

УДК 620.178.16:678.686

DOI: 10.18372/0370-2197.2(91).15528

О. Ю. ПОЛОЗ<sup>1</sup>, Ю. Р. ЕБІЧ<sup>2</sup><sup>1</sup>ТОВ «Нові технології», Дніпро, Україна<sup>2</sup>ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна

## ПОВЕДІНКА ЗНОСОСТІЙКИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ В УМОВАХ КОНТАКТНО-ДИНАМІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ

*Встановлено поведінку захисних зносостійких епоксидних матеріалів на основі промислової діанової смоли ЕД-20, що працюють в динамічних умовах жорсткого ударно-абразивного зношування, з урахуванням впливу їх структурних особливостей, співвідношення пружної та в'язкої складових енергії деформування на час основних фаз процесу, величину деформації та зносостійкість. З'ясовано, що зносостійкість промислових епоксидних композитів узгоджується із основними параметрами процесу їх деформування при контактнотдинамічному навантаженні. Розроблений промисловий склад композиту із застосуванням мультидисперсного силіцій карбїду за зносостійкістю не поступається кращим світовим аналогам.*

**Ключові слова:** епоксидні матеріали, активна та пасивна фази деформування, складові енергії деформування, структура, зносостійкість.

**Вступ.** Значна кількість промислового обладнання в Україні і світі працює в умовах жорсткого ударно-абразивного зношування при динамічному навантаженні, для захисту та відновлювання якого використовуються епоксидні композиційні матеріали [1-3] з застосуванням високотвердих за шкалою Мооса наповнювачів – силіцій та бор карбїди, силіцій нітрид, корунд та ін. [4]. Аналіз термінів експлуатації і причин руйнування деталей та обладнання, яке контактує з абразивними потоками, показав [5], що проблема підвищення його надійності залишається актуальною для гірничозбагачувальної, газодобувної промисловості, ряду інших галузей. Ця проблема вирішується шляхом впровадження нових зносостійких матеріалів, а подальше розширення номенклатури зносостійких деталей і підвищення терміну їх експлуатації пов'язано з необхідністю розвитку знань в області зношування епоксидних композицій.

**Огляд публікацій та аналіз невирішених проблем.** Питання абразивного зношування епоксидних композиційних матеріалів знаходяться в центрі уваги багатьох дослідників [6-10 та ін.], так як їх вирішення дозволяє розробити ефективні для певних умов експлуатації захисні зносостійкі композити, покриття. Однак в цих дослідженнях, що стосуються зношування епоксидних композицій в потоці абразивних матеріалів, практично не розглянуто такі важливі аспекти проблеми, як етапи руйнування та їх зв'язок з деформаційними характеристиками матеріалів. Взаємодія потоку твердих частинок із зносостійкою поверхнею ділиться на активну і пасивну фази. Час активної фази занурення в поверхню  $t_1$  та час пасивної фази відскоку частинок від поверхні  $t_2$  для абсолютно пружного удару однаковий і може бути розрахований з урахуванням теорії Герца [11]. Однак внаслідок дисипації енергії у в'язкопружному матеріалі швидкість відскоку зменшується. При ідеально в'язкому ударі  $t_2 \rightarrow \infty$ , і це означає, що частинки залишилися у поверхневому шарі матеріалу. Таким чином, співвідношення ( $\alpha$ ) пружної ( $E_p$ ) та в'язкої ( $E_v$ ) складових енергії деформування зносостійкого матеріалу при динамічному навантаженні буде суттєво впливати на відмічені фази

процесу і відповідно на його зносостійкість при дії абразивного середовища під різними кутами. Усунення цього пробілу в дослідженнях слід віднести до пріоритетних завдань розвинення теорії зношування епоксидних композицій, що працюють в жорстких умовах контактно-динамічного навантаження.

**Мета роботи.** Встановлення поведінки захисник зносостійких епоксидних матеріалів для виробів, що працюють в жорстких динамічних умовах взаємодії з потоком твердих частинок середовища (циклони, трубопроводи, промислове насосне та вентиляторне обладнання та ін.), з урахуванням впливу співвідношення пружної та в'язкої складових енергії їх деформування, структурних особливостей на час активної і пасивної фаз процесу, величину деформації та зносостійкість.

