

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
„КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
„КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ШИЛОВИЧ Ярослав Ігорович**

УДК [666.3.022.66+666.295.1]:66-963

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

**Процес наномодифікації кераміки та прогнозування фізико-механічних  
властивостей нанокерамічних матеріалів**

05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

\_\_\_\_\_ Я. І. Шилевич

Науковий керівник ПАНОВ Євген Миколайович, доктор технічних наук , професор

Київ - 2021

## АНОТАЦІЯ

Шилович Я. І. Процес наномодифікації кераміки та прогнозування фізико-механічних властивостей нанокерамічних матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – Процеси та обладнання хімічної технології. Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського», Міністерство освіти і науки України, Київ, 2021 р.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню процесів наномодифікації керамічних матеріалів при їх виготовленні, а саме введення наноматеріалів в шлікер у вигляді водяної суспензії з вуглецевими наноматеріалами та дослідженню фізико-механічних властивостей отриманих наномодифікованих матеріалів. Досліджено процес виготовлення нановмісної суспензії, при якому розбивання агломератів наноматеріалів відбувається з використанням процесу ультразвукової диспергації. Визначено значення кавітаційного тиску, достатнього для розбивання агломератів наноматеріалів, що являється визначальним для вибору диспергуючого обладнання в процесі виробництва наномодифікованих керамічних матеріалів.

Проведено аналітичний огляд літератури, що стосується сучасних напрямків наномодифікації будівельних матеріалів, способів їх виготовлення, експериментального дослідження впливу наномодифікації на властивості отриманих матеріалів та чисельного моделювання фізико-механічних властивостей наноматеріалів.

За результатами виконаного огляду встановлено, що необхідність у запровадженні будівельних матеріалів, в тому числі керамічних, з поліпшеними експлуатаційними властивостями зростає. Одним з напрямків поліпшення якості композиційних матеріалів, в тому числі будівельних, є застосування

нанотехнологій. Введення наносистем в надмалих кількостях (менших за 0,5%) призводить до підвищення механічних та експлуатаційних властивостей. Для введення наноматеріалів у композиційний матеріал використовують суспензії на основі води, розчинників, тощо. Для запобігання агломерації наночастинок, суспензії виготовляють з використанням диспергації, в тому числі і ультразвукової, та додають їх шляхом механічного перемішування у вихідний матеріалу. Процеси, що виникають при ультразвуковій диспергації та їх параметри висвітлені в літературі недостатньо.

Для дослідження властивостей наномодифікованих матеріалів використовуються відомі методи для макротіл, але у зв'язку з високою вартістю спеціального обладнання ці методи не завжди можливі для реалізації, тому широке застосування отримують методи чисельного моделювання для вивчення властивостей як нанооб'єктів, так і утворених за їх допомогою наномодифікованих матеріалів. Методи моделювання з використанням відомих комерційних програм широко використовуються і дають хороший збіг з експериментальними даними і можуть бути поширені для прогнозування властивостей нових наноконструктивів.

Досліджено процес наномодифікації вуглецевими наноматеріалами кераміки, виготовленої шляхом шлікерного лиття та керамічної глазурі. Наноматеріал, обраний для наномодифікації, виготовлений в ДП "Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)". Для введення в шлікер виготовлено водяну суспензію з масовим вмістом наночастинок від 0,5 до 9 % w. Для введення в глазур виготовлено водяну суспензію з масовим вмістом наночастинок 5 %, 7 % і 9 % w. Безпосередньо перед введення в масу, водна суспензія піддавалась ультразвуковій диспергації для розбивання агломератів наночастинок та рівномірному їх розподілу в об'ємі рідини. Водяна суспензія вводилася в рідку масу (шлікер і глазур) шляхом перемішування механічною мішалкою. Із отриманого шлікера виготовлялися зразки кераміки для дослідження їх фізико-механічних властивостей та зразки глазурованих покриттів для дослідження їх гідрофобних властивостей.

Наномодифікована кераміка досліджувалася за показниками: вологовміст, лінійна усадка, пористість, механічна міцність на вигинання. Отримані результати порівнювалися зі значеннями для еталонних зразків. Результати показали, що наномодифікація впливає на вказані властивості: вологовміст зменшився на 1 – 4%, лінійна усадка зменшилася на 0,6 – 4 %, пористість зменшилася в 1,5 рази. Механічна міцність при вигинання збільшилася на 25 – 36 %.

Наномодифікована глазур наносилася на керамічні плитки і досліджувалася за своїми гідрофобними властивостями, а саме експериментально досліджувався кут змочування поверхні глазури водою за методом статичної та динамічної краплі. Визначено, що наномодифікована глазур має кращі гідрофобні властивості порівняно з еталонною глазуру: отримано збільшення куту контакту між краплею води та наноглазурованою поверхнею на 71,1 % та зменшення кута скочування краплі на 68,5 %.

Розрахунковим шляхом на підставі відомих даних обґрунтовано, що ультразвуковий вплив при диспергуванні наночастинок у водяній суспензії обумовлено кавітаційними ефектами, що виникають при схлопуванні мікробульбашок у водному розчині. Запропоновано розрахунок кавітаційного імпульсу і механічного напруження, що виникає при схлопуванні бульбашки в діапазоні зміни їх радіусу ( $R_{\max} - R_0$ ). Для практичного застосування розроблено рекомендацію щодо вибору диспергатора певної потужності при виготовленні нановмісної суспензії.

Для моделювання процесів лінійного та нелінійного деформування нанотрубок різного типу з застосуванням методів молекулярної механіки та молекулярної динаміки розроблено спеціальний скінченний елемент (СЕ) на базі моментної схеми скінченних елементів професора Сахарова О. С. Ковалентні сили зв'язку між атомами вуглецю в скінченному елементі описуються на базі потенціалу Морсе. З метою прогнозування фізико-механічних властивостей наномодифікованих композитів, даний скінченний елемент інтегровано в систему

APROKS. Для коректного моделювання взаємодії атомів вуглецю в структурі шестигранної форми «наносоти» реалізовано дві схеми стикування СЕ. Перша схема типу «внахлест» встановлює стикування шляхом забезпечення зшивання вузлів двох скінченних елементів, що стикуються, за переміщеннями. Друга схема здійснюється за допомогою передачі зусиль через спеціальний шестигранний СЕ – «атом». Апробацію розробленого скінченного елемента виконано шляхом порівняння результатів чисельних експериментів з відомими чисельними рішеннями, а саме виконано дослідження з визначення приведенного модуля пружності нанотрубок типу «armchair» і «zigzag» з різними показниками індексу хіральності, розбіжність результатів не перевищує 5% порівно з відомими з літератури чисельними рішеннями, в яких використовувалися балочні СЕ з круговим перерізом із стандартної бібліотеки скінченних елементів системи ANSYS.

Апробацію розробленого скінченного елемента у випадку розв’язання задачі нелінійного деформування нанотрубок із застосуванням потенціалу Морсе виконано для нанотрубки (10; 10) та порівняно з відомими результатами, розбіжність не перевищує 5%.

Розроблено та численно реалізовано метод визначення параметрів міцності виробів із наноармованої кераміки для моделювання процесів деформації конструкцій із наномодифікованої кераміки в рамках об’єднаної фізичної моделі, що описує поведінку наномодифікованих конструкцій та поєднує взаємозв’язок процесів накопичення дефектів на макро-, мікро- та нанорівнях. Для чисельного моделювання еволюційного процесу руйнування та деформування елементарного зразка нанокераміки застосовано спеціальний восьмивузловий ізопараметричний СЕ, який базується на основних положеннях моментної схеми професора Сахарова О. С. Розв’язання нелінійної крайової задачі для визначення параметрів тріщиностійкості наномодифікованої кераміки вирішується на базі метода Ньютона-Канторовича. Отримано результати чисельного моделювання еволюції зміни напружено-деформованого стану наномодифікованих керамічних виробів в

залежності від зміни коефіцієнта їх армування вуглецевими нанотрубками. Ведено поняття про коефіцієнт армування. Запропоновано багатомасштабний критерій міцності наномодифікованих крихких матеріалів, який зв'язує процеси виникнення пошкоджень в макро-, мікро- та наномасштабах. Критерій опробовано шляхом порівняння даних чисельного моделювання, отриманих на його основі з даними натурних експериментів, отримано добре узгодження з даними експериментальних досліджень, які не перевищують 2,9 % для зразків, виготовлених за рецептурою 1 і 8,3 % – для зразків рецептурою 2. Отримані результати досліджень дозволяють зробити висновок, що розроблений метод оцінки міцності наномодифікованої кераміки може бути використано при оцінці міцності нових керамічних виробів різного призначення.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у створенні методів розробки наномодифікації керамічного матеріалу шляхом введення наномодифікованої суспензії на основі вуглецевих наноматеріалів і вдосконалення метода чисельного дослідження їх властивостей.

Науково-технічні результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», що підтверджено актом впровадження.

**Ключові слова:** кераміка, глазур, шлікер, диспергація, нанотрубка, межа міцності.

## ANNOTATION

Shylovykh Y. I. Process of nanomodifying of ceramics and prognosis of physical and mechanical properties of nanoceramic materials. - Qualification scientific research paper on the rights of a manuscript.

Dissertation qualifying for a scientific degree of technical sciences candidate 05.17.08 – Processes and equipment of chemical technology. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the study of processes nanomodification of ceramic materials during their manufacture, namely the introduction nanomaterials in the slip when it is made in the form of an aqueous suspension of carbon nanomaterials and physical and mechanical properties obtained nanomodified materials.

Current research studies the process of manufacturing of a nano-containing suspension, in which the agglomerates of nanomaterials are broken down using the ultrasonic dispersion. The value of cavitation pressure sufficient for breaking of the agglomerates of nanomaterials is evaluated, which is decisive for the choice of dispersing equipment in the process of production of nanomodified ceramic materials.

An analytical review of contemporary literature describing nanomodification of building materials, their methods fabrication, experimental study of the effect of nanomodification on properties of the obtained materials and numerical modeling of physical mechanical properties of nanomaterials has been conducted. The literary survey had shown the lack of conducted research and hence the need for further research into the introduction of nanocomposites into building materials, including ceramics, to explore the possibility of improved performance properties in these materials. One of the areas of improvement of the quality of composite materials, including building materials, is the application of nanotechnologies. Introduction of nanosystems in very small quantities (less than 0.5%) leads to an increase in mechanical and operational properties.

Suspensions based on water, solvents, etc. are used to introduce nanomaterials into the composite material. To prevent agglomeration of nanoparticles, the suspension is

made using dispersion, including ultrasonic, and added by mechanical mixing to the source material. The processes occurring during ultrasonic dispersion and their parameters are insufficiently covered in the literature.

For the purposes of research of the properties of nanomodified materials methods applicable to the research of macro bodies are usually applied, on the nano-level, but due to their expensive nature and complexity these methods are not always possible for implementation, so widely used numerical methods modeling to study the properties of both nanoobjects and formed by using nanomodified materials. Methods of modeling with using well-known commercial programs are widely used and give a good match with the experimental data and can be common for predicting the properties of new nanocomposites. Simulation methods with using well-known commercial programs are widely used and give a good match with the experimental data and can be common for predicting the properties of new nanocomposites.

Pre-process of nanomodification in carbon nanomaterials ceramics, prepared with for ceramic slip and ceramic glaze. Nanomaterial processing for nanomodification, preparation in DP “Ukrainian State Scientific-Preceding Carbonchemical Institute (UHIN)”. For the introduction into the slip, a water suspension was prepared with addition of mass of nanoparticles from 0.5 to 9 wt. %. To be added to the glaze, it was prepared with water a suspension with a mass of nanoparticles 5; 7; 9 wt. %. Directly before introduction into the mass, the aqueous suspension was subjected to ultrasound dispersions for breaking up agglomerates of nanoparticles and their uniform distribution in the volume of liquid. The aqueous suspension was introduced into the liquid mass (slip and glaze) by mixing with a mechanical stirrer. From the received samples of ceramics were made for the study of their physical mechanical properties and samples of glazed coatings for research their hydrophobic properties. Nanomodified ceramics were studied by indicators: moisture content, linear shrinkage, porosity, mechanical flexural strength. The obtained results were compared with the values for the reference samples. The results showed that nanomodification affects the following properties: moisture content



decreased by 1 – 4%, linear shrinkage decreased by 0.6 – 4%, porosity decreased by 1.5 times. Mechanical strength in bending increased by 25 – 36%.

Nanomodified glaze was applied to ceramic tiles and studied for its hydrophobic properties, namely the angle of wetting the surface of the glaze with water was experimentally investigated by static and dynamic drop method. It is determined that nanomodified on the glaze has better hydrophobic properties compared to the reference glaze: an increase in the contact angle between the water droplet and nanoglazed surface by 71.1% and reducing the rolling angle of the drop at 68.5 %.

According to the calculations and based on known data it was substantiated that ultrasonic effect during dispersion of nanoparticles in aqueous suspension is attributed to cavitation effects that occur when microbubbles collapse in the aqueous solution. The calculation of cavitation pulse and mechanical stress that occur when bubbles collapse in the range of changes in their radius ( $R_{\max} - R_0$ ) is proposed. As a result, a recommendation for the selection or practical application of dispersant of a certain power in the manufacture of a nano-containing suspension is developed. For modeling the processes of linear and nonlinear deformation nanotubes of different types using methods of molecular mechanics and molecular dynamics developed a special finite element (FE) on based on the moment scheme of finite elements of Professor Sakharov O. S. Covalent bonding forces between carbon atoms in a finite element are described on the basis of Morse potential. in order to predict the physical mechanical properties of nanomodified composites is finite the element is integrated into the APROKS system. For correct modeling of interaction of carbon atoms in the structure of the hexagonal shape of the "nanocell" two FE docking schemes have been implemented.

The first scheme of the type "overlap" establishes docking by providing stitching of knots of two finite elements, joined by displacements. Another scheme carried out by transferring forces through a special hexagon FE - "atom". Approbation of the developed finite element is performed by comparing the results of numerical experiments with known ones numerical solutions, namely the study to determine reduced modulus of elasticity of nanotubes such as "armchair" and "zigzag" with various indicators of the

chirality index, the discrepancy of results doesn't exceed 5 % in comparison to the numerical solutions known from the literature, in which which beam FE with a circular cross section were used, from the standard libraries of finite elements of the ANSYS system.

Approbation of the developed finite element in case of solution problems of nonlinear deformation of nanotubes with the use of potential The sea is made for nanotubes (10; 10) and compared to the known ones results, the discrepancy does not exceed 5 %.

A method for determining parameters has been developed and implemented numerically strength of nano-reinforced ceramics for process modeling deformation of nanomodified ceramic structures within the combined physical model describing the behavior of nanomodified structures and combines the relationship of degradation processes at the macro, micro and nano levels. For numerical modeling of the evolutionary process of destruction and deformation of an elementary sample of nanoceramics applied special eight-node isoparametric FE, which is based on the main provisions of the moment scheme of Professor Sakharov O. S. Solution nonlinear boundary value problem to determine the parameters of crack resistance nanomodified ceramics is modified according to Newton-Kantorovich method. The results of numerical modeling of the evolution of change are obtained stress-strain state of nanomodified ceramic products in depending on the change in the coefficient of their reinforcement by carbon nanotubes. The notion of reinforcement coefficient as an area ratio is introduced transverse displacement of the nanotube to a representative volume element.

A multi-scale strength criterion is proposed for nanomodified brittle materials, which binds the processes of occurrence damage on a macro-, micro- and nanoscale. Criterion tested by comparing the numerical simulation data obtained on it based on data from field experiments, obtained well for agreement with experimental data not exceeding 2.9 % for samples made according to recipe 1 and 8.3 % - for samples made by recipe #2. The results of the research allow us to conclude that the developed method of estimating

the strength of nanomodified ceramics can be used in assessing the strength of new ceramic products of various kinds appointment.

The scientific novelty of the obtained results lies in the creation of methods development of nanomodification of ceramic material by introduction nanomodified suspension based on carbon nanomaterials and improving the method of numerical study of their properties.

Scientific and technical results of the dissertation are implemented in educational process of the department of chemical, polymer and silicate mechanical engineering of the National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” that confirmed by the act of implementation.

Keywords: ceramics, glaze, slip, dispersion, nanotube, tensile strength

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

### **Статті у наукових фахових виданнях**

1. Zelenskii O., Shmalko V., Panov E., Shylovych T., Shylovych Y., Rudkevich M. Modification of ceramics and ceramic glazers with carbon nanoadditives, and properties of the modified materials. *Chemistry & Chemical Technology*. 2019. Vol. 13, No 2. P. 247 – 253. (Входить до міжнародної науково-метричної бази Scopus (Q3)) .
2. Панов Є. М., Шилович Т. Б., Шилович Я. І. Перспективи розробки та дослідження наномодифікованих композиційних будівельних матеріалів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2018. № 3 (138). С. 7 – 13. (Входить у міжнародні наукометричні бази Index Copernicus International та Google Scholar).
3. Шилович Я. І., Панов Є. М. Експериментальне визначення кута змочування наномодифікованої керамічної глазури. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Збірник наукових праць*. 2018. № 70. С. 112 – 117. (Входить до міжнародної наукометричної бази Index Copernicus).

## Апробація матеріалів дисертації на конференціях

4. Методика експериментального визначення кута змочування глазурованої керамічної поверхні / Панов Є. М., Шилович І. Л., Шилович Я. І., Зеленський О.І. V Всеукраїнська науково-практична конференція «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки»: збірник доповідей V Всеукраїнської науково-практичної конференції, 8 – 9 червня 2017 року. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2017. С. 17 – 18.
5. Збільшення кута змочування глазурованої керамічної поверхні шляхом введення вуглецевих волокон / Шилович Я. І, Панов Є. М., Шилович Т. Б. VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки»: збірник доповідей VI Всеукраїнської науково-практичної конференції, 14 – 15 грудня 2017 року. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2017. С. 5.
6. Експериментальне дослідження пористості наномодифікованого керамічного черепка / Панов Є. М., Шилович Я. І. VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки» : збірник доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції, 7 – 8 червня 2017 року. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2017. С. 11 – 12.
7. Оцінка параметра тріщиностійкості наномодифікованих каучукових виробів / Мамчур О. В., Шилович Я. І., Гондляр О. В. XII Всеукраїнська науково-практична конференція «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки» : збірник доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції, 10 – 11 грудня 2020 р. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2020. С. 8 – 9.
8. Crack Resistance Parameters of Nano-Reinforced Rubber Products in Mechanical Engineering / Gondlyakh A., Kolosov A., Scherbina V., Mamchur O., Shilovich Y.

Advanced Manufacturing Processes: The 3rd Grabchenko's International Conference on Advanced Manufacturing Processes, Одеса, Україна, September 7 – 10, 2021. – Sumy : IATDI. 2021. P. 65.

9. Gondlyakh A., Sokolskiy A., Shylovych T. B., Shylovych Y. I., Chemeris A., Antonyuk S. I. Numerical Determination of the Strength of Nanomodified Ceramics. 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties. Одеса, Україна, 2021. P. 1 – 6. doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568580. (Входить до міжнародної науковометричної бази Scopus).

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ .....	17
ВСТУП .....	19
РОЗДІЛ 1 НАНОМАТЕРІАЛИ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ В ПРОМИСЛОВИХ ПРОЦЕСАХ ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ .....	26
1.1 Розробки, дослідження та запровадження наноматеріалів у галузі будівельних матеріалів .....	27
1.2 Технологія виготовлення кераміки методом шлікерного лиття .....	32
1.3 Наноматеріали. Класифікація та визначення .....	39
1.4 Основні терміни та молекулярна структура наночасток .....	40
1.5 Способи надання гідрофобних властивостей покриттям .....	43
1.6 Області та перспективи запровадження наноструктурної кераміки .....	44
1.7 Методи дослідження механічних властивостей наноматеріалів .....	45
1.7.1 Дослідження міцності на згинання .....	46
1.7.2 Визначення міцності на розрив наноматеріалів .....	49
1.7.3 Дослідження властивостей методами моделювання .....	49
1.7.4 Механічні властивості наноармованих композитів .....	50
1.7.5 Вплив геометрії нанотрубки на властивість нанокомпозитів .....	51
1.7.6 Вплив дефектів на властивості композитів .....	52
1.8 Моделювання властивостей наноматеріалів .....	55
1.8.1 Методи чисельного моделювання властивостей нанокомпозитів .....	55
1.8.2 Сили взаємодії в багатошарових ВНТ .....	58
1.9 Висновки до розділу і завдання досліджень .....	59
РОЗДІЛ 2 РОЗРОБКА ТА ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ЗРАЗКІВ КЕРАМІКИ ТА ГЛАЗУРИ ТА ЇХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	62
2.1 Санітарно-технічна кераміка .....	62
2.2 Матеріали та методика виготовлення експериментальних зразків кераміки	

та глазури .....	63
2.2.1 Характеристика наночастинок для додавання у керамічні матеріали .....	63
2.2.2 Підготовка водяної суспензії з наночастками.....	66
2.3 Застосування ультразвуку для процесу диспергування водних розчинів ВНТ .....	67
2.3.1 Методика розрахунку .....	69
2.3.2 Аналіз отриманих результатів розрахунків .....	72
2.3.3 Практичне застосування результатів дослідження .....	83
2.4 Виготовлення експериментальних зразків кераміки та глазури .....	84
2.4.1 Механічне перемішування та випал .....	85
2.4.2 Виготовлення експериментальних зразків глазури .....	85
2.5 Визначення кута змочування глазури водою.....	88
2.5.1 Експериментальне дослідження статичного кута контакту .....	88
2.6 Експериментальне дослідження динамічного кута контакту .....	93
2.6.1 Експериментальна установка та методика експерименту.....	93
2.6.2 Результати експериментального дослідження .....	95
2.6.3 Аналіз результатів .....	95
2.7 Експериментальне дослідження властивостей наномодифікованих зразків	96
2.7.1 Вологопоглинання керамічних зразків .....	96
2.7.2 Експериментальне дослідження пористості кераміки .....	97
2.7.3 Визначення лінійної повітряної та вогневої усадки .....	99
2.7.4 Експериментальне дослідження механічної міцність керамічних зразків	101
2.7.5 Аналіз результатів .....	107
2.8 Висновки до розділу 2 .....	108
<b>РОЗДІЛ 3 МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОТРУБОК .....</b>	<b>111</b>
3.1 Застосування методу молекулярної динаміки для розв'язання задач наномеханіки .....	111
3.2 Моделювання міжатомних взаємозв'язків в наноматеріалах .....	115

3.3. Основні співвідношення механіки деформованого твердого тіла.....	117
3.4 Основні рівняння для шестигранних криволінійних скінчених елементів з полілінійною апроксимацією переміщень .....	121
3.5 Формування схеми стикування С-С зв'язків в шестикутниках комірок наноструктур .....	127
3.6 Висновки до розділу 3 .....	132
<b>РОЗДІЛ 4 ЧИСЕЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОМОДИФІКОВАНОЇ КЕРАМІКИ .....</b>	<b>133</b>
4.1 Модель визначення параметрів тріщностійкості наномодифікованих керамічних елементів .....	134
4.2 Чисельне моделювання параметрів тріщиностійкості наноармованої кераміки .....	138
4.3 Визначення межі міцності нанокераміки в залежності від коефіцієнта її армування .....	142
4.4 Висновки до розділу 4 .....	145
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>147</b>
Додаток 1 Розрахунок похибки визначення кута змочування глазури	150
Додаток 2 .....	151
Список літератури .....	152



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

### УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ:

A – робота, Дж;

E – модуль Юнга, Па;

F – сила, Н;

I – момент інерції,  $\text{кг}\cdot\text{м}^2$ ;

I – інтенсивність, або сила звуку,  $\text{Вт}/\text{м}^2$ ;

L – довжина, м;

$L_0$  – початкова довжина, м;

M – згинальний момент,  $\text{Н}\cdot\text{м}$ ;

R – радіус бульбашки, м;

T – крутний момент,  $\text{Н}\cdot\text{м}$ ;

U – потенційна енергія, Дж;

$\Delta L$  – відносне переміщення, м;

c – швидкість звуку, м/с;

k – коефіцієнт наноармування кераміки;

m – маса, кг;

p – акустичний тиск, Па;

$\Delta r$  – деформація, м;

$\Delta\theta$  – зміна кута згинання;

$\Delta\phi$  – зміна кута кручення;

$\sigma$  – межа міцності, МПа;

$\varepsilon$  – відносне подовження;

$\nu$  – коефіцієнт Пуассона;

$\rho$  – густина,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

## СКОРОЧЕННЯ:

RVE – репрезентативного об'ємного елемента (representative volume element);

ВНТ – вуглецева нанотрубка;

МСС – механіка суцільних середовищ;

МССЕ – моментна схема скінченного елемента;

СЕ – скінченний елемент;

СЕМ – скануючий електронний мікроскоп;

УД – ультразвукове диспергування.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Останнім часом підвищеною увагою користуються питання запровадження нанотехнологій для виробництва різноманітних композиційних матеріалів, в тому числі керамічних виробів. Одним із чинників якості керамічних виробів є їх фізико-механічні властивості та експлуатаційні показники. Поширеним напрямком поліпшення властивостей матеріалів та виробів будівельного призначення, до яких відносяться і вироби з кераміки, фарфору і фаянсу, є запровадження технології наномодифікації, а саме подрібнення вихідного матеріалу до наностану або введення наночастинок до складу сировини. Найбільшого поширення набули дослідження застосування вуглецевих наночастинок для поліпшення якості будівельних сумішей. За даними Державної служби статистики України, виробництво основних будівельних матеріалів зазнало зниження в 2014-2015 рр. та набула тенденцію до зростання з 2016 р. [1].

За умов розвитку будівельної галузі, запровадження нових технологій у будівництві, зростання поверховості будівництва необхідно звернути увагу на розробку та застосування нових та модифікованих будівельних матеріалів з поліпшеними фізико-механічними та експлуатаційними показниками. Все більшу зацікавленість викликає застосування нанотехнологій для виробництва будівельних матеріалів, сумішей, конструкцій. Виробництво сантехнічної кераміки складає 34 % всієї сантехнічної продукцію, вироби експортуються за кордон [2]. Крім того, поширення набувають і інший клас керамічних матеріалів – конструкційні кераміки. Конструкційна кераміка активно застосовується в енергетиці, будівельній, ракетно-космічній, верстатобудівній, оборонній та авіаційній промисловості. Також з неї виготовляють інструмент, базові опори ковзання і прецизійні вузли верстатів, підшипники, що працюють без змащення та інше. При цьому ресурс роботи таких виробів більш ніж в 100 разів вище, ніж у аналогічних виробів зі сталі. Завдяки таким властивостям, як низька теплопровідність, хімічна інертність, керамічні вироби застосовуються в хімічному машинобудуванні для виготовлення молоткових

тіл в кульових млинах, захисних покриттів, у військовій справі для виготовлення бронезилетів та «прозорої броні» - оптично прозорого для інфрачервоної ділянки спектру, але міцного для вогняного ураження матеріалу [2].

