УДК 667.64:678.026

РОЗРОБКА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ ЗАХИСТУ СУДНОВИХ ШЛЮПКОВИХ ПРИСТРОЇВ

О. О. Сапронов*, П. О. Воробйов*, О. В. Литвиненко, А. В. Сапронова*, В. В. Соценко***

*Херсонська державна морська академія, **Херсонський політехнічний фаховий коледж Державного університету «Одеська політехніка»

Анотація: *Як основний компонент (зв'язувач) при формуванні епоксидних композитів і покриттів на їх основі вибрано епоксидний діановий оліґомер марки ЕД-20. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА, що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. У роботі досліджено вплив вмісту синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти, на механічні властивості епоксидних композитів і покриттів на їх основі для забезпечення тривалої і надійної роботи суднових шлюпкових пристроїв. Після високовольтного електророзрядного синтезу отримано наступний фазовий склад високомодульних сполук: Fe (70 %) + Ti (5 %) + TiC (20 %) + Fe_3C (5 %). Отримання тугоплавких сполук TiC (20 %) + Fe_3C (5 %) дозволило підвищити показники механічної міцності розроблених полімерних матеріалів. Введення активної добавки у епоксидний зв'язувач за оптимального вмісту (q = 0,025 мас.ч.) дозволяє підвищити ударну в'язкість полімерних композитів у 2,0 рази порівняно з ненаповненими композитами (епоксидною матрицею). Показано, що зростання ударної в'язкості пов'язано із впорядкованістю структури композитів, наповнених високомодульною сполукою, при зшиванні полімерних композитів. Доведено, що для збільшення механічних характеристик необхідно збільшувати час а-релаксації, що у свою чергу приводить до зміни характеру руйнування полімерних матеріалів, тобто їх структури.*

Ключові слова: *суднові шлюпкові пристрої, захисне покриття, епоксидний композит, синтезована порошкова залізо-карбідотитанова шихта, ударна в'язкість поширення тріщин, релаксація, структура.*

DEVELOPMENT OF EPOXY COMPOSITES DESIGNED FOR PROTECTION OF SHIP BOAT DEVICES

O. O. Sapronov*, P. O. Vorobiov*, O. V. Lytvynenko, A. V. Sapronova*, V. V. Sotsenko***

*Kherson State Maritime Academy, **Kherson Polytechnic Vocational College of «Odessa Polytechnic State University»

Abstract: *The epoxy diana oligomer of the ED-20 brand was chosen as the main component (binder) in the formation of epoxy composites and coatings based on them. Polyethylene polyamine PEPA hardener was used for crosslinking of epoxy compositions, which allows to harden materials at room temperatures. The influence of the content of the synthesized powder of iron-carbidotitan titanate on the mechanical properties of epoxy composites and coatings based on them to ensure long-term and reliable operation of shipboats is investigated. After high-voltage electric discharge synthesis, the following phase composition of high-modulus compounds was obtained: Fe (70 %) + Ti (5 %) + TiC (20 %) + Fe_3C (5 %). Obtaining refractory compounds TiC (20 %) + Fe_3C (5 %) allowed to increase the mechanical strength of the developed polymeric materials. The introduction*

of the active additive in the epoxy binder at the optimal content (q = 0.025 parts by weight) allows to increase the toughness of polymer composites by 2.0 times compared to unfilled composites (epoxy matrix). It is shown that the increase in toughness is associated with the orderliness of the structure of composites filled with high-modulus compound when crosslinking polymer composites. It is proved that to increase the mechanical characteristics it is necessary to increase the a-relaxation time, which in turn leads to a change in the nature of the destruction of polymeric materials, ie their structure. ***Keywords:*** *shipboats, protective coating, epoxy composite, synthesized powder of iron-carbidotitanic charge, impact strength of crack propagation, relaxation, structure.*

На сьогодні особливу увагу приділяють надійності палубних механізмів, зокрема суднових шлюпкових пристроїв, які є рятувальними засобами. На термін експлуатації рятувальних засобів, окрім зовнішніх факторів (температура, вологість, вплив морського середовища, ультрафіолетове випромінювання, знижений атмосферний тиск, роса, туман), впливають механічні (абразивний знос, різнорідні навантаження, тертя, вібрація). Під впливом вологого повітря змінюється хімічний склад металевих конструкцій шлюпкових пристроїв, що призводить до утворення корозії. Внаслідок корозійного руйнування зменшується механічна міцність деталей шлюпкових пристроїв. Періодична зміна холодної і теплої пори року призводить до зміни розмірів робочих деталей шлюпкових пристроїв, руйнуються з’єднання, виникають деформації. При підвищенні температури знижуються межа міцності і модуль пружності металоконструкцій, прискорюється старіння, виникає небезпека утворення тріщин як у захисних покриттів, так і безпосередньо у деталях рятувальних засобів. При значних навантаженнях, що виникають у деталях шлюпкових пристроїв, і порівняно низьких температурах діє механізм руйнування, обумовлений процесом послідовного флуктуаційного розриву в них зв’язків у кристалічній решітці. При резонансі розвиваються значні механічні напруження, що викликають різноманітні пошкодження і руйнування палубних механізмів. Вібрація призводить до зростання деформацій і тріщин, тобто сприяє накопиченню локальних дефектів, виникненню втомних явищ. Поєднання комплексу зовнішніх і механічних факторів призводять до зменшення терміну експлуатації палубних механізмів, зокрема і елементів шлюпкових пристроїв (барабани, шківи) [1–10].