**Предмети та методи дослідження.** Як епоксидну матрицю використовували діанову смолу ЕД-20 згідно до ГОСТ 10587-84 (ММ = 390 г/моль, вміст епоксидних груп 21,2 % мас.), твердників – промислові поліаміни різних світових виробників (ПЕПА – Росія, CeTePox 1410H – Італія, Epicure F-205 – Англія, Polyamine B – Швеція, Ancamine 2692 – США), характеристики яких представлено в [10]. Ці твердники дозволяють регулювати тривимірну структуру епоксидних композиційних матеріалів, енергію деформування та забезпечувати необхідний комплекс їх фізико-механічних властивостей [10]. В матрицю вводили один із найбільш доступних з високою твердістю за шкалою Мооса наповнювач (20-300 мас.ч. на 100 мас.ч. смоли) – силіцій карбід F1000 з розміром частинок 5-7 мкм (ТУ У24.1-00222226-059:2006). Композиції готували шляхом введення в епоксидну діанову смолу ЕД-20 активного розбавника – дигліцидилового етеру діетиленгліколя ДЕГ-1(10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20) з вмістом епоксидних груп 25,7% мас. – ненаповнені композиції, наповнювача – наповнені композиції в реактор періодичної дії при температурі 60°C, перемішували протягом 15 хв. Твердники вводили в композиції перед їх застосуванням при температурі 20-23°C з перемішуванням. Композиції отверджували за енергозберігаючою технологією при 20°C протягом 24 год з доотвердженням за розробленим оптимальним режимом 80°C×2,4 год + 100°C×2,1 год для покращення їх властивостей.

Динамічні властивості епоксидних композицій визначали при 22±2°C за допомогою пристрою ИПМ-1К, розробленого в Інституті прикладної фізики НАН Білорусі, із застосуванням відповідних математичних залежностей. В методі динамічного індентування, що застосовується в пристрої, використовується удар жорстким індентором по композиційному матеріалу в однократному імпульсному режимі [12] з фіксацією активної та пасивної фаз процесу, величини максимальної деформації композицій  $h_{max}$ . В'язкопружні властивості при цьому характеризували з використанням моделей Максвелла та Кельвіна-Фойхта. Динамічне навантаження моделює найбільш жорсткі умови експлуатації композиційних матеріалів.

Зношування епоксидних матеріалів знаходили при найбільш тяжких умовах випробування – під дією газоабразивного середовища (річковий пісок Придніпровського родовища з розміром частинок 0,5-0,9 мм) при різних кутах атаки абразиву (15-90°) і швидкості потоку частинок 76 м/с згідно до ГОСТ 23.201-78 на відцентровому прискорювачі ЦУК-3.

**Результати дослідження та їх обговорення.** На рис.1 представлено характерні залежності для ненаповнених епоксидних композицій, отверджених різними промисловими поліамінними твердниками.

