

На правах рукописи



ИЛЬИНА ВЛАДА НИКОЛАЕВНА

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа 2023

Работа выполнена на кафедре «Технологические машины и оборудование»
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Кузеев Искандер Рустемович

Официальные оппоненты: **Галимов Энгель Рафикович**
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ» / кафедра
«Материаловедения, сварки и
производственной безопасности», заведующий
кафедрой

Панин Сергей Викторович
доктор технических наук, профессор
ФГБУН «Институт физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук» / лаборатория
механики полимерных композиционных
материалов, заведующий лабораторией

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и
технологий» (г. Уфа)

Защита диссертации состоится «01» марта 2024 года в 12:00 на заседании
диссертационного совета 24.2.428.05, созданного при ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064,
Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Латыпов Олег Ренатович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 наноуполнителей 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 нанокремниевых 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 наноуглеродных 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 наноуглеродных 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 X70 (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 нанокремнеземными 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 нанокремнеземных 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 15.03.02 Технологические машины и оборудование по дисциплине «Физические основы разрушения конструкционных материалов».

Методология и методы исследований

Методология исследований заключалась в поэтапном изучении влияния вида нанокремнеземного 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 нанокремнеземными 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 нанокремнеземных 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, 73-ей научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2021, 2022), XIV, XV международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2021, 2022), Российском промышленном

форуме (Уфа, 2021), XII Всероссийской молодежной научно-практической конференции «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 В.А. за помощь в обсуждении полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и основные задачи, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая ценность результатов работы.

В первой главе приводится анализ российских и зарубежных источников, посвященных технологиям ремонта трубопроводов, обзор исследований в области разработки композитов для заделки трещиноподобных дефектов.

Применяемая на сегодняшний день технология ремонта трубопроводов, заключающаяся в вырезке и замене поврежденных участков, требует прерывания процесса транспортировки продукта, что приводит к существенным финансовым потерям. Необходимость оптимизации производства в современных экономических условиях, а также большое число дефектных участков трубопроводов, нуждающихся в ремонте, требуют создания технологий его проведения, исключающих вырезку труб и прерывание процесса перекачки.

Один из таких методов предполагает установку на дефектные области стальных или стеклопластиковых муфт. Для того, чтобы муфта принимала часть

нагрузки от внутреннего давления на себя и разгружала трубу, необходимо обеспечить плотное прилегание муфты к трубе. Для этого в зазор между ними устанавливают эластичную полимерную прокладку или заполняют пространство эпоксидной смолой. Известная технология ремонта с использованием гибких композитных манжет предполагает намотку на дефектный участок тканого материала, такого как стекловолокно, углеволокно или кевлар, пропитанного в качестве адгезива полиэфирной, винилэфирной, эпоксидной или полиуретановой смолой, которая после отверждения образует твердую оболочку. Использование муфт и манжет имеет недостаток, связанный с локальным изменением жесткости конструкций, поскольку это приводит к возникновению дефекта на соседних от места установки ремонтной системы участках.

В связи с этим развиваются локальные методы ремонта дефектов. Известны способы, предполагающие стягивание берегов трещины с помощью гужонов и специальных приспособлений, однако они требуют физического воздействия на трубопровод, а именно – проведения операций сверления, нарезания резьбы и т.д. Кузеевым И.Р., Гафаровой В.А., Ильиной В.Н., Ильиным С.В. и др. на уровне изобретения разработаны способы заварки неглубоких поверхностных трещиноподобных дефектов путем воздействия на них импульсного магнитного поля.

Отмечается, что применение композитов для ремонта трубопроводов в среднем на 73 % дешевле, чем полная замена поврежденного участка трубы.

Приведен обзор отечественных и зарубежных исследований по созданию композиционных материалов на эпоксидной основе с наноразмерными наполнителями, используемых в том числе для ремонтно-восстановительных работ. По результатам обзора разработаны основные требования к разрабатываемым композитам: 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. Данные свойства позволят обеспечить живучесть объекта с заделанным композитом дефектом.

Во второй главе изложены известные и оригинальные методы и методики исследований, использованные при выполнении диссертационной работы.

В качестве объекта исследований были выбраны композиционные материалы на основе эпоксидной смолы с наночастицами углерода (графеном, нанотрубками и фуллеренами) и разбавителем (керосином, содержащим наноразмерные частицы оксида железа Fe_2O_3).