Одним із чинників якості сантехнічних виробів є їх міцність та якість покриття. Одним із напрямків поліпшення якості є запровадження наномодефікації, а саме подрібнення вихідного матеріалу до наностану та введення вуглецевих наноматеріалів. Запровадження наномодифікації шляхом введення нанотрубок в композиційні матеріали, до яких можна віднести і кераміку, досліджено вітчизняними вченими. Це роботи проф. д.т.н. Гондляха О. В., проф. д.т.н. Колосова О. Є, академіка Мовчана Б. О, академіка Рагулі А. В. та зарубіжних вчених К.І. Tserpes, Т. Belytschko та інших.

Одним із найефективніших способів дослідження нових видів матеріалів є числове моделювання. Цей метод добре зарекомендував себе з огляду на надмалий розмір наночастинок, що часто унеможлиблює фізичні методи дослідження наноструктур та наноматеріалів. У зв'язку з цим розробка нових матеріалів з заданими властивостями та способів їх виготовлення найбільш ефективна з використанням методів чисельного моделювання.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Роботу виконано в рамках плану наукових досліджень кафедри хімічного полімерного і силікатного машинобудування НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». Робота виконувалась згідно з держбюджетною науково-дослідною роботою Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», а саме: «Конкурентоспроможна технологія формування конструкційних виробів з традиційних та наномодифікованих полімерних композиційних матеріалів» (№ 2027-п, 2017 – 2019 рр., № ДР 0117U000444; замовник – Міністерство освіти і науки України; автор – виконавець теми).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є дослідження наномодифікації керамічних матеріалів нанотрубками та наночастками та впливу

наномодифікації на їх фізичних характеристики для ефективного запровадження у виробництво.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

1. Проаналізувати стан питання наномодифікації керамічних матеріалів, а також розробити чисельні методи дослідження властивостей наномодифікованих матеріалів.
2. Розробити методику введення наноматеріалів в керамічну матрицю та виготовити експериментальні зразки для виконання експериментальних досліджень фізичних властивостей кераміки та керамічної глазурі.
3. Теоретично дослідити параметри роботи ультразвукового диспергатора при утворенні водяної наносуспензії.
4. Експериментально визначити залежності міцності на згинання, пористості, усадки для еталонних та наномодифікованих зразків кераміки від концентрації введеного наноматеріалу.
5. Експериментально визначити гідрофобні властивості еталонного та наномодифікованих зразків керамічної глазурі за значенням кута змочування від концентрації введеного наноматеріалу та визначити залежність гідрофобності матеріалу від вмісту наноматеріалу.
6. Розробити чисельну модель на базі моментної схеми скінченних елементів для моделювання лінійного та нелінійного деформування нанотрубок різного типу.
7. На основі обґрунтованої математичної моделі розробити числову модель для прогнозування фізико-механічних властивостей наномодифікованої кераміки та виконати верифікацію шляхом порівняння результатів чисельних експериментів даними натурних експериментів.
8. Розробити рекомендації щодо впровадження результатів досліджень у виробництво керамічних та будівельних виробів.

*Об'єкт дослідження* – процес наномодифікації керамічного матеріалу шляхом введення наномодифікованої вуглецькими наноматеріалами водяної суспензії.

*Предмет дослідження* – фізичні властивості наномодифікованих керамічних матеріалів та їх прогнозування чисельними методами.

**Методи дослідження.** Дослідження ґрунтуються на достовірних гіпотезах і адекватних математичних моделях, зв'язаних системах рівнянь методу молекулярної динаміки, використанні апробованого математичного апарату методу скінченних елементів МСЕ, розроблених числових методиках і алгоритмах, використанні сучасної контрольно-вимірювальної апаратури, застосуванні відомих методик експериментального дослідження та статистичних методів обробки та оцінки похибки експериментальних даних.

Достовірність одержаних результатів досліджень також підтверджена порівнянням результатів натурних та чисельних експериментів.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у створенні методів розробки наномодифікації керамічного матеріалу шляхом введення наномодифікованої суспензії на основі вуглецевих наноматеріалів і вдосконалення метода чисельного дослідження їх властивостей.

**Вперше отримані такі наукові результати:**

1. Вперше експериментально досліджено та отримано результати впливу концентрації наночастинок на фізико-механічні властивості наномодифікованої кераміки, а саме: на лінійну усадку після процесу висушування та процесу випалювання; механічну міцність зразків після висушування та після випалювання; водопоглинання та пористості наномодифікованої кераміки в залежності від концентрації введених в матеріал наночастинок. Визначено, що повна лінійна усадка зменшується на 1 – 4%, вологопоглинання зменшується на 4 %, пористість зразка зменшується на 33 %, механічна міцність випалених наномодифікованих зразків збільшується на 20 – 35% порівняно з еталонним.

2. Теоретично обґрунтовано та отримано залежність кавітаційного тиску від критичного розміру кавітаційних бульбашок. Визначено значення кавітаційного тиску, достатнього для розбивання агломератів наночастинок в процесі ультразвукового диспергування водяної суспензії.

3. Вперше експериментально досліджено вплив концентрації введених в керамічну глазур наночастинок на гідрофобні властивості отриманих покриттів, а саме: отримано залежність кута змочування водою та кута зрушення краплі на поверхнях зразків модифікованої глазури. Визначено, що кут змочування збільшився на 71% порівняно з немодифікованим.

4. Поширено застосування чисельної моделі на базі моментної схеми скінченних елементів для моделювання лінійного та нелінійного деформування нанотрубок різного типу.

5. Розвинуто чисельний метод визначення параметрів міцності виробів із наноармованої кераміки для моделювання процесів деформації конструкцій із наномодифікованої кераміки в рамках об'єднаної фізичної моделі, що описує поведінку наномодифікованих конструкцій та поєднує взаємозв'язок процесів накопичення дефектів на макро-, мікро- та нанорівнях.

6. Вперше отримано результати порівняння натурального та чисельного експериментів з визначення межі міцності наномодифікованої кераміки в залежності від коефіцієнта армування (по масі), отримано збіг результатів, розбіжність яких не перевищує 9%.

7. Вперше отримано і запропоновано в якості параметра визначення межі міцності наноармованого матеріалу коефіцієнт армування.

#### **Практичне значення одержаних результатів:**

1. Запропоновано методику введення наночастинок в керамічну матрицю з водною суспензією.

2. Розроблено експериментальну установку для дослідження кута змочування глазури методом статичної та динамічної краплі.

3. Розроблено рекомендації щодо вибору потужності диспергатора при приготуванні суспензії для додавання в шлікер.

4. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі під час виконання лабораторних робіт, курсового й дипломного проектування на

кафедрі хімічного, полімерного та силікатного машинобудування КПІ імені Ігоря Сікорського.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем визначено стан і тенденції дослідження наномодифікації композиційних матеріалів та прогнозування їх фізико-механічних властивостей, сформульовано мету й постановку завдань досліджень, розроблено методи і способи досягнення поставленої мети, проведено аналітичний огляд науково-технічних джерел інформації, самостійно розроблено експериментальні установки та адаптовано програмне забезпечення та виконано дослідження кута змочування поверхні керамічної глазурі статичним та динамічним методами, теоретично досліджено процес ультразвукового диспергування наночастинок, виконано натурні та числові експерименти з визначення фізико-механічних властивостей наноармованої кераміки, виконано аналіз та узагальнення отриманих результатів, чисельним методом визначено параметри міцності виробів із наноармованої кераміки.

Основні результати теоретичних і практичних досліджень, які представлено в дисертаційній роботі, висвітлено в наукових працях, наведених у списку публікацій автореферату [1–9]. Зокрема автором дисертації було особисто: – виконано приготування наномодифікованої суспенії, зразків наномодифікованої кераміки та глазурі, оброблено результати експериментального дослідження фізико-механічних властивостей та виконано аналіз отриманих результатів [1,3], виконано огляд досліджень процесів наномодифікації композиційних матеріалів та сформульовано задачі дослідження [2,8–9], розроблено експериментальну установку, виконано дослідження впливу нанодобавок на кут змочування поверхні наномодифікованої керамічної глазурі, оброблено та проаналізовано отримані результати [3,4–5], виконано дослідження пористості черепка наномодифікованої кераміки [1,6], прийнято участь в розробці скінченно-елементної моделі нанотрубки, чисельному моделюванні параметрів тріщностійкості та визначені межі міцності наноармованої кераміки [7 – 9].



Підготовка наночастинок для виготовлення наномодифікованої водяної суспензії, експериментальні дослідження зразків наномодифікованої кераміки було виконано разом з к.т.н., с.н.с. Зеленським О. І., задачі дослідження сформульовано разом з науковим керівником д.т.н., проф. Пановим Є. М., розробку чисельних моделей нанотрубки та чисельне моделювання параметрів тріщиностійкості було виконано разом з д.т.н., проф. Гондляхом О. В.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися на: V, VI, VII, XII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки», Київ, 2017, 2018, 2020, 3<sup>rd</sup> Grabchenko's International Conference on Advanced Manufacturing Processes, Одеса, 2021, IEEE 11th International Conference "Nanomaterials : Applications & Properties", Одеса, 2021.

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи викладено в 9 опублікованих працях, у тому числі в 1 статті, що входить до наукометричної бази Scopus та до третього квартила (Q 3), з них 2 статті входять до переліку наукових фахових видань України, 6 тез конференцій, 1 з яких входить до наукометричної бази Scopus.

**Структура й обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків, переліку посилань і додатків. Загальний обсяг роботи складає 166 сторінки. Обсяг основного тексту становить 152 сторінки. Робота містить 6 таблиць і 52 рисунка, перелік посилань складається зі 150 найменувань на 14 сторінках.

# РОЗДІЛ 1 НАНОМАТЕРІАЛИ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ В ПРОМИСЛОВИХ ПРОЦЕСАХ ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ

## 1.1 Розробки, дослідження та запровадження наноматеріалів у галузі будівельних матеріалів

Застосування керамічних матеріалів набуло поширення у багатьох галузях діяльності людини. В машинобудуванні значний інтерес може представляти конструкційна кераміка з поліпшеними властивостями для виготовлення втулок, у станко- та приладобудуванні – для керамічних підшипників кочення, в хімічній промисловості – для виготовлення робочих елементів запірної арматури. Жароміцні і жаростійкі кераміки представляють інтерес для енергетичного машинобудування. Різні види кераміки застосовують для атомного машинобудування, ракетобудування, виготовлення броньових покриттів [3].

Традиційним застосуванням керамічних виробів є будівельна галузь. В Україні виробляється майже весь асортимент будівельних матеріалів: цегла, бетонні й гіпсобетонні вироби, в'язучі матеріали, покрівельні, оздоблювальні, личкувальних, ізоляційні матеріали, будівельне скло, покрівельні кераміка і фаянс, санітарно-технічні вироби, тощо. За умов запровадження нових технологій у хімічному машинобудуванні, хімічній технології та матеріалознавстві, необхідно звернути увагу на розробку та застосування нових та модифікованих керамічних матеріалів з поліпшеними фізико-механічними та експлуатаційними показниками. Все більшу зацікавленість викликає застосування нанотехнологій для виробництва керамічних, будівельних матеріалів, конструкцій та сумішей [4].

Найбільш перспективними напрямками застосування нанотехнологій в будівельній галузі в цей час вважаються такі

- високодисперсне подрібнення вихідних матеріалів та сировини;
- активування рідин (води та розчинів) які використовуються при виробництві;
- наноармування;

- виготовлення покриттів що самоочищуються, тощо [5].

Ідея використання наночасток при виготовленні будівельних матеріалів отримала широку популярність у другій половині ХХ сторіччя. Одним з найбільш значущих освітлень цієї теми прийнято вважати лекцію американського фізика Річарда Фейнмана 29 грудня 1959 року, в якій він першим з видатних діячів науки окреслив можливі напрямки використання наночасток у виготовленні матеріалів нового покоління [6].

Сьогодні ці технології все більше застосовуються при виробництві конструкційних і будівельних матеріалів. Перші зразки бетону підвищеної міцності були отримані у 1993 році петербурзьким розробником Андрієм Пономарьовим [7].

Втім, досі наномодифікація будівельних матеріалів, в тому числі будівельної кераміки, розглядалася лише в аспекті механічної міцності – наприклад, в праці Яковлева Г. І. [8]. Запропонований у роботі метод є відносно ускладненим, оскільки наноматеріали отримано за складною технологією, модифікація розглядається в аспекті впливу на міцність кераміки, інші властивості матеріалу майже не розглядаються. Отже, питання пошуку більш доступних і дешевих джерел отримання наноматеріалів та їх вплив на інші властивості композиційних матеріалів залишається актуальним [8].

Ряд робіт присвячено дослідженню ефективності застосування наночасток в композиційних будівельних матеріалах. В [9] вивчається вплив модифікації портландцементу шляхом додавання 0,5 % нанододанків в пластифікатор, який вводили у цементне тісто в кількості 1 % від маси в'язучого із водою замішування, при цьому міцність збільшилася на 54 % для цементу марки ПЦ-I 500 та на 47 % для ПЦ-II АШ. В роботі [10] вивчалася ефективність впливу додавання наночасток на властивості дорожніх цементних бетонів, в результаті чого зменшуються: стирання на 32 % та водопоглинання – в 1,4 рази. Однак висока вартість застосованих нанодобавок підвищує вартість 1 м<sup>3</sup> майже в 1,5 рази [9, 10].

Для модифікації цементного каменю, дрібнозернистих бетонів та пінобетонів в роботі [11] запропоновано використовувати нанододатки неорганічних мономерів

на основі колоїдних мінеральних продуктів – цеолітних гелів, які вводяться в склад цементного тіста в надмалих кількостях (0,05 – 0,1 % від цементної маси). Модифікований матеріал дрібнозернистий бетон показав збільшення кінцевої міцності на стискання на величину від 20 до 40%, міцності при згинанні - на 10 – 20%, водонепроникності – від 50 до 150%. Вплив цеолітного нанододатку на властивості модифікованого матеріалу пояснюється його полімеризуючою дією: введений неорганічний мономер знижує поверхневу енергію системи, уповільнює первинну кристалізацію гелевих продуктів гідратації та призводить в подальшому до підвищення монолітності структури композиту та, внаслідок, до підвищення його міцності та водонепроникності [11].

В роботі [12] досліджено можливість модифікації ультрадисперсними частинками та отримання швидкотверднучих бетонів з покращеними властивостями. При застосування частинок мікро- та нанорозмірного масштабу мають місце якісні ефекти, обумовлені високим рівнем поверхневої енергії цих часток, що призводить до вищої фізико-хімічної та механіко-хімічної активності, внаслідок чого можуть принципово змінюватися процеси синтезу міцності та структуроутворення. Розроблені в роботі швидкотверднучі бетони мають високі значення ранньої та марочної міцностей, покращені деформаційні властивості, морозостійкість та меншу пористість і водопоглинання. Рання міцність збільшується в 3,5 рази, стандартна міцність в 1,8 рази, відкрита пористість модифікованого бетону становить 4,26 % (немодифікованого 7,75 %). В роботі [13] досліджено вплив ультрадисперсних часток на формування властивостей портландцементних композицій. Модифікація сприяє прискоренню реакцій, пов'язаних з пуцолановою активністю ультрадисперсних добавок з утворенням волокнистих CSH-фаз в неклінкерної частині цементної матриці [13].

Ведення нанотрубок в цементну суміш в роботі [14] в кількості 0,05 % за масою дозволило підвищити міцність пінобетону в 1,7 – 2 рази та знизити його теплопровідність на 20 %. Використання нанотрубок дозволяє керувати процесами

структурування та підвищити фізико-технічні властивості мінеральних композицій. В [15] запропоновано додавати вуглецеві наночастки в композицію дрібнозернистих і піщаних бетонів у кількості 0,0001-0,5 % за масою, що призводить до збільшення їх довговічності. Вуглецеві наночастки додаються у вигляді водяного розчину у воді зачнення. В результаті випробувань показники міцності на стискання та розтяг при згині модифікованих бетонів порівняно з еталонними зразками вищі на 40 – 50% [15].

Модифікація ангідритових та фторангідритових композитів вуглецевими нанотрубками досліджувалося в роботах [16 – 19]. В результаті введення багат шарових вуглецевих нанотрубок змінювалася структура кристалів гіпсу, ангідритова матриця ущільнювалася, що призводило до підвищення міцності матеріалу, поліпшувалися теплоізолюючі властивості коміркових бетонів, прискорення темпу набору міцності [16 – 19].

В роботах [20 – 22] досліджено застосування наноактивованої води з метою підвищення міцності матеріалів. Показано, що активація (структурування) води може відбуватися під послідовно-паралельною дією електричного, електромагнітного, магнітного, електромагнітного полів, кавітацією, тощо [20]. В [21, 22] досліджено зачнення в'язучого наноструктурованою водою. Використання наноструктурованої води для зачнення, за оцінками авторів, скорочує строки набору бетонами розпалубочної міцності, що відкриває можливість для скорочення енергоємності, часу будівництва, особливо при монолітному будівництві в зимових умовах. Міцність бетонів підвищується на 20 – 35%, пінобетонів – на 50 – 70%, за рахунок чого можливо зменшить вартість будівництва [20 – 22].

Концепція структурних керамічних наноконкомпозитів була запропонована Niihara в 1991 році і може розглядатися як прийняття наноконкомпозитного підходу для мікроструктурного «зшивання» керамічних композитів [23]. Робота, в основному, базується на результатах, отриманих на системах  $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiC}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3 /$

SiC. Основними недоліками кераміки є крихкість та низька міцність. Існує кілька концепцій компенсування цих недоліків. За однією з них міцність на руйнування крихких матеріалів може бути поліпшена збільшенням в'язкості руйнування або зменшенням критичного розміру дефекту. В'язкість руйнування може бути підвищена шляхом включення різних елементів в керамічну мікроструктуру, що розсіюють енергію. Армування може застосовуватися для зміни напрямку тріщини або для створення місткових елементів, що заважають подальшому розкриттю тріщини, як показано на рис. 1.1. Основною проблемою при виготовленні матеріалів є отримання рівномірної дисперсії нанотрубок у керамічній матриці [24, 25].

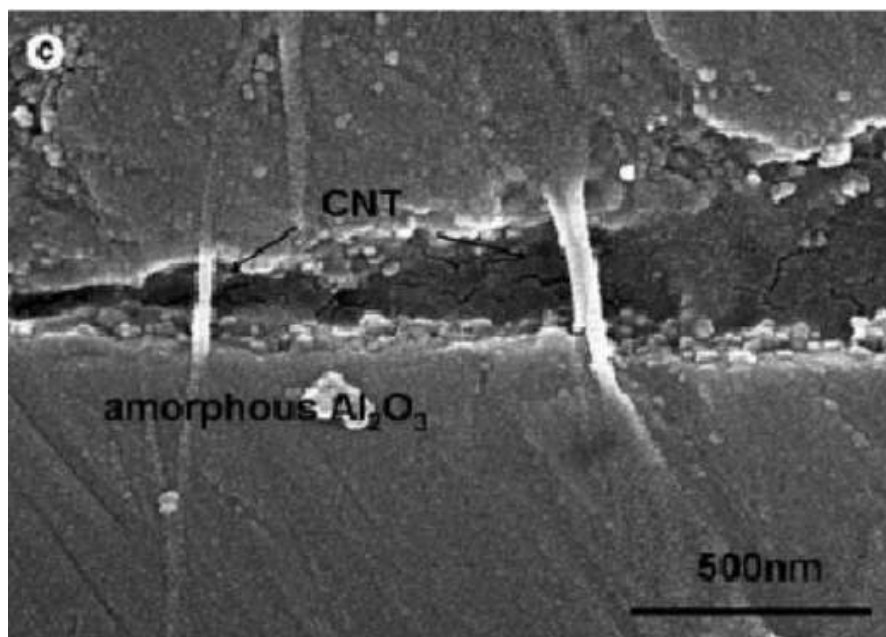


Рисунок 1.1 -Механізм усунення тріщин [25]

Вдосконалення структури кераміки в [26] запропоновано шляхом введення в первинну сировинну композицію нанорозмірних компонентів, таких як гідрозолі оксидів алюмінію та кремнію.

Вплив наномодифікації на інші експлуатаційні властивості наномодифікованих матеріалів розглянуто в роботах [27 – 30]. В [27] виконано оцінку властивостей модифікованих матеріалів не лише за міцністю, а також за експлуатаційними показниками – водопоглинання, морозостійкість, стирання, що особливо важливо

для бетонів спеціального призначення. Поліпшення експлуатаційних властивостей матеріалів досліджено в роботах [28 – 30]. В роботі [28] отримано та досліджено покриття з наночастками діоксиду кремнію, які можуть набувати гідрофобних та супергідрофобних властивостей, зносостійкості, можуть бути застосовані для утворення поверхонь, що самоочищуються. Покриття Hydrotect утворюють поверхню, що здатна до самоочищення, мають підвищену зносостійкість та біостійкість до плісняви, грибків, тощо [29], що значно знижує вартість обслуговування будівель. Надавати гідрофобних властивостей силікатній цеглі за рахунок покриття поверхні гідрофобізаторами, що містять наночастки запропоновано в [30]. Розглянуті покриття, які наносяться на зовнішню поверхню цегли, попереджаючи проникнення ззовні рідкої води, але при цьому залишають виріб паро- та газопроникними [28 – 30].

Наночастинки володіють великою поверхневою енергією та виявляють підвищену схильність до агломерації. Розмір вихідних частинок може бути 6 – 20 мкм, розмір агломератів сягати 400 – 900 мкм. [31]. У разі попереднього синтезу нанорозмірних частинок, наприклад у вигляді порошку, для їх введення в суміш потрібно спочатку отримати стійку слабokonцентровану водну суспензію, а потім цю суспензію вводити в суміш при перемішуванні. Для розподілу наночастинок в разі їх попереднього синтезу у вигляді порошку за об'ємом матеріалу в даний час запропоновано два найбільш ефективних способу диспергації агломератів - метод гідродинамічної кавітації [32, 33] та метод ультразвукової дії [34]. Для дезінтеграції великих агломератів частинок нанотрубок потрібний тривалий і інтенсивний зовнішній вплив, наприклад ультразвукова обробка або обробка в високошвидкісному змішувачі роторного типу [31].

Отже, є очевидним, що введення наноматеріалів в надмалій кількості призводить до поліпшення ряду властивостей, але питання способу введення та процесу введення та розподілу наноматеріалів у воді зачинення освітлено недостатньо.

## 1.2 Технологія виготовлення кераміки методом шликерного лиття

Однією з розповсюджених технологій процесу виготовлення керамічних виробів є технологія, яка заснована на способі шликерного лиття. Технологія передбачає застосування двох видів лиття – в гіпсові форми та на стендах під тиском. *Лиття в гіпсові форми.* Спосіб шликерного методу виготовлення заснований на здатності глинистих матеріалів в процесі розрідження водою і електролітами давати стійкі суспензії в дисперсійному середовищі. Процес формування виробів полягає в осадженні твердої фази шликера на гіпсовій поверхні форми при поглинанні вологи з шликера відкритими порами гіпсової форми. *Лиття на стендах під тиском в полімерні форми.* Шликер подається на стенди лиття під тиском. Всередину пористої форми під тиском 13 бар подається шликер. Набір черепка відбувається наступним чином: під тиском повітря, що подається в форму, вода, що міститься в шликері, проходить через пори форми, зумовлюючи утворення шару керамічної маси (черепка). Після закінчення часу, необхідного для набирання черепка, відбувається злив шликера. Дренажні мережі всередині форми сприяють вилученню виробів з форм і дозволяють розподілити стиснене повітря (або воду) по поверхні форми. Після вилучення виробів з форм відбувається оправлення виробів. Полімерні форми є більш довговічні, вони дозволяють робити до 3000 виливків, в той час як в гіпсові форми можна зробити тільки 40 – 60 виливків [35].

Для виготовлення металокерамічних виробів застосовується формування способом гідростатичного пресування із напівсухих, порошкоподібних мас. Це дозволяє формувати вироби складної форми з високою точністю виготовлення [35].

Загальна технологічна схема виробництва складається з наступних етапів:

1. *Підготовка шликерної суспензії.* Шликерна суспензія являє собою підготовлену масу з сировинних матеріалів, які поділяються на:

- пластичні (глина, каолін), які є основою формування структури черепка в процесі лиття, сушки і випалення;
- пісні (кварцовий пісок, пегматит, бій бракованих виробів);



- стабілізуючі форми (перешкоджають деформації). Залежно від обладнання, за допомогою якого відбувається процес отримання напівфабрикату, використовуються різні співвідношення сировинних матеріалів різних походжень. Процес приготування шлікера передбачає грубе дроблення пісних матеріалів (пегматита, кварцу, черепка та ін.) в шоковій дробарці і подальший помел в кульових млинах. Грубому помелу піддається, в основному, черепок (фарфоровий, напівфарфоровий). Після дроблення величина шматків черепка досягає 30 – 50 мм. Для дрібного дроблення застосовують бігуни з гранітними котками і подом, які менше забруднюють сировину металевими домішками. Кварцовий пісок в массозаготовлюючий цех подається зі складу за допомогою грейферного крана або самоскидами через приймальний бункер для просівання в грохот з розміром комірок сітки 8 – 10 мм. Дроблення глини відбувається на горизонтальному стругачеві до розмірів 50 мм або на дробарці зі сталевими лопатями, встановленими по гвинтовій лінії на валу, що обертається зі швидкістю 5 – 6 об/хв. Подальшою операцією з приготування шлікера є помел пісних матеріалів. Для помолу застосовуються конусні млини сухого помелу безперервної дії, які працюють в комплексі зі шоковою дробаркою, живильником, елеватором, магнітним сепаратором і бункером. Найбільш поширеними агрегатами для помелу пісних матеріалів є кульові млини. Технологія приготування шлікера полягає в первісному руйнуванні структури сировинних матеріалів шляхом дроблення і подрібнення отощаючих матеріалів і розпуску пластичних матеріалів, шляхом їх диспергування, створення нової дисперсної системи. Від якості переробки шлікерної маси, від ступеня подрібнення, змішування і збагачення залежить процес оформлення виробів з технологічних переділів, якість напівфабрикату і готової продукції. Технологічна схема приготування шлікеру показан на рис. 1.2 [35].