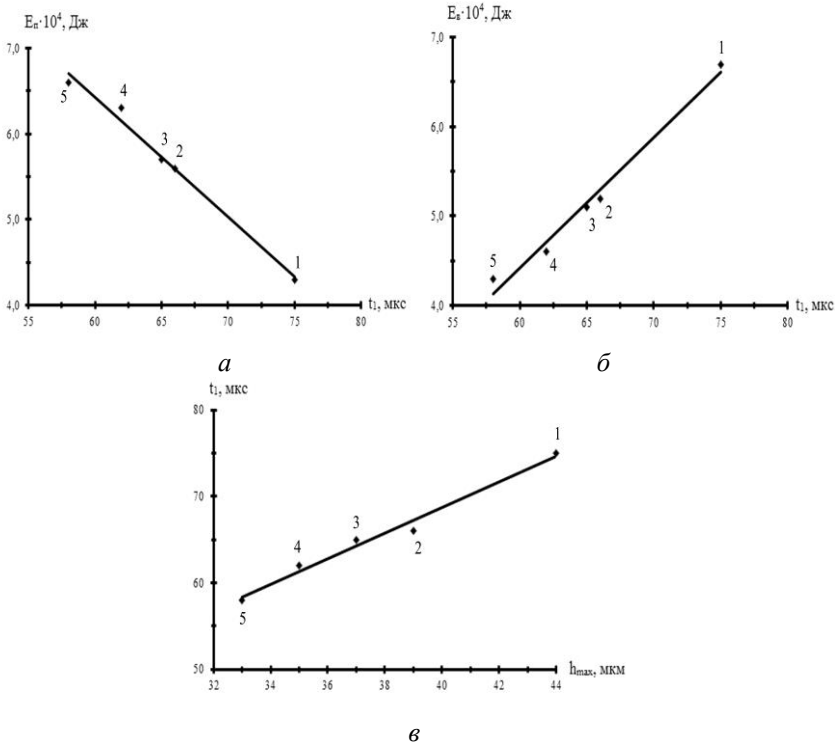


Рис. 1. Взаємозв'язок часу активної фази деформування  $t_1$  ненаповнених епоксидних композицій, отверджених поліамінами, із складовими енергії деформування (*a* – пружної  $E_p$  і *б* – в'язкої  $E_v$ ) та їх максимальної деформації  $h_{max}$  із  $t_1$  (*в*): 1 – Ancamine 2692; 2 – ПЕПА; 3 – Polyamine B; 4 – Епикюре F-205; 5 – CeTePox 1410H

Згідно даним рис.1, *в*, як і очікувалось, величина максимальної деформації композицій  $h_{max}$  збільшується із часом дії активної фази контакту. Залежності ж часу активної фази контакту  $t_1$  від пружної та в'язкої складових енергії деформування матеріалів мають антибатний характер (рис.1, *a*, *б*). Час активної фази  $t_1$  (рис.2, *a*) та величина максимальної деформації  $h_{max}$  (рис. 2, *б*) від співвідношення складових (пружної та в'язкої) енергії деформування  $\alpha$  мають ідентичний характер і показують, що для досягнення мінімальних значень відмічених характеристик співвідношення цих складових енергії деформування складатиме  $\sim 1,60-1,95$ . Характерно, що усі наведені залежності мають прямулінійний характер з коефіцієнтом парної кореляції 0,99 і відповідають рівнянням 1-5, розрахованим за допомогою пакету програм STATISTICA для MS Excel:

$$y_1 = 0,664x_1 - 5,675; \quad (1)$$

$$y_2 = -70700,637x_2 + 105,499; \quad (2)$$

$$y_3 = 67444,571x_3 + 30,264; \quad (3)$$

$$y_4 = -18,505x_4 + 86,444; \quad (4)$$

$$y_5 = -12,348x_5 + 51,776, \quad (5)$$

де  $y_1, y_5$  – максимальна величина деформації  $h_{max}$ , мкм;  $y_2, y_3, y_4$  – час активної фази деформування  $t_1$ , мкс;  $x_1$  – час активної фази деформування  $t_1$ , мкс;  $x_2$  – пружна складова енергії деформування  $E_p$ , Дж;  $x_3$  – в'язка складова енергії деформування  $E_v$ , Дж;  $x_4, x_5$  – співвідношення складових (пружної та в'язкої) енергії деформування  $\alpha$ .

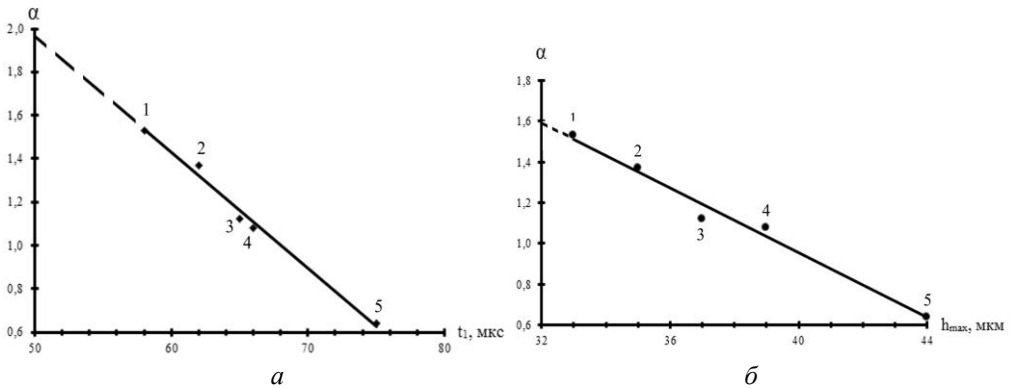


Рис. 2. Взаємозв'язок часу активної фази деформування  $t_1$  (а) та максимальної деформації  $h_{max}$  (б) ненаповнених епоксидних композицій, отверджених поліамінами, із співвідношенням складових енергій деформування (пружної  $E_{II}$  і в'язкої  $E_{в}$ )  $\alpha$ : 1 – CeTePox 1410H; 2 – EpiKure F-205; 3 – Polyamine B; 4 – ПЕПА; 5 – Ancamine 2692

Для наповнених силіцій карбідом епоксидних композицій характер залежностей змінюється (рис. 3), що вказує на вклад в процес деформування, окрім структури тривимірної сітки, дисперсної структури композитів та густини полімерного прошарку на межі поділу фаз, відмічених в [13].