Враховуючи вище наведене, можна констатувати, що одним із напрямків забезпечення надійності металоконструкцій і деталей шлюпкових пристроїв є розробка нових композитних матеріалів (КМ) і захисних покриттів на їх основі із прогнозованими властивостями, що дозволить підвищити термін експлуатації в умовах впливу агресивних зовнішніх і механічних факторів.

Таким чином основним компонентом при формуванні КМ і захисних покриттів на їх основі вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується комплексом покращених властивостей порівняно з іншими відомими реактопластами, а саме: високою міцністю адгезійних з’єднань до металевої основи, можливістю затверджування при низьких температурах, малою усадкою, відсутністю виділення летких речовин

при формуванні у вироби, розвиненою сировинною базою, технологічністю при нанесенні на довговимірні деталі зі складним профілем поверхні [5].

Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), який дозволяє зшивати матеріали при кімнатних температурах. Відомо, що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких структурних мономерних ланок: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Різні стадії зшивання моделювали і досліджували при введенні твердника у композицію за стехіометричного співвідношення компонентів (10 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20) [7].

Як активну добавку для експериментальних досліджень використано синтезовану порошкову залізо-карбідотитанову шихту (ЗКТШ) за вмісту q = 0,025…5,000 мас.ч. Наповнювач отримано методом високовольтного електророзрядного (ВЕР) синтезу. У вигляді вихідного матеріалу використовували суміш порошків наступного вихідного складу: Fe (75 %) + Ti (25 %). При синтезі накопичена енергія одиничного розряду (W_1) становила 1 кДж, а інтегральна питома енергія обробки ($W_{пит}$) становила 25 МДж/кг. За рахунок ВЕР-обробки досягнуто подрібнення усіх оброблених часток та змінився їх фазовий склад у напрямку створення високомодульних сполук Fe (70 %) + Ti (5 %) + TiC (20 %) + Fe_3C (5 %) [11–13], що встановлено кількісним рентгенофазовим аналізом з використанням дифрактометра DRON-4-07 під випромінюванням CuKα.

Наповнений ЗКТШ епоксидний композит формували за наступною технологією: підігрівання епоксидного олігомеру ЕД-20 до температури T = 353 ± 2 К і витримка при даній температурі впродовж часу τ = 20 ± 0,1 хв; гідродинамічне суміщення олігомеру і високомодульної сполуки впродовж часу τ = 10 ± 0,1 хв; ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж часу τ = 1,5 ± 0,1 хв; охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу τ = 60 ± 5 хв; введення твердника і перемішування композиції впродовж часу τ = 5 ± 0,1 хв. Затверджували КМ за режимом: формування зразків та їх витримування впродовж часу τ = 12,0 ± 0,1 год за температури T = 293 ± 2 К, нагрівання зі швидкістю υ = 3 К/хв до температури T = 393 ± 2 К, витримування впродовж часу τ = 2,0 ± 0,05 год, повільне охолодження до температури T = 293 ± 2 К. З метою стабілізації структурних процесів у композиті зразки витримували впродовж часу τ = 24 год на повітрі за температури T = 293 ± 2 К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

У роботі досліджували ударну в’язкість, топологію зламу КМ за допомогою оптичної мікроскопії, швидкість поширення тріщин.

Ударну в’язкість визначали на зразках з розмірами 10 × 15 × 75 мм без надрізу. Випробування проводили на копрі RKP-300 для високошвидкісного навантаження (5,2 м/с) і реєстрацією діаграми деформування в координатах «навантаження – час» і «навантаження – згин зразка». Загальну роботу ударного руйнування матеріалу A розглядали як сукупність роботи зародження $A_з$ і роботи поширення тріщини $A_р$ [14, 15]. Використання програми управління та

запису інформації ударних випробувань «VUHI-CHARPY» дозволило визначити складові енергії руйнування зразка шляхом трансформації залежності «сила – час» (P-t) у залежність «сила – переміщення» (P-s).