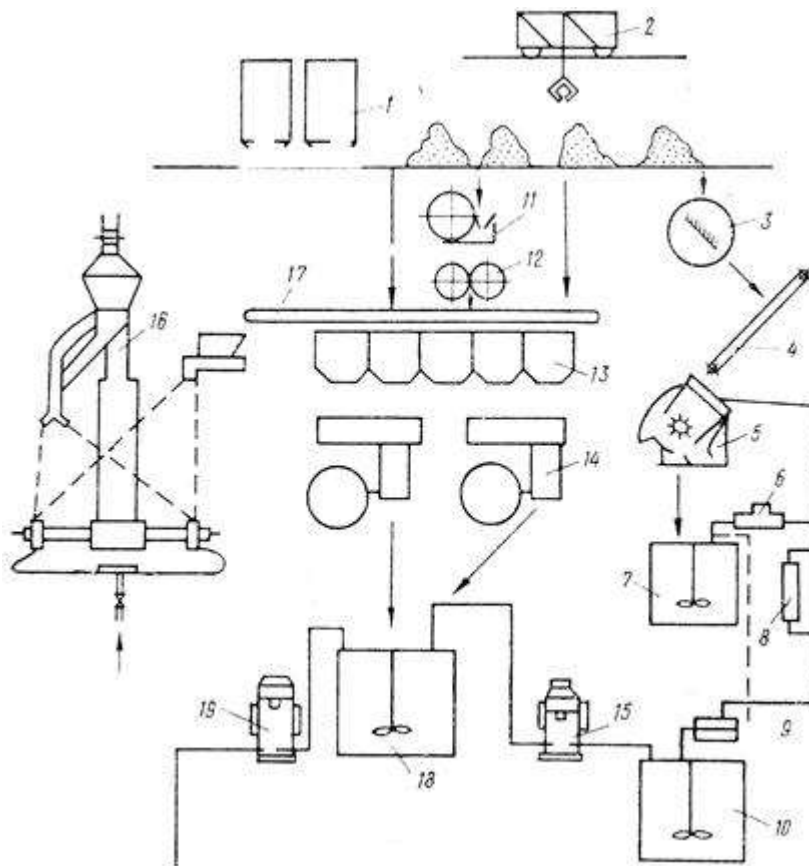


Рисунок 1. 2 - Технологічна схема приготування шлікера із застосуванням обладнання безперервної дії: 1 – силоси; 2 – грейферний мостовий кран; 3 – стругач; 4, 17 – стрічковий транспортер; 5 – агрегат для розпуску глинистих матеріалів; 6 – високопродуктивний насос; 7, 10, 18 – пропелерна мішалка; 8 – стабілізатор щільності суспензії; 9 – установка ситового і магнітного збагачення; 11 – шоківі дробарка; 12 – валкова дробарка; 13 – видаткові бункери; 14 – автоматичні ваги; 15, 19 – мембранний насос; 16 – струменевий млин [35].

Шлікерні маси готують наступними способами: а) спільним помелом пісних і глинистих матеріалів в кульових млинах періодичної дії; б) роздільним помелом пісних компонентів у кульових млинах і подальшим змішуванням їх з попередньо розчиненими в пропелерних мішалках пластичними матеріалами. Розпуск глини проводиться в кульових млинах мокрого помелу або пропелерних мішалках [35].

2. *Отримання напівфабрикату.* Процес отримання напівфабрикату

відбувається наступним чином. Шлікерна суспензія заливається в гіпсові форми, де протягом 1,5 – 2 годин відбувається формування черепка. Потім здійснюється зливання надлишкового шлікера і сушка виробів теплим повітрям протягом 30 – 50 хвилин. Загальний час технологічного циклу становить 3,5 – 4 години. Після отримання виробів з форми відбувається їх обробка і сушка. Набір черепка відбувається наступним чином: при збільшенні тиску повітря, що подається в форму до 1,3 МПа, вода, що міститься в шлікері, видаляється через пори полімерної форми, викликаючи утворення шару керамічної маси (черепка). В результаті через 20 – 30 хвилин з кожної форми виходить напівфабрикат, який при цьому має рівну товщину по всьому об'єму і виключає деформацію. Відливають вироби в окремих гіпсових формах, на стендах в формах, зібраних в батареї, і на конвеєрі. Залежно від виду виробів, шлікерне лиття виконується наливним, зливним і комбінованим способами. Наливним способом відливають тарілчасті унітази та інші товстостінні вироби. Цей спосіб застосовується і при батарейному литві виробів. Гіпсові форми збирають в батареї по 16 – 20 шт. Через 1 – 3 години після набору формою стінки вироби необхідної товщини надлишок шлікера зливають, вироби в формах витримують в формах 7 – 16 год для закріплення черепка, після чого їх звільняють із форм. Зливним способом відливають умивальники та інші тонкостінні вироби. При зливному способі заповнені шлікером форми витримують 1 – 3 г до набору необхідної товщини стінки виробу 9 – 11 мм. Після набору стінки виробу надлишок шлікера зливається, виріб витримується в формі 6 – 16 год для підвищення міцності і зниження вологості, після чого виймається з форми. Зливний спосіб застосовується при виготовленні виробів на конвеєрі. Комбінованим способом відливають умивальники: одні частини виробів відливають наливним, інші - зливним способом. З'єднують вироби при оправці і компонуванні [35].

Вивільнені з форм напівфабрикати мають значну вологість, в той час як вологість виробів перед поливанням не має перевищувати 1 %. Тому після спеціальної обробки, вивільнені з форми напівфабрикати, потребують сушіння.

Сушка здійснюється як в процесі руху на полицях (за температури близько 30 °С), так і в конвеєрної сушарці при температурі до 100 °С, а також в тунельних сушарках за температури близько 60 – 70°С. В процесі підв'ялювання і сушки відбувається видалення вологи, яке супроводжується спочатку значною повітряною усадкою, що може привести до виникнення тріщин і просічок на поверхні виробів. У перший період сушіння видалається фізико-механічна, або усадкова вода, яка впливає на процес усідання. Після її видалення усідання припиняється, а в порах черепка залишається вода, яка називається «водою пор». При видаленні вологи з черепка зменшується об'ємна кількість води, що заповнює капіляри, поверхневий натяг залишилася в капілярах води збільшується, що призводить до зближення частинок і появи усідання виробу. Усідання при сушінні залежить від дисперсності, пластичності глинистих матеріалів і інших чинників. У першому періоді сушіння відбуваються усідання і зближення частинок, міцність виробу ще низка, тому це найбільш відповідальний період сушіння, його проводять повільніше, щоб уникнути появи просічок і тріщин на поверхні. Другий період сушки відбувається без зміни усідання. З причини того, що виготовлені за різними технологіями заготовки відрізняються за показником вологості (18–20 % після гіпсових форм, 15 – 17 % - після полімерних), тривалість їх сушіння різна. Для напівфабрикатів з гіпсових форм вона становить 1 – 1,5 діб, з полімерних форм – від 17–18 годин [35].

3. *Поливання.* Після сушіння напівфабрикат піддається глазуруванню - операції, що визначає зовнішній вигляд і якість готового виробу. Поливання напівфабрикату, виробленого як за технологією лиття в полімерні, так і в гіпсові форми, здійснюється на автоматичних глазурувочних установках. Використання таких установок забезпечує рівномірне нанесення глазури по всій поверхні і високу білизну виробів. Санітарно-будівельні вироби на підприємствах глазують декількома способами: вручну, напиленням глазури за допомогою пневматичних, відцентрових та інших розпилювальних пристроїв і методом поливу. Поточно-конвеєрні лінії складаються з камер обдування, замивання, глазурування і камер

доглазурування. Після газового контролю виробу надходять коліскові конвеєром в камеру обдування, де обдуваються від пилу стисненим повітрям, потім в камеру зволоження, після цього надходять на пост парафінування тих місць, де не потрібно покриття глазур'ю. Конвеєрна лінія для глазурування показана на рис. 1. 3, схема механізованого стенда для лиття та підв'язки сантехнічного обладнання показана на рис. 1.4 [35].

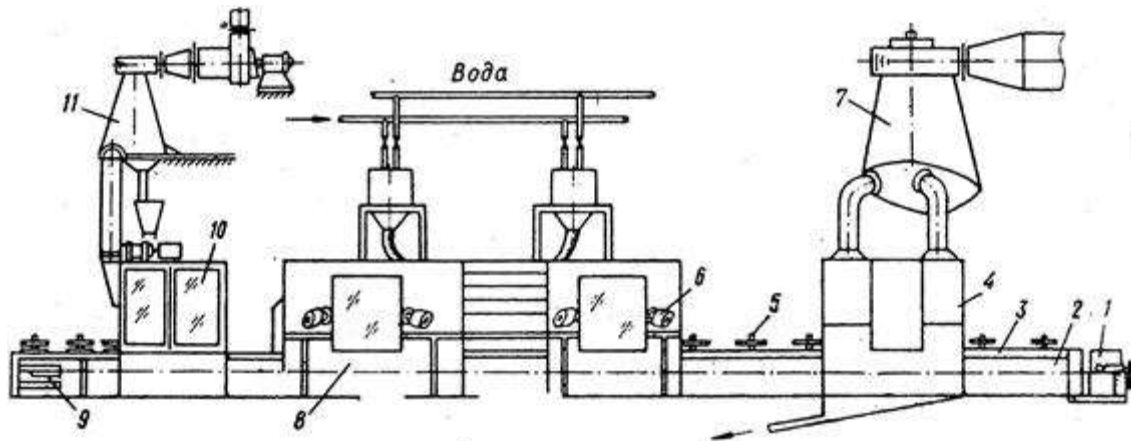


Рисунок 1.3 – Конвеєрна лінія для глазурування умивальників: 1 – електропривод; 2 – тяговий ланцюг; 3 – каркас; 4 – камера доглазуровки; 5 – каретка; 6 – глазуровочні апарати; 7 – вентиляційні установки; 8 – камера поливання; 9 – натяжна станція; 10 – камера знепилювання; 11 – витяжна труба [32].

5. *Випал* керамічних санітарно-будівельних виробів займає одне з найважливіших місць і визначає якість виробів, економічну сторону виробництва і тривалість виробничого циклу. У собівартості виробництва санітарно-будівельних пов'язані з цим витрати складають 30 – 35%. Випал є заключною операцією технологічного циклу виробництва. Випал проводиться в тунельній печі протягом 19 – 22 годин. Температура в печі поступово підвищується до 1200 °С, а потім також плавно відбувається її зниження. Подібний температурний режим потрібно для отримання якісних виробів, як щодо самого черепка, так і по відношенню до глазурованого покриття. При випалюванні керамічних виробів відбуваються

складні фізико-хімічні процеси, пов'язані з видаленням вологи, скороченням розмірів виробів, вигоранням органічних включень, плавленням легкоплавких компонентів, взаємодія їх з іншими складовими частинами маси, створенням нових кристалічних фаз. Основним результатом взаємодії різних компонентів, що входять до складу маси, в процесі випалу є спікання керамічної маси, в результаті якого формуються властивості керамічного черепка. Найбільш важливим процесом при випалюванні керамічних виробів є рідинний стан, який виникає у виробах вже при температурі 700 °С і інтенсивно розвивається зі зростання температури випалу. Склоподібний стан цементує в єдиний моноліт окремі зерна керамічної маси. У міру збільшення кількості склоподібної фази керамічні вироби розм'якшуються, не втрачаючи своєї первісної форми. Такий стан зазвичай прийнято називати піропластичним станом черепка. При подальшому підйомі температури кількість розплаву в масі збільшується, міцність виробу знижується, починається зміна первісної форми виробу, яке піддається деформації. Тривалість випалу в тунельних печах визначається багатьма факторами: масою, з якої виготовлено виріб, конфігурацією виробу, його габаритами, товщиною черепка, властивостями глазури, а також конструкцією і особливостями тунельної печі, допустимою швидкістю нагріву, охолодження вогнетривкої запасу. Цей процес триває близько 21 – 24 год, а в деяких випадках – 11,5 г. (в залежності від конструкції печі). Тому при складанні регламенту випалу санітарно-будівельних виробів враховують індивідуальні особливості процесу в цілому [35].

При охолодженні санітарно-будівельних виробів перший етап охолодження від температури 1240–1250 °С до 1000 °С проводиться досить швидко (250 °С/г) без побоювання появи «тріщеноутворення». Найбільш небезпечними температурами, при яких слід сповільнювати процес охолодження, є 650 – 550°С, 240 – 180 °С.

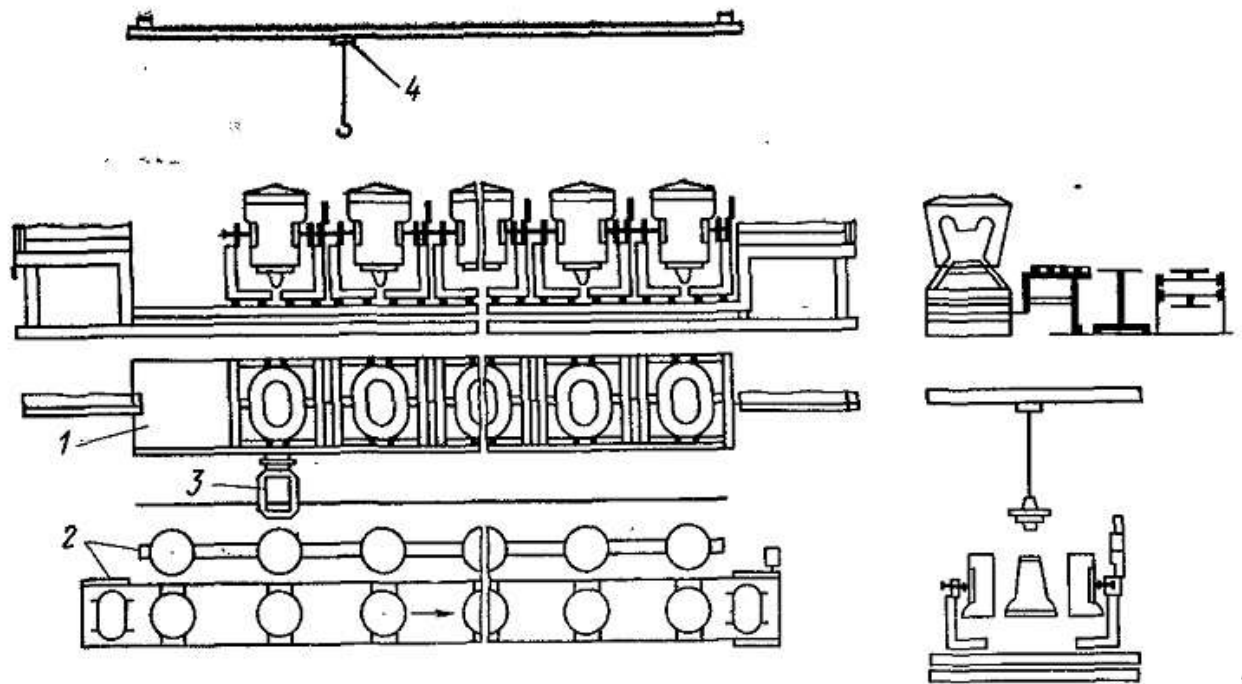


Рисунок 1.4 – Схема механізованого станда для лиття та підв'язки сантехнічного обладнання: 1 – ділянка лиття; 2 – ділянку для подв'язування і опрацювання виробів; 3 – приймально-передавальна каретка для вилучення відлитих виробів з форм і передачі їх на ділянку опрацювання і подв'язки; 4 – пристрої для знімання і установки постаменту гіпсової форми, системи заливки і зливу шликера з ливарних форм [35].

Отже, в процесі виготовлення керамічних виробів формуються їх фізико-механічні властивості, основними показниками яких в процесі формування виробу є вологовміст, усадження, механічна міцність після сушіння та після випалу [35].

### 1.3 Наноматеріали. Класифікація та визначення

Наноматеріали – це об'єкти, що містять структурні елементи (зерна, блоки, кластери, кристали), геометричні розміри яких хоча б в одному напрямку не перевищують 100 нм та мають якісно нові функціональні та експлуатаційні властивості [36]. Підхід до визначення наноматеріалів саме в цих межах пов'язаний

з геометричними розмірами структури. Нижня межа визначається найменшим розміром нанокристалічних матеріалів [37, 38]. Величина верхньої межі обумовлена тим, що істотні зміни властивостей матеріалів (міцності, твердості, тощо) починаються при розмірах зерен менших за 100 нм. Це означає, що наночастка може бути як кулястим об'єктом, діаметр якого не перевищує 100 нм, так і нанотрубкою значної довжини, але наноскопічного діаметру, чи нановолокном з подібними параметрами [39 – 41].

В [42] запропоновано наступну класифікацію наноматеріалів:

1. Нановироби. Характерний розмір не більше за 100 нм, відносяться нанотрубки, нанопорошки, нановолокна, тонкі плівки.
2. Мікровироби. Характерний розмір не більше за 1 мкм – 1 мм, відносяться фольги, стрічки, проволоки.
3. Масивні наноматеріали, які бувають однофазні (скло, гелі пересичені, тверді розчини) та багатофазні (складні сплави та кераміки), з розміром зерен 1–100 нм.
4. Композити з компонентами із наноматеріалів, які можуть включати нановироби та мікровироби або складну суміш компонентів.

Основною причиною специфіки наноматеріалів називають велику частину приповерхневих атомів, внаслідок малих розмірів весь наноматеріал працює як приповерхневий та має більше ненасичених в'язків у поверхні, викривлення решітки, поверхневі ефекти механічних властивостей [42] .

#### **1.4 Основні терміни та молекулярна структура наночасток**

Найбільше поширення та застосування з метою наномодифікації отримали вуглецеві нанооб'єкти. Комп'ютерні технології та розвиток електроніки дозволили більш ретельно дослідити можливості та різноманіття вуглецевих наночасток. Завдяки властивості часток вуглецю до варіювання s- та p- атомних зав'язків, які можуть виникати при формуванні nC-молекул, в залежності від умов їх виникнення,



вуглецеві наночастки мають високу алотропність, утворюючи різноманітні сполуки, від діаманту до графіту та нафти. Ця ж властивість до різноманіття форм і структур вуглецевих наночасток є причиною широти можливостей їх застосування у нанотехнологічних процесах, де мультитаскінговість вуглецевих наночасток стає творчим простором, в якому знаходяться рішення технічних задач надмікроскопічного рівня [43].

Так, на сьогоднішній день розрізняють такі види наночасток як: нанотрубки, нановолокна, фулерени, фулеріти, грушовидні наночастки, наноплівки, нанокристали, нанокристаличні матриці, графени, тощо.

За сучасною класифікацією вуглецевих нанооб'єктів відповідно до словника ISO/TS 80004-3:2010 «Нанотехнологии - Словарь - Часть 3: Углеродные нанообъекты» розрізняють наступні нанооб'єкти:

- вуглецеве нановолокно (carbon nanofibre, CNF, ВНВ);
- вуглецевий наноконус (carbon nanoscone, CNC);
- вуглецевий нанопрут (carbon nanorod, CNR);
- вуглецевий фулерен (carbon fullerene);
- вуглецева нанопластина (carbon nanoplate);
- вуглецева нанострічка (carbon nanoribbon);
- вуглецева наноцибулина (carbon nanoonion, CNO);
- вуглецева нанотрубка (carbon nanotube, CNT, ВНТ);
- вуглецевий нанодріт (carbon nanowire, CNW).

Найбільш поширеними для застосування у наномодифікаціях є нанотрубки та нановолокна. Як відомо, вуглецева нанотрубка представляє собою «згорнутий» у циліндр графеновий лист, який складається з правильних шестикутників, у вузлах шестикутників розташовані атоми вуглецю в стані  $sp^2$ -гібридизації. Спосіб "згортання" графенового листа визначає структуру ВНТ, а саме кут орієнтації графітової площині по відношенню до осі трубки, тобто, її хіральність. Хіральністю називають набір з двох цілочисельних позитивних індексів  $(m, n)$ , який визначає,

яким чином згортається графеновий лист і скільки елементарних комірок графіту при цьому згортається для отримання нанотрубки [43]. Залежно від хіральності, розрізняють:

- ахіральні (прямі) ВНТ бувають наступних типів:
  - «крісло» («armchair»), коли дві сторони кожного шестикутника орієнтовані перпендикулярно осі нанотрубки ( $m=n$ );
  - «зигзаг» («zigzag»), коли дві сторони кожного шестикутника орієнтовані паралельно осі нанотрубки ( $m=0$  або  $n=0$ ).
  - хіральні (спіралеподібні) ВНТ, коли кожна пара сторін шестикутника розташована до осі нанотрубки під кутом, відмінним від  $0$  і  $90^\circ$ , рис. 1.5 – 1.6 [43].
- На рис. 1.5 показано, яким чином із листа графену можна згорнути нанотрубку. Щоб отримати вуглецеву нанотрубку, лист потрібно згорнути таким чином, що вектор решітки  $\vec{R}$  став довжиною кола нанотрубки. Даний вектор можна виразити через базисні вектори елементарної комірки графенового листа:

$$\vec{R} = n\vec{r}_1 + m\vec{r}_2 .$$

Вектор  $\vec{R}$  позначають парою чисел  $(n, m)$ , яка представляє можливу структуру нанотрубки [43]. Крім того, задається кут хіральності. Спосіб розташування шостикутників та схематичне згортання в трубку показано на рис. 1.6 [43].

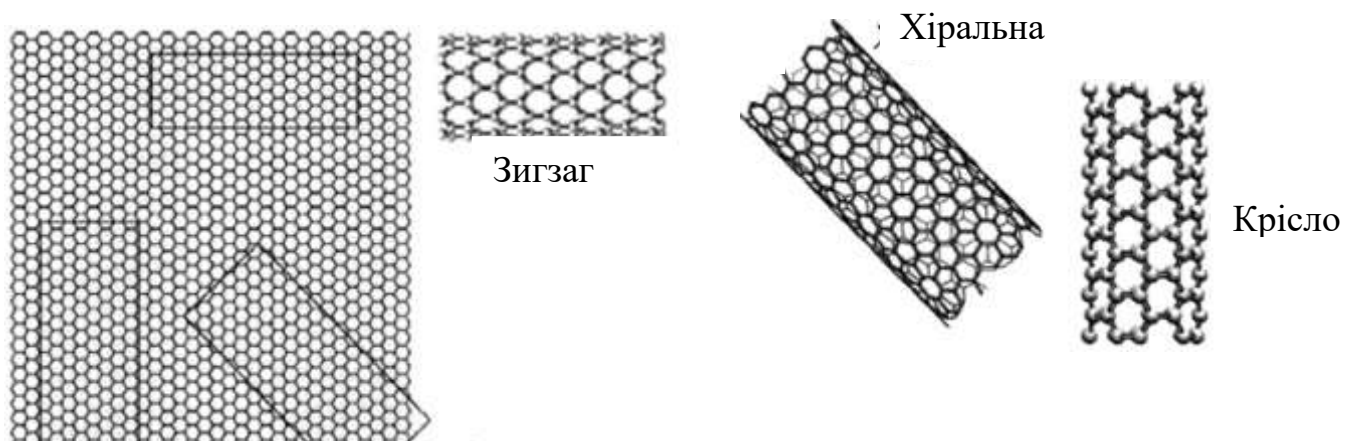


Рисунок 1.5 – Модельна уява про структуру ВНТ шляхом згортання графенового листа [43]

За кількістю шарів ВНТ, в свою чергу, поділяться на:

- одношарові (single-walled nanotubes - SWNT);
- двошарові (double-walled nanotubes - DWNT);
- багатошарові (multy-walled nanotubes - MWNT) [43].

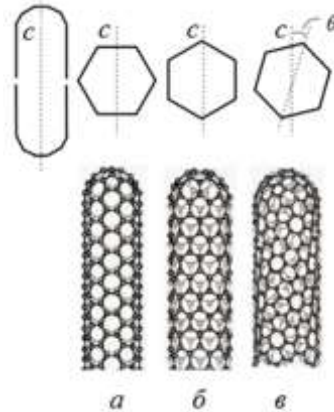


Рисунок 1.6 - Спосіб розташування шестикутників на поверхні ВНТ відносно поздовжньої осі нанотрубки с: а, б – ахіральні структури «крісло» і «зигзаг» відповідно, в – хіральна структура [43]

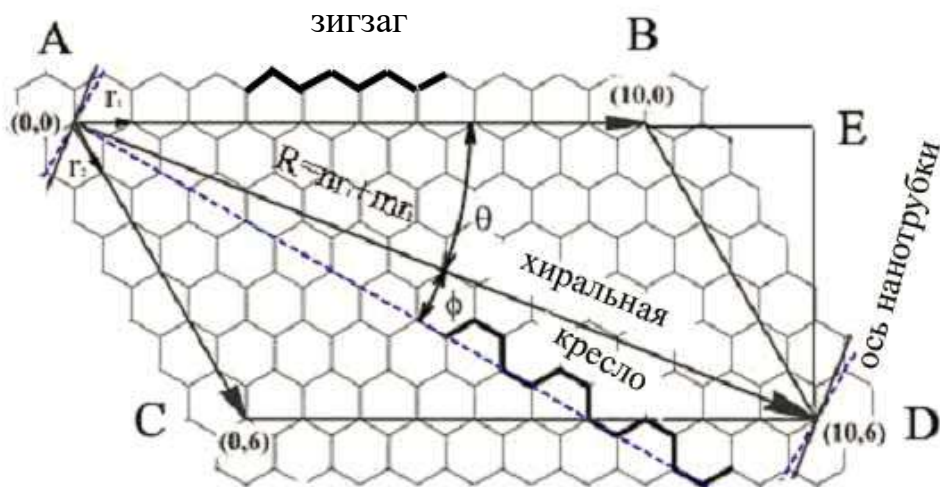


Рисунок 1.7 – Схематичне зображення «згортання» листа в нанотрубку [43]

### 1.5 Способи надання гідрофобних властивостей покриттям

Способи надання гідрофобних властивостей та дослідження кута змочування розглянуто в ряді робіт [44–47]. Гідрофобні та супергідрофобні матеріали

володіють рядом переваг, особливо це актуально для покриттів, які піддаються забрудненню та контакту з водою. В роботі [44] отримано та досліджено гідрофобні та супергідрофобні зносостійкі покриття на кремнієвих та сталевих пластинах. Розроблене покриття отримано із водних колоїдних розчинів наночасток діоксиду кремнію з полівініловим спиртом (ПВС) та з подальшою гідрофобізацією октадецилтрихлорсиланом. Отримані плівки можуть використовуватися в якості твердозмащувальних матеріалів та для поверхонь, що самоочищуються [44].

В роботі [45] досліджувалося біозабруднення фасадних будівельних матеріалів. Визначено, що схильність фасадних матеріалів до біозабруднення залежить від їх здатності змочуватися водою. В роботі [46] запропонована технологія прогнозування біостійкості будівельних матеріалів з використанням комбінованих способів штучного біологічного зараження матеріалів, що використовуються та введенням нової характеристики – коефіцієнта відновлювання біологічної активності, який показує стабільність структури поверхневого шару. В роботі [47] зроблено припущення, що одним з чинників регулювання видалення вологи з будівельної кераміки з метою зменшення біоураження є регулювання пористості і структури матеріалу. Автори вважають, що регулювання гідрофільності поверхні зменшують проникнення вологи всередину матеріалу, вплив на дану властивість поверхні можна здійснювати шляхом оптимізації складу і режиму спікання. При дослідженні біостійкості фасадних керамічних матеріалів обрано показник стабільності крайового кута змочування та топологічний параметр. Результати дослідження показали, що більш стійкою до ураження є щільноспечена кераміка порівняно з пористою [47].

## **1. 6 Области та перспективи запровадження наноструктурної кераміки**

Останнім часом увага дослідників приділяється проблемам отримання та вивчення нанокристалічної та наноструктурної кераміки, в тому числі керамічних

нанкомполитів. Такі матеріали можуть бути отримані шляхом спікання дисперсних матеріалів (тугоплавких оксидів, ковалентних нитридів, карбідів або металопоподобних карбідів, нитридів, боридів, силіцидів) [48]. Внаслідок унікальних властивостей, нанокераміка застосовується в багатьох напрямках використання, а саме, як електроізолятори, напівпровідники, в оптиці, для хімічної активації процесів, як конструкційний матеріал, біокераміка, теплоізоляція [49], для виготовлення броньованих покриттів для бронезилетів, військової техніки, тощо [50]. При цьому залишаються недостатньо розкритими питання способу введення, розподілу наночастинок в керамічній матриці та прогнозування властивостей.