Предел прочности и относительное удлинение при растяжении композитов определяли в соответствии с ГОСТ 1497-84 с использованием разрывной машины Instron 8801 (Великобритания). Твердость измеряли по методу Супер-Роквелла в соответствии с ГОСТ 22975-78 по шкале HR15T с использованием твердомера Wilson Hardness 574T (Германия). Согласно ГОСТ 34206-2017, была определена усадка композиционного материала путем заполнения металлической формы с ячейками композитом и измерения его усадки с помощью штангенциркуля после отверждения. Принцип определения жидкотекучести композита заключался в измерении скорости перемещения одной его капли по наклонной пластине за определенный промежуток времени. Угол наклона пластины приняли равным 50° . Определение адгезионной прочности соединения композита с металлом при сдвиге проводили в соответствии с ГОСТ Р 57834-2017 с использованием разрывной машины ИР 5113-100 (Россия). Определение адгезионной прочности соединения композита с металлом при отрыве проводили в соответствии с ГОСТ 14760-69 с использованием разрывной машины Instron 8801. Методика исследования смачиваемости поверхности металла композитом заключалась в следующем: на пластину из стали 09Г2С наносили по одной его капле, сразу же после нанесения проводили фотосъемку капле. Угол смачивания определяли в программном комплексе Компас-3D. Фиксация тепловых эффектов в процессе полимеризации композита осуществляли методом тепловизионной съемки с помощью Тепловизора Ti55 IR Flexcam (США). Определение микротвердости осуществляли с помощью микротвердомера ПМТ-3М (Россия) и оптического

микроскопа Axio Scope.A1 (Германия). Для исследования влияния шероховатости поверхности металла на адгезионную прочность при взаимодействии композита 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. Шероховатость стержня контролировали профилометром Time TR200 (Китай). Образцы заполняли композитом, помещали для центрирования и застывания в пластиковую раму. После полного застывания их фиксировали в зажимах разрывной машины Instron 8801 и растягивали до полного разрушения соединения. Поверхностную энергию композитов определяли по методу «лежащей капли». Объем капли дистиллированной воды составлял 15 мг, что обеспечивали применением пипеточного дозатора. Габаритные размеры капли, необходимые для проведения расчетов по методике Е.Д. Щукина, определяли в программном комплексе Компас-3D. Цветную дефектоскопию проводили в соответствии с ГОСТ 18442-80. Магнитно-порошковую дефектоскопию проводили в соответствии ГОСТ Р 56512-2015. Микроструктуру композитов, а также морфологию нанокремнеземных наполнителей исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan MIRA3 (Чехия). Предварительно на поверхность образцов напыляли тонкую пленку углерода с помощью Polaron E6700, толщина покрытия составляла около 20 нм. Образцы для проведения испытаний изготавливали из стали 09Г2С, широко используемой в качестве материала для строительства трубопроводов и оборудования.

В третьей главе представлены исследования, направленные на разработку состава композиционного материала (КМ), который обеспечивал бы живучесть объекта с заделанной трещиной.

Проведены полные факторные эксперименты по плану 2^3 для определения адгезионной прочности соединения «композит - металл» при сдвиге (Рисунок 1).

Проанализировав полученные значения (Рисунок 1) и характер разрушения соединения композитов с металлом, были выбраны оптимальные составы, обеспечивающие баланс адгезионной и когезионной прочности (Таблица 1).

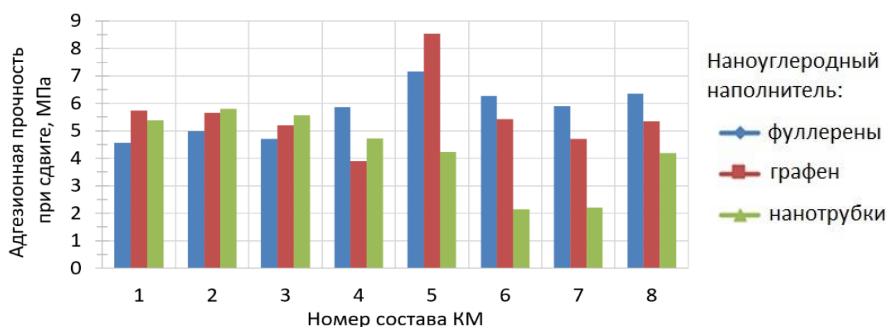


Рисунок 1 – Адгезионная прочность соединения композита с металлом при сдвиге

Таблица 1 – Составы, выбранные для исследования

| Углеродный наполнитель | Эпоксидная смола, мас. % | Отвердитель, мас. % | Наполнитель, мас. % | Разбавитель, мас. % |
|------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Графен | 77 | 14,5 | 5 | 3,5 |
| Фуллерены | 89 | 9,3 | 0,5 | 1,2 |
| Нанотрубки | 80 | 16 | 0,05 | 3,95 |

В четвертой главе представлены исследования влияния углеродных наноразмерных наполнителей на структуру эпоксидных связующих.

