Т.Б. Нуржанов // Инженерная практика. 2018. № 5. С. 36-39.

38 ISO 24817:2017 Нефтяная, нефтехимическая и газовая промышленность. Ремонт трубопроводных сетей с использованием композитных материалов. Оценка и проектирование, выполнение, испытание и контроль. 2017. 94 с.

39 Описание технологии Clock Spring [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.belkrafting.com/index.php?cat=1&info=444&spage=print>, свободный. (дата обращения: 03.12.2022).

40 Анисимова, О.В. Преимущества использования полимерных композитных материалов для ремонта трубопроводов [Текст] / О.В. Анисимова, А.В. Колотвин, В.И. Анисимов // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры : материалы Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием). Оренбург. 2021. С. 1723-1726.

41 Clock Spring [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.cs-nri.com/product/clock-spring-composite-repair-sleeve/>, свободный. (дата обращения: 03.12.2022).

42 Karbhari, V.M. Rehabilitation of Pipelines Using Fiber-reinforced Polymer (FRP) Composites [Текст] / V.M. Karbhari // Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. 2015. 295 p.

43 Шанявский, А.А. Безопасное усталостное разрушение элементов авиаконструкций: синергетика в инженерных приложениях [Текст] : монография / А.А. Шанявский. Уфа: 2003. 803 с.

44 Пестриков, В.М. Механика разрушения твердых тел [Текст] / В.М. Пестриков, Е.М. Морозов. Санкт-Петербург: Профессия. 320 с.

45 Арабей, А.Б. Коррозионное растрескивание металла труб на магистральных газопроводах: ретроспектива и новые задачи [Текст] / А.Б. Арабей // Повышение надежности магистральных газопроводов, подверженных коррозионному растрескиванию под напряжением: тезисы докладов V Международного научно-практического семинара. Москва. 2020. С. 14-15.

46 Велиюлин, И.И. Влияние разных типов изоляционных покрытий на устойчивость газопроводов к стресс-коррозионным процессам [Текст] / И.И. Велиюлин, Р.Р. Хасанов // Территория Нефтегаз. 2019. № 1-2. С. 52-56.

47 А. с. 1366343 А1 СССР, МПК В23Р 6/00, В23Р 6/04. Способ задержки роста усталостных трещин [Текст] / Шанявский А.А.; заявитель Государственный научно-исследовательский институт гражданской авиации. № 4099039 : заявл. 28.07.1986 : опубл. 15.01.1988, 6 с.

48 Пат. 2519386 Российская Федерация, МПК В23Р 6/04. Способ задержки развития дефектов в конструкциях и устройство «токмач» для его осуществления [Текст] / Кантюков Р.А., Якупов Н.М., Тамеев И.М., Нуруллин Р.Г., Якупов С.Н., Гиниятуллин Р.Р.; заявитель и патентообладатель Общество

с ограниченной ответственностью «Газпром трансгаз Казань». № 2012137742/02; заявл. 2012.09.04; опубл. 10. 06.2014, Бюл. № 7. 2 с.

49 Пат. 2500512. Российская Федерация, МПК В23Р 6/04(2006.01), F16L 55/18(2006.01). Способ задержки развития дефектов в конструкциях и устройство «кыскыч» для его осуществления [Текст] / Кантюков Р.А., Якупов Н.М., Тамеев И.М., Нуруллин Р.Г., Якупов С.Н.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Газпром трансгаз Казань». № 2012111230/02; заявл. 23.03.2012; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 34. 14 с.

50 Иванов, В.А. Методы восстановления технологического и вспомогательного оборудования износостойкими композиционными материалами [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.13 / Иванов Вячеслав Александрович. Москва, 2015. 195 с.

51 Пат. 2787285 С1 Российская Федерация, МПК В23Р 6/00, С21D 1/04, В22D 19/10. Способ восстановления металлического изделия с поверхностными трещинами [Текст] / Кузеев И.Р., Гафарова В.А., Ильина В.Н., Ильин С.В., Мингажев А.Д., Мингажева А.А., Криони Н.К., Давлеткулов Р.К. № 2022113241; заявл. 17.05.2022 ; опубл. 09.01.2023, Бюл. № 1. 9 с.

52 Пат 2787283 С1 Российская Федерация, МПК В23Р 6/00, С21D 1/04, В22D 19/10. Способ заделки трещин на поверхности металлического изделия [Текст] / Кузеев И.Р., Гафарова В.А., Ильина В.Н., Ильин С.В., Мингажев А.Д., Мингажева А.А., Криони Н.К., Давлеткулов Р.К. № 2022113259 ; заявл. 18.05.2022 ; опубл. 09.01.2023, Бюл. № 1. 9 с.

53 Пат. № 2787284 С1 Российская Федерация, МПК В23Р 6/00, В23К 13/01, В22D 19/10. Способ заделки поверхностных трещин металлического изделия [Текст] / Кузеев И.Р., Гафарова В.А., Ильина В.Н., Ильин С.В., Мингажев А.Д., Мингажева А.А., Криони Н.К., Давлеткулов Р.К. № 2022113273; заявл. 18.05.2022 ; опубл. 09.01.2023, Бюл. № 1. 10 с.

54 Гречишников, А. Современные решения для ремонта трубопроводов [Текст] / А. Гречишников, И. Воробьев // Инженерная практика. 2013. № 06, 07. URL: <https://glavteh.ru/современные-решения-для-ремонта-труб/> (дата обращения: 03.12.2022).

55 Тулинов, А.Б. Прогрессивные технологии и материалы для восстановления горного оборудования [Текст] / А.Б. Тулинов, В.А. Иванов, А.Б. Гончаров, Ю.Ф. Набатников // Горные науки и технологии. 2017 № 2. С. 50-59.