### **1.7 Методи дослідження механічних властивостей наноматеріалів**

З метою поліпшення механічних та експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів набуло поширення використання нанодобавок. Напрацювання нанотехнології, створення нових наномодифікованих матеріалів, їх переваг перед традиційними матеріалами визначили розширення області застосування у сучасній техніці: наноматеріали використовуються сьогодні у виробництві таких приладів як вторинно-електронні помножувачі, мікроскопічні зонди і нано-маніпулятори для мікроскопічних досліджень, запам'ятовуючі пристрої, літій-іонні батареї, нейромеханічні сенсори, абсорбери газів, каталізатори в хімічній промисловості, тощо [51].

Розширення сфери застосування наноматеріалів обумовлює необхідність дослідження їх фізико-механічних властивостей, які здійснюються методами, що відрізняються від методів дослідження макротіл. В [51] відмічається, що такі дослідження в більшій мірі сконцентровані на змінах якісних властивостей наномодифікованих матеріалів, а не внутрішніх структурних особливостях власне наноматеріалів. Це являється важливим моментом, який треба враховувати при дослідженнях, оскільки властивості традиційних матеріалів не можуть бути аплікованими до наноматеріалів, фізичні властивості яких проявляються

індивідуально-структурно, і мають бути визначені відносно самої наноструктури. Наприклад, механічні властивості наноматеріалів безпосередньо залежать від їхньої структури, тому дослідження потребує більш індивідуального підходу при випробовуванні кожного наноматеріалу окремо. На сьогодні застосовуються наступні методи дослідження наноматеріалів [51].

### **1.7.1 Дослідження міцності на згинання**

Наноструктурами з великим ступенем співвідношення поперечного та продольного розмірів являються нанотрубки, нановолокна, нанодроти і нанострижні. Унікальні механічні властивості вуглецевих нанотрубок обумовлені міцністю зв'язків графена в площині C – C, різниця між трубками та графеном полягає в тому, що енергії пружних деформацій ВНТ впливають на внутрішню кривизну зв'язків C – C, зумовлену їх трубчастою формою. Визначення механічних властивостей вуглецевих нанотрубок має значні проблеми внаслідок обмеженість методів визначення характеристики через розмір зразка, підготовку зразка до дослідження, через використання непрямих вимірювань та відсутністю відомостей про наявність дефектів в структурі нанотрубок. З вищевказаних причин літературні джерела свідчать про широкий діапазон визначених механічних властивостей [52].

Серед методів, які можливо використовувати для визначення модуля пружності та міцність на розрив наноматеріалів з високим співвідношенням розмірів, застосовується метод атомно-силової мікроскопії (АСМ). Метод полягає в розміщенні наноструктури у субстрат з хвилястою поверхнею. Сила стрижня АСМ прикладається по центру наноматеріалу та переміщується вниз. Таким чином вимірюється згинаюче навантаження. АСМ також застосовується для вимірювання міцності наноматеріалів з широкою поверхнею для визначення міцності згинання у трьох точках і міцності на розрив (рис. 1.8) [51].

Іншим метод випробовування на згинання наноматеріалів з високим співвідношенням розмірів, зокрема нанострижнів, є випробування на консольне

згинання. Консольний згин вертикальних наностижнів ZnO відбувалося під дією бічного зусилля здійсненого шляхом протягування наконечника АСМ над нанострижнем, як дві зустрічні щітки, при чому зміна положення АСМ-точок стикання відносно до висоти їхнього огинання нанострижня є показником гнучкості нанострижнів (рис. 1.9) [51].

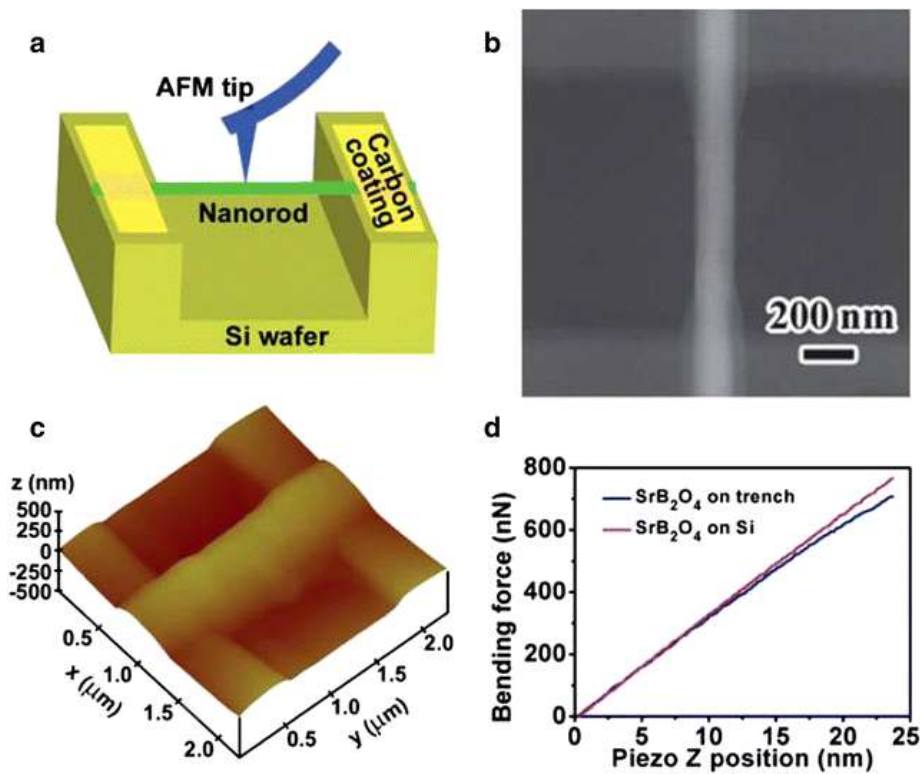


Рисунок 1.8 – Дослідження міцнісних характеристик з застосуванням хвилястої підкладки [51]

В дослідженні [53] виконано випробування на витягування та згинання окремих вуглецевих нанотрубок в трансмісійному електронному мікроскопі. На основі експериментального дослідження було отримано міцність на розрив однієї трубки 0,15 ТПа. З досліджень вигину таких нанотрубок модуль Юнга оцінюється в 0,9 ТПа - 0,8 ТПа. Крім того, експериментальне дослідження виявило надзвичайну гнучкість нанотрубок. Ці унікальні властивості свідчать про

доцільність використання нанотрубок як армуючих волокон в конструкційних матеріалах [53].

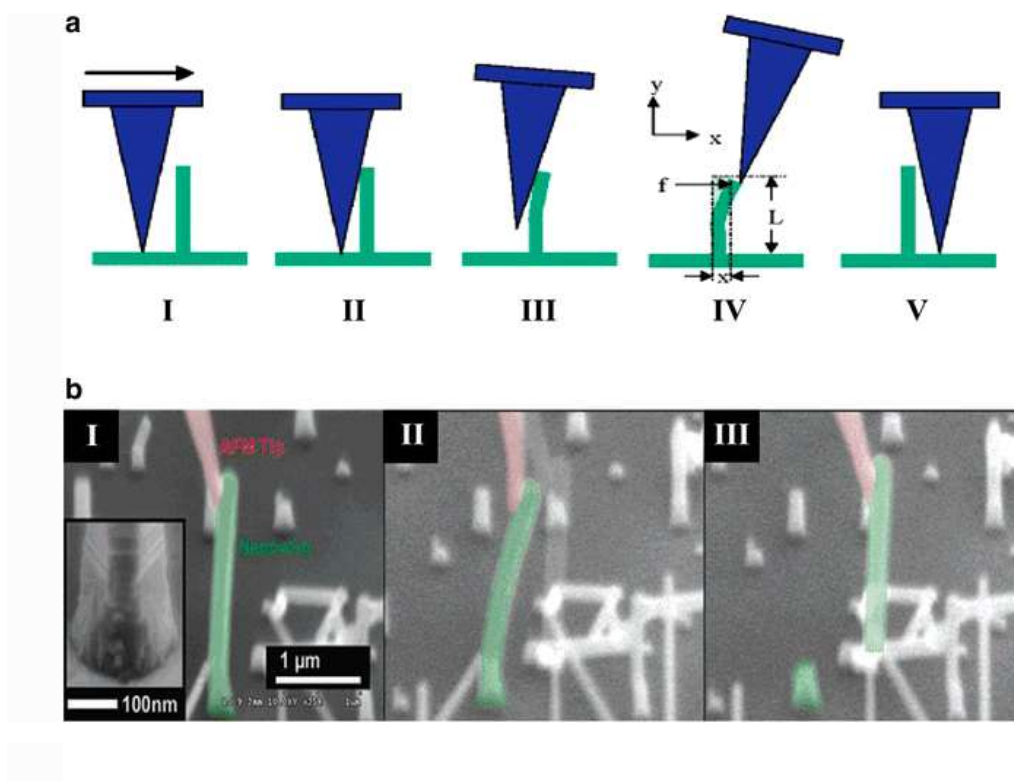


Рисунок 1.9 – Метод випробовування на згинання наноматеріалів: а -методика проведення консольного тесту на згинання; б - зображення дослідження, зроблене за допомогою SEM [51]

Авторами [54] було застосовано трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ) для вимірювання амплітуд власних теплових коливань багатостінних вуглецевих нанотрубок (MWCNT), обчислюванням було визначено модуль Юнга, який становив  $1,8 \pm 0,9$  ТПа. Внаслідок додаткового нагрівання електронного пучка та інших нерівноважних збурень, а також оцінки довжини нанотрубок та зміни їх структурних особливостей від ідеальних циліндрів виникли похибки у вимірюваннях. Атомно-силову мікроскопію (АСМ) використовували в [55] для визначення сили згинання від зміщення вздовж незакріплених багатостінних нанотрубок (MWCNT), середній модуль Юнга становив  $1,28 \pm 0,29$  ТПа, не залежно від діаметра труб [55].



### **1.7.2 Визначення міцності на розрив наноматеріалів**

У методі дослідження міцності нановолокон, нанострижнів та нанотрубок, наночастинка розміщується між наноманіпулятором та кінчиком нерівності в поверхні АСМ-субстрату. Маніпулятор віддаляється від поверхні субстрату, доки нанострижень, нановолокно чи нанотрубка не розривається під дією сили розтягуючого навантаження [51].

### **1.7.3 Дослідження властивостей методами моделювання**

Так як методи випробовування наноматеріалів є дуже складними у виконанні через надмалий розмір випробовуваних об'єктів, фізичні і механічні параметри наноматеріалів частіше визначаються шляхом математичного моделювання. Агравал та ін. [56] у своєму дослідженні визначили зміни пластичної деформації наноматеріалів при збільшенні їх діаметра шляхом молекулярно-динамічного моделювання. Фонзека [57] та ін. виміряли пластичну деформацію аморфних нанодротів використовуючи модель Кірхгофа. Сандараджан та ін. використовували програмний продукт ANSYS для визначення характеристик нанобалок [58].

Механічні властивості вуглецевих нанотрубок частіше за все досліджуються з застосуванням теорій: молекулярно-динамічної, молекулярно-механічної та густинно-динамічної. Розрахунковими методами були отримані наступні результати. Яо та ін. [59] використовуючи молекулярно-динамічний метод визначили границю міцності одностінних вуглецевих нанотрубок у 9,6 ГПа, і модуль пружності у 3,62 ТПа. Їн та ін. [60] повідомили, що результати молекулярно-динамічного моделювання збіглися з результатами експериментального методу, застосованого для визначення модулю пружності одностінних нанотрубок. В [61] використовували метод реактивного емпіричного

дослідження порядку зв'язку другого покоління та потенціали Ленарда-Джонса, засновані на молекулярно-динамічному моделюванні. В результаті отримано, що модуль пружності одностінних вуглецевих нанотрубок становить 929,8 ГПа. Крім того, було визначено, що модуль пружності у одностінних нанотрубках безпосередньо залежить від їхнього діаметру, а крихкість та пластична деформація в нанотрубках з'являється через дефект Стоуна-Уельса. Використовуючи метод молекулярно-динамічного моделювання розраховали значення коефіцієнта Пуассона та модуль пружності нанотрубок, 3,96 та 0,15 ТПа, відповідно [62]. Коефіцієнт Пуассона та модуль пружності зигзагоподібних трубок був визначений як 4,88 та 0,19 ТПа, відповідно, з максимальним подовженням до розриву у 40%. Більш того, використання методу молекулярно-динамічного моделювання дозволило визначити вплив дефектів та порожнин у вуглецевих нанотрубках на модуль пружності та міцності на розрив нанотрубок [62].

#### **1.7.4 Механічні властивості наноармованих композитів**

Крім того, що властивості вуглецевих нанотрубок можуть забезпечити поліпшення показників нанокомпозитів, модифікованих ВНТ, існують параметри, контроль яких може забезпечити максимальний ефект від використання ВНТ в композитах. До таких відносять дисперсію та орієнтацію ВНТ, довжину ВНТ, хвилястість, міжфазну взаємодію між ВНТ та матрицею та хіральність [49]. Важливе значення має рівномірність розподілу в полімерних нанокомпозитах, що впливає на фізико-хімічні властивості кінцевих матеріалів. Внаслідок високої Ван-дер-Ваальсової взаємодії між окремими нанотрубками, можуть утворюватися сплутані агломерати, що помітно збільшує в'язкість матриці, перешкоджаючи процедурі обробки, та ускладнює подальше посилення властивостей. Особливо це впливає на механічні властивості, так як створені агломерати діють як концентратори напруги [49].

В роботі [63] розглядається метод армування матриці функціоналізованими та нефункціоналізованими вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Визначено механічні властивості композитних матеріалів з різним вмістом ВНТ. Відомо, що завдяки своїй будові графен має механічні властивості, які визначені в роботі [64] шляхом розрахунку сили руйнування графена під наноіндентором АСМ. Встановлено, що експериментальне значення пружності другого порядку становить  $E^{2D} = 340 \pm 50 \text{ Нм}^{-1}$ , що при ефективній товщині 0,335 нм відповідає модулю Юнга  $E = 1,0 \pm 0,1 \text{ ТПа}$ . Встановлено, що бездефектний одношаровий графен є найміцнішим. Внутрішні дефекти та дефекти вакансій можуть зменшити його міцність на розрив, зовнішні дефекти впливають лише на жорсткість [65, 66]. Середнє значення модуля Юнга для нанотрубок було визначено з застосуванням атомного мікроскопу і становив  $1,28 \pm 0,29 \text{ ТПа}$ , та  $1,25 \text{ ТПа}$ , відповідно [67, 68].

### 1.7.5 Вплив геометрії нанотрубки на властивість нанокомпозитів

Довжина та форма нановолокон також мають вплив на міцність нанокомпозитів. В роботі [69] визначено, що на армування полімерної матриці впливає співвідношення довжини та діаметру нанотрубок, т.я довгі трубки більш схильні утворювати агломерати та гірше розподіляються в об'ємі матеріалу, в [70] наведено критичну довжину  $l_c$  для ефективного перенесення навантаження від матриці до волокна:

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2 \tau_c},$$

де  $\sigma_f$  - міцність волокна на розрив,  $d$  - діаметр волокна,  $\tau_c$  - міцність зв'язку волокно-матриця. Тобто, ВНТ, що мають довжину меншу за  $l_c$ , не можуть бути прикріплені до матриці і будуть ковзати під час процесу подовження, не передаючи ефективно напругу [70].

Хвилястість нанотрубок визначають методами мікромеханіки [71, 72], молекулярної динаміки моделювання [73] та методом скінченних елементів [74]. Визначено, що висока хвилеподібність негативно впливає на механічні властивості ВНТ і особливо на ефективну осьову жорсткість, яку вони надають нанокомпозиту. Отримано результати, що вказують на те, що механічні властивості нанокомпозитів сильно залежать від дисперсії ВНТ і від міцності міжфази ВНТ – матриця [71-74].

### **1.7.6 Вплив дефектів на властивості композитів**

В роботі [75] зазначено, що дефекти ВНТ, що утворилися під час синтезу, значно впливають на їх механічні властивості і теоретично отримані значення можуть мати тільки бездефектні матеріали. В роботі досліджено пучки ВНТ на розтяг. Дослідження проводилось фізичними методами – на рамі закріплювався пучок трубок та прикладувалося розтягуюче навантаження. Результати, отримані за допомогою скануючого мікроскопа, наведено на рис. 1.10. Автори вважають, що початкова тріщина з'являється там, де існує багато дефектів за напрямком довжини трубки. Отже, внутрішня міцність на розрив і модуль Юнга, за висновками авторів [75], не мають лінійного зв'язку з розмірами ВНТ, включаючи довжину, діаметр і об'єм, натомість існування дефектів значно впливає на вказані властивості.

В роботі [76] досліджено роль вакансійних дефектів у руйнуванні вуглецевих труб під осьовим навантаженням. В роботі використано теорію функціоналу щільності та напівемпіричні методи, а також методи молекулярної механіки (ММ) з потенціалом Терсофф–Бреннера. За висновками авторів, одно- та двохатомні вакантні дефекти зменшують напруження руйнування на 26 % і помітно зменшують деформації. Великі отвори значно знижують міцність, і це дає пояснення наявних теоретично-експериментальних розбіжностей [76].

У зв'язку з тим, що механічні властивості нанокомпозитів «полімер-вуглецеві нанотрубки» (CPNC) залежать від кількох змінних факторів таких як структурні дефекти ВНТ та ковалентні зв'язки, що утворюються в процесі

функціоналізації, розподілу ВНТ в матриці, кривизни, хвилястості, агрегації та властивості структури полімеру, в роботі [77] представлено багатомасштабний метод, в якому структура ВНТ та міжфазне середовище вивчаються в наномасштабній моделі, а розподіл, кривизна та агрегація ВНТ вивчаються в мікромасштабній моделі. По відношенню до властивостей власне полімеру, збільшення або зменшення міцності його нанокомпозиту можливі шляхом варіювання кривизною ВНТ, хвилястостістю, розподілом та агрегацією. Модуль Юнга нанокомпозиту зменшується відповідно до наявності структурних дефектів ВНТ, що утворюються в процесі функціоналізації, зокрема, агрегація. Агрегація також змінює і механізм руйнування [77].

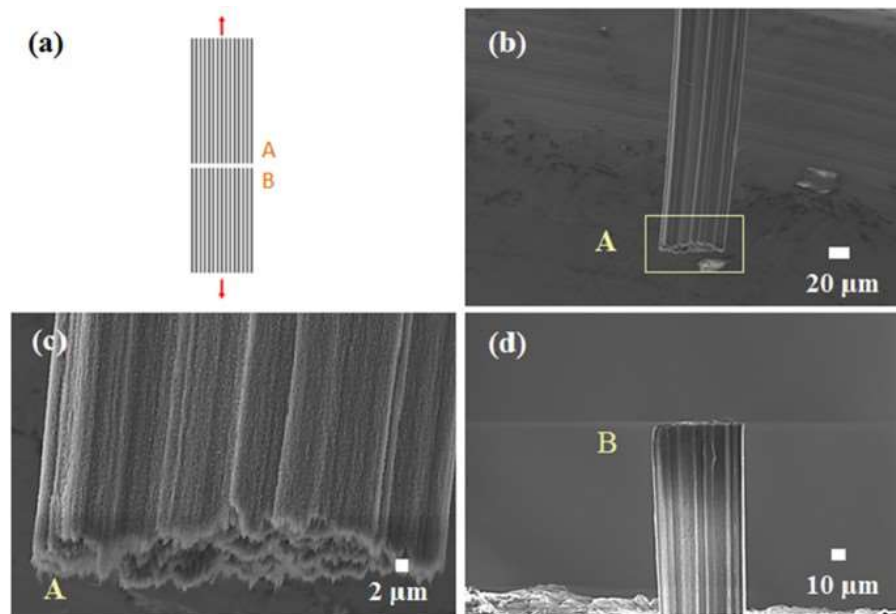


Рисунок 1.10 - Схематичне зображення та СЕМ-зображення MWCNT: а – схема, що ілюструє навантаження на розтяг та зразок нанотрубки; б – СЕМ-зображення морфології руйнування зразка ВНТ (частина А) після випробування на розтяг; с – зображення СЕМ, що відображає морфологію поверхні руйнування (частина А); д – СЕМ-зображення морфології руйнування зразка ВНТ (частина В) після випробування на розтяг [75]

Функціоналізація одностінних вуглецевих нанотрубок, що створює можливість застосування таких наноструктур розглянута в роботі [78]. Сучасні методи дериватизації включають функціоналізацію дефектів та ковалентних зв'язків бічної стінки, а також нековалентну екзо- та ендоедричну функціоналізацію. Таким чином, наприклад, можна виготовити цілий ряд нанотрубок: із заміщенням в бічних стінках, обмотаними полімерами, або з включеними «гостьовими» молекулами, як показано на рис. 1.11. Дефекти присутні на бічних поверхнях нанотрубок, а також на відкритих кінцях [79–81].

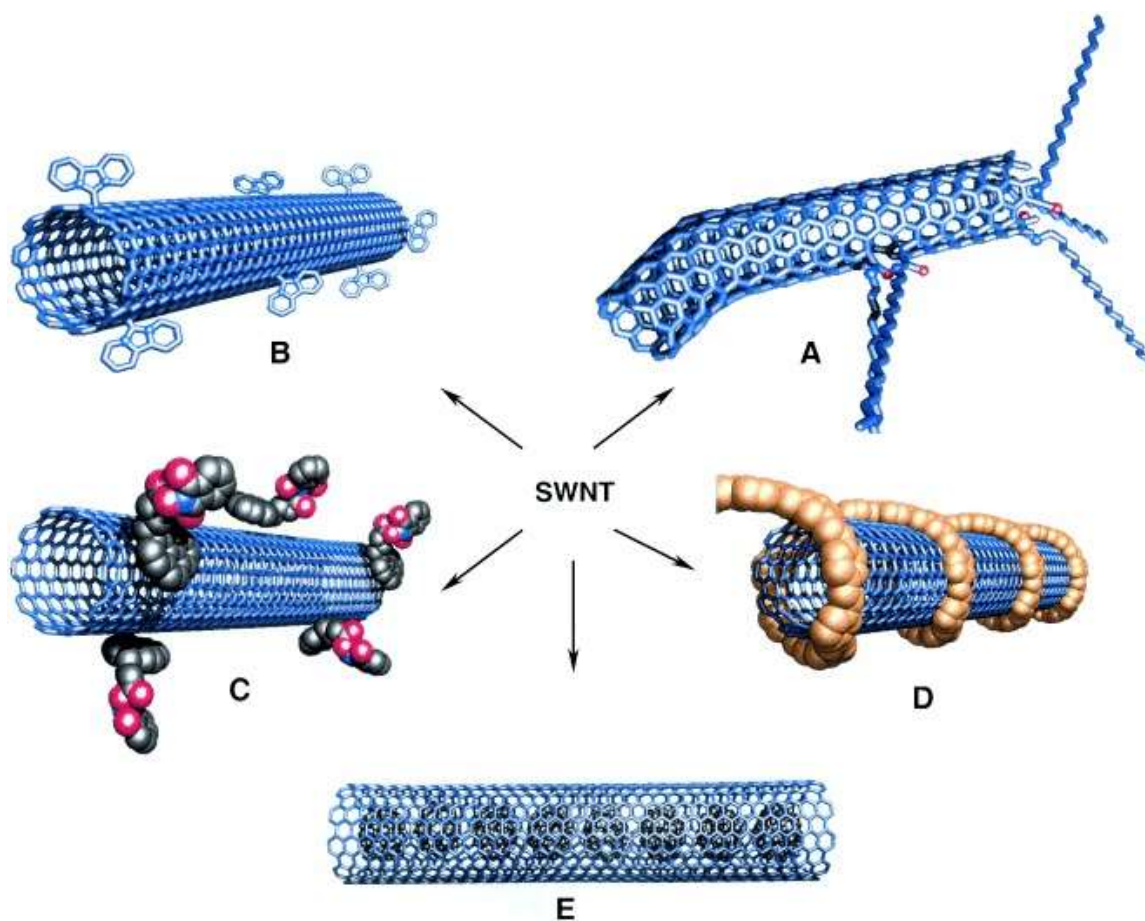


Рисунок 1.11 - Можливості функціоналізації для одностінних нанотрубок (SWNT): А) функціоналізація групи дефектів, В) функціоналізація ковалентної бічної стінки, С) нековалентна екзоедральна функціоналізація з ПАР, D) нековалентна екзоедральна функціоналізація з полімерами, і Е) ендоедрична функціоналізація, наприклад, С60. Для методів В – Е трубки малюють ідеалізовано, але дефекти виявляються в реальних ситуаціях [78]

## 1.8 Моделювання властивостей наноматеріалів

### 1.8.1 Методи чисельного моделювання властивостей нанокompозитів

В роботі [82] досліджено поздовжню пружну деформацію одностінних вуглецевих нанотрубок (SWCNT) та армованих SWCNT полімерних нанокompозитів, для чого застосовано метод скінченних елементів з використанням багатомасштабної методики моделювання разом з молекулярною структурною механікою (MCM). Механічна поведінка полімерних нанокompозитів, зміцнених SWCNT, обумовлюється механічною поведінкою SWCNT, вбудованих в полімерну матрицю. Крім того, зміна радіуса та довжини SWCNT впливає на поздовжні пружні властивості полімерних нанокompозитів, зміцнених SWCNT. Зокрема, результати моделювання продемонстрували, що поздовжні пружні властивості полімерних нанокompозитів, зміцнених SWCNT, будуть змінюватися внаслідок різних умов навантаження, що застосовуються, тобто дискретних та безперервних. При моделюванні зміцненого композиту, тіло розглядається як суцільне, зв'язок між ВНТ та матрицею розглядається як спрощений однонапружний між кожним атомом вуглецю та вузлом полімерної матриці. Вплив Ван-дер-Ваальсових сил автори моделюють як нелінійний пружний елемент [82].

В [83] запропоновано модель прогресивного руйнування для моделювання механічних характеристик вуглецевих нанотрубок з урахуванням початкових топологічних дефектів та вакансій. Концепція моделі базується на припущенні, що вуглецеві нанотрубки при навантаженні поведуться як просторово-каркасні структури. Для аналізу структури нанотрубок використовується метод скінченних елементів та модифікований міжатомний потенціал Морзе для моделювання нелінійного силового поля зв'язків C – C. Модель застосована до дефектних одностінних зигзагоподібних, «крісел» та хіральных нанотрубок, які зазнають осьового натягу. Розглядалися наступні дефекти: 10% ослаблення одинарного

зв'язку та відсутність одного атома в середині нанотрубки. Запропонований в роботі метод моделювання значно скорочує час виконання розрахунків [83].