Образцы из композиционных материалов с рассматриваемыми углеродными наполнителями испытывали на растяжение, после чего проводили исследование поверхностей разрушения на растровом электронном микроскопе Tescan MIRA3. РЭМ-изображения изломов приведены на Рисунке 2.

Анализируя микростроение излома отвержденной эпоксидной смолы (ЭС) без наполнителей (Рисунок 2 а), отметили, что разрушение носит преимущественно хрупкий характер, 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. Распределение микротрещин имеет «веерообразный» характер.

Добавление графена в качестве наполнителя приводит к образованию слоистой структуры композита (Рисунок 2 б). Поскольку скол оказался прямым, был сделан вывод о хрупком характере разрушения. Механизмом упрочнения такого композита является то, что энергия трещины при ее раскрытии расходуется на преодоление сил трения между слоями композита, а также удлинение пути развития трещины в результате ее ветвления (указано на Рисунке 2 б стрелками).

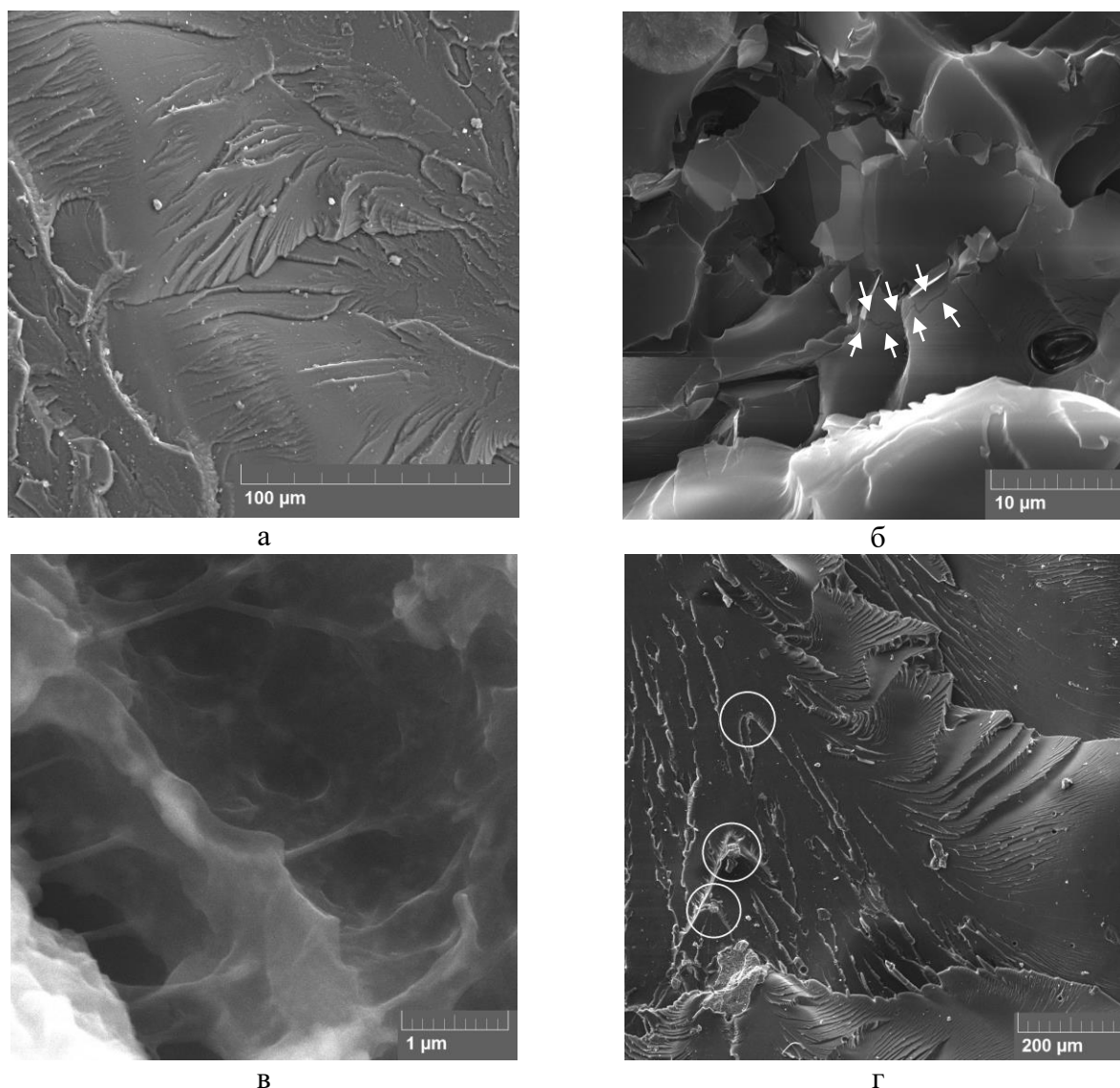


Рисунок 2 – РЭМ-изображения излома: а) отвержденной ЭС без наполнителей; б) КМ с графеном; в) КМ с УНТ; г) КМ с фуллеренами