56 Крутиков, И.Ю. Восстановление работоспособности деталей технических устройств с трещиноподобными дефектами композитными материалами [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.13 / Крутиков Игорь Юрьевич. Уфа, 2010. 124 с.

57 Гвоздев, А.А. Пути совершенствования технологии ремонта деталей и соединений составами ХМС - холодная молекулярная сварка [Текст] / А.А. Гвоздев // Владимирский земледелец. 2014. № 4(70). С. 39-40.

58 Gafarova, V.A. Influence of a filler on strength characteristics of the properties of a composite material based on epoxy resin [Текст] / A.Yu. Babin, V.A. Gafarova, E.R. Gareeva, K. N. Abdrakhmanova, L.N. Lomakina // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 11. Part 1. P. 252-257.

59 Абдрахманова, К.Н. Моделирование заполнения трещины композитным материалом в программном комплексе Abagus [Текст] / К.Н. Абдрахманова, А.Ю. Бабин, Э.Р. Гареева, В.А. Гафарова // Экспертиза промышленной безопасности и диагностика опасных производственных объектов: материалы Международной научно-практической конференции. Уфа. 2018. С. 135-140.

60 Гафарова, В.А. Влияние композиционного материала на распределение напряжений в области трещины [Текст] / В.А. Гафарова, А.Ю. Бабин, Ю.В. Базрова, А.М. Кузеев // Современные технологии композиционных материалов. 2019. С. 295-296.

61 Гафарова, В.А. Моделирование процесса проникновения композиционного материала в полость трещины [Текст] / В.А. Гафарова, В.Н. Невзоров // Сварка и контроль: материалы научно-практической конференции. Уфа. 2016. С. 85-86.

62 Гафарова, В.А. Восстановительный ремонт магистрального трубопровода в процессе его эксплуатации [Текст] / В.А. Гафарова, Н.К. Криони, А.Д. Мингажев // Пром-Инжиниринг: материалы III Международной научно-технической конференции. Челябинск. 2017. С. 121-125.

63 Сунгатуллин, И.Р. Повышение защищенности опасных производственных объектов при эксплуатации критических элементов с трещинами [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.26.03 / Сунгатуллин Искандер Равилевич. Уфа, 2022. 114 с.

64 Денисов, Л.С. Новые материалы для ремонта технологического оборудования и трубопроводов [Текст] / Л.С. Денисов, И.А. Тараненко, Д.Г. Чалапов // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Прикладные науки. 2005. N 6. С. 177-183.

65 Горбунов, Ф.К. Термодинамические характеристики материалов, применяемых для ремонта дорожного и аэродромного покрытий [Текст] / Ф.К. Горбунов, Ю.Н. Шевцов, Л.К. Бердникова // Дороги и мосты. 2017. № 2(38). С. 317-327.

66 А. с. 1776267 СССР, МПК С09J 5/02. Способ ремонта дефектов в защитных покрытиях [Текст] / Кравцов В.В. № 4838385 ; заявл. 11.06.1990 ; опубл. 15.11.1992, Бюл. 42. 2 с.

67 Пат. 2167221 С1 Российская Федерация, МПК С23D 13/00, С03С 8/00. Способ ремонта дефектов в защитных покрытиях [Текст] / Кравцов В.В., Шайдаков В.В., Кузеев И.Р., Шингаркина О.В. ; заявитель Уфимский государственный нефтяной технический университет. № 99126381/03 ; заявл. 14.12.1999 ; опубл. 20.05.2001, Бюл. 14. 4 с.

68 Патент № 2157306 С1 Российская Федерация, МПК В23Р 6/04. Способ ремонта дефектов в защитных покрытиях [Текст] / Кравцов В.В., Кузеев И.Р., Шингаркина О.В. № 99116373/02 заявл. 28.07.1999 ; опубл. 10.10.2000, Бюл. 28. 6 с.

69 Готлиб, Е.М. Сравнение эксплуатационных свойств эпоксидных композиций, модифицированных продуктами переработки риса, выращенного в различных климатических условиях / Е.М. Готлиб, Р.Ш. Нцуму, А.Р. Валеева, Э.Р. Галимов // Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы - 2022 (МНТК «ИМТОМ-2022»): материалы XI Международной научно-технической конференции. Казань. 2022. С. 32-37.

70 Готлиб Е.М. Износостойкость эпоксидных покрытий, наполненных синтетическим волластонитом на основе рисовой шелухи / Е.М. Готлиб, Ф.Т.Н. Ха, А.Р. Хасанова [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2021. № 1. С. 66-73. DOI 10.34031/2071-7318-2021-6-1-66-73.

71 Новоселова, С.Н. Разработка и исследование свойств низковязких полимерных композитов функционального назначения [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Новоселова Светлана Николаевна. Бийск, 2012. 16 с.

72 Гафарова, В.А. Материалы и способ заделки трещин в нефтегазовом оборудовании в межремонтный период эксплуатации [Текст] : дис. ... кан. техн. наук: 05.16.09 / Гафарова Виктория Александровна. Уфа, 2019. 132 с.

73 Ильина, В.Н. Разработка состава композиционного материала с заданными свойствами / В.Н. Ильина, С.В. Ильин // Материалы 73-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. Уфа. 2022. Т.1. С. 347.

74 Ильина, В.Н. Адгезионная и когезионная прочность композиционного материала с углеродными наполнителями для заделки

трещин [Текст] / В.Н. Ильина, В.А. Гафарова, Д.Е. Бугай, С.В. Ильин, И.Р. Кузеев // Нефтегазовое дело. 2021. Т. 19, № 6. С. 124–133. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2021-6-124-133>.