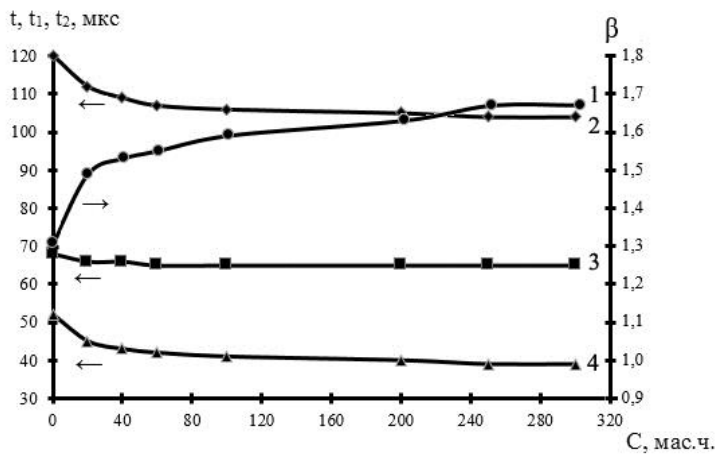


Рис. 3. Вплив концентрації (С) силіцій карбїду F1000 на параметри процесу деформування епоксидних композитів, отверджених ПЕПА: 1 – співвідношення активної та пасивної фаз процесу деформування  $\beta$ ; 2 – загальний час процесу деформування  $t$ ; 3 – час активної фази деформування  $t_1$ ; 4 – час пасивної фази деформування  $t_2$

Із збільшенням концентрації наповнювача С (мас.ч. на 100 мас.ч. смоли ЕД-20) в композиціях зменшується загальний час  $t$ , час активної  $t_1$  та пасивної  $t_2$  фаз їх деформування (рис. 3).

В той же час відношення терміну перебігу активної фази деформування до пасивної  $t_1/t_2$  ( $\beta$ ) збільшується внаслідок зменшення в більшій мірі пасивної фази процесу. При цьому спостерігається зменшення співвідношення складових пружної і в'язкої енергій деформування  $\alpha$  (рис. 4, крива 2) композитів і відповідно збільшується їх зношування  $\Delta V$  (рис. 4, крива 1). Слід відмітити, що при значній концентрації наповнювача (200-300 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20) співвідношення

$\alpha$  не змінюється, але зношування композитів підвищується. Це пояснюється (рис. 5) зміною густини полімерного прошарку на межі поділу фаз  $\rho_n$  та структурного параметру  $A$  взаємодії полімер-наповнювач [13], вклад яких в структурні зміни та властивості композитів має антибатний характер: збільшення  $\rho_n$  має позитивний вплив на підвищення пружної складової енергії деформування, а збільшення параметру  $A$  свідчить про зменшення ступеня взаємодії полімеру з силіцій карбідом внаслідок агрегації частинок наповнювача [13]. При цьому вклад параметру  $A$  в структурні зміни композитів превалює над вкладом густини полімерного прошарку на межі поділу фаз  $\rho_n$ , що пов'язано, вочевидь, із зменшенням кількості епоксидної смоли, яка взаємодіє з наповнювачем при підвищених його концентраціях [13].

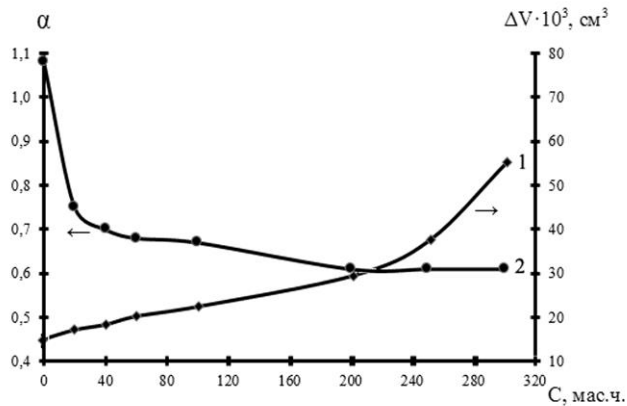


Рис.4 . Вплив концентрації (С) силіцій карбїду F1000 на максимальне зношування  $\Delta V$  при куті атаки абразиву  $45^\circ$  (1) та співвідношення складових енергї деформування (пружної  $E_n$  та в'язкої  $E_v$ )  $\alpha$  (2) епоксидних композитів, отверджених ПЕПА