Оскільки наноматеріали здебільшого складаються з нанозерен та зернистого композиту, зернистість є одним з найважливіших факторів, що впливають на механічні властивості наноматеріалів, особливо у керамічних нанокомпозитах. Для математичного моделювання зернистості та утворення зернистої структури у нанокомпозиті використовується процес мікроідентифікації Вікерса [84]. Моделювання відбувається на основі псевдо-випадкових алгоритмів Вороного. Моделюється утворення часткового фракціонування, центроїдного розподілення зерен, діаметр зерен. Твердість керамічних матеріалів розраховується за результатами чисельного моделювання. Чисельне і аналітичне моделювання у даному випадку засноване на концепції ефективної частинки – тобто частки, яка формує структуризацію нанодобавки в полімерних композитах. У дослідженні було використано аналітичну та спрощену чисельну моделі гомогенності, які були порівняні з детальною тривимірною моделлю прошарованого полімерного нанокомпозиту, при чому чисельний та аналітичний методи моделювання значно відрізнялися від тривимірної чисельної моделі [85].

В роботі [86] запропоновано модель скінченних елементів з одностінною вуглецевою нанотрубною, засновану на використанні нелінійних та крутних пружних елементів для оцінки її механічних властивостей. Це дає можливість моделювати взаємодію зв'язку без введення будь-якої нефізичної змінної, такої як площа та інерція зв'язку атомів при використанні елементів пучка.

За допомогою запропонованої моделі досліджено вплив діаметра трубки та хіральності на модуль Юнга одностінної вуглецевої нанотрубки, зокрема, типу «крісло», зигзагоподібні та хіральні нанотрубки з різними розмірами під одночасним навантаженням. Результати показують, що досягається хороша узгодженості з існуючими результатами експериментальних досліджень. Модуль Юнга для різних видів одностінних ВНТ становить: типу «крісло» –  $E=0,920 \pm 0,005$  ТПа, типу «зигзаг»  $E=0,912 \pm 0,009$  ТПа, хіральних  $E= 0,915 \pm 0.009$  ТПа [87].



В дослідженні [88] розроблена трьохфазна багатомасштабна модель для вивчення пружності полімерних композитів, армованих вуглецевими нанотрубками. Досліджено вплив масової частки та співвідношення сторін вуглецевих нанотрубок, а також міцність міжфазної адгезії на ефективну пружність нанокомпозиту. При введенні в модель міжфазової когезії добре узгоджуються прогнозовані результати та відомі експериментальні дані [88].

Метод скінченних елементів використовується в роботі [89] при моделюванні графенового листа та одностінних зигзагоподібних та кріслоподібних вуглецевих нанотрубок (ВНТ) з припущенням, що вуглецеві наноструктури при навантаженні поведуться як каркасні структури. Поведінка вуглець-вуглецевих (С-С) зв'язків, які представлені пучками, моделюється з використанням потенціалу реактивного емпіричного порядку зв'язку (REBO). Отримані результати у вигляді залежностей «напруження-деформація» та структури руйнування порівнюються з результатами, отриманими з використанням попарно модифікованого потенціалу Морсе (Morse). За допомогою цих двох потенціалів прогнозуються різні властивості розтягування та руйнування структури. Вказана робота є першою спробою реалізації потенціалу REBO у суцільній моделі вуглецевих наноструктур і відкриває можливості для більш систематичного включення методів атомістичного моделювання в моделі суцільного середовища [89].

В [90] для моделювання поведінки при розтягуванні композитів, армованих вуглецевими нанотрубками застосовується мультимасштабний репрезентативний об'ємний елемент (RVE), який поєднує наномеханіку та механіку суцільного середовища. Модель прогресивного руйнування на основі модифікованого багатоатомного потенціалу Морсе використовується для моделювання поведінки ізольованих вуглецевих нанотрубок та методу скінченних елементів для моделювання матриці та побудови RVE. Між нанотрубкою та матрицею передбачається ідеальне зчеплення, поки напруга зсуву між поверхнею не перевищить межу міцності. Шляхом моделювання отримано значне підвищення

жорсткості полімеру завдяки додаванню нанотрубок. Також вивчався вплив міжфазної міцності на зсув на поведінку нанокомпозиту при розтягуванні [90].

В роботі [91] наведено, що при застосування наномодифікації термопластів та реактопластів є деякі обмеження. Реактопласти більш крихкі, ніж термопласти, і схильні до розтріскування і отримані ламінати були б більш сприйнятливими до розшарування. Показано, що додавання наночастинок до обох типів полімерів є ефективним в подоланні вищезазначених проблем. Зокрема, показано, що наночастинки ефективно покращують в'язкість терморухливих смол при руйнуванні та покращують властивості композитів ламінату та плоско-металевих ламінатів, утворених такими армованими смолами. Також розглянуто методи моделювання впливу наночасток у матриці. Крім того, висвітлено ефективність чисельного параметричного дослідження, що дозволяє глибоко зрозуміти залучені складні нелінійні механізми. Разом з тим підкреслюється, що неможливість досягнення рівномірної дисперсії наночастинок та відсутність розуміння деяких мікромеханізмів, що регулюють їх загальну поведінку, обумовлюють різнобіжності в роботах з даної тематики та потребують додаткових досліджень [91].

### **1.8.2 Сили взаємодії в багат шарових ВНТ**

В [83] моделюється сила Ван-дер-Ваальса (vdW) для стиснених в осьовому напрямку багатостінних вуглецевих нанотрубок. Кожна трубка розглядається як суцільна циліндрична оболонка. Виведені формули для прогнозування критичної осьової деформації тристінної ВНТ із використанням більш вдосконаленої моделі vdW. В роботі вивчено вплив взаємодії vdW між різними шарами ВНТ та вплив розміру ВНТ на силу vdW. Показано, що найбільшим внеском у взаємодію vdW є сусідні шари, впливом віддаленого шару можна знехтувати. Встановлено, що взаємодія vdW сильно залежить від радіуса трубки, особливо коли радіус досить малий ( $< 7$  нм). Коли радіус досить великий ( $> 40$  нм), коефіцієнт взаємодії vdW може бути прийнятий як постійне значення (тобто таке, що не залежить від

радіуса). Однак ці постійні значення різні для взаємодії vdW між двома різними шарами багатостінного ВНТ. Вплив взаємодії vdW на критичну осьову деформацію потрійної стінки ВНТ для випадків до і після вигинання також досліджується для різних внутрішніх радіусів.

## **1.9 Висновки до розділу і завдання досліджень**

На основі проведеного дослідження, огляду та аналізу сучасного стану досліджень наномодифікації композиційних матеріалів можна зробити наступні висновки.

Необхідність у запровадженні композиційних будівельних матеріалів, в тому числі керамічних, з поліпшеними експлуатаційними властивостями зростає. Це стосується стінових матеріалів, в'язучих, оздоблювальних, личкувальних, санітарно-технічних, тощо. Суттєве зростання будівельної галузі потребує нових підходів до поліпшення якості названих матеріалів та виробів. Одним з напрямків поліпшення якості композиційних матеріалів, в тому числі будівельних, є застосування нанотехнологій. Наномодифікація композиційних матеріалів та матеріалів будівельного призначення відбувається, переважно, двома способами – подрібнення вихідних матеріалів до надмалих розмірів та введення в склад матеріалу вуглецевих наночасток в малих концентраціях. Процес подрібнення вимагає підвищення енергетичних витрат на помол, а популярні наноматеріали, такі як нанотрубки, мають високу собівартість для запровадження у масове виробництво, що призводить до здороження виробів та потребує запровадження дешевих наноматеріалів.

Велика кількість робіт присвячена застосуванню неорганічних нанорозмірних часток для наномодифікації в'язучих. Введення наносистем у вигляді нанопорошків, вуглецевих наносистем в надмалих кількостях (менших за 0,5%) або наноструктурованої води в склад композиційних матеріалів призводить до підвищення їх механічних властивостей та експлуатаційних властивостей таких як

стійких до зношення, забезпечення водо- та олієвідштовхуючих властивостей поверхні, здатність до самоочищення. Для введення наноматеріалів у композиційний матеріал використовують суспензії на основі води, розчинників, тощо. Для запобігання агломерації часток, суспензії готують до введення з використанням ультразвукової диспергації та додають їх шляхом механічного перемішування до вихідного матеріалу. Процеси, що виникають при ультразвуковій диспергації та їх параметри висвітлені в літературі недостатньо.

Для дослідження властивостей наномодифікованих матеріалів використовуються відомі методи для макротіл, але у зв'язку з високою вартістю спеціального обладнання, ці методи не завжди можливі для реалізації, тому широке застосування отримують методи чисельного моделювання для вивчення властивостей як наноб'єктів, так і утворених за їх допомогою наномодифікованих матеріалів.

Методи моделювання з використанням відомих комерційних програм широко використовуються і дають хороший збіг з експериментальними даними і можуть бути поширені для прогнозування властивостей нових нанокompозитів.

В той же час залишаються недостатньо вивченими наступні питання:

- виготовлення наномодифікованої кераміки методом шлікерного лиття;
- процеси диспергування та параметри диспергаторів для утворення дисперсії вуглецевих наночастинок у водній суспензії;
- розробка та створення гідрофобних властивостей захисних поверхонь виробів з кераміки, які дозволяють зменшити їх біозабруднення та отримати поверхні, що самоочищаються;
- визначення механізмів руйнування наномодифікованих виробів із кераміки та чисельне дослідження та прогнозування фізико-механічних властивостей наномодифікованих матеріалів.

Вирішення перелічених питань дозволить дати більш суттєві відповіді на зазначені проблеми.

Тому розробка нових методів вдосконалення технологічних процесів зараз являється актуальною проблемою в хімічній технології, а створення методів дослідження наномодифікованої кераміки і нанопокриттів є актуальним та перспективним в галузі хімічного машинобудування, будівельній галузі, медицині, при розробці спеціального обладнання військового призначення, тощо. Вирішенню цих питань присвячена дана дисертаційна робота. Основні результати літературного огляду викладено в роботі [4].

## РОЗДІЛ 2 РОЗРОБКА ТА ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ЗРАЗКІВ КЕРАМІКИ ТА ГЛАЗУРИ ТА ЇХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Санітарно-технічна кераміка

Санітарно-будівельні керамічні вироби виготовляються методом лиття в гіпсових або інших пористих формах з наступними процесами сушінням та випалювання. Перший випал призначений для надання черепку певної механічної міцності і пористості за водопоглинанням, після чого санітарно-технічні вироби покривають шаром глазури для набуття виробом хімічної стійкості і міцності. Керамічну глазур повністю спікають в процесі другого випалу таким чином, щоб отримати необхідні естетичні якості поверхні і, в той же час, перетворити покриття в флюїдо-непроникний бар'єр. Після випалу керамічна глазур зазвичай має нульову пористість і є стійкою до стирання і дії хімічних засобів, таких як кислоти, луги, барвники [92].

Традиційні рідкі керамічні глазури являють собою суспензії різних порошкових мінералів і оксидів металів, які можна нанести шляхом прямого занурення елементів в глазур, виливання глазури на елемент, розпилення її на елемент за допомогою пульверизатора або іншого подібного інструменту, пензлем або за допомогою будь-якого інструменту, який дасть бажаний ефект. Для санітарно-технічної кераміки важливими показниками є міцність і якість глазури. Якість кераміки, глазури і інших композиційних будівельних матеріалів підвищують шляхом внесення різних добавок і модифікаторів. У дослідженнях останніх років в якості модифікаторів використовують наночастинки різного походження та морфології. Додавання наночасток, диспергованих в матрицях матеріалів, зазвичай призводить до істотного поліпшення властивостей композиційного матеріалу в залежності від його природи, а саме, механічних, електричних, магнітних, оптичних, каталітичних і інших характеристик [93, 94].

Найбільш перспективними напрямками використання нанотехнологій в будівельній галузі є наноармування і виготовлення поверхонь, що самоочищуються [5].

В даному розділі описано процес виготовлення наномодифікованих керамічних матеріалів та експериментальні дослідження фізичних характеристик отриманих композиційних матеріалів. В якості модифікаторів застосовано вуглецеві наноматеріали, виготовлені в ДП "Український Дежавний Науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)" [95, 96]. Підвищення міцності санітарної кераміки дозволяє знизити використання сировини, а також витрати енергії при виробництві і транспортуванні. Перевагою наночастинок, використаних в даному дослідженні, є використання вітчизняної технології та можливість їх виробництва з відходів коксохімічного виробництва, що дозволить отримати вуглецеві наноматеріали значно нижчої вартості, порівняно з такими популярними і широковідомими матеріалів, як вуглецеві нанотрубки.

Виготовлення дослідних зразків та їх експериментальне дослідження відбувалося на заводі «Дніпрокераміка», м. Пологи Запорізької області та в лабораторії КПІ ім. Сікорського на кафедрі хімічного, полімерного і силікатного машинобудування.

## **2.2 Матеріали та методика виготовлення експериментальних зразків кераміки та глазурі**

### **2.2.1 Характеристика наночастинок для додавання у керамічні матеріали**

З метою експериментального дослідження ефективності наномодифікації кераміки та керамічної глазурі, було виготовлено дві партії зразків кераміки та глазурі: контрольна партія стандартних зразків та партія зразків, які було модифіковано шляхом додаванням наночастинок. Для цього частина шлікеру з зразкового замісу була відокремлена і модифікована методом рідкого помолу, з вмістом води порядку 16–20 % загальної маси. Склад шлікеру включав у себе

суміш вхідних компонентів, термоактивованих попереднім випалом при температурах 900–1200 °С з наступним відношенням складових, %: глинисті компоненти – 25–65; розріджувачі – 15–50; летючі компоненти – 0–40. З метою наномодифікації та дослідження були виготовлені наноструктури, отримані з коксової дрібноти (рис. 2.1) (характеристики зразків наведено в таблиці 2.1) методом диспергування та центрифугування за наступною методикою [95, 96]. Вуглецеві наноструктури виділяли із водного розчину шляхом обробки ультразвуком протягом 30 хв з частотою випромінювання 22 кГц, потужністю 150 Вт. Після чого суспензію центрифугували протягом 60 хв, кількість обертів центрифуги 8000 об/хв для видалення аморфного вуглецю.

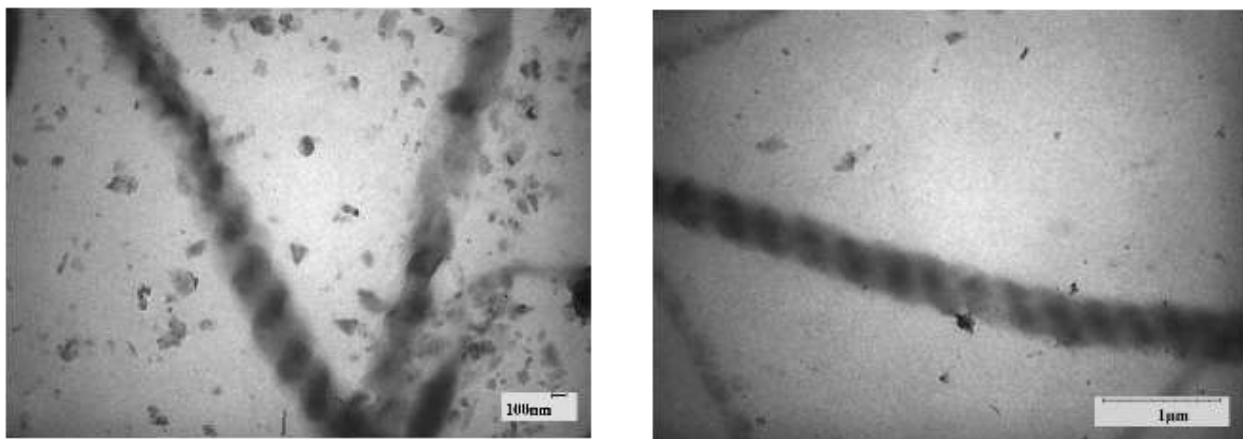


Рисунок 2.1 - Коксова дрібнота для отримання наноструктурних часток

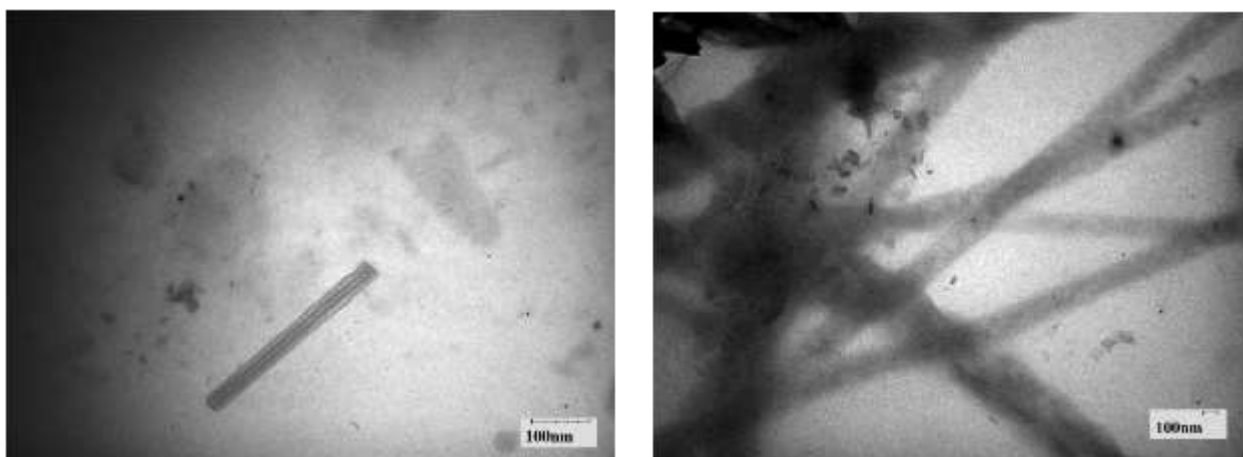
Морфологію і розміри отриманих наночастинок досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа ПЕМ 125К, який було обладнано цифровою системою виведення зображень. Зразок суспензії з ВНЧ наносили на графітову мікроскопічну сітку (діаметром 6 мм) і висушували. Далі сітку поміщали в електронний мікроскоп і проводили електронно-мікроскопічні дослідження. Всі зображення отримані в режимі світлого поля при прискорюючій напрузі 100 кВ.



Морфологія мікро- і наночастинок, які використовувалися для модифікації шликера та глазури у вигляді водної суспензії, наведені на рис. 2.2 [97].



а)



б)

Рисунок 2.2 - Морфологія ВНЧ з пекокової дрібноти: а) - спіральні волокна (ПЕМ,  $\times 10000$ ), б) - багатостінна нанотрубка (ПЕМ,  $\times 40000$ ) [97]

Таблиця 3.1 – Характеристики сировини (пекового коксу) для виготовлення наноматеріалів [97]

Складова	Хімічний склад, %			Технічний аналіз, %		
	$C^{daf}$ *	$H^{daf}$	$N^{daf} + O^{daf}$	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$
Кокс пековий	97.84	0.43	1.18	12.1	0.95	1.7

\*daf - сухий беззольний стан вугілля

## 2.2.2 Підготовка водяної суспензії з наночастинками

Оскільки безпосереднє введення наночастинок в шлікер не представляється можливим, наноматеріали вводили в дослідні зразки у вигляді водяної суспензії. Суспензія у даному випадку є носієм наночастинок для внесення їх в шлікер та глазур в процесі виготовлення. Суспензія, яку використано в дослідженні, виготовлена за участю Українського Державного Науково-Дослідного Вуглехімічного Інституту (м. Харків), в якому розроблено метод одержання вуглецевих нанооб'єктів [96]. Даний метод полягає у розбиванні вуглецевої дрібноти у дистильованій воді за допомогою ультразвукового генератора. Висока частота коливань забезпечує рівномірний розподіл наночастинок у суспензії. Коксова маса була диспергована до розміру  $< 0,2$  мм, після чого пройшла обробку у дистильованій воді впродовж 30 хвилин ультразвуковим диспергатором з ультразвуковим генератором потужністю 150 Вт, з частотою 22 кГц (рис. 2.3). Отримана суспензія була центрифугована з роторною швидкістю у 8000 об/хв впродовж 15 хвилин з метою видалення аморфного вуглецю (не структурованого). Отриманий центрифугат був відфільтрований для видалення мікрочастинок аморфного вуглецю [96, 97].

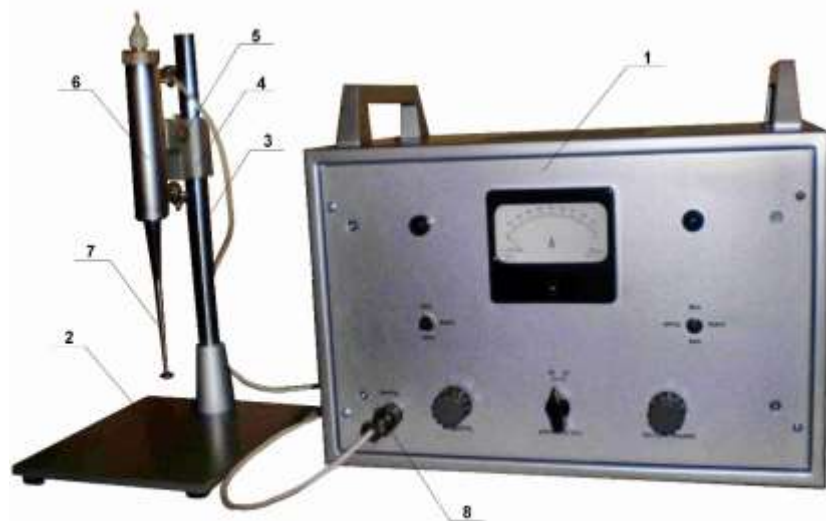


Рисунок 2.3 – Ультразвуковий диспергатор УЗДН-1: 1 – генератор, 2 – штатив, 3 – стійка, 4 – тримач, 5 – гвинт, 6 – випрмінювач, 7 – насадка, 8 – поєднувач.

Внаслідок того, що при тривалому зберіганні суспензії, наночастинки можуть утворюватися агломерати у вигляді мікротрубочок (діаметром від 2 до 8 мкм) та мікрострічок (рис. 2.4) шириною до 30 мкм, безпосередньо перед використанням суспензія потребує повторної диспергації [97].

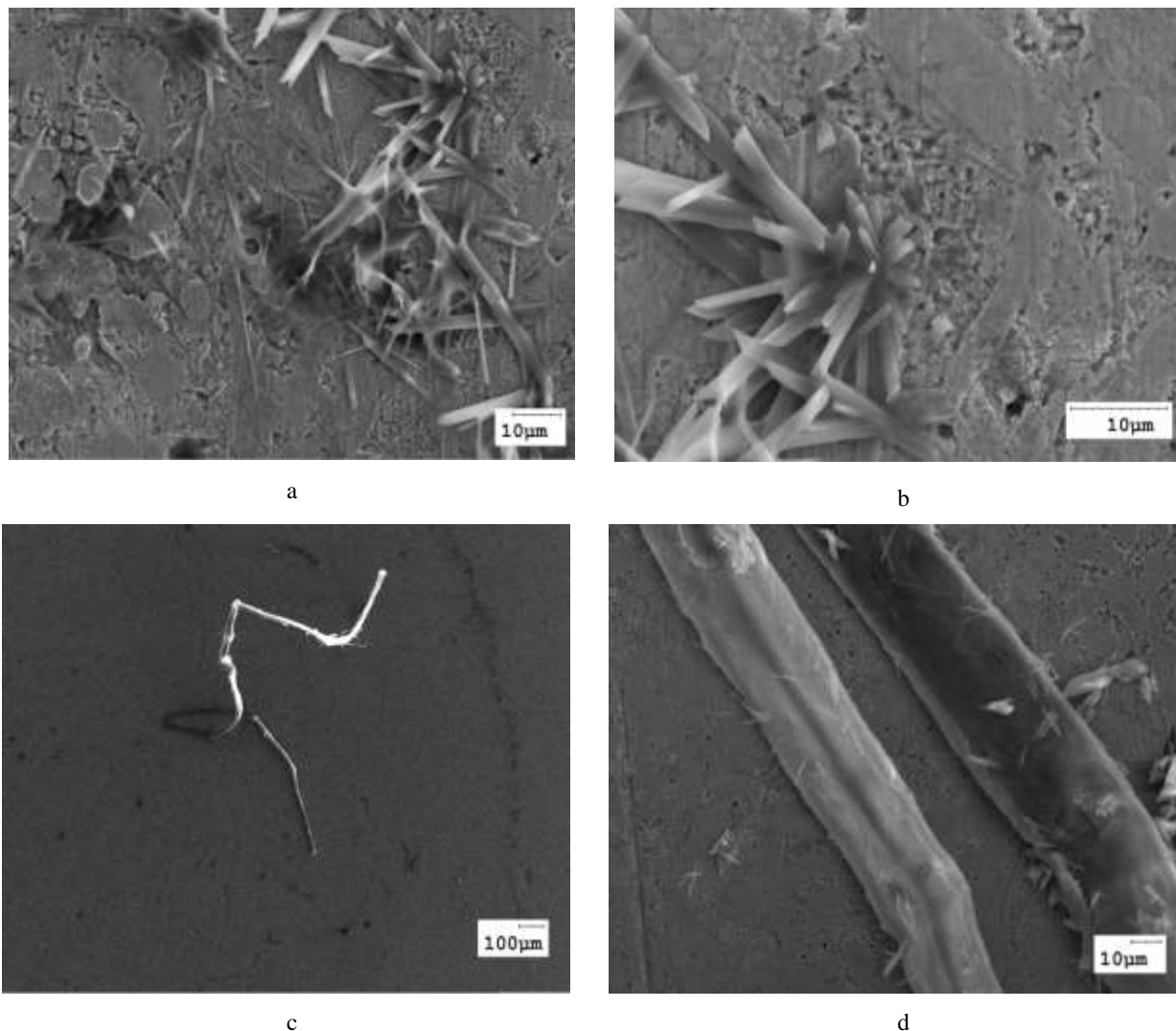


Рисунок 2.3 - Агломерати ВНТ із пекового коксу, що утворилися в суспензії (скануючий електронний мікроскоп СЕМ, збільшення а –  $\times 1000$ , b –  $\times 2000$ , c –  $\times 50$ , d –  $\times 600$ ) [97]

### **2.3 Застосування ультразвуку для процесу диспергування водних розчинів ВНТ**

З літературних джерел [98, 99] відомо, що розповсюдження звукової хвилі генерує локальні області підвищеного тиску та розрідження. Це фізичне явище

створює додаткові зміни тиску по відношенню до середнього тиску оточуючого середовища. Цей додатковий тиск ідентифікується як акустичний тиск,  $p$ , Па. Проте фізика процесу свідчить про те, що мікрочастинки середовища знаходяться у процесі коливань навколо стану рівноваги. Процес коливань навколо рівноваги характеризується швидкістю  $v$  (м/с), що має назву акустична швидкість. Швидкість розповсюдження звукової хвилі має свою фізичну природу і своє певне значення – швидкість звуку в середовищі,  $c$ , м/с. За аналогією з електричними явищами можна сказати, що розповсюдження звукової хвилі подібне до протікання електричного струму, а акустична швидкість нагадує швидкість руху заряджених частинок – електронів [98].

Для звукової хвилі справедливе співвідношення:

$$\frac{p}{v} = \rho c, \quad (2.1)$$

де  $\rho$  – густина середовища, в якому розповсюджується звук, кг/м<sup>3</sup>;  $c$  – швидкість звуку в даному середовищі, м/с. Аналіз формули (2.1) дійсно підтверджує електричну аналогію:  $p$  – подібне до падіння напруги на опорі,  $v$  – аналогія сили електричного струму, а добуток  $\rho c$  подібне до електричного опору [98].