75 Нелюб, В.А. Высокопрочные углепластики на эпоксидной матрице с регулируемым адгезионным взаимодействием [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Нелюб Владимир Александрович. Москва, 2015. 157 с.

76 Кузнецов, В.П. Адгезия в композиционных материалах: термины и физическая сущность [Текст] / В.П. Кузнецов, М.И. Баумгартэн, Б.П. Невзоров, Ю.А. Фадеев // Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. № 2-1(58). С. 173-177.

77 McBain, J.W. On Adhesives and Adhesive Action [Текст] / J.W. McBain, D.G. Hopkins // Journal of Physical Chemistry. 1925. Vol. 29. No. 2. P. 188-204.

78 Дебройн, Н.А. Некоторые вопросы адгезии [Текст] / Н.А. Дебройн // Химия и технология полимеров. 1961. № 6. С. 126.

79 Богданова, Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов [Текст] : учеб. пособие для студентов по спец. «Композиционные наноматериалы» / Богданова Ю.Г. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 68 с.

80 Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Электрическая теория адгезии (прилипания) пленок к твердым поверхностям и ее экспериментальное обоснование [Текст] / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова // Успехи физических наук. 1948. Т. XXXVI. Вып. 3. С. 387-406.

81 Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел [Текст] : монография / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова, В.П. Смилга. М. : Наука, 1973. 280 с.

82 Дерягин, Б.В. Адгезия [Текст] / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова. М. : Изд-во АН СССР, 1949. 244 с.

83 Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров [Текст] / С.С. Воюцкий. М. : Изд-во научно-техн. литературы РСФСР, 1960. 244 с.

84 Бикерман, Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров [Текст] / Я.О. Бикерман // Успехи химии. 1972. Т. 41. Вып. 8. С. 1431-1436.

85 Кузеев, И.Р. Роль поверхности в механизмах образования и разрушения структур в системе углеводород-вода [Текст] / И.Р. Кузеев, Е.А. Наумкин // Нефтегазовое дело. 2003. № 1. С. 365-371.

86 Ungureanu, Dragoş The adhesion theories applied to adhesively bonded joints of fiber reinforced polymer composite elements [Текст] / Dragoş Ungureanu, Nicolae Taranu, Vlad Lupăşteanu, Ana-Raluca Roşu, Petru Mihai // ResearchGate. 2015. URL: https://www.researchgate.net/publication/356961011_THE_ADHESION_THEORIES_APPLIED_TO_ADHESIVELY_BONDED_JOINTS_OF_FIBER_REINFORCED_POLYMER_COMPOSITE_ELEMENTS (дата обращения: 24.03.2023).

87 Беляева, Е.А. Слоистые органокомпози́ты и гибри́дные компози́ты на основе волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06; 02.00.04 / Беляева Евгения Алексеевна. Москва, 2019. 165 с.

88 Зимон, А.Д. Адгезия пленок и покрытий [Текст] / А.Д. Зимон. М. : Химия, 1977. 352 с.

89 Тополянский, П.А. Исследование адгезионных свойств и механизма образования покрытия, наносимого методом финишного плазменного упрочнения. Ч. 2 [Текст] / П.А. Тополянский // Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки: материалы 7-й Международной практической конференции-выставки. Санкт-Петербург. 2005. С. 316–333.

90 Ghanem, A, Lang Y. Introduction to polymer adhesion [Текст] / A. Ghanem, Y. Lang // ResearchGate. 2017. URL: <https://www.researchgate.net>

/publication/319098070_Introduction_to_polymer_adhesion (дата обращения: 24.03.2023).

91 Habenicht, G. Applied Adhesive Bonding [Текст] : A Practical Guide for Flawless Results: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. / G. Habenicht. KGaA, Weinheim, Germany, 2009. 186 p.

92 Эпоксидные компоненты для производства строительного отделочных материалов [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://baltimix.ru/confer_archive/reports/doclad06/soldatov.php, свободный (дата обращения: 26.01.2023).

93 Persson, B.N.J. Theory of adhesion: Role of surface roughness [Текст] / B. Persson, M. Scaraggi // ResearchGate. 2014. URL: https://www.researchgate.net/publication/262989024_Theory_of_adhesion_Role_of_surface_roughness (дата обращения: 24.03.2023).

94 Арсланов, В.В. Физико-химия процессов формирования и разрушения переходных композиционных зон адгезионных соединений полимер-металл [Текст] : дис. ... д-ра хим. наук. / Арсланов Владимир Валентинович. М., 1989. 425 с.

95 Щербина, А.А. Переходные зоны в полимерных адгезионных соединениях. Фазовые равновесия, диффузия, адгезия [Текст] : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.06 / Щербина Анна Анатольевна. Москва, 2016. 48 с.

96 Корнеев, А.А. Исследование влияния шероховатости поверхности на прочность соединения, полученного с применением металлополимерных композиционных материалов [Текст] / А.А. Корнеев, А.С. Любимова, Н.В. Шилов // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2012. Т. 8. № 2. С. 54-56.

97 Долгалев, С.Г. Зависимость уровня внутренних напряжений в эпоксидном покрытии от применяемых адгезионных слоев [Текст] / С.Г. Долгалев, О.А. Долгалева, Н.В. Черноусова, Г.П. Андрианова // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 12. С. 446-451.