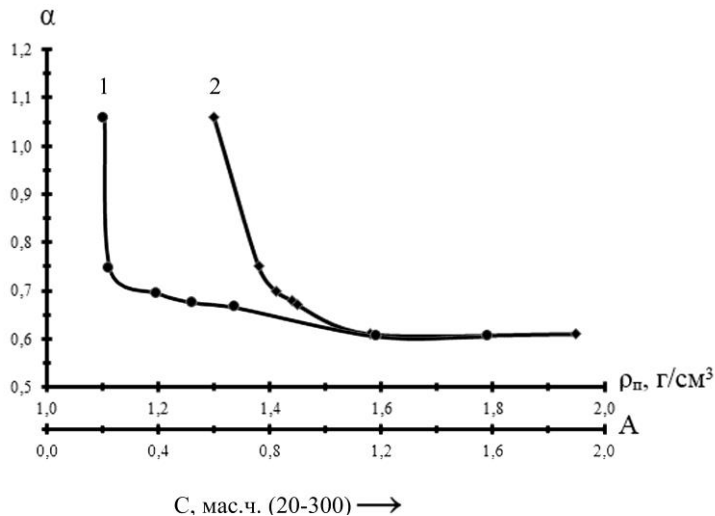


Рис. 5. Залежності співвідношення складових енергї деформування (пружної  $E_n$  та в'язкої  $E_v$ )  $\alpha$  від структурного параметру  $A$  взаємодії полімер-наповнювач (1) та густини полімерного прошарку на межі поділу фаз  $\rho_n$  (2) для епоксидних композитів, отверджених ПЕПА, з різним наповнюванням С (20-300 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20) силіцій карбїдом F1000

Досліджені закономірності спостерігаються і для промислових захисних епоксидних композитів (табл. 1), тобто їх зносостійкість відповідає співвідношенням активної та пасивної фаз процесу  $t_1/t_2$  ( $\beta$ ), величинам максимальної деформації  $h_{max}$  матеріалів.

Таблиця

**Основні параметри деформування промислових зносостійких композитів при контактнo-динамічному навантаженні та їх максимальне зношування  $\Delta V$**

Країна-виробник	$t_1$ , мкс	$t_2$ , мкс	$t$ , мкс	$t_1/t_2$	$h_{max}$ , мкм	$\Delta V \cdot 10^3$ , см <sup>3</sup>
Україна (серійний склад)	64	40	104	1,60	42,8	57,6
Україна (дослідний склад)	58	41	99	1,41	35,4	29,3
Великобританія (Belzona 1121)	63	42	105	1,50	42,2	55,1
Канада (Silaplate Solutions)	58	42	100	1,38	35,0	27,3
Німеччина (Loctite 7219)	59	42	101	1,40	35,2	28,1

Розроблений дослідний промисловий склад композиту із застосуванням мультидисперсного силіцій карбїду за параметрами деформування та зносостійкістю не поступається кращим світовим аналогам. Таким чином, поведінка наповнених зносостійких епоксидних композитів при контактнo-динамічному деформуванні визначається особливостями їх структури, що впливає на час основних фаз процесу, складові енергії деформування та їх співвідношення і, як результат, на зносостійкість захисних матеріалів.

**Висновки.** Визначено вплив складових енергії деформування – пружної та в'язкої на перебіг активної (занурення в матрицю) та пасивної (відскок) фаз процесу і встановлено прямолінійні залежності між цими параметрами для не-наповнених епоксидних композицій; для наповнених силіцій карбїдом композитів характер цих залежностей змінюється на нелінійний, що пов'язано із вкладом у процес деформування сформованої їх дисперсної структури. Встановлено залежність інтенсивного газообразивного зношування наповнених силіцій карбїдом F1000 епоксидних композитів від співвідношення складових (пружної та в'язкої) енергії деформування  $\alpha$  і показано, що при характерних для промислових складів підвищених концентраціях наповнювача (>200 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли) має суттєвий вплив вклад в процес деформування структурного параметру  $A$  взаємодії полімер-наповнювач та густини полімерного прошарку на межі поділу фаз  $\rho_n$ . З'ясовано, що зносостійкість промислових епоксидних композитів узгоджується із основними параметрами процесу їх деформування при контактнo-динамічному навантаженні. Розроблений промисловий склад композиту із застосуванням мультидисперсного силіцій карбїду за зносостійкістю не поступається кращим світовим аналогам.