Добавление в качестве наполнителя УНТ приводит к получению волокнистого композита. УНТ, закрепившись в стенах трещины, препятствуют раскрытию ее берегов (Рисунок 2 в). Механизмом упрочнения композитов при добавлении УНТ является то, что при раскрытии трещины, энергия рассеивается за счет трения при вытягивании УНТ из эпоксидной матрицы.

Добавление фуллеренов заметно не изменяет структуру исходной матрицы, однако в образце появляется большая доля пластического разрушения. Агломераты фуллеренов являются местами задержки фронта трещины, вынуждая его огибать себя (указано кругами на Рисунке 2 г). Это приводит к

образованию новых поверхностей разрушения, увеличению длины фронта трещины и росту энергии, необходимой для разрушения материала. Аналогичные процессы происходят при микролегировании сталей: огибание частиц дислокациями по механизму Орована.

В пятой главе представлены исследования физико-механических свойств разработанных композиционных материалов.

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. Результаты представлены на Рисунке 3.

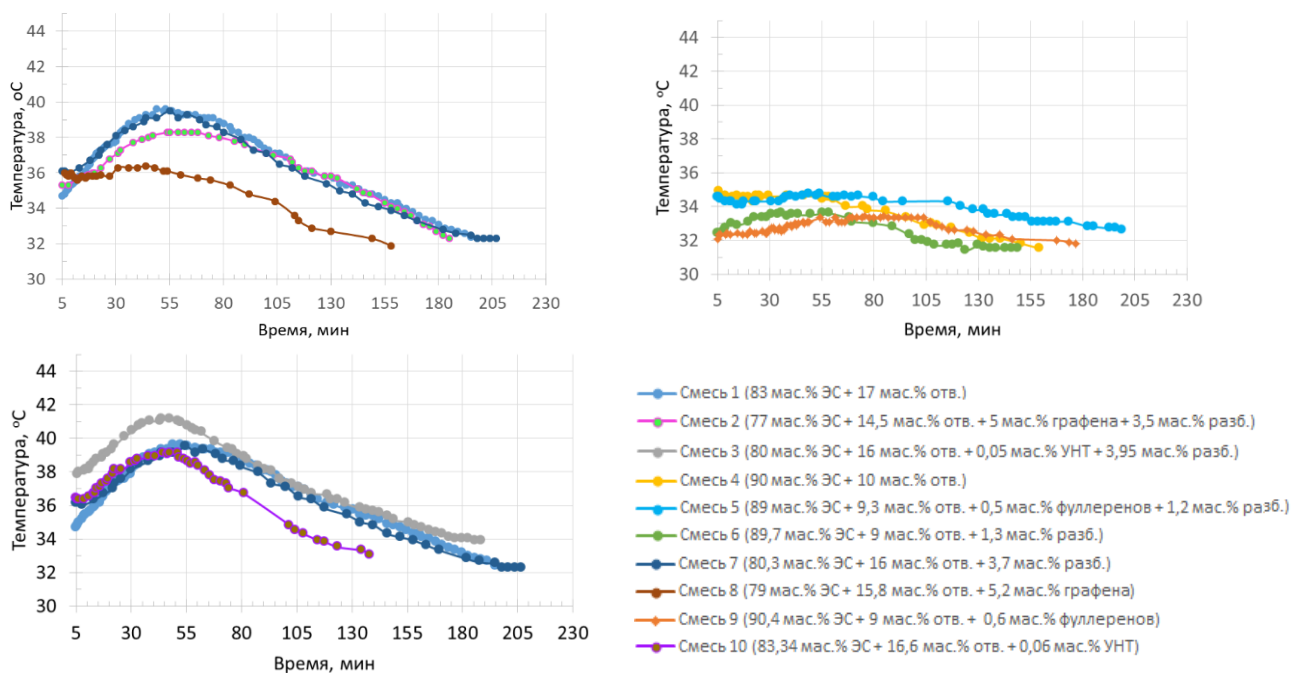


Рисунок 3 – Зависимости изменения температуры композитов от времени при протекании процесса полимеризации