- 98 Углов, А.А. Адгезионная способность пленок [Текст] / А.А. Углов, Л.М. Анищенко, С.Е. Кузнецов. М.: Радио и связь, 1987. 101 с.
- 99 Arif Butt, M. Theory of adhesion and Practical implications [Текст] / M. Arif Butt, Arshad Chughtai, javaid Ahmad, Rafiq Ahmad, Usman Majeed, I.N. Khan // Journal of Faculty of Engineering & Technology. 2007. No 2. P. 21–45.
- 100 Тополянский, П.А. Исследование ионно-плазменных износостойких покрытий на инструментальных сталях [Текст] / П.А. Тополянский // Металлообработка. 2004, №1 (19), С. 24-30.
- 101 Пат. 2601782 С1 Российская Федерация, МПК F16L 57/02, F16L 55/168. Способ восстановительного ремонта трубопровода и устройство для его осуществления [Текст] / Кузеев И.Р., Гафарова В.А., Мингажев А.Д. № 2015122333; заявл. 10.11.2015 ; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31. 11 с.
- 102 Ивановский, С.К. Использование дисперсных наполнителей для создания композиционных материалов на основе полимерной матрицы [Текст] / С.К. Ивановский, М.А. Мельниченко // Молодой ученый. 2015. № 15 (95). С. 91-93. URL: <https://moluch.ru/archive/95/21367/> (дата обращения: 11.05.2023).
- 103 Danchenko, Yu. Study of the free surface energy of epoxy composites using an automated measurement system [Текст] / Yu. Danchenko, V. Andronov, M. Teslenko, V. Permiakov, E. Rybka, R. Meleshchenko, A. Kosse // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. No12. P. 9-17.
- 104 Ермеков, Д.К. Состояние оборудования и технологий для нанесения износостойких покрытий на технологические оборудования [Текст] / Д.К. Ермеков, В.В. Поветкин, Ж. Руткуниене // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. 2019;16(1). С. 7-15.
- 105 Беляева, Т.Н. Исследование влияния наномодифицированных наполнителей на свойства полимерных композитов [Текст] / Т.Н. Беляева, В.И. Филоненко // Rusnanotech 08: международный форум по нанотехнологиям. 2015. С. 428-429.

106 Злотников, И.И. Исследование механических и адгезионных свойств композиционных материалов на основе эпоксидной смолы и силикатных наполнителей [Текст] / И.И. Злотников, О.И. Проневич, А.И. Кравченко, И.В. Захаров // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. 2020. № 2(81). С. 46-51.

107 Горбачева, С.Н. Свойства композиционных полимерных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированных нитридом бора [Текст] / С.Н. Горбачева, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, С.В. Антонов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 11(192). С. 35-36.

108 Горбачева, С.Н. Разработка низкоусадочного композиционного материала [Текст] : выпускная квалификационная работа / С.Н. Горбачева. М. 2016. 87 с.

109 Негров, Д.А. Влияние ультразвукового воздействия на структуру политетрафторэтилена модифицированного нитридом бора [Текст] / Д.А. Негров, Е.Н. Еремин, В.Ю. Путинцев, И.А. Крамар // Динамика систем, механизмов и машин. 2016 Т. 3. № 1. С. 268-274.

110 Сапронов, А.А. Исследование адгезионных и физико-механических свойств эпоксидных нанокомпозитов, наполненных фуллереном C₆₀ [Текст] / А.А. Сапронов, А.П. Бень, Н.Н. Букетова // Пластические массы. 2015. № 9-10. С. 18-21.

111 Старокадомский, Д. Структура и характеристики эпоксидных композитов с микродисперсным цементным наполнителем [Текст] / Д. Старокадомский, М. Решетник, Л. Матвеева // Пластические массы. 2020. № 11-12. С. 23-27. DOI 10.35164/0554-2901-2020-11-12-23-27.

112 Букетов, А.В. Влияние микродисперсного карбоната серебра на свойства эпоксикомпозитов [Текст] / А.В. Букетов, А.А. Сапронов, Д.А. Зинченко, В.Н. Яцюк // Механика композиционных материалов и конструкций. 2015. Т. 21. № 4. С. 533-547.

113 Сулейманов, А.М. Модифицированные клеевые связующие для систем внешнего армирования строительных конструкций Часть 2. Физико-механические характеристики клеев [Текст] / А.М. Сулейманов, Е.С. Зыкова, И.А. Старовойтова, А.Н. Семенов // Строительные материалы. 2017. № 12. С. 64-67.

114 Иванов, А.В. Исследование эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий на основе эпоксидных смол, модифицированных астраленами [Текст] / А.В. Иванов, С.О. Столяров, Ф.А. Дементьев, А.П. Ферулев // Пожаровзрывобезопасность. 2020. Т. 29. № 1. С. 55-68. DOI 10.18322/PVB.2020.29.01.55-68.

115 Огрель, Л.Ю. Наномодифицированные эпоксидные связующие с повышенными характеристиками [Текст] / Л.Ю. Огрель, В.В. Строкова, Е.Г. Чеботарева, В.А. Владимирова // Вестник БГТУ им. Шухова. Белгород, 2009. № 3. С. 6.

116 Чеботарева, Е.Г. Наномодифицированные композиты строительного назначения с использованием эпоксидиановой смолы [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Чеботарева Екатерина Геннадьевна. Белгород, 2010. 19 с.

117 Ильина, В.Н. Влияние углеродистого наполнителя на механические характеристики композиционного материала / В.Н. Ильина, Ф.А. Дадобоев // Материалы 72-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. Уфа. 2021. Т.1. С. 282.

118 Смирнов, И.В. Моделирование физико-механических свойств и климатической стойкости эпоксидных композитов [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Смирнов Игорь Витальевич. Саранск, 2017. 252 с.

119 Стухляк, П.Д. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении [Текст] / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, С.В. Панин [и др.] // Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 2. С. 65-83.

120 Хвостов, С.А. Принципы модификации углеродными наночастицами эпоксидных связующих и технология получения композитов на их основе [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / Хвостов Станислав Александрович. Барнаул, 2007. 19 с.

121 Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы [Текст] : учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 118 с.