**Список літератури**

1. Mark H. F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / ed. by H. F. Mark. – John Wiley & sons, 2002. – 3005 p.
2. Pascault J. R. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations / ed. by J.R. Pascault and J.J. Williams. – John Wiley & sons, 2010. – 367 p.
3. Petrie E. M. Epoxy Adhesive Formulations / E. M. Petrie. – McGRAW-HILL, 2006. – 536 p.

4. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання: навчальний посібник / С. А. Курта. – Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпат. нац. у-ту ім. В. Стефаника, 2012. – 296 с.
5. Полоз О. Ю. Зносостійкі епоксидні композити конструкційного призначення / О. Ю. Полоз, С. Г. Липицький, С. М. Кущенко // Хімічна промисловість України. – 2015. - №5 (130). – С. 25-27.
6. Rabinovicz E. Friction and Wear of Materials / E. Rabinovicz. – New York: Wiley, 1965. – 244 p.
7. Ягер М. Абразивный износ – неразрешимая проблема? / М. Ягер, К. Готье // Композитный мир. – 2010. – №2. – С. 6–15.
8. Chowdhury M. A. Experimental Investigation of Friction Coefficient and Wear Rate of Composite Materials Sliding Against Smooth and Rough Mild Steel Counter faces / M. A. Chowdhury, D. M. Nuruzzaman, B. K. Roy, S. Samad, R. Sarher, a. H. M. Rezwani // Tribology in Industry. – 2013. – Vol. 35. – No. 4. – P. 286–296.
9. Wu Linmin. Abrasive Resistant Coating – A. Review / Linmin Wu, Xingye Guo, Jing Zhang // Lubricants. – 2014. – No. 2. – P. 66-89.
10. Prokopchuk N. R. Viscoelastic transition and properties of the filled wear-resistant epoxy composites / N. R. Prokopchuk, R. M. Dolinskaya, A. Y. Poloz, Y. R. Ebich // Elastometry. – 2018. – Vol. 22. – No. 2 (115). – P. 136–142.
11. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия: Пер. с англ. / К. Джонсон. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
12. Крень А. П. Определение вязкоупругих параметров методом динамического-indentирования с использованием нелинейной модели деформирования / А. П. Крень, В. А. Рудницкий, И. Г. Дейкун // Каучук и резина. – 2004. – №6. – С. 19–23.
13. Полоз О. Ю. Особливості міжфазної взаємодії в епоксидних композитах, наповнених силіцій карбідом / О. Ю. Полоз, В. І. Штомпель, К. С. Бурмістров, Ю. Р. Ебіч // Питання хімії та хімічної технології. – 2020. – №1 (128). – С. 39–45.

Стаття надійшла до редакції 01.04.2021.

**Полоз Олексій Юрійович** – к.т.н., начальник відділу науково-технічного розвитку ТОВ «Нові технології».

**Ебіч Юрій Рахміслевич** – д-р. хім. наук, професор, професор кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» e-mail: [ua.apolo@gmail.com](mailto:ua.apolo@gmail.com).