У процесі експериментальних досліджень встановлено, що введення у епоксидний зв'язувач ЗКТШ за вмісту $q = 0{,}025$ мас.ч. приводить до підвищення ударної в'язкості до $W = 1{,}2$ Дж/см^2. Це пов'язано із взаємодією активних гідроксильних ОН і вуглецевих С-С груп, на поверхні часток наповнювача з макромолекулами та сегментами епоксидного олігомеру, забезпечуючи при цьому рівномірні відстані між вузлами структурування. Відповідно, збільшується енергія, яка затрачається на руйнування композиту при ударі з $E = 0{,}90$ Дж до $E = 1{,}93$ Дж. Методом оптичної мікроскопії встановлено, що структура таких матеріалів характеризується чітко вираженим криволінійним сколюванням, що поширюються у різних напрямках. Це вказує про створення частками ЗКТШ бар'єрів для поширення тріщин, що забезпечує часткове огинання траєкторії поширення тріщини, та як наслідок збільшення часу поширення тріщини. Тоді як введення синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти за вмісту $q = 0{,}050\ldots5{,}000$ мас.ч. забезпечує незначне зниження ударної в'язкості, що становить – $W = 0{,}9\ldots1{,}1$ Дж/см^2. Додатковий аналіз проведений методом оптичної мікроскопії дозволив встановити утворення значної кількості мікротріщин в об'ємі полімеру, що переходять у магістральні тріщини.

Додатково проводили кількісний аналіз часу поширення тріщини до моменту руйнування розроблених матеріалів.

Показано, що для композитів наповнених ЗКТШ за вмісту $q = 0{,}025$ мас.ч. час поширення тріщини становить – $\tau = 0{,}25$ мс. Тобто, час поширення тріщини зростає більш ніж у 2,0 рази (0,25 мс) при введенні часток ЗКТШ за вмісту $q = 0{,}025$ мас.ч (відносно ненаповнених композитів). Якщо співставити час поширення тріщин з релаксаційними процесами зшитих епоксидних композитів, то можна стверджувати наступне. Стадія зародження тріщини за часовими параметрами співпадає із так званою β-релаксацією в полімерах, тобто це рух окремих бічних функціональних груп. Тоді як час до початку руйнування співпадає за порядком величини з α-релаксацією. Тобто, це основний релаксаційний процес, збудження молекулярних рухів окремих сегментів полімерної сітки та основного ланцюга. Тому, збільшення часу α-релаксації з $\tau = 0{,}10$ мс (для ненаповненого композиту) до $\tau = 0{,}25$ мс (для наповненого композиту) забезпечує збільшення рухливості і гнучкості макромолекул епоксидної смоли, що приводить у свою чергу до збільшення рухливості груп і сегментів сітки полімеру, зміну характеру руйнування матеріалу (перехід з крихкого руйнування до в'язкого) та забезпечує збільшення ударної в'язкості у 2,0 рази

Висновки. У роботі досліджено вплив вмісту синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти на зміну динаміки механічних характеристик, що дозволяє визначити склад захисного покриття, призначеного для захисту суднових шлюпкових пристроїв від зовнішніх і механічних факторів.