122 Ильченко, С.И. Углеродные наночастицы структурные модификаторы и упрочнители полимеров и полимерных композитов [Текст] / С.И. Ильченко, Г.М. Гуняев, В.М. Алексахин [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2004. № 2. С. 36-54.

123 Wetzel, V. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms [Текст] /P. Rosso, F. Naupert, K. Friedrich // Engineering Fracture Mechanics. 2006. V. 73. № 16. P. 2375.

124 Огнев, А.Ю. Полимерный композиционный материал на основе эпоксидной смолы, упрочненный многослойными углеродными нанотрубками [Текст] / А.Ю. Огнев, А.М. Теплых, В.А. Батаев [и др.] // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2009. № 4(37). С. 115-122.

125 Ключев, И.Ю. Электрофизические свойства композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной наноразмерными углеродными наполнителями [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.06 / Ключев Иван Юрьевич. Москва, 2020. 113 с.

126 Пихуров, Д.В. Эпоксидные композиции, модифицированные фуллереном C₆₀, с повышенной ударопрочностью [Текст] / Д.В. Пихуров, В.В. Зуев // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. № 5(87). С. 140-143.

127 Крюков, А.Ю. Влияние углеродных нанотрубок на прочность полимерного композита «эпоксидная смола - углеродные нанотрубки» [Текст]

/ А.Ю. Крюков, А.В. Шумянцев, К.А. Потапова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 4(227). С. 31-33.

128 Новиковский, Е.А. Модификация эпоксидных композиций углеродными ультрадисперсными частицами термического и детонационного синтеза [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Новиковский Егор Алексеевич. Барнаул, 2017. 178 с.

129 Мараховский, П.С. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками [Текст] / П.С. Мараховский, С.В. Кондрашов, Р.В. Акатенков [и др.] // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение. 2015. № 2(101). С. 118-127.

130 Капитонов, А.М. Физико-механические свойства композиционных материалов. Упругие свойства [Текст] : монография / В.Е. Редькин, А.М. Капитонов // Красноярск : Сиб. федер. ун-т. 2013. С. 505-531.

131 Ткачев, А.Г. Упрочнение эпоксидных материалов фторированными углеродными нанотрубками [Текст] / А.Г. Ткачев, А.П. Харитонов, Г.В. Симбирцева [и др.] // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 2. С. 74.

132 Кондрашов, С.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) [Текст] / С.В. Кондрашов, К.А. Шашкеев, О.В. Попков, Л.В. Соловьянчик // Труды ВИАМ. 2016. № 3(39). С. 7. DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7.

133 Злотников, И.И. Влияние высокодисперсных модифицированных кремнеземов на термические процессы в полимерах [Текст] / И.И. Злотников, В.М. Шаповалов // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. 2017. № 2(69). С. 48-54.

134 Загора, А.Г. Исследование влияния технологических режимов изготовления эпоксинанокompозитов с углеродными нанотрубками на их

теплостойкость [Текст] / А.Г. Загора, С.В. Кондрашов, Н.В. Антюфеева, А.А. Пыхтин // Труды ВИАМ. 2019. № 1(73). С. 64-73. DOI 10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73.

135 Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур [Текст] / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191–1231.

136 Русских, Д.В. Исследование сорбционных свойств углеродных наноструктур [Текст] / Д.В. Русских, И.М. Голев, Е.А. Русских // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. 2015. Т. 2. № 1(6). С. 334-338.

137 Клышников, А.А. Структурообразование, разработка составов и технологии нанесения защитных эпоксидных композиционных покрытий [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Клышников Андрей Андреевич. Волгоград, 2012. 21 с.

138 Пыхтин, А.А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств [Текст]: дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Пыхтин Александр Алексеевич. М., 2017. 125 с.

139 Брусенцева, Т.А. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и наночастиц [Текст] / Т.А. Брусенцева, А.А. Филиппов, В.М. Фомин // Известия Алтайского государственного университета. 2014. № 1-1(81). С. 25-27. DOI 10.14258/izvasu(2014)1.1-04.

140 Иржак, В.И. Эпоксидные нанокompозиты с металлосодержащими наполнителями: синтез, строение и свойства (обзор) [Текст] / В.И. Иржак, И.Е. Уфлянд // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95, № 2. С. 138-163. DOI 10.31857/S0044461822020013.

141 Кузеев, И.Р. Поверхность и поверхностные явления [Текст] : монография / И.Р. Кузеев, Е.А. Наумкин, Ю.Н. Савичева, С.В. Попова. Уфа: Нефтегазовое дело, 2008. 144 с.

142 Фроленкова, Л.Ю. Метод вычисления поверхностной энергии и энергии адгезии упругих тел [Текст] / Л.Ю. Фроленкова, В.С. Шоркин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2013. № 1. С. 235-259.

143 Гафарова, В.А. Особенности разрушения тонких стальных образцов при растяжении [Текст] / В.А. Гафарова, Р.Н. Хасанов, В.Ю. Пивоваров, И.Р. Кузеев // Нефтегазовое дело (сетевое издательство). 2019. № 2. С. 94-111.

144 Гафарова, В.А. Использование компактных образцов при анализе причин разрушения компенсатора [Текст] / В.А. Гафарова, Р.Н. Хасанов, В.Ю. Пивоваров, И.Р. Кузеев // Нефтегазовое дело (сетевое издательство). 2019. № 3. С. 31-45.

145 Юров, В. Толщина поверхностного слоя чистых металлов [Текст] / В. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. С. 85.

146 Юров, В.М. Наноструктуры в поверхностных слоях кристаллических твердых тел [Текст] / В.М. Юров, С.А. Гученко, А.К. Салькеева, А.С. Кусенова // Евразийский союз ученых. 2020. № 12-6(81). С. 55-63. DOI 10.31618/ESU.2413-9335.2020.6.81.1177.