Оскільки  $v$  є, по суті, швидкістю коливального процесу, то зрозуміло, що математичний вираз для цього параметру буде

$$v = 2\pi f x, \quad (2.2)$$

де  $f$  – частота коливань, Гц;  $x$  – амплітуда коливань, м [98].

Для подальшого аналізу впливу звукових (ультразвукових) хвиль на фізичне середовище важливим є співвідношення між параметрами розповсюдження звуку та його механічним (енергетичним) впливом, що виражається співвідношенням:

$$I = \frac{pv}{2} = \frac{p^2}{2\rho c} = \frac{v^2 \rho c}{2}, \quad (2.3)$$

де  $I$  – інтенсивність, або сила звуку, Вт/м<sup>2</sup>;  $p$  – акустичний тиск, Па;  $\rho$  – густина, кг/м<sup>3</sup>;  $c$  – швидкість звуку, м/с [98].

За своїм фізичним змістом, інтенсивність є енергією, що переноситься звуковою хвилею за одиницю часу через площу в 1 м<sup>2</sup>, розташовану перпендикулярно напрямку розповсюдження хвилі і, по суті, є потужністю звуку віднесена до одиниці поверхні [98].

Оцінка механічного впливу на середовище з наявними в ньому твердими часточками виконана шляхом порівняння граничного значення міцності з силовою характеристикою звуку, а саме, акустичного тиску  $p$ .

### 2.3.1 Методика розрахунку

Для експериментальних досліджень використовувався ультразвуковий генератор УЗДН-1 з випромінювачем, що визначається спеціалістами в галузі випромінювання як поршневий з діаметром  $D = 40$  мм (див.рис.2.3) Необхідно відзначити, що згідно даним [100, 101] при  $D \sim \lambda$  хвильовий фронт можна вважати близьким до пласкої поверхні. Розрахунок довжини хвилі для частоти 22 кГц дає значення  $\lambda = 0,063$  м, тобто близький до геометричного розміру випромінювача.

Таким чином, якщо вважати, що розповсюдження фронту хвилі відбувається по всьому перетину контейнера у вигляді пласких поверхонь, це дасть змогу визначити густину потоку енергії, що випромінюється і надалі зміну тиску в напрямку випромінювання.

Треба зазначити, що відповідно до оцінки випромінювання поршневим випромінювачем [100] падіння тиску для випромінювачів будь-якого типу відбувається за залежністю  $p \sim \frac{1}{r}$ , де  $r$  – відстань по нормалі від випромінювача, м.

Процес згасання тиску починається на відстані  $\Delta \sim (D^2/\lambda)$ , тобто в даному дослідженні, починаючи з відстані  $\sim 0,025$  м від поверхні випромінювача [100].

Приймаємо потужність генератора ультразвукових коливань,  $W$ , Вт. Віднесемо цю потужність до поперечного перетину контейнера  $S$ , м<sup>2</sup>. Якщо врахувати рекомендації автора роботи [102] для умов геометричного співвідношення  $(D/\lambda) = 0,5$  і прийняти сферичну форму фронту випромінювання, то враховуючи форму діаграми направленості подібного випромінювання (рис.2.4) можна побачити, що навіть у напрямку  $30^\circ$  по відношенню до вертикальної осі потужність складе не менше 80% від значення випромінювання по нормалі [102].

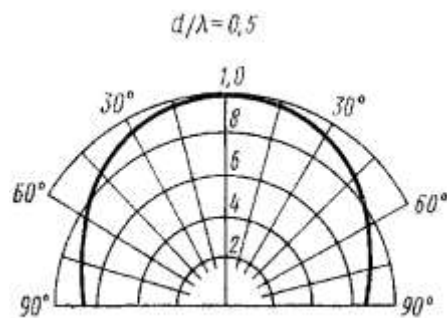


Рисунок 2.4 - Діаграма направленості поршневого випромінювача [102]

Для більш реального представлення потужності випромінювання визначимо густину потужності (Вт/м<sup>2</sup>) як потужність випромінювача, віднесена до напівсфери з радіусом згасання (0,025 м).

Для ряду потужностей випромінювання розрахункові значення густини енергії випромінювання наведені у вигляді графіку (рис.2.5).

Для визначення акустичного тиску у ущільненій області ультразвукової хвилі скористаємося формулою [102]:

$$p = (2I\rho c)^{0.5} \quad (2.4)$$

Отримані розрахункові значення акустичного тиску представлені на рис.2.6.

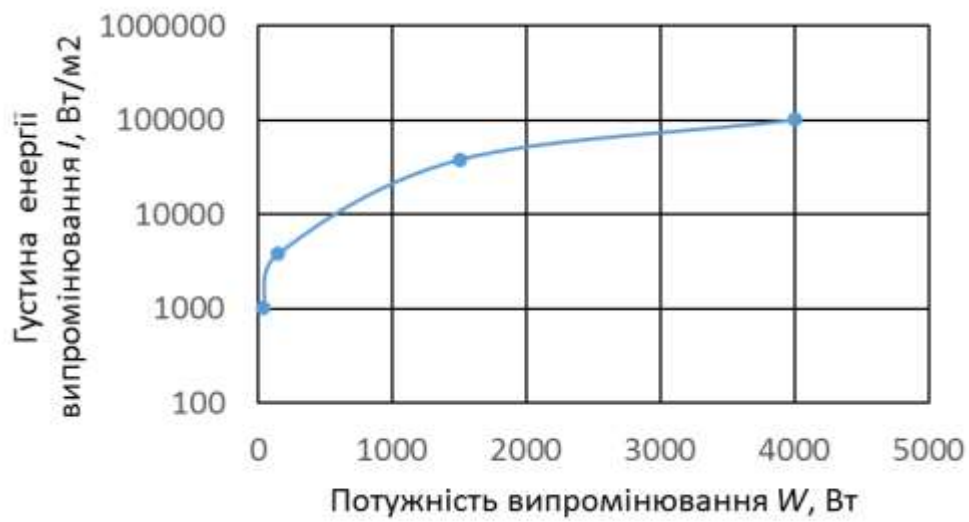


Рисунок 2.5 - Густина енергії випромінювання в залежності від встановленої потужності випромінювача.

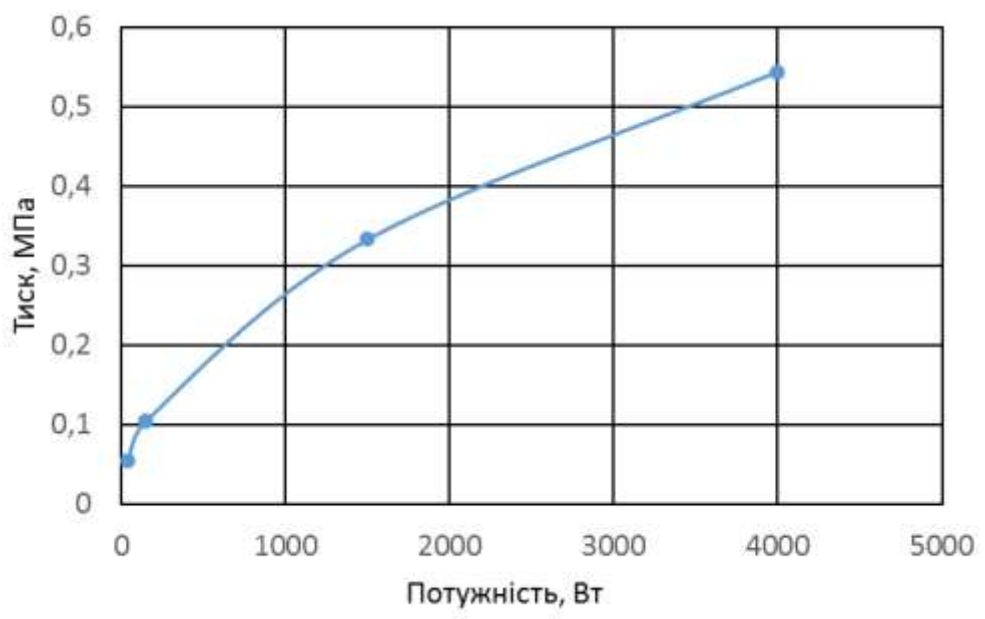


Рисунок 2.6 - Акустичний тиск в залежності від встановленої потужності випромінювача.

### 2.3.2 Аналіз отриманих результатів розрахунків

З аналізу літературних даних щодо процесів диспергування водних розчинів твердих часток витікає, що механічні зусилля по руйнуванню або частинок, або їхніх групувань (агломератів) повинні відповідати певному граничному рівню. Так, в роботах авторів [102, 103], в яких, зокрема, розглядаються питання практичного застосування ультразвуку для диспергування сировинних матеріалів у хімічній, металургійній галузях, рівень механічного впливу визначається у десятки та сотні МПа. Автори роботи [103] наводять значення руйнівного зусилля  $\sigma > 100$  МПа [103].

Отримані розрахункові значення акустичного тиску (рис. 2.7) свідчать про те, що фізична природа руйнування Ван-дер-Ваальсових зав'язків завдяки акустичному тиску малоймовірна.

Як свідчать дані автора роботи [104] явище кавітації є характерним для ультразвукових коливань, особливо при наявності мікрочастинок в суспензії, які виступають у якості ініціаторів виникнення кавітаційних порожнин, що призводить до руйнації суцільності рідини-розчинника.

Розглянемо можливість виникнення кавітаційних порожнин в суспензіях ВНТ.

Кавітація за визначенням є процесом нестабільної зміни геометричних розмірів парогазових бульбашок при наявності в середовищі знакозмінного тиску. З літератури [98] відомо визначення рівня такого критичного тиску утворення порожнин:

$$p \approx \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.5)$$

$\sigma$  – поверхневий натяг, Н/м;  $r$  – масштаб міжмолекулярної відстані, м [98].

Насправді формула (2.5) дає завищені значення тиску і не відповідає реальним умовам.



Випадок утворення порожнини в зоні рідини, що рухається під впливом акустичної хвилі характеризується наступними параметрами:

- поточне значення радіусу порожнини  $R(t)$ , де  $t$  – час;
- швидкість зміни радіусу порожнини  $\frac{\partial R}{\partial t}$ .

Схема до розрахунку руху рідини та росту порожнини показана на рис. 2.7

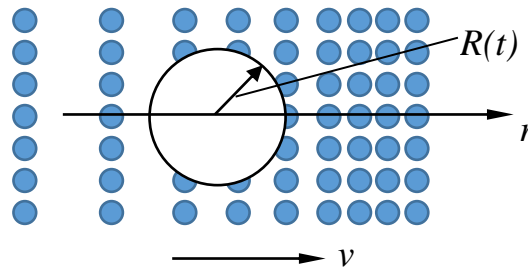


Рисунок 2.7 – Схема до розрахунку руху рідини та росту порожнини

У випадку спрощеної одномірної моделі розглядається періодична зміна радіусу сферичної бульбашки у середовищі пласкої акустичної хвилі. Рух рідини, в якій виникає акустична хвиля описується рівнянням гідродинаміки для  $r \geq R$ :

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (2.6)$$

де  $r$  – поточна координата;  $v$  – швидкість рідини в зоні хвилі.

У випадку відсутності вортексу (вихору) у потоці рідини для одномірного випадку течії, що має вираз  $\frac{\partial v}{\partial r} = 0$ , знайдеться функція  $\varphi(r)$ , що задовольняє умовам:

$$d\varphi = -vdr \quad (2.7)$$

Інтегрування рівняння (2.6) по  $r$  дає наступне рівняння:

$$\int \frac{dv}{dt} dr + \int v \frac{dv}{dr} dr = - \int \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dr} dr$$

при граничних умовах  $\varphi = 0, v_r = 0, p = p_\infty$  при  $r \rightarrow \infty$

$$\int_r^{r_\infty} \frac{dv}{dt} dr + \int_r^{r_\infty} v \frac{dv}{dr} dr = - \int_r^{r_\infty} \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dr} dr$$

$$\int_r^{r_\infty} \frac{d\varphi}{dt} + \int_r^{r_\infty} v dv = - \int_r^{r_\infty} \frac{dp}{\rho}$$

$$-\frac{d\varphi}{dt} + \frac{v^2}{2} + \int_{p_\infty}^{p(r)} \frac{dp}{\rho} = 0 \quad (2.8)$$

Для рідини, що не стискається ( $\rho = \rho_0 = \text{const}$ ) рівняння (2.8) перетворюється у наступне:

$$\frac{d\varphi}{dt} - \frac{v^2}{2} + \frac{1}{\rho_0} [p_0 - p(r)] = 0 \quad (2.9)$$

Інтегрування рівняння нерозривності, що показує, по суті, що рідина «не відстає» від переміщення границі порожнини

$$\frac{d(r^2 v)}{dr} = 0$$

дає вираз:

$$v = \frac{A}{r^2} \quad (2.10)$$

Треба зауважити, що рівняння нерозривності свідчить про те, що швидкість рідини на границі порожнини дорівнює швидкості зміни радіусу порожнини, тобто  $v_r = \frac{dR}{dt}$ .

Константу інтегрування  $A$  знайдемо за умов:  $v = v_r = \frac{dR}{dt}$ ;  $r = R$ .

$$A = v_r \frac{R^2}{r^2}$$

після підстановки в (2.10) отримаємо:

$$v = v_r \frac{R^2}{r^2} . \quad (2.11)$$

Об'єднуючи (2.7) з рівнянням (2.11) отримаємо:

$$\frac{d\varphi}{dr} = v = v_r \frac{R^2}{r^2} \quad (2.12)$$

і після послідовного інтегрування (2.12) і диференціювання  $\frac{d\varphi}{dt}$  отримаємо:

$$\varphi = vr = v_r \frac{R^2}{r}$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{r} \left( R^2 \frac{dv_r}{dt} + 2Rv_r^2 \right) \quad (2.13)$$

після підстановки виразу (2.13) в (2.9)

$$\frac{1}{r} \left( R^2 \frac{dv_r}{dt} + 2Rv_r^2 \right) - \frac{1}{2} v_r^2 \frac{R^4}{r^4} + \frac{1}{\rho_0} [p_\infty - p(r)] = 0 \quad (2.14)$$

враховуючи те, що  $v_r = \frac{\partial R}{\partial t}$  за умови  $r = R$  після підстановки в (2.14) отримано:

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{1}{\rho_0} [p_\infty - p(R)] = 0 . \quad (2.15)$$

Прийmemo, що тиск на досить великій відстані від порожнини можна вважати рівним гідростатичному тиску, тобто  $p_{\infty} = p_0$ . Порожнина теоретично є просто геометричною замкненою областю, яка не заповнена ніякою речовиною (наприклад, парами або газом), тобто  $p(R) = 0$ .

Рівняння (2.15) є диференціальним рівнянням другого порядку, яке представимо у вигляді:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = -\frac{p_0}{\rho_0}, \quad (2.16)$$

де  $R = R(t), \dot{R}, \ddot{R}$  – відповідно, поточний радіус порожнини, перша та друга похідні по часу  $t$  від змінного радіусу порожнини. При початкових умовах  $R(t) = R_0, \dot{R} = \dot{R}_0$  після одного інтегрування рівняння (2.15) набуває вигляд:

$$\dot{R}^2 = \frac{2 p_0}{3 \rho_0} \left( \frac{R_0}{R(t)} - 1 \right). \quad (2.17)$$

Розв'язання рівняння (2.17) відносно часу  $\tau$  зникнення (дезінтеграції) порожнини при граничних умовах  $t=\tau, R(\tau)=R_{max}$  відоме як рівняння Релея і має вигляд:

$$\tau = 0,915 R_{max} \sqrt{\frac{\rho_0}{p_0}}. \quad (2.18)$$

Умова механічної рівноваги порожнини малих розмірів (бульбашки), що виникає в суцільній рідині (воді) має вигляд:

$$P = P_s + P_g - \frac{2\sigma}{R_0}, \quad (2.19)$$

де  $P$  – зовнішній тиск (акустичний), Па;  $P_s$  – тиск насиченої водяної пари, що випаровується в середину порожнини при температурі оточуючої води, Па;  $P_g$  – тиск нерозчинних газів в порожнині, Па;  $2\sigma R_0$  – капілярний тиск стискання стінок порожнини, Па.

Перепишемо (2.19) у вигляді

$$P_g = P - P_s + \frac{2\sigma}{R_0} . \quad (2.20)$$

Для деякого початкового 0-стану при зовнішньому тиску  $P_0$  початковий тиск нерозчинних газів в порожнині запишемо, як

$$P_{g0} = P_0 - P_s + \frac{2\sigma}{R_0} . \quad (2.21)$$

Якщо вважати процес стискання-розширення ізотермічним, то тиск в середині порожнини, як функція радіусу (закон Бойля-Мариотта – ізотермічний процес). Припущення щодо ізотермічності процесу є обґрунтованим, оскільки розглядається водний розчин, що сприяє охолодженню локальних флуктуацій підвищення температури.

В такому разі для подальшого аналізу будемо вважати, що тиск насиченої пари є незмінним і визначається лише температурою, що відповідає ізотермічному процесу.

З математичного виразу закону ізотермічного процесу отримаємо:

$$P_{g0}V_0 = P_{g1}V_1 = \dots P_g V \quad (2.22)$$

або

$$P_{g0} \frac{4}{3} \pi R_0^3 = P_{g1} \frac{4}{3} \pi R_1^3 = \dots P_g \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$P_{g0} R_0^3 = P_{g1} R_1^3 = \dots P_g R^3$$

звідки після підстановки з урахуванням (2.21):

$$P_g = P_{g0} \frac{R_0^3}{R^3} = (P_0 - P_s + \frac{2\sigma}{R_0}) \frac{R_0^3}{R^3}$$

$$P = P_s + (P_0 - P_s + \frac{2\sigma}{R_0}) \frac{R_0^3}{R^3} - \frac{2\sigma}{R_0} \quad (2.23)$$

Зовнішній тиск  $P$  є змінною величиною, яка визначається умовами фізичного процесу розповсюдження акустичних хвиль. У певний період часу  $P$  може перевищувати початкове значення (зростання гідростатичного тиску в області гребня акустичної хвилі) або бути меншим від  $P_0$  (для області впадини хвилі).

Проаналізувати функціональну залежність  $P(R)$  досить складно, не знаючи експериментальних значень радіусів зародків порожнин і інших параметрів. Тому подальший аналіз виконано для ряду початкових розмірів зародків порожнин і ряду значень радіусів порожнин, що еволюціонують в збільшенні своїх діаметрів. Тиск насиченої пари був прийнятий для температури 20°C, тобто 0,023 бар. Зовнішній початковий тиск  $P_0$  визначений, як атмосферний, тобто ~1 бар (10<sup>5</sup> Па).

Розрахунки за формулою (2.23) для певного діапазону початкових радіусів порожнин представлені на графіках (рис. 2.8). Значення початкових радіусів порожнин обрані у діапазоні:

$R_0$ , м	0,000005	0,00005	0,0001	0,0005	0,001
-----------	----------	---------	--------	--------	-------

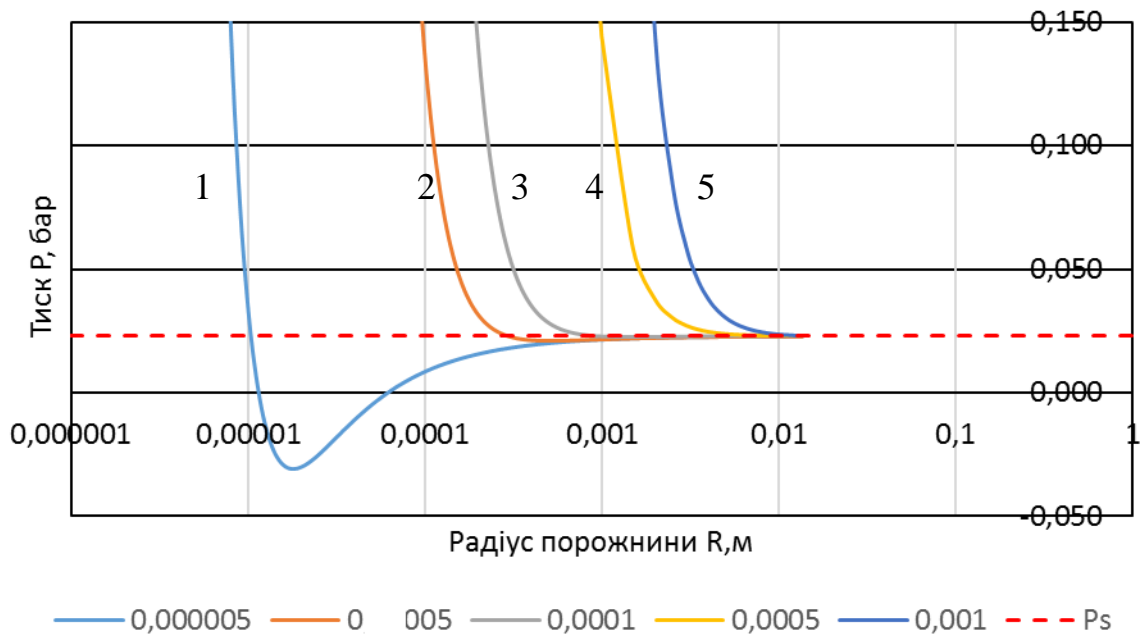


Рисунок 2.8 – Тиск навколо порожнини в залежності від радіусу бульбашки для початкових розмірів порожнини  $R_0 = 1 - 0,000005$  м ; 2 –  $0,00005$  м; 3 –  $0,0001$ м; 4 –  $0,0005$  м; 5 –  $0,001$ м

Наведені на рис. 2.8 графіки показують імовірне існування бульбашок в суцільному середовищі води при статичному тиску 1 бар, якщо початковий радіус зародка порожнини відповідає деякому значенню  $R_0$ . При коливаннях акустичного тиску в реальних межах в зоні звукової хвилі у випадку, коли зовнішній тиск стає меншим від тиску насичення водяної пари в середині порожнини при певних початкових розмірах зародків порожнин радіус розширення бульбашки суттєво зростає (завдяки впливу тиску неконденсованих газів) втрачає стабільність і починає розширюватись.

Діапазон радіусів порожнин ( $R_{min}$ ,  $R_{max}$ ) визначимо графічним методом за перетином графіків, що відображають фізичну картину рівноваги тисків. Для балансу сил врахуємо, що тиск водяної пари та неконденсованих газів в середні порожнини врівноважується капілярним тиском, що сприяє стягуванню порожнини до її центру.

Графічне зображення перетину графіків, що відображають баланс сил показаний на рис. 2.9. Тут  $(P_0 - P_s + \frac{2\sigma}{R_0}) \frac{R_0^3}{R^3}$  – тиск несконденсованих газів, Па;  $P_0 + (P_0 - P_s + 2\sigma R_0) \frac{R_0^3}{R^3}$  – сумарний тиск в середині порожнини, Па;  $\frac{2\sigma}{R_0}$  – капілярний тиск, Па.

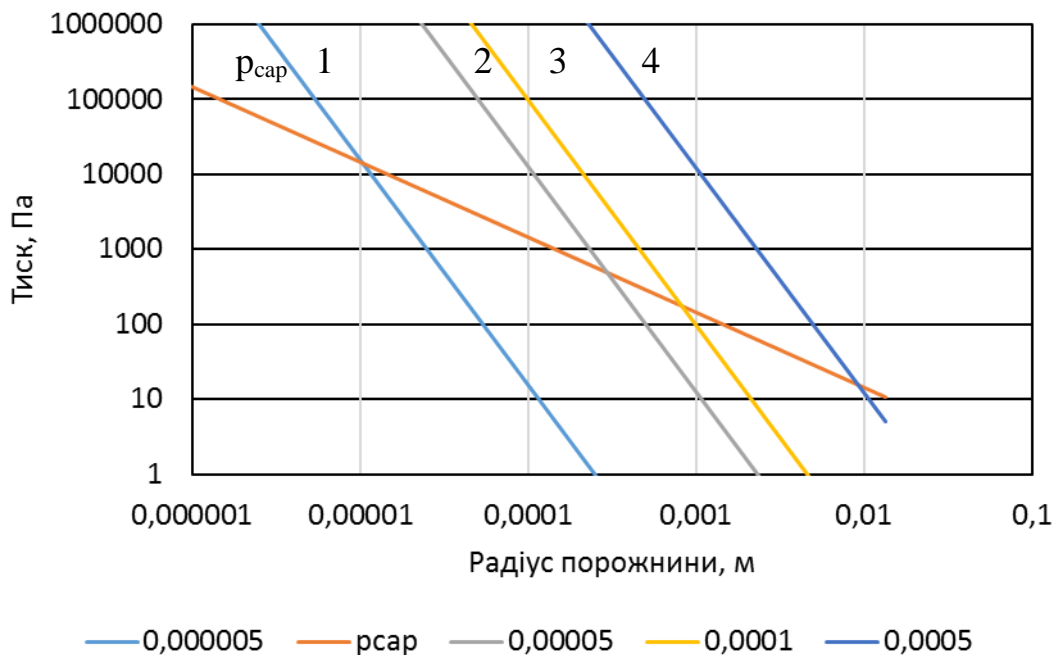


Рисунок 2.9 – Тиск в середині порожнини при різних радіусах в залежності від радіусу бульбашки для початкових розмірів порожнини  $R_0 = 1 - 0,000005$  м ; 2 – 0,00005 м; 3 – 0,0001м; 4 – 0,0005 м і капілярний тиск ( $p_{cap}$ ) в залежності від поточного радіусу порожнини  $R$

З графіків зрозуміло, що, наприклад, при початковому розмірі зародку бульбашки  $R_0 = 0,000005$  м (лінія 1) кінцевий радіус початку схлопування бульбашки дорівнює  $R_{max} \cong 0.00001$ м, що відповідає точці перетину ліній 1 і  $p_{cap}$ .

Таким чином, визначені варіанти значень початкового та кінцевого радіусів порожнин наступні:

$R_0$ , м	0,000005	0,00005	0,0001	0.0005
$R_{max}$ , м	0,00001	0,0003	0,0008	0,0011



Розрахунок за формулою для критичного радіусу кавітаційної порожнини, наведеною в роботі [104], а саме  $R_{кр} = \left[ \frac{3R_0^3}{2\sigma} \left( P_0 - P_n + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \right]^{0.5}$  дає схожий результат, але зі значеннями  $R_{max}$ , що є більшими на 30% порівняно з отриманими в роботі [104].

Силове зусилля, що виникає при схлопуванні порожнини визначимо, як силу механічного імпульсу, що супроводжує майже миттєве зникнення бульбашки. Розрахункові значення часу схлопування бульбашки виконане за формулою (2.18).

З літературних джерел [104] відомий вираз кінетичної енергії рідини, що оточує порожнину і рухається в напрямку зникнення бульбашки:

$$W = 2\pi\rho U^2 R^4 \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} = 2\pi\rho U^2 R^3, \quad (2.24)$$

де  $U$  – швидкість руху рідини в напрямку центру бульбашки, що схлопується, м/с;  $R$  – миттєвий радіус бульбашки, що схлопується, м;  $r$  –поточний радіус бульбашки, м [104].