O. Yu. POLOZ, Yu. R. EBICH

## BEHAVIOR OF WEAR-RESISTANT EPOXY COMPOSITIONS IN CONDITIONS OF CONTACT-DYNAMIC LOADING

A significant amount of industrial equipment in Ukraine and the world operates under conditions of severe shock-abrasive wear under dynamic loading, to protect the restoration of which epoxy composite materials are used using high-hard Mohs fillers - silicon and boron carbides, silicon nitride, corundum, etc. Analysis of the terms of operation and causes of destruction of parts and equipment in contact with abrasive streams, showed that the problem of improving its reliability remains relevant for the mining, gas industry, a number of other industries. This problem is solved by the introduction of new wear-resistant materials, and further expansion of the range of wear-resistant parts and increase their service life is associated with the need to develop knowledge in the field of wear of epoxy compositions. However, studies, which consider the wear of epoxy compositions in the flow of abrasive materials, practically do not consider such important aspects of the problem as the stages of deformation and their relationship with characteristics of materials. The influence of the deformation energy components - elastic and viscous on the course of active (introduction in the matrix) and passive (rebound) phases of the process is determined and rectilinear dependences between these parameters for unfilled epoxy compositions are established; for silicon-filled carbide composites, the nature of these dependences changes to nonlinear, which is due to the contribution to the process of deformation of the formed dispersed structure. The dependence of intensive gas abrasive wear silicon carbide F1000 filled epoxy composites on the ratio of energies of elastic and viscous deformation is established and it is shown that at characteristic for industrial compositions elevated concentrations of filler ( $> 200$  wt.h. per 100 wt.h. epoxy resin) has an impact on the process of deformation of the structural parameter A of the polymer-filler interaction and the density of the polymer layer at the phase boundary  $\rho_n$ . It was found that the wear resistance of industrial epoxy composites is consistent with the main parameters of the process of their deformation under contact-dynamic loading.

**Keywords:** epoxy materials, active and passive deformation phases, deformation energy components, structure, wear resistance.

### References

1. Mark H. F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / ed. by H. F. Mark. – John Wiley & sons, 2002. – 3005 p.
2. Pascault J. R. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations / ed. by J.R. Pascault and J.J. Williams. – John Wiley & sons, 2010. – 367 p.
3. Petrie E. M. Epoxy Adhesive Formulations / E. M. Petrie. – McGRAW-HILL, 2006. – 536 p.
4. Kurta S. A. Napovnyuvachi – syntez, vlastyvoli ta vykorystannya: navchal'nyy posibnyk / S. A. Kurta. – Ivano-Frankivs'k: Vyd-vo Prykarpat. nats. u-tu im. V. Stefanyka, 2012. – 296 p.
5. Poloz O. Yu. Znosostyky epoksydni kompozyty konstruktivnoho pryznachennya / O. Yu. Poloz, S. H. Lypyt'sky, S. M. Kushchenko // Khimichna promyslovist' Ukrainy. – 2015. – №5 (130). – P. 25–27.
6. Rabinovicz E. Friction and Wear of Materials / E. Rabinovicz. – New York: Wiley, 1965. – 244 p.
7. Yaher M. Abrazyvnyy yznos – nerazreshymaya problema / M. Yaher, K. Hot'e // Kompozytnyy myr. – 2010. – №2. – P. 6–15.
8. Chowdhury M. A. Experimental Investigation of Friction Coefficient and Wear Rate of Composite Materials Sliding Against Smooth and Rough Mild Steel Counter faces / M. A. Chowdhury, D. M. Nuruzzaman, B. K. Roy, S. Samad, R. Sarher, a. H. M. Rezwani // Tribology in Industry. – 2013. – Vol. 35. – No. 4. – P. 286–296.
9. Wu Linmin. Abrasive Resistant Coating – A. Review / Linmin Wu, Xingye Guo, Jing Zhang // Lubricants. – 2014. – No. 2. – P. 66–89.
10. Prokopchuk N. R. Viscoelastic transition and properties of the filled wear-resistant epoxy composites / N. R. Prokopchuk, R. M. Dolinskaya, A. Y. Poloz, Y. R. Ebich // Elastomery. – 2018. – Vol. 22. – No. 2 (115). – P. 136–142.
11. Dzhonson K. Mekhanyka kontaktynoho vyzaymodeystvyia: Per. s anhl. / K. Dzhonson. – M.: Myr, 1989. – 510 p.
12. Kren' A. P. Opredelenye vyzkoupruhykh parametrov metodom dynamycheskoho yndentyrovannya s ispol'zovanyem nelyneynoy modely deformyrovannya / A. P. Kren', V. A. Rudnytskiy, Y. H. Deykun // Kauchuk y rezyna. – 2004. – №6. – P. 19–23.
13. Poloz O. Yu. Osoblyvosti mizhfaznoyi vyzayemodiyi v epoksydnykh kompozytakh, napovnynykh sylitsiy karbidom / O. Yu. Poloz, V. I. Shtompel', K. S. Burmistrov, Yu. R. Ebich // Pytannya khimiyi ta khimichnoyi tekhnolohiyi. – 2020. – №1 (128). – P. 39–45.