147 Никитенков, Н.Н. Основы анализа поверхности твердых тел методами атомной. физики [Текст] : учебное пособие / Н.Н. Никитенков; Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 203 с.

148 Ebnesajjad S., Cyrus F. Ebnesajjad Chapter 5. Theories of Adhesion [Текст] / Sina Ebnesajjad, Cyrus F. Ebnesajjad // ResearchGate. 2006. URL: https://www.researchgate.net/publication/279429997_Chapter_5_Theories_of_Adhesion (дата обращения: 20.04.2023).

149 Мухаметов, Р.Р. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) [Текст] / Р.Р. Мухаметов, А.П. Петрова //

Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3(56). С. 48-58. DOI 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.

150 Кочнова, З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты [Текст] / З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2006. 200 с.

151 Иржак, В. И. Структура и свойства полимерных материалов : учеб. пособие. Санкт-Петербург : Лань, 2019. 168 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/123663> (дата обращения: 22.11.2022).

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

153 Еселев, А.Д. Эпоксидные клеи [Текст] / А.Д. Еселев // Композитный мир. 2006. № 4. С. 18-20.

154 ГОСТ 10587-84 Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия (с Изменением N 1, с Поправкой) [Текст]. М.: Государственный комитет по управлению качеством продукции и стандартам, 1989. 20 с.

155 Отвердители для эпоксидных смол [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://techno.x51.ru/index.php?mod=text&selected&sw=%D4%EE%F0%EC%F3%EB%E0&uitxt=301>, свободный. (дата обращения: 01.02.2023).

156 Группа компаний «РОСХИМ». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://roshim.ru/pera/>, свободный. (дата обращения 29.01.2023).

157 Нгуен Ле Хоанг. Разработка эпоксикремнийорганических материалов с улучшенными теплостойкостью и прочностными характеристиками [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Нгуен Ле Хоанг. Москва, 2017. 193 с.

158 Чэнь, Я. Определение теплофизических свойств эпоксидных материалов в процессе их отверждения [Текст] / Я. Чэнь, П.С. Мараховский,

Г.В. Малышева // Труды ВИАМ. 2018. № 9(69). С. 119-123. DOI 10.18577/2307-6046-2018-0-9-119-123.

159 Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В.Г. Хозин. Качань, ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.

160 Wang, Anni Tensile properties hybrid effect of unidirectional flax/carbon fiber hybrid reinforced polymer composites [Текст] / Anni Wang, Liu Xiaogang, Yue Qingrui, Xian Guijun // ResearchGate. 2023. URL: https://www.researchgate.net/publication/369277543_Tensile_properties_hybrid_effect_of_unidirectional_flaxcarbon_fiber_hybrid_reinforced_polymer_composites (дата обращения: 24.03.2023).

161 Wenfu, Wei Interfacial modification and performance enhancement of carbon matrix/aluminum composites [Текст] / Wei Wenfu, Liao Qianhua, Yang Zefeng, Li Xiaobo, Huang Zhanglin, Ren Junwen, Yang Yan, Wu Guangning // ResearchGate. 2022. URL: https://www.researchgate.net/publication/357983087_Interfacial_modification_and_performance_enhancement_of_carbon_matrixaluminum_composites (дата обращения: 24.03.2023).

162 Acocella, M.R. Graphene oxide and oxidized carbon black as catalyst for crosslinking of phenolic resins [Текст] / M.R. Acocella, A. Vittore, M. Maggio, G. Guerra, L. Giannini, L. Tadiello // ResearchGate. 2019. URL: https://www.researchgate.net/publication/335117270_Graphene_Oxide_and_Oxidized_Carbon_Black_as_Catalyst_for_Crosslinking_of_Phenolic_Resins (дата обращения: 24.03.2023).

163 Берковский, Б.М. Магнитные жидкости [Текст] / Б.М. Берковский, В.Ф. Медведев, М.С. Краков. М.: Химия, 1989. 240 с.

164 Физическая энциклопедия. В 5-ти томах. Магнитные жидкости. Наука. Искусство. Величие. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://es.niv.ru/doc/encyclopedia/physics/articles/832/magnitnye-zhidkosti.htm>, свободный. (дата обращения: 30.01.2023).

165 Novopashin, S.A. Methods of magnetic fluid synthesis (review) [Текст] / S.A. Novopashin, M.A. Serebryakova, S.Y. Khmel // Thermophysics and Aeromechanics. 2015. Vol. 22, No. 4. P. 397-412. DOI 10.1134/S0869864315040010.

166 ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение [Текст]. М.: Стандартиформ, 2008. 28 с.

167 ГОСТ 25.601-80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах [Текст]. М.: Изд-во стандартов, 1980. 15 с.

168 Сервогидравлические машины 8801.imc. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://imc-testing.ru/material_testing/fatigue8801/, свободный. (дата обращения: 29.01.2023).

169 ГОСТ 22975-78. Металлы и сплавы и сплавы. Метод измерения твердости по Роквеллу при малых нагрузках (по Супер-Роквеллу) (с Изменениями N 1, 2) [Текст]. М.: Изд-во стандартов, 1992. 13 с.

170 Wilson Rockwell 574.imc. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://imc-testing.ru/material_testing/wilson-rockwell-574/, свободный. (дата обращения: 29.01.2023).

171 ГОСТ 34206-2017. Пластмассы. Метод определения усадки терморезистивных материалов [Текст]. М.: Стандартиформ, 2017. 12 с.

172 ГОСТ Р 57834-2017. Композиты полимерные. Метод определения прочности при сдвиге клеевого соединения [Текст]. М.: Стандартиформ, 2017. 19 с.