На всех графиках (Рисунок 3) кривые полимеризации композиционных материалов (смеси 2, 3 и 5) находятся выше кривых, соответствующих смесям эпоксидной смолы, отвердителя и наполнителя (смеси 8, 9 и 10). Это связано с тем, что нанокуглеродные 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 площади поверхности. Как следствие, количество макромолекул олигомера, которые входят в состав гранично-фазовых структур, сокращается. При добавлении разбавителя (смеси 2, 3 и 5), происходит снижение вязкости смеси, что дает возможность к разбиению агломератов и более равномерному распределению частиц в композиционном материале.

Обязательным условием заполнения полости трещины композиционным материалом является его высокая жидкотекучесть. Было проведено исследование изменения жидкотекучести композитов за время их полимеризации (Рисунок 4).

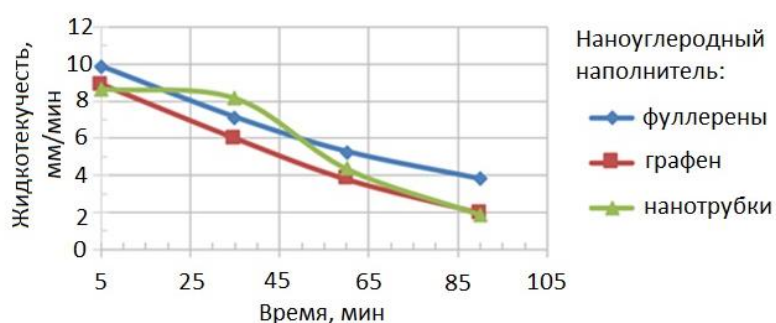


Рисунок 4 – Зависимость жидкотекучести композитов от продолжительности полимеризации

Наибольшей жидкотекучестью в начальный момент (5 мин после смешивания) обладает композиционный материал 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 трещин с небольшой шириной раскрытия. Жидкотекучесть композита, модифицированного УНТ, сохраняется на одном уровне около 35 мин. Это можно связать с тем, что температура композита с УНТ в начальный момент времени значительно выше, чем у других исследуемых композитов, также в течение около 40 мин происходит саморазогрев смеси (Рисунок 4), что предотвращает снижение жидкотекучести композиционного материала, модифицированного УНТ. Данное свойство позволяет рекомендовать его в

качестве ремонтного материала, когда расположение трещиноподобного дефекта не позволяет провести его оперативную заделку.

Исследованы механические характеристики композиционных материалов с разработанными составами. Результаты приведены на Рисунке 5.

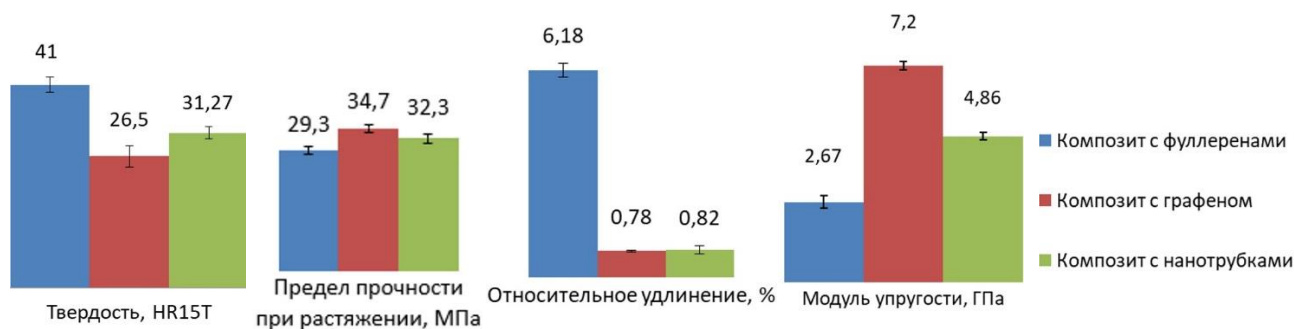


Рисунок 5 – Механические характеристики разработанных композитов

Из гистограмм видно, что наибольшей пластичностью обладает композиционный материал с фуллеренами в качестве наполнителя. Композит с графеном отличается повышенными прочностью и модулем упругости. Значения твердости не изменяются симбатно значениям прочности, в связи с чем было выдвинуто предположение о влиянии поверхностных структур, образующихся при модифицировании эпоксидно-диановой смолы углеродными наполнителями различного кристаллического строения, на твердость композитов.