Для пояснення нижче наведено рисунок схеми (рис.2.10), на підставі якої отриманий вираз (2.24).

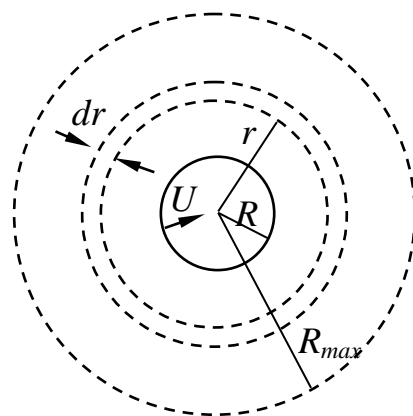


Рисунок 2.10 - Розрахункова схема кінетичних параметрів схлопування бульбашки [104].

Ця кінетична енергія, по суті, є роботою по зменшенню об'єму бульбашки від радіусу  $R_0$  до кінцевого  $R$ :

$$A = \frac{4}{3} \pi (R_{max}^3 - R^3) \quad (2.25)$$

Поєднуючи формули (2.24) і (2.25) отримаємо вираз для швидкості  $U$  [104]:

$$U = \sqrt{\left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{P}{\rho}\right) \left(\frac{R_{max}^3}{R^3} - 1\right)} \quad (2.26)$$

Маючи значення кінетичної енергії схлопування можемо знайти імпульс сили, що призводить до ефекту кавітації як:

$$W \cdot \frac{2}{U} = p_{cav} \tau. \quad (2.27)$$

Знаючи час схлопування  $\tau$  із (2.18), знайдемо силу кавітаційного впливу. Віднесемо знайдене значення  $p_{cav}$  поверхні бульбашки на момент схлопування. Обчислення представлені у вигляді графіку (рис. 2.11) для ряду значень  $R_{max} - R_0$ .

Теоретично кінцевий миттєвий радіус бульбашки, що схлопується можна вважати  $R \sim 0$ , але в цьому випадку формула (2.26) набуває сингулярності і таким чином не може бути використана для практичних розрахунків. Для оцінки величин, що обраховуються за формулами (2.24 – 2.26) будемо вважати, що кінцевий радіус бульбашки дорівнює радіусу зародку кавітаційної каверни (бульбашки) [104].

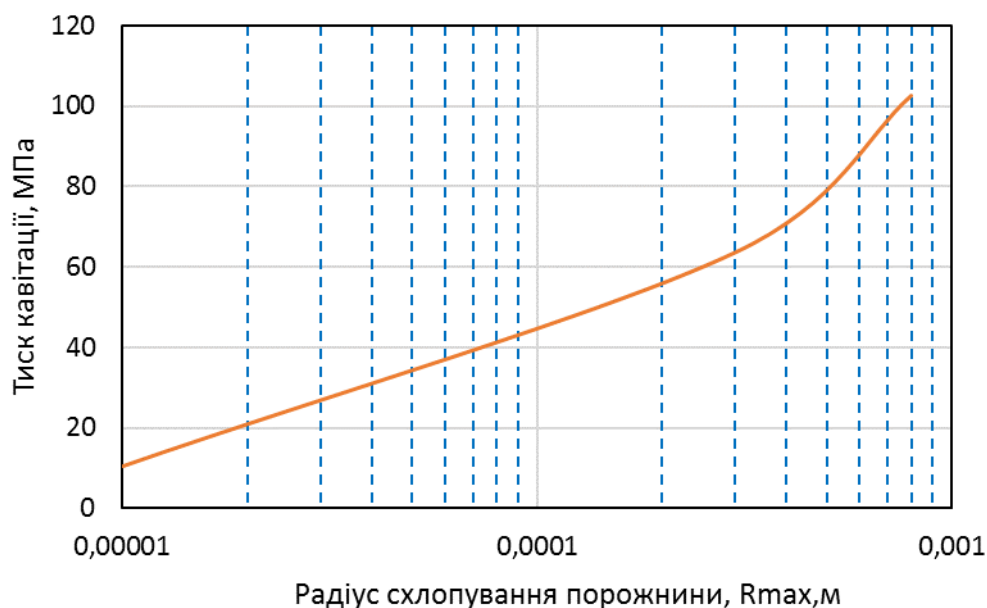


Рисунок 2.11 - Розрахунковий тиск кавітаційного впливу при схлопуванні бульбашок при зміні радіуса ( $R_{max} - R_0$ )

Порівняння отриманих значень  $p_{cav}$  з відомими з літератури [103] даними щодо руйнівного кавітаційного тиску показує що діапазон значень (50...110 МПа) є достатнім для диспергування агломератів наночастинок [106], міцність яких знаходиться в діапазоні 17 – 44 МПа, але не призведе до руйнування нанотрубок, міцність яких згідно [53,59] перевищує 0,15 ТПа.

### 2.3.3 Практичне застосування результатів дослідження

Таким чином, використання експериментальної установки дозволяє досягати необхідних результатів по дезінтеграції агломератів в діапазоні густина випромінюваної енергії ультразвуку, що показана на рис. 2.5. В результаті аналізу впливу кавітації на диспергування агломератів підтверджено, що порогове значення густини енергії ультразвукового випромінювання відповідає границям (3800 – 4000) Вт/м<sup>2</sup>.

Практичне застосування отриманих результатів полягає в тому, що маючи підтвержену експериментально границю енергії випромінювання ультразвуку, можна рекомендувати просту розрахункову методику вибору потужності диспергатора для конкретних розмірів робочої зони контейнера з розчином наночасточок.

Так, наприклад, для робочої зони  $S = 2 \text{ м}^2$  достатньо буде мати диспергатор потужністю 8 кВт. В даному дослідженні частота ультразвуку обрана 20 кГц.

#### 2.4 Виготовлення експериментальних зразків кераміки та глазурі

Вуглецеві наночастки було внесено у шлікер у складі водної суспензії (колоїдного розчину) у пропорції від 0,5% до 9% у відповідних зразках шляхом механічного перемішування. Склад зразків наведено у таблиці 2.2 [97].

Таблиця 2.2 - Склад наномодифікованого шлікеру для виготовлення зразків

Зразок	1 (еталон)	2 (модиф.)	3 (модиф.)	4 (модиф)
1 серія експериментів				
Шлікер	Промисловий	Промисловий	Промисловий	Промисловий
Вода, мл	50,3	40	25	0
Суспензія, мл	0	10	25	50,4
Вміст наночасток, %	0	0,5	1,5	3
2 серія експериментів				
Шлікер, маса, кг	Промисловий, 2	Промисловий, 2	Промисловий, 2	Промисловий, 2
Суспензія, мл	66,8	66,8	66,8	66,8
Вміст наночасток, %	0	5	7	9

### 2.4.1 Механічне перемішування та випал

Водяна суспензія вводилася в шлікер за допомогою механічної мішалки, потужністю 600 Вт, зі швидкістю обертання 450 об/хв, час перемішування 30 хв.

Еталонні та наномодифіковані зразки були сформовані, висушені в сушильній шафі та випалені при температурі 1200 °С в камерній печі типу СНО-3,5.5.3,5/12,5. На рис. 2.12 показані випалені зразки після проведених досліджень.



Рисунок 2.12 – Дослідні зразки кераміки (після проведених досліджень)

### 2.4.2 Виготовлення експериментальних зразків глазури

Для дослідження наномодифікації глазури було використано глазур, яка застосовується для покриття сантехнічних виробів на підприємстві «Дніпрокераміка». Наносуспензію для здійснення модифікації глазури було виготовлено на основі дистильованого водного розчину, в якому за допомогою ультразвукового генератора коливань було подрібнено та розподілено вуглецевий

дріб'язок, як описано вище. Наноматеріали додано в суспензію в кількості 5 % w, 7 % w та 9 % w. Таким чином, було отримано суспензії з концентрацією активної речовини 5 %, 7 % та 9 %, відповідно. Всього було виготовлено 3 серії зразків, які відрізнялися за масою введеної в глазур суспензії. Перемішування суспензії з глазур'ю серії А відбувалося за допомогою електричної ручної мішалки протягом 3 хвилин. Другу та третю серію зразків було виготовлено з використанням глазури того ж складу. Змішування суспензії та глазури проводилося в лабораторних стаканах об'ємом 100 см<sup>3</sup> та 50 см<sup>3</sup>. Для виготовлення серії Б додавався по 2 см<sup>3</sup> суспензії на 100 см<sup>3</sup> глазури (1,16 г суспензії на 100 г глазури), для серії В – по 2,5 см<sup>3</sup> на 50 см<sup>3</sup> глазури (2,59 г суспензії на 100 г глазури). Перемішування відбувалося за допомогою механічної мішалки з під'єднанням перемішувальної насадки, кількість обертів становила 450 об/хв, час перемішування становив 30 хвилин. [107]. Перемішуючу комірку установки показано на рис. 2.13.

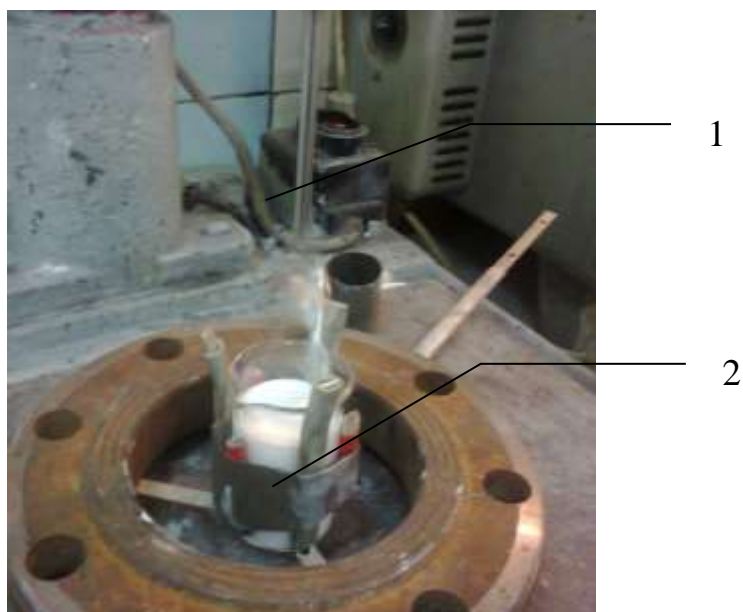


Рисунок 2.13 – Процес перемішування глазури із наномодифікованою суспензії: 1 – мішалка; 2 – глазур

Характеристики складу модифікованих зразків глазури приведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Склад модифікованих зразків глазури

Маса, г	Вміст н/частинок в суспензії, % по масі	Маса суспензії, г	Маса нанодобавки, г	Вміст наночасток в глазури, по масі %
Серія А				
200,1	5	1,046	0,0523	0,026001
200,1	7	1,048	0,0733	0,036441
200	9	1,042	0,0938	0,046656
Серія Б				
166,92	5	2,04	0,1020	0,061107
180,375	7	2,03	0,1421	0,078780
180,83	9	2,025	0,1823	0,100785
Серія В				
91,97	5	2,5	0,1250	0,135914
95,08	7	2,495	0,1747	0,183687
91,18	9	2,5	0,2250	0,246765

Після виготовлення рідкої глазури, її було нанесено на випробувальні керамічні плити, висушено і випалено у лабораторії заводу «Дніпрокераміка», в результаті чого отримано готові зразки (рис. 2.14) для дослідження гідрофобних властивостей їх поверхонь [107].



1)

2)

3)

Рисунок 2.14 - Дослідні зразки наномодифікованої глазури, нанесені на керамічні пластини та випалені, з вмістом наночасток в суспензії: 1 – 5%; 2 – 7%; 3 – 9%.

## 2.5 Визначення кута змочування глазури водою

Керамічні вироби можуть бути вкриті глазур'ю для надання їм підвищеної механічної міцності, хімічної стійкості, надання гарного зовнішнього вигляду. Для санітарної кераміки важливими є показники білизни, блиску, термічної та хімічної стійкості, стійкістю до забруднення. Стійкість до забруднень визначається гідрофобністю покриттів. Гідрофільність або гідрофобність поверхонь визначається за кутом контакту між краплею води та вільною поверхнею. Створення гідрофобних та супергідрофобних поверхонь, в тому числі із застосуванням нанотехнологій, наразі є актуальною задачею досліджень [108-110].

Для дослідження кута контакту застосовуються наступні методи:

- статичний: кут вимірюється за умов що крапля знаходиться в нерухомому стані на твердій поверхні; існує чотири способи визначення кута – напівкруговий, круговий, еліптичний та тангенціальний;
- динамічний: кут вимірюється, за умов що границя розділу фаз рухається і відбувається зміна кута контакту в часі, буває двох типів – наступаючий і відступаючий, вимірюється двома способами – методом зміни об'єму краплі та методом нахиленої підставки [111,112].

В даній дисертаційній роботі дослідження крайових кутів змочування водою глазури, модифікованої нанодобавками, проводилася статичним та динамічним методами.

### 2.5.1 Експериментальне дослідження статичного кута контакту

Кутом контакту  $\theta$  називається кут, який утворюється між краплею рідини та поверхнею твердої або іншої фази. Рівновага сил, що впливають на кут контакту описується рівнянням:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos\theta , \quad (2.28)$$



де  $\sigma_l$  – сила, що визначає стан рівноваги між рідиною і газовою фазами;  
 $\sigma_s$  – стан рівноваги між твердою і газовою фазами;  
 $\sigma_{sl}$  – стан рівноваги між твердою і рідкою фазами (рис. 2.15) [111,112].

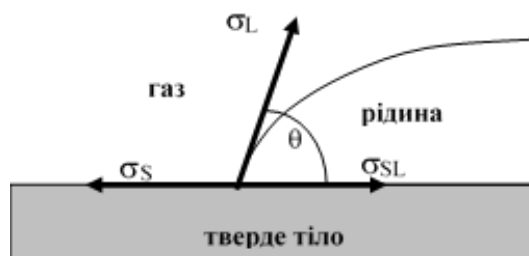


Рисунок 2.15 – Рівновага сил, що впливають на кут контакту рідини з твердою поверхнею [113]

Експериментальна установка складалася із рухомої платформи, USB-сумісного мікроскопу зі 100-м збільшенням з програмним забезпеченням Topr View [114] та комп'ютера (рис. 2.16.) Поверхня дослідних зразків для знежирення попередньо оброблялася спиртовим розчином. На поверхню зразка, розміщеного горизонтально на рухому платформу з механічним регулюванням положення у горизонтальній площині, наносилися за допомогою шприця малі краплі дистильованої води діаметром 5 мм. Зображення крапель, отримані за допомогою USB-сумісного мікроскопу на комп'ютері було оброблено за допомогою програми-аналізатора графічних зображень ImageJ, розробленої Національним Інститутом Здоров'я США [115]. Кут, утворений між уявною лінією, що з'єднує крайні кути краплі, і дотичною до закругленої поверхні краплі, є параметром, що відображає змочуваність поверхні. Краплі, що формуються на поверхнях з низькою змочуваністю, мають більш кулясту форму, в той час як краплі на поверхнях з високою змочуваністю мають більш пласку форму, або поглинаються поверхнею, якщо та достатньо пориста. Тож, краплі більш кулястої форми утворюють більший кут змочуваності. Приклади зображень крапель, отриманих при дослідженні зразків, наведено на рис. 2.17, результати дослідження наведено в табл.2.4 [107].

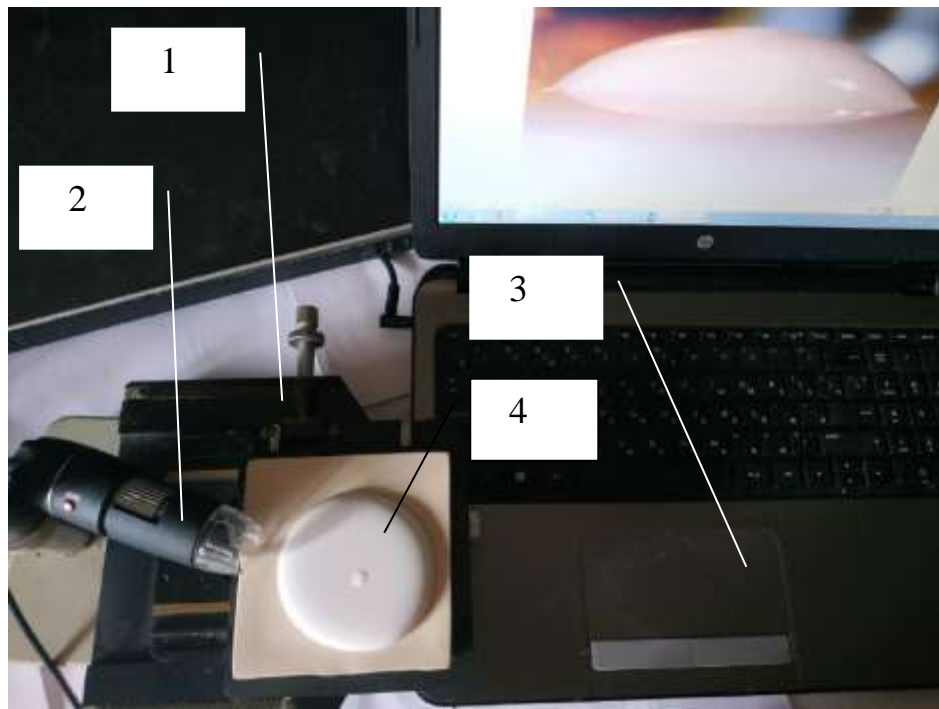


Рисунок 2.16 – Експериментальна установка для визначення кута змочування методом статичної краплі: 1 – рухома платформа, 2 – USB – сумісний мікроскоп, 3 – зразок глазури з нанесеною краплею, 4 – ноутбук з виведеним зображенням.

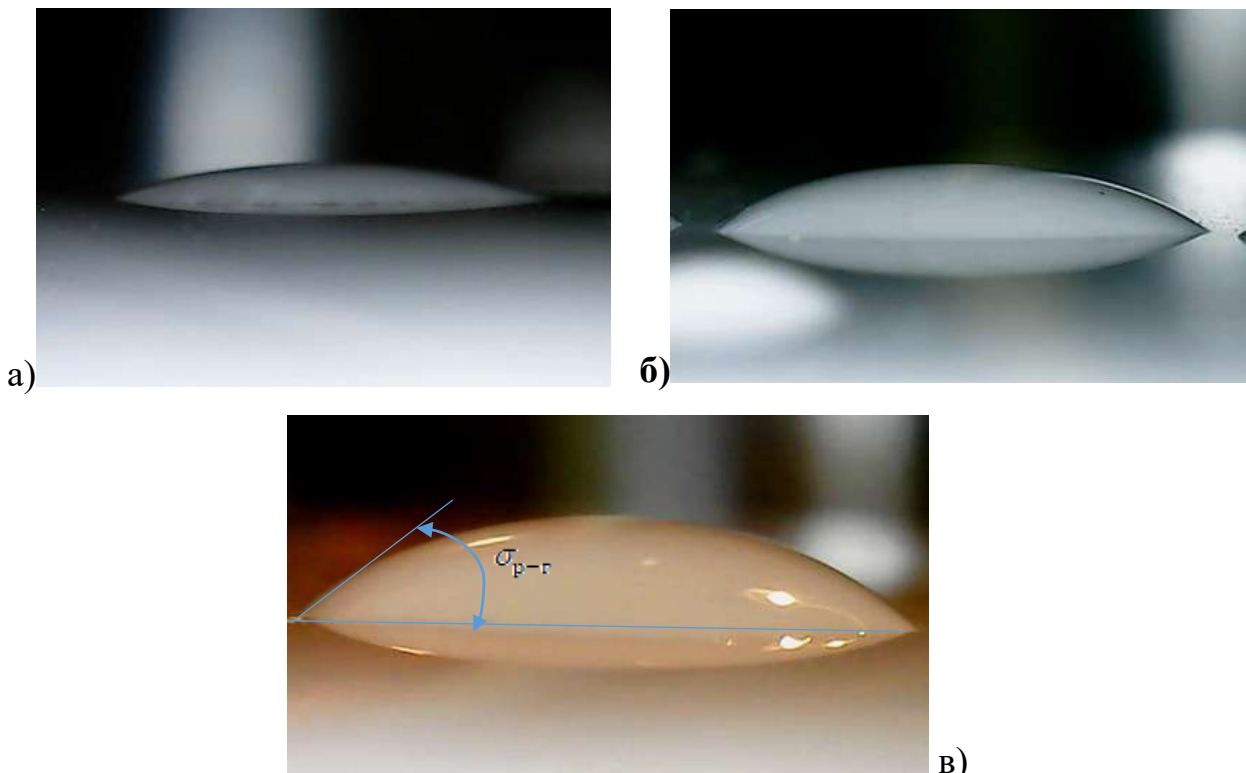


Рисунок 2.17 – Крапля води на поверхні глазури серії Б з додаванням суспензії: а) 5 %-вої; б) 7%-вої; в) 9%-вої

Таблиця 2.4 - Результати експериментального визначення кута змочування поверхні глазуrowаного покриття [107]

№	Еталон	Серія Б			Серія В			Серія А		
		5%	7%	9%	5%	7%	9%	5%	7%	9%
1	8,383	23,34	12,982	18,897	6,863	15,009	26,847	24,784	24,422	22,648
2	10,867	23,512	15,693	18,898	8,822	17,975	28,874	13,362	25,908	24,222
3	11,307	24,023	16,263	23,801	9,154	18,187	29,145	20,794	23,595	21,984
4	12,804	25,455	18,869	23,988	9,843	18,435	30,552	20,688	22,706	21,739
5	13,489	26,215	22,152	24,832	9,846	19,5	30,72	10,368	20,287	19,264
6	13,548	26,632	22,42	25,302	14,5	21,853	30,827	12,896	16,057	21,868
7	13,621	26,653	24,413	25,637	17,194	22,105	30,882	13,182	21,589	23,157
8	14,296	27,457	26,866	28,122	17,259	22,317	31,446	10,139	25,919	19,466
9	16,488	27,541	28,393	28,886	18,542	24,16	31,562	9,907	26,893	19,933
10	16,504	27,775	30,651	29,791	19,111	24,925	31,631	24,762	20,191	23,193
11	20,172	28,042	31,198	31,458	19,319	25,46	32,567			
12	20,181	28,495	31,316	38,168	20,649	25,672	33,863			
13	20,726	28,872	31,518	38,305	21,488	25,925	34,811			
14	21,67	30,795	31,588	38,898	21,49	26,332	35,754			
15	21,725	32,038	31,693	40,931	21,932	26,495	36,114			
16	21,909	32,276	33,683	41,533	21,999	29,352	36,5			
17	22,178	32,86	34,281	42,945	22,159	29,828	36,697			
18	22,358	33,579	34,367	43,428	22,538	30,01	36,885			
19	22,62	34,084	34,48	43,643	24,111	31,479	37,764			
20	23,471	34,344	34,705	44,688	24,792	34,836	37,854			
21	23,62	37,196	35,107	45,216	25,592	35,387	38,295			
22	23,728	37,567	36,466	45,404	27,838	35,946	39,662			
23	24,165	38,393	36,852	45,492	28,301	36,339	40,11			
24	24,273	39,967	40,743	48,602	28,952	38,283	44,54			
25	33,437	41,042	44,256	52,579	44,251	41,903	44,585			

Середні значення кута змочування у порівнянні з немодифікованою глазуррю показано на рис. 2.18 –2.19.

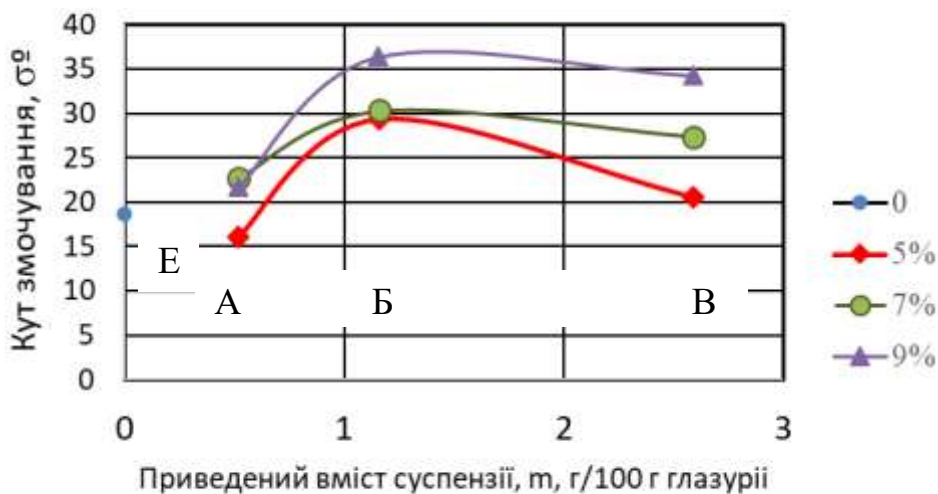


Рисунок 2.18 – Середні значення кута змочування глазури, модифікованої суспензіями 5; 7 та 9 % для різних серій виготовлення (А, Б, В) та еталону (Е) [107]

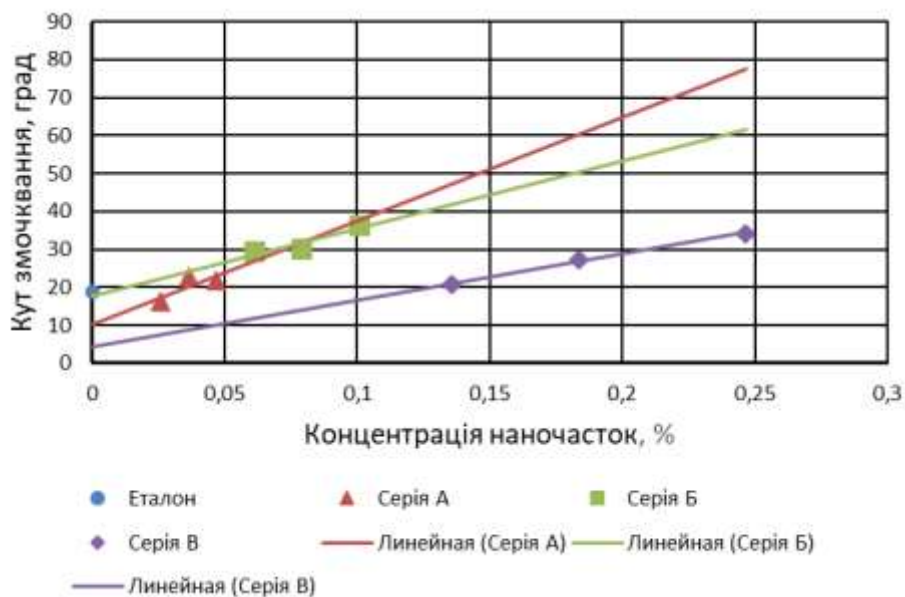


Рисунок 2.19 – Середні значення кута змочування глазурованої поверхні в залежності від масової концентрації наночастинок в наномодифікованій глазури

В результаті аналізу отриманих результатів можна зробити наступні висновки:

- наномодифіковане глазуроване покриття в середньому має більший кут змочування водою, порівняно з еталонним: серія А – на 7,8%, серія Б – на 71,1%, серія В – на 46,5%;
- максимальний кут змочування мають зразки серії Б, найбільше значення кута  $36,6^\circ$  має зразок, модифікований девятивідсотковою суспензією;
- зменшення кута змочування для серії В порівняно з серією Б, не зважаючи на збільшення концентрації наночасток, (рис.2.14) можна пояснити одночасним збільшенням і кількості води, яка додана в глазур разом із суспензією, що негативно вплинуло на структуру поверхні.