173 ИР 5113-100 Машина разрывная [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ndt-innovation.ru/product/mashina-razryvnaya-ir-5113-100>, свободный. (дата обращения 14.05.2023).

174 ГОСТ 14760-69. Клеи. Метод определения прочности при отрыве [Текст]. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. 7 с.

175 Тепловизор Fluke TiR4-FT-20-7.5. Fluke Russia [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://flukerussia.com/teplovizori/fluke-tir4-ft-20-7-5/>, свободный. (дата обращения 29.01.2023).

176 TR200 Портативный измеритель шероховатости [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ndtpribor.ru/product/izmeritel-sherohovatosti-tr200/>, свободный. (дата обращения 29.01.2023).

177 Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст] / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина М., Высшая школа, 1992. 414 с.

178 Дозатор Ленпипет. Ленвесторг [Электронный ресурс]. Режим доступа <https://lenvestorg.ru/catalog/laboratorное-oborudovanie/laboratornie-dozatori/laboratornyj-dozator-lenpipet-lajt-1-10-mkl/>, свободный. (дата обращения 29.01.2023).

179 TESCAN MIRA [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://tescan.ru/product/skaniruyushchie-elektronnye-mikroskopy/tescan-mira/>, свободный. (дата обращения 29.01.2023).

180 ГОСТ 18442-80. Контроль неразрушающий. Капиллярные методы. Общие требования [Текст]. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. 26 с.

181 ГОСТ Р 56512-2015. Контроль неразрушающий. Магнитопорошковый метод [Текст]. М.: Стандартинформ, 2016. 60 с.

182 ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников [Текст]. М.: Изд-во стандартов, 1993. 34 с.

183 Стационарный микротвердомер ПМТ-3М [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://nn.ndt-group.ru/product/mikrotverdomer-pmt-3m/>, свободный. (дата обращения: 14.05.2023).

184 Уникальная модульная система Axio Scope A1 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://mpamed.ru/laboratorное-oborudovanie/carl->

zeiss/363-modulnaya-sistema-axio-scope-a1.htm, свободный. (дата обращения: 14.05.2023).

185 Соколовская, И.Ю. Полный факторный эксперимент [Текст] / И.Ю. Соколовская // Методические указания для самостоятельной работы студентов. Новосибирск: НГАВТ, 2010 36 с.

186 Кононюк, А.Е. Основы научных исследований (общая теория эксперимента) [Текст] : в 4 кн. Киев: КТН, 2011. К.2. 452 с.

187 Быков, Ю.А. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (аппаратура, принцип работы, применение) [Текст] : учебное пособие по курсу «Соврем. методы исслед. структуры материалов» / Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин; Под ред. Ю. А. Быкова. Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. 30 с.

188 Ильина, В.Н. Исследование влияния наноуглеродных наполнителей на морфологию эпоксидного связующего / В.Н. Ильина, С.В. Ильин, Г.Р. Халикова, В.А. Гафарова, И.Р. Кузеев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2023. Т. 15, № 4. С. 328-336. DOI 10.15828/2075-8545-2023-15-4-328-336.

189 Тополянский, А.П. Структура нанопокрyтия, нанесенного с использованием финишного плазменного упрочнения [Текст] / А.П. Тополянский, С.А. Ермаков, П.А. Тополянский // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: материалы Международной научно - практической конференции. Санкт-Петербург: ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого». 2016. С. 226-233.

190 Wanzhe, Tong Improving mechanical properties of copper composite by interconnected MoO₂ quantum dots [Текст] / Tong Wanzhe, An Yi, Bao Chongxi, Fang Dong, Wang Mingjun, Yi Jianhong // ResearchGate. 2022. URL: https://www.researchgate.net/publication/360924193_Improving_mechanical_prop

erties_of_copper_composite_by_interconnected_MoO2_quantum_dots (дата обращения: 24.03.2023).

191 Брусенцева, Т. Введение нанопорошков и механические свойства материалов на основе эпоксидных смол / Т. Брусенцева, К. Зобов, А. Филиппов [и др.] // Наноиндустрия. 2013. № 3(41). С. 24-31.

192 Лизунов, Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Лизунов Денис Александрович. Москва, 2014. 243 с.

193 Корнеев, А.Д. Структурообразование защитных полимерных покрытий [Текст] / А.Д. Корнеев, П.В. Борков, А.А. Клышников, И.В. Папин // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2011. № 22(41). С. 69-72.

194 Мостовой, А.С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и нанонаполненных эпоксидных композитов функционального назначения [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Мостовой Антон Станиславович. Саратов, 2014. 20 с.

195 Самойлова, Д.О. Исследование условий введения углеродных нанотрубок в полимер-углеродный композит с целью повышения прочности [Текст] : выпускная квалификационная работа / Д.О. Самойлова. Челябинск: ЮУрГУ. 2018. 138 с.

196 Ильина, В.Н. Влияние наноуглеродных наполнителей на свойства композиционных материалов [Текст] / В.Н. Ильина, С.В. Ильин, В.А. Гафарова, И.Р. Кузеев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2023. Т. 15, № 3. С. 228-237. DOI 10.15828/2075-8545-2023-15-3-228-237.

197 Ильина, В.Н. Физико-механические свойства композитов с наноразмерными углеродными наполнителями для заделки трещин [Текст] / В.Н. Ильина, С.В. Ильин, В.А. Гафарова, Д.Е. Бугай, И.Р. Кузеев //

Нефтегазовое дело. 2023. Т. 21, № 4. С. 99-108. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2023-4-99-108>.