Для выявления зависимости поверхностной энергии композиционного материала от компонентов, входящих в его состав, была проведена серия экспериментов по определению поверхностной энергии методом «лежащей капли». Результаты представлены на Рисунке 6.

Наблюдается корреляция значений поверхностной энергии композитов со значениями твердости и адгезионной прочности соединения композита с металлом: чем выше энергия поверхности, тем больше твердость (Рисунок 5) и адгезионная прочность соединения «композит - металл» (Рисунок 7).

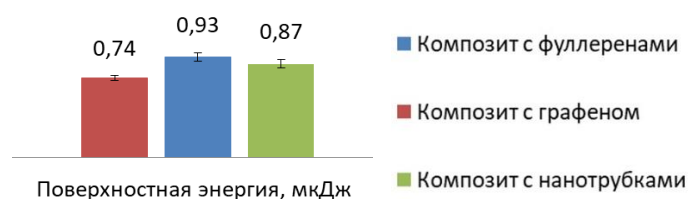


Рисунок 6 – Поверхностная энергия композитов с углеродными наполнителями

Результаты, полученные в ходе проведения экспериментов по определению адгезионной прочности соединения композиционного материала со сталью при отрыве, приведены на Рисунке 7.

Разработанный состав композита с фуллеренами демонстрирует адгезионную прочность соединения материала с металлом выше, чем материалы с другими рассматриваемыми наполнителями, как при сдвиге, так и при отрыве.

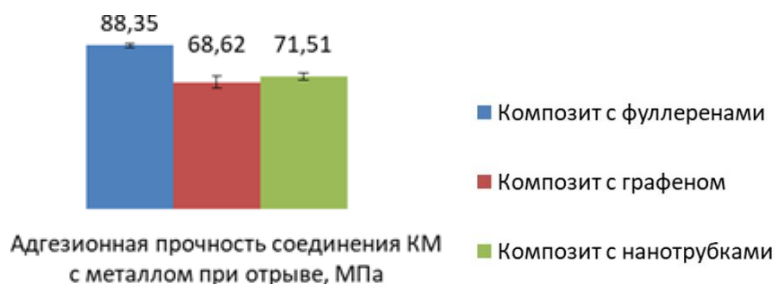


Рисунок 7 – Адгезионная прочность соединения композита с металлом при отрыве

Смачивание композитом поверхности стенок трещины играет ключевую роль в степени ее заполнения: при уменьшении угла смачивания, степень заполнения трещины увеличивается. Было проведено исследование смачиваемости поверхности металла композиционным материалом. Результаты приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Влияние вида наполнителя на смачиваемость поверхности металла композитом

| 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 $0 < \theta < 90^\circ$.

Планируемая область применения композиционного материала – заполнение реальных трещин, в связи с этим была измерена шероховатость поверхности пророщенной на образце трещины, исходя из чего, выбран диапазон шероховатости для исследования влияния шероховатости поверхности металла на адгезионную прочность при взаимодействии композита с металлом.

Эксперименты проводили по методике, описанной в главе 2, полученные результаты приведены на Рисунке 8.