Доведено, що для збільшення ударної в'язкості епоксидних композитів необхідно збільшувати час α-релаксації, і показано, що використання синтезованої порошкової залізо-карбідотитанової шихти в кількості 0,025 мас.ч. дозволяє збільшити час α-релаксації в 2,5 рази і відповідно значення ударної в'язкості у 2,0 рази за рахунок підвищеної міжфазової взаємодії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Buketov, A., Smetankin, S., Maruschak, P., Yurenin, K., Sapronov, O., Matvyeyev, V., & Menou, A.: New black-filled epoxy coatings for repairing surface of equipment of marine ships. Transport 35(6), 679–690. (2020). DOI: 10.3846 / транспорт.2020.14286.
2. A. Zayed, Y. Garbatov, C. Guedes Soares: Reliability of ship hulls subjected to corrosion and maintenance. Struct Saf, 43, 1–11, (2013) https://doi.org/10.1016/j.strusafe.2013.01.001.
3. A. Buketov, P. Maruschak, O. Sapronov, D. Zinchenko, V. Yatsyuk, S. Panin: Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites. Transport 31(3). 333–342 (2016) DOI: 10.3846 / 16484142.2016.1212267.
4. Soares, C. G., Garbatov, Y., Zayed, A., & Wang, G.: Influence of environmental factors on corrosion of ship structures in marine atmosphere. Corros Sci, 51(9), 2014–2026 (2009) https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.028.
5. A. Buketov, O. Sapronov, M. Brailo, D. Stukhlyak, S. Yakushchenko, N. Buketova, A. Sapronova, V. Sotsenko. The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites. Advances in Materials Science and Engineering. Article ID 8183761, 5 pages (2019). https://doi.org/10.1155/2019/8183761.
6. Lysenkov, E. A., Stryutskiy, O. V, Gomza, Y. P. and Klepko, V. V.: The Influence of Carbon Nanotubes on the Sensitivity of Humidity Sensors Based on Organic-Inorganic Polymer Materials. Functional Materials 22 (1) 40–46 (2015).
7. O. Sapronov, P. Maruschak, V. Sotsenko, N. Buketova, A. Bertem, A. Sapronova, O. Prentkovskis: Development and Use of New Polymer Adhesives for the Restoration of Marine Equipment Units. J. Mar. Sci. Eng. 8(7) 527 (2020) DOI:https://doi.org/10.3390/jmse8070527.
8. O. Sapronov, P. Maruschak, N. Buketova, O. Leschenko, S. Panin: Investigation of Pm-75 Carbon Black Addition on the Properties of Protective Polymer Coatings. Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures, 2016, AIP Conf. Proc. Vol. 1783, Tomsk, Russia, 2016. P. 020194-1–020194-4. https://doi.org/10.1063/1.4966488.
9. Grytsenko, O., Spišák, E., Dulebová, Ľ., Moravskii, V. and Suberlyak, O.: Sorption Capable Film Coatings with Variable Conductivity. Materials Science Forum 818, 97–100 (2015).
10. Matkovska, L., Iurzhenko, M., Mamunya, Y., Tkachenko, I., Demchenko, V., Synyuk, V., Shadrin, A. and Boiteux, G.H.: Structural Peculiarities of Ion-Conductive Organic-Inorganic Polymer Composites Based on Aliphatic Epoxy Resin and Salt of Lithium Perchlorate. Nanoscale Research Letters 12 (1), 423 (2017).
11. Sizonenko, O. N., Baglyuk, G. A., Raichenko, A. I., Taftai, E. I., Lipyan, E. V., Zaichenko, A. D., Torpakov, A. S. and Guseva, E. V.: Variation in the Particle Size of Fe–Ti–B_4C Powders Induced by High-Voltage Electrical Discharge. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 51(3–4), 129–36 (2012).

12. Sizonenko, O. N., Baglyuk, G. A., Taftai, É. I., Zaichenko, A. D., Lipyan, E. V., Torpakov, A. S., Zhdanov, A. A. and Pristash, N. S.: Dispersion and Carburization of Titanium Powders by Electric Discharge. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 52 (5–6), 247–53 (2013).

13. Syzonenko, O., Sheregii, E., Prokhorenko, S. and Torpakov, A.: Method of Preparation of Blend for Aluminium Matrix Composites by High Voltage Electric Discharge. Machines. Technologies. Materials. 11 (4), 171–73 (2017).

14. A. V. Buketov, A. A. Sapronov, N. N. Buketova, M. V. Brailo, P. O. Marushak, S. V. Panin, M. Yu. Amelin: Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C_{60} particles. Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal 9(2), 141–161 (2018). DOI: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.v9.i2.30.

15. O. O. Sapronov, A. V. Buketov, P. O. Maruschak, S. V. Panin, M. V. Brailo, S. V. Yakushchenko, A. V. Sapronova, O. V. Leshchenko, A. Menou: Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating. Funct. Mater 26 (1), 114–120 (2019) https://doi.org/10.15407/fm26.01.114.

Сапронов Олександр Олександрович *д.т.н., доцент, заступник завідувача кафедри, професор кафедри «Транспортних технологій та механічної інженерії» Херсонської державної морської академії. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1115-6556; e-mail: oo.sapronov@gmail.com.*

Воробйов Павло Олександрович *аспірант кафедри «Транспортних технологій та механічної інженерії» Херсонської державної морської академії. ORCID:0000-0003-4120-2023; e-mail: Vorobyov020291@gmail.com.*

Литвиненко Олександр Віталійович *викладач кваліфікаційної категорії «спеціаліст першої категорії» Херсонського політехнічного фахового коледжу Державного університету «Одеська політехніка». ORCID: 0000-0001-8252-7882; e-mail: ot443443@gmail.com.*

Сапронова Анна Вікторівна *PhD, молодший науковий співробітник наукової групи при кафедрі «Транспортних технологій та механічної інженерії» Херсонської державної морської академії. ORCID: 0000-0002-4327-4293; e-mail: sapronova.ane4ka@gmail.com.*

Соценко Віталій Віталійович *асистент кафедри «Транспортних технологій та механічної інженерії» Херсонської державної морської академії. ORCID: 0000-0003-4384-9373; e-mail: sotsenko.vv@gmail.com.*