198 Зорин, В.А. Применение интеллектуальных материалов при производстве, диагностировании и ремонте машин [Текст] / В.А. Зорин, Н.И. Баурова. Общество с ограниченной ответственностью «Научно-издательский центр ИНФРА-М». Изд. 2-е, перераб. и доп. М., 2015. 110 с.

199 Ильина, В.Н. Исследование механических характеристик композиционных материалов с углеродными наполнителями / В.Н. Ильина, Э.Э. Габдурашитова // Материалы XV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. Уфа. 2022. Т.2. С. 126-127.

200 Бескачко, В.П. Компьютерная обработка профиля лежащей капли [Текст] / В.П. Бескачко, А.Е. Коренченко, А.И. Токарчук, С.Б. Хохулина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 41-42.

201 Мазитова, А.К. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст] / А.К. Мазитова, И.И. Зарипов, Г.К. Аминова, М.В. Овод, Н.Л. Сунцова // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 4. С. 294–299. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299>.

202 Ильина, В.Н. Исследование влияния трещин на поверхностную энергию металла / В.Н. Ильина, С.В. Ильин, А.В. Гуков // Материалы XIV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. Уфа. 2021. Т.2. С. 220-222.

203 Кузеев, И.Р. Изучение поверхностной энергии [Текст] : учебно-методическое пособие по выполнению лабораторной работы / И.Р. Кузеев [и др.]. Уфа: УГНТУ, 2020. 13 с.

204 Куликов, Д.В. Физическая природа разрушения [Текст] : учебное пособие / Д.В. Куликов, Н.В. Мекалова, М.М. Закирничная. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1999. 335 с.

205 Kuzeev, I.R. The methodology of the determination of accumulated damage level and achievement of the limit state in ferromagnetic steel structures

[Текст] / I.R. Kuzeev, E.A. Naumkin, A.M. Shchipachev [et al.] // Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research»: International Symposium on Engineering and Earth Sciences. Grozny. 2018. P. 189-197.

206 Ильина, В.Н. Распределение поверхностной энергии на фрагменте газопровода с трещиной в сварном соединении [Текст] / В.Н. Ильина, В.А. Гафарова, С.В. Ильин, Д.Н. Московкина, И.Р. Кузеев, Д.Е. Бугай, Р.Р. Тляшева // Нефтегазовое дело. 2021. Т. 19, № 6. С. 109–116. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2021-6-109-116>.

207 Ильина, В.Н. Применение композита на эпоксидной основе, модифицированного фуллеренами и керосином, содержащим наноразмерные частицы оксида железа, для заделки трещин / В.Н. Ильина, С.В. Ильин, В.А. Гафарова, И.Р. Кузеев // «Нанотехнологии. Информация. Радиотехника» (НИР-23): материалы XII Всероссийской молодежной научно-практической конференции. Омск. 2023. С. 138-143.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Справка о внедрении результатов исследования

Публичное акционерное общество
«Уфаоргсинтез»
Российская Федерация,
Республика Башкортостан, 450037, г. Уфа
тел.: +7 347 249-68-83
факс: +7 347 260-52-00
ИНН 0277014204, ОКПО 05766563
www.bashneft.ru



Public Joint Stock Company
Ufaorgsintez
Ufa, Republic of Bashkortostan
Russian Federation, 450037
phone: +7 347 249-68-83
fax: +7 347 260-52-00
TIN 0277014204, OKPO code 05766563
www.bashneft.com

от 29.06.2022 № 01-15/207
на № _____ от _____

Заведующему кафедры
технологические машины и
оборудование Института
нефтегазового инжиниринга и
цифровых технологий Уфимского
государственного нефтяного
технического университета

И.Р. Кузееву

О ремонте станины турбокомпрессора

Уважаемый Искандер Рустемович!

Настоящим письмом сообщаяю, что после произведенного 05.05.2021 ремонта трещиноподобного дефекта станины турбокомпрессора Невского машиностроительного завода марки К-105-61-1 гибридным композиционным материалом на эпоксидной основе с наполнителями микрометрического и нано размеров с использованием вакуумсоздающего устройства, выполненного сотрудниками кафедры «Технологические машины и оборудование» УГНТУ к.т.н., доцентом Гафаровой В.А., ассистентом Ильиной В.Н., ассистентом Ильиным С.В., турбокомпрессор успешно прошел процедуру экспертизы промышленной безопасности. Согласно заключению ЭПБ турбокомпрессор соответствует требованиям промышленной безопасности, срок безопасной эксплуатации до 2026 года. За время эксплуатации дальнейшего развития дефекта по результатам ПВК не выявлено.

И.о. заместителя генерального директора
по промышленной безопасности, охране труда
и окружающей среды

С.В. Журавлев

Исп.: Демченко Артем Альбертович
тел.: +7 (347) 249-60-24

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Справка о внедрении результатов исследования в учебный процесс

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО "УГНТУ")ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, 450064. Тел.: (347) 242-03-70, факс: (347) 243-14-19. <http://www.rusoil.net>, E-mail info@rusoil.net
ИНН 0277006179, ОГРН 1020203079016, ОКПО 02069450, КПП 027701001

13.09.2021 № 054-202/14

На № _____ от _____

СПРАВКА

При чтении лекций по дисциплине бакалаврской подготовки по направлению 15.03.02 Технологические машины и оборудование «Физические основы разрушения конструкционных материалов» используются результаты, полученные при личном участии ассистента кафедры «Технологические машины и оборудование» Уфимского государственного нефтяного технического университета Ильиной Влады Николаевны, касающиеся разработки композиционного материала с углеродными наполнителями фуллерен, графен и УНТ, обладающего оптимальным соотношением адгезионной и когезионной прочности.

Проректор по учебной работе,
профессор

И.Г. Ибрагимов

Гафарова В.А.
Тел.: (347) 243-17-75