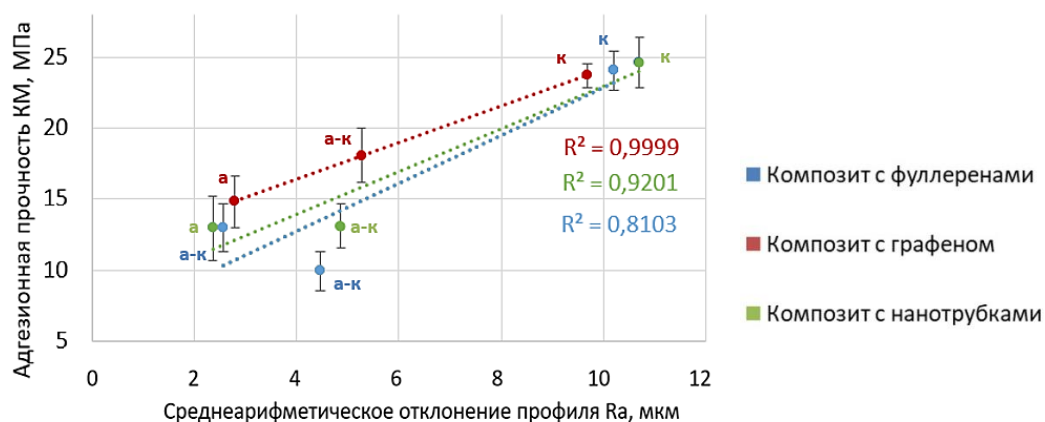


Рисунок 8 – Зависимость адгезионной прочности соединения композита с металлом от шероховатости поверхности металла

Как видно из Рисунка 8, 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.

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 являются причиной снижения прочности композитов за счет появления в них трещин и дефектов. Результаты по определению усадки композитов в процессе полимеризации приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Результаты измерения усадки композита в процессе полимеризации

| Вид углеродного наполнителя | Усадка, мм | | | Среднее значение |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | Эксперимент № 1 | Эксперимент № 2 | Эксперимент № 3 | |
| Графен | 0,05 | 0 | 0,05 | 0,03 |
| Нанотрубки | 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.

С использованием разработанного состава композиционного материала была проведена заделка трещиноподобных дефектов в материале станины турбокомпрессора. За время эксплуатации, прошедшее после ремонта, дальнейшего развития трещиноподобных дефектов не выявлено. Получена справка о внедрении результатов исследования.

В шестой главе представлены исследования трубного образца, вырезанного из магистрального газопровода, со стресс-коррозионными трещинами, расположенными в области продольного сварного шва.

Были проведены исследования связи распределения поверхностной энергии на фрагменте трубопровода с расположением трещин. Объектом исследования был фрагмент магистрального газопровода из стали класса прочности X70 (09Г2С) диаметром 1420 мм. Для наглядного представления дефектов на поверхности образца были проведены цветная и магнитно-порошковая дефектоскопии, в результате чего выявлена разветвленная трещина в области сварного шва (Рисунок 9).

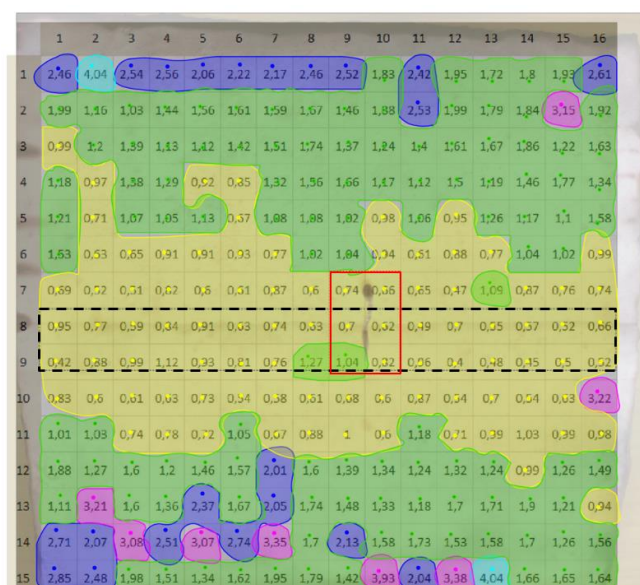
На образец для исследования поверхностной энергии с внешней стороны была нанесена разметка. В каждой клетке методом «лежащей капли» измерено значение поверхностной энергии. Полученные значения были нанесены на фото образца после проведения цветной дефектоскопии (Рисунок 10). Сварной шов выделен на Рисунке 10 черным цветом, а область трещины – красным.

Анализ распределения поверхностной энергии проводили исходя из концепции, по которой общая энергия, запасенная твердым телом, распределяется на объемную и поверхностную части. При этом изменение объемной энергии приводит к изменению поверхностной. 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.



Рисунок 9 – Фотография выявленной разветвленной трещины в области сварного шва:
а) цветная дефектоскопия, б) магнитно-порошковая дефектоскопия



Значения поверхностной энергии, мкДж:



Рисунок 10 – Распределение поверхностной энергии на металле внешней стороны образца

Обнаруженная на поверхности трещина (Рисунок 9) была заполнена КМ с фуллеренами. Для лучшего проникновения композита в полость трещины была использована методика, предложенная Гафаровой В.А.: внедрение ремонтного состава под действием вакуума, что позволяет увеличить его проникающую способность в полость дефекта по сравнению с гравитационным проникновением.

Для изучения степени проникновения композита в полость трещины темплет был разрезан поперек видимой на поверхности части заделанной

трещины. На Рисунке 11 а приведен макроснимок образца, на котором видна разветвленная трещина.

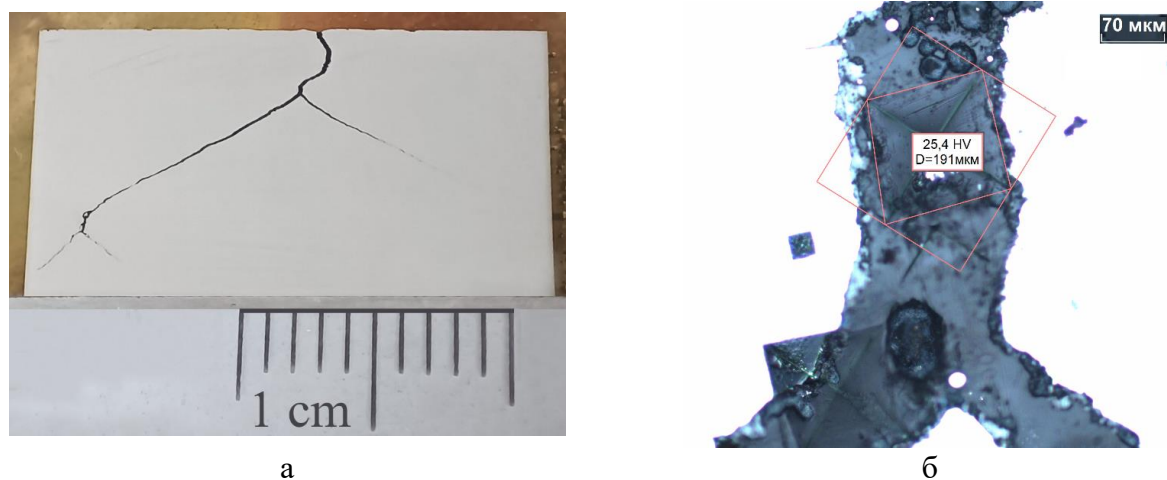


Рисунок 11 – Разветвленная трещина, заполненная композитом с фуллереновым наполнителем

В нескольких точках по длине трещины было определено значение микротвердости (Рисунок 11 б). Поскольку полученные значения попали в интервал измеренной ранее микротвердости композита с фуллеренами ($26,28 \pm 1,01$ HV), сделали вывод, что полость трещины заполнена данным композитом, что подтверждает ценность проведенных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 На основе эпоксидной смолы ЭД-20 с нанокремнеземными 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 нанокремнеземных 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 нанокремниевых 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.

Основные результаты работы опубликованы в 13 научных трудах, в том числе:
- в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК
Министерства науки и высшего образования РФ:

1 Ильина, В.Н. Адгезионная и когезионная прочность композиционного материала с углеродными наполнителями для заделки трещин / В.Н. Ильина, В.А. Гафарова, Д.Е. Бугай, С.В. Ильин, И.Р. Кузеев // Нефтегазовое дело. 2021. Т. 19, № 6. С. 124-133.

2 Ильина, В.Н. Распределение поверхностной энергии на фрагменте газопровода с трещиной в сварном соединении / 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.

3 Ильина, В.Н. Физико-механические свойства композитов с наноразмерными углеродными наполнителями для заделки трещин / В.Н. Ильина, С.В. Ильин, В.А. Гафарова, Д.Е. Бугай, И.Р. Кузеев // Нефтегазовое дело. 2023. Т. 21, № 4. С. 99-108.

- в рецензируемых научных изданиях, включенных в международные базы данных:

1 Ильина, В.Н. Влияние нанокремнеземных наполнителей на свойства композиционных материалов / 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.

2 Ильина, В.Н. Исследование влияния нанокремнеземных 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.

- технические объекты интеллектуальной собственности:

1 Пат. 2787285 С1 Российская Федерация, МПК В23Р 6/00, С21D 1/04, В22D 19/10. Способ восстановления металлического изделия с поверхностными трещинами / 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.

2 Пат. 2787283 С1 Российская Федерация, МПК В23Р 6/00, С21D 1/04, В22D 19/10. Способ заделки трещин на поверхности металлического изделия / 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.

3 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.

- публикации в прочих изданиях:

1 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.

2 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.

3 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.

4 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.

5 Ильина, В.Н. Применение композита на эпоксидной основе, модифицированного фуллеренами и кerosином, 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.