Найбільший ефект в дослідженні отримано у зразків серії Б, з концентрацією суспензії 9%.

## **2.6 Експериментальне дослідження динамічного кута контакту**

### **2.6.1 Експериментальна установка та методика експерименту**

Для дослідження динамічного кута контакту було розроблено установку, яка показана на рис. 2.20. Установка складається з рухомої платформи 1, яка забезпечена стаціонарним транспортером 3 для вимірювання кута нахилу платформи, USB-сумісного мікроскопу зі 100-кратним збільшенням 2, приєднаного до ноутбука 4 для збору даних, електронного транспортера 3, встановленого безпосередньо на платформі, для визначення кута її нахилу.

На поверхні рухомої платформи 1 закріплюється зразок з глазур'ю 6. На поверхню за допомогою шприця наноситься крапля дистильованої води (рис. 2.21). Рухома платформа 1 поступово нахиляється шляхом провертання гвинтової ручки 7. Нахилення відбувається до моменту деформації краплі. Кут нахилу платформи в момент деформації краплі вимірювався електронним транспортером 4 та записувався до протоколу експерименту. Спостереження за краплею відбувалося за допомогою вебкамери-мікроскопа, зображення виводилося на екран комп'ютера.

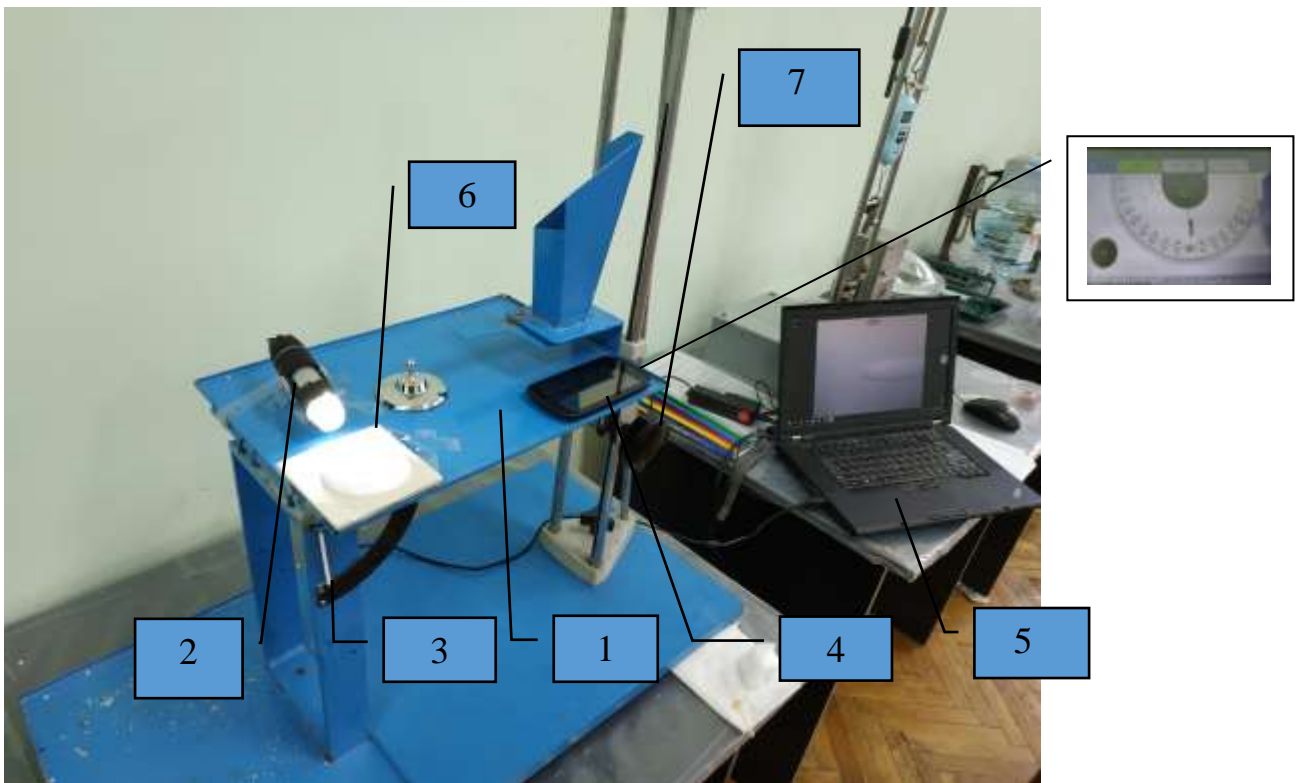


Рисунок 2.20 – Експериментальна установка для визначення динамічного кута змочування: 1 – рухома платформа; 2 – USB-сумісний мікроскоп, 3 – транспортир; 4 – електронний транспортир, 5 – ноутбук, 6 – зразок, 7 – гвинтова ручка



Рисунок 2.21 – Крапля води, нанесена на поверхню глазури

### 2.6.2 Результати експериментального дослідження

В результаті дослідження отримано значення кута нахилу рухомої платформи, при якому відбувається зрушення краплі води на наномодифікованих глазурованих

поверхнях. На рис. 2.22 наведені результати дослідження для еталонного зразка та для модифікованої глазури.

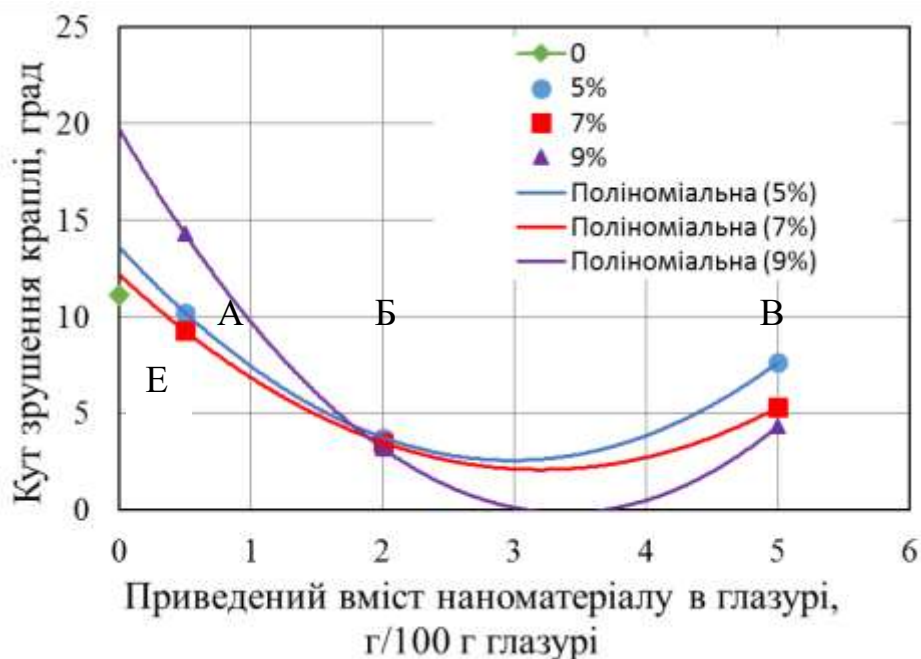


Рисунок 2.22 – Залежність кута зрушення краплі для наномодифікованих пластин з різним вмістом ВНМ у суспензії, яка додавалась при виготовленні глазури

### 2.6.3 Аналіз результатів

В результаті аналізу графічних залежностей отримано наступне:

- наномодифіковані поверхні переважно мають менший кут нахилу поверхні початку скочування краплі води порівняно з еталонним: серія Б – на 68,5 %, серія В – на 48,1%. Серія А має менший кут скочування для 5% та 7% суспензії, в середньому на 12,2%. Ці дані кореспондуються з результатами дослідження кута контакту методом статичної краплі: максимальний кут змочування  $36,6^\circ$  має той же зразок серії Б, модифікований девятивідсотковою суспензією;
- зменшення кута змочування для серії В порівняно з серією Б, не зважаючи на збільшення концентрації наночасток, можна пояснити одночасним збільшенням

кількості води, яка додана в глазур разом із суспензією, що негативно вплинуло на структуру поверхні.

Тобто, найбільша гідрофобність в дослідженні отримана у зразків серії Б, з додаванням суспензії концентрацією ВНЧ 9%.

## **2.7 Експериментальне дослідження властивостей наномодифікованих зразків**

Експериментальне дослідження властивостей керамічних зразків проводилося в лабораторії заводу, згідно ДСТУ Б В.2.7-283: 2011. "Керамічна плитка. Методи випробувань" за наступними характеристиками:

- водопоглинання;
- міцність на вигин;
- лінійна усадка після висушування та випалу.

Крім того, було досліджено пористість отриманих зразків.

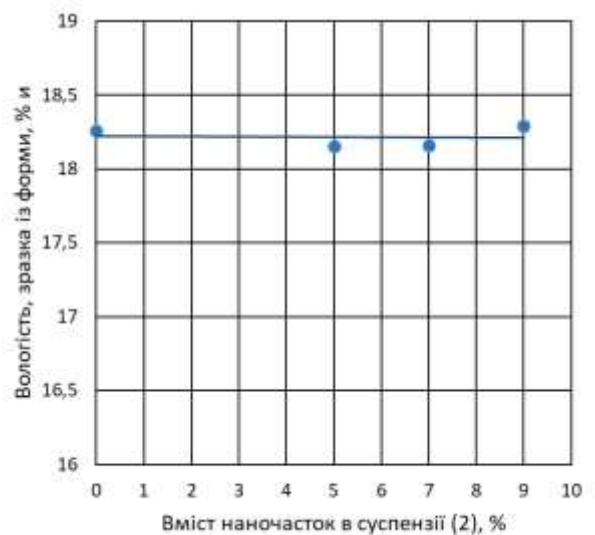
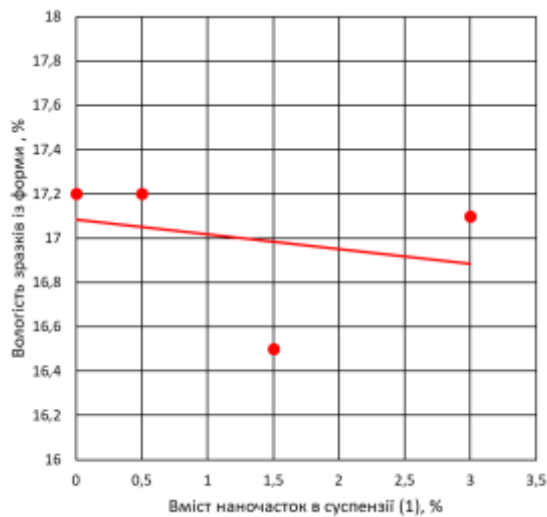
### **2.7.1 Вологопоглинання керамічних зразків**

Для визначення водопоглинання зразки висушувались в сушильній шафі при  $t=110\pm 5$  °C протягом 1 години, охолоджувались та зважувалися, потім зразки висушувалися до постійної маси. Маса вважалася постійною, якщо розбіжність між двома послідовними зважуваннями протягом 24-годинного інтервалу часу не перевищувала 0,1 % від отриманого значення попереднього зважування. Далі зразки насичувалися водою шляхом кип'ятіння протягом 2 годин, після чого охолоджувалися, висушувалися шляхом огортання тканиною і зважувалися. Величина водопоглинання розраховувалася за формулою:

$$E = \frac{m_1 - m_2}{m_2} 100\%,$$

де  $m_1$  і  $m_2$  - маса зразка до і після поглинання рідини відповідно. Результати дослідження показані на рис. 2.23.





а)

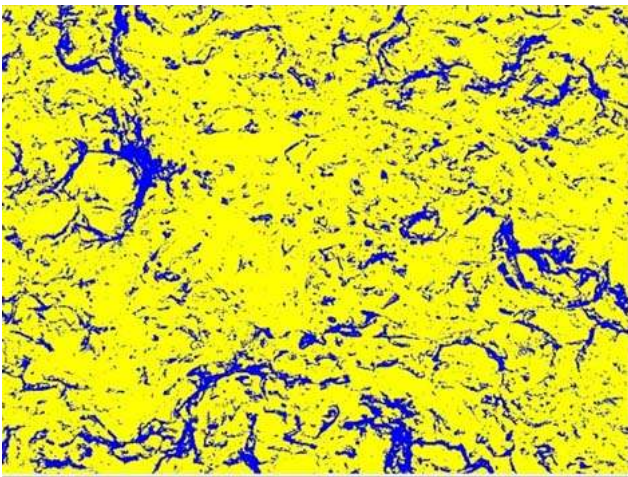
б)

Рисунок - 2.23 Вологовміст зразків, вилучених із форми: а) за рецептурою 1; б) за рецептурою 2, в залежності від концентрації суспензії, % (за масою)

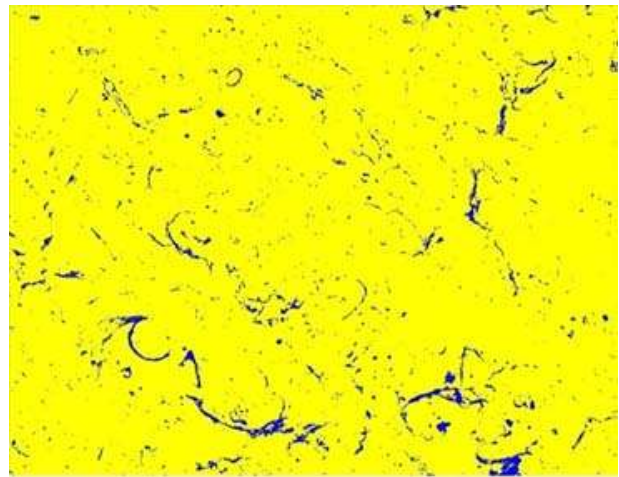
Визначено, що вологовміст наномодифікованого зразка за рецептурою 1 зменшився всього на 4% порівняно з немодифікованим, для зразка за рецептурою 2 майже не змінився.

### 2.7.2 Експериментальне дослідження пористості кераміки

Дослідженню пористій структурі піддавалися черепки, виготовлені з промислового шлікера еталонного, з додаванням 5%-ї та 7%-ї суспензії. Зразки виготовлялися шляхом вирізання фрагментів з черепка, розміри зразків  $\varnothing 200$  мм. Для даного дослідження використовувався скануючий електронний мікроскоп (SEM) Jeol JSM 840. Так як зразки кераміки являються діелектричними, для попередження накопичення негативного заряду при дослідженні SEM, на поверхню відколу у вакуумі напилювався вуглець. За допомогою SEM були зроблені знімки поверхні зрізу при збільшеннях  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 500$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 1200$  і  $\times 2500$ . За допомогою оптичного аналізатора зображень ImageJ [115] проаналізовано отримані SEM-зображення для визначення пористості зразків кераміки. Бінаризація зображення з метою аналізу пористості представлена на рис. 2.24 [116].



а)



б)

Рисунок 2.24 – Бінаризація зображення з метою аналізу пористості:

а) еталонний зразок, б) наномодифікована керамика 5% наносуспензії (синім кольором показані порожнистості)

Бінаризація – це перевід кольорового або сірого в градаціях зображення в двокольорове. Головним параметром такого перетворення є поріг  $t$  - значення, з яким порівнюється яскравість кожного пікселя зображення. За результатами порівняння, пікселю присвоюється значення 0 або 1. Існують два основних методи бінаризації – глобальні та локальні. У першому випадку величина порога залишається незмінною протягом усього процесу бінаризації. У другому зображення розбивається на області, в кожній з яких обчислюється локальний поріг. Головною метою бінаризації є радикальне зменшення кількості інформації та спрощення її обрахунку. В даній роботі бінаризацію СЕМ зображень виконано з метою виділення областей з порами та розрахунку їх площі та визначення відношення площі пор до площі зразка. В таблиці 2.4 показані результати дослідження. Реалізація метода наведена в роботі [117].

В середньому пористість наномодифікованого зразка за рецептурою 2, при використанні 5% суспензії, становила 5% від аналізованої поверхні, що порівняно з пористістю еталонного зразка 7,5% в 1,5 рази менше [116].

Таблиця 2.4 - Характеристика пор стандартного та модифікованих зразків

Зразок	Вся площа поверхні, $\mu\text{m}^2$	Середня площа поверхні, $\mu\text{m}^2$	Відсоток пор відповідно до середньої поверхні, %
Еталон	548,6	3,3	7,5
5% CNS	368,2	3,3	5,0
7% CNS	501,5	3,1	6,5

### 2.7.3 Визначення лінійної повітряної та вогневої усадки

Дослідження проводилося за наступною відомою методикою. Під час сушіння і випалу щойно виготовлений зразок керамічного тіста змінює свій об'єм внаслідок фізичних і фізико-хімічних процесів, які їх супроводжують. Ця зміна розмірів називається усадженням. Усадження можна виражати як в частках зміни об'єму зразка, так і в частках зміни його лінійних розмірів. У першому випадку зміна називають об'ємним усадженням, а в другому – лінійним. В технології кераміки і вогнетривів прийнято визначати лінійне усадження. Види усадження розрізняються наступним чином:

- *повітряне* - зміна лінійних розмірів щойно сформованого зразка, що відбувається при сушінні і виражається у відсотках від початкової довжини щойно сформованого зразка;
  - *вогневе* - зміна лінійних розмірів повітряно-сухого зразка в процесі випалу у відсотках від довжини висушеного зразка;
  - *загальне* - лінійна зміна розмірів зразка, яка відбувається в результаті сушки і випалу, виражене у відсотках від довжини щойно сформованого зразка.
- Визначення повітряної, вогневої та повної усадки необхідно в керамічній промисловості для розрахунку розмірів мундштуків і пресформ з метою отримання виробів з точно заданими розмірами.

Усадка вимірювалася за зміною відстані між мітками, нанесеними штангенциркулем на поверхню свіжозформованого зразка після його сушки та випалу. Визначення ведеться наступним чином: з сировини, просіяної через сито з коміркою 1 мм, готують тісто нормальної робочої вологості. Воно опрацьовується до усунення більш сухих грудок і бульбашок повітря та витримується тісто під вологою мішковиною протягом 12 – 24 год. Це сприяє більш рівномірному розподілу в ньому води. Потім з тіста формують зразки розміром 50×50×10 мм в кількості 10 шт. На них наносять порядковий номер зразка. Відразу після формування по діагоналі зразків гострими кінцями штангенциркуля, розведеного на 50 мм, ставлять мітки на глибині 2–3 мм і висушують до повітряно-сухого стану. Тим же штангенциркулем заміряють відстань між мітками. Висушені зразки випалюють при температурі 100±5°C. Відстань між мітками вимірюють аналогічно тому, як це робилося після сушки. Вимірювання ведуть з точністю до 0,1 мм. Розрахунки виконуються за формулами:

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{пов.}} &= \frac{l_0 - l_1}{l_0} 100\% \quad , \\
 Y_{\text{вог.}} &= \frac{l_1 - l_2}{l_1} 100\% \quad , \\
 Y_{\text{повн.}} &= \frac{l_0 - l_2}{l_0} 100\% \quad ,
 \end{aligned}
 \tag{2.30}$$

де  $l_0$  - відстань між мітками на свіжозформованому зразку;  $l_1$  - відстань між мітками на повітряно-сухому зразку;  $l_2$  - відстань між мітками на спеченому зразку. Результати дослідження наведено на рис. 2.25.

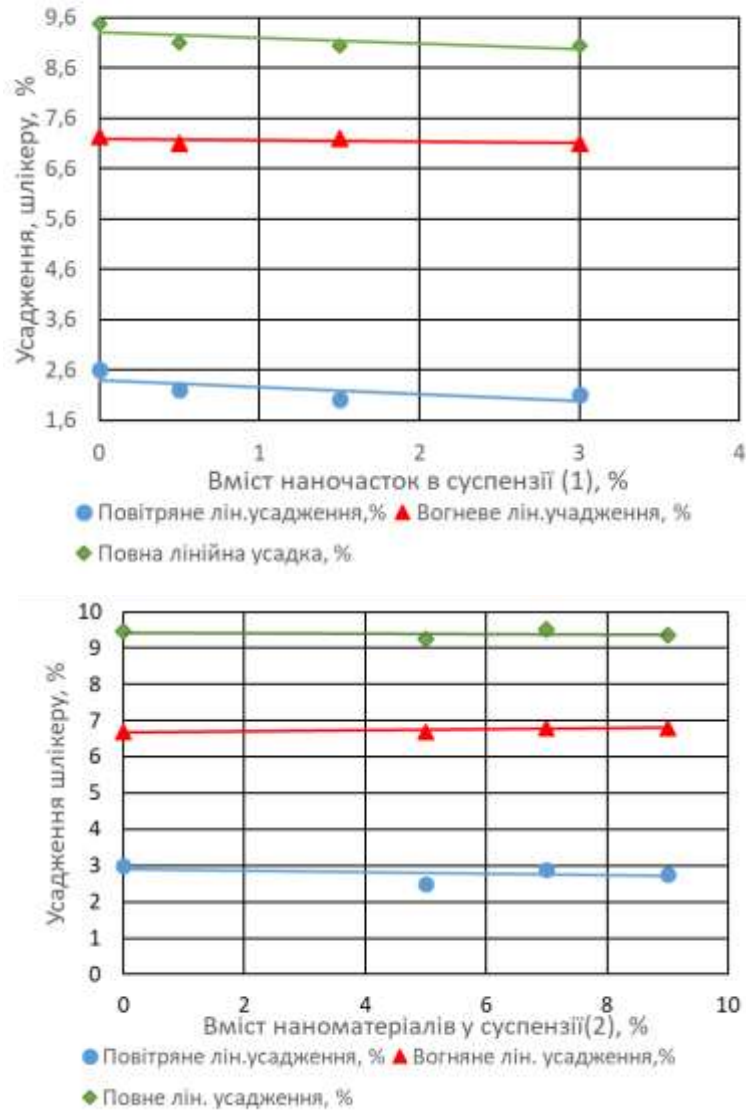


Рисунок 2.25 – Лінійне усадження шлікеру

З аналізу отриманих результатів витікає, що повна лінійна усадка зменшилася незначно в обох зразках – на 1 - 4%;

#### 2.7.4 Експериментальне дослідження механічної міцності керамічних зразків

Механічна міцність на згин визначалася за стандартною методикою за «Міждержавним стандартом ГОСТ473.8-81 Изделия химические стойкие и термостойкие керамические. Метод определения предела прочности при статическом изгибе» [118]. Метод заснований на визначенні руйнуючого межового

навантаження, яке прикладається до середини зразка, що вільно лежить на двох опорах. Для дослідження використовується машина для досліджень за ГОСТ 28840-90, типу УММ-5 (рис. 2.26), що забезпечує визначення навантаження з похибкою не більше 2% та штангенциркуль за ГОСТ 166-89, типу ШЦ-1.



Рисунок 2.26 – Розривна машина типу УММ-5 (фото взято з відкритих джерел)

Для дослідження використовуються зразки, як мають форму паралелепіпеда, перетином  $30 \times 30$  мм, довжиною 150 – 250 мм, сухі та випалені (рис. 2.27). Зразки досліджуються на відсутність зовнішніх дефектів. Кожний зі зразків попередньо шліфують, вимірюють ширину двох взаємно перпендикулярних граней, та розраховують з точністю до  $0,2 \text{ см}^2$ . Зразок виставляють на опори машини, відстань між опорами складає 75 % від довжини зразка. Всі три опори мають радіус заокруглення не менше 10 мм. Дослідження проводять при безперервно

зростаючому навантаженні до повного руйнування зразка. За шкалою фіксують руйнування зразка, за який обирають момент коли стрілка пристрою повертається назад. Відлік проводять з точністю до 0,5 ціни ділення силовимірювального пристрою.

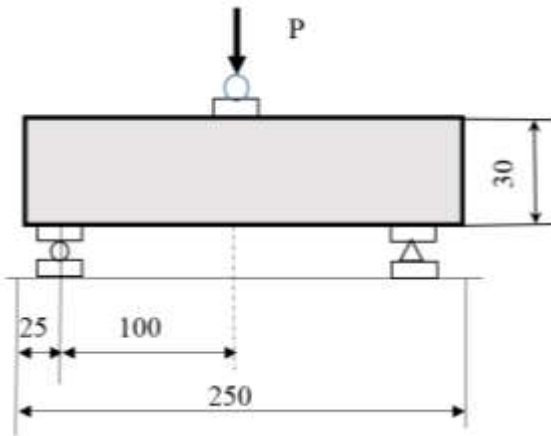


Рисунок 2.27 – Схема визначення міцності на вигинання керамічного зразка

Межа міцності при вигинанні ( $\sigma_B$ ), в МПа, розраховують за формулою:

$$\sigma_B = \frac{M}{W}, \quad (2.31)$$

де  $M$  – згинаючий момент, МН·м,

$W$  – момент опору, м<sup>3</sup>.

Згинаючий момент,  $M$ , МН·м, розраховують за формулою:

$$M = \frac{P \cdot l}{4}, \quad (2.32)$$

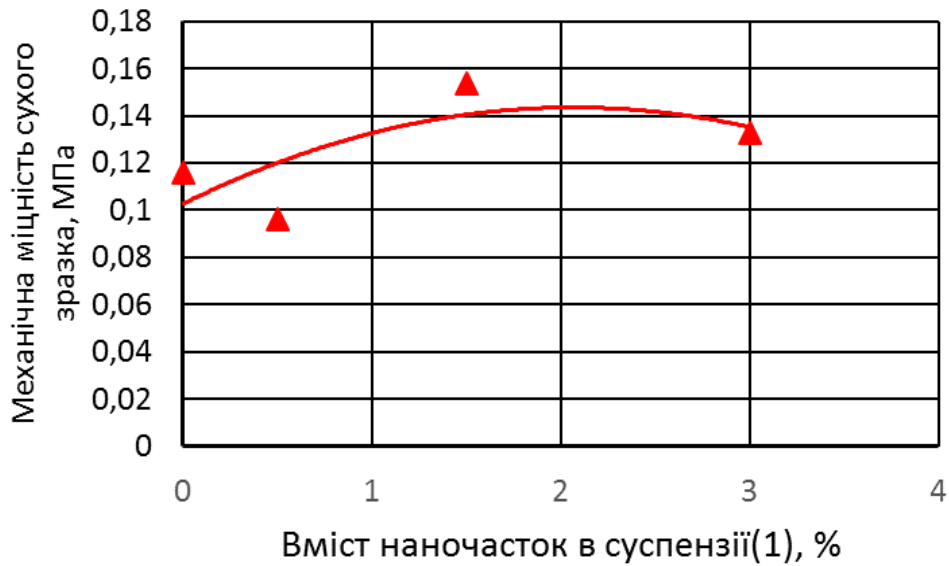
Момент опору  $W$ , м<sup>3</sup>, зразків у формі паралелепіпеда визначають за формулою:

$$W = \frac{b \cdot h^2}{6}, \quad (2.33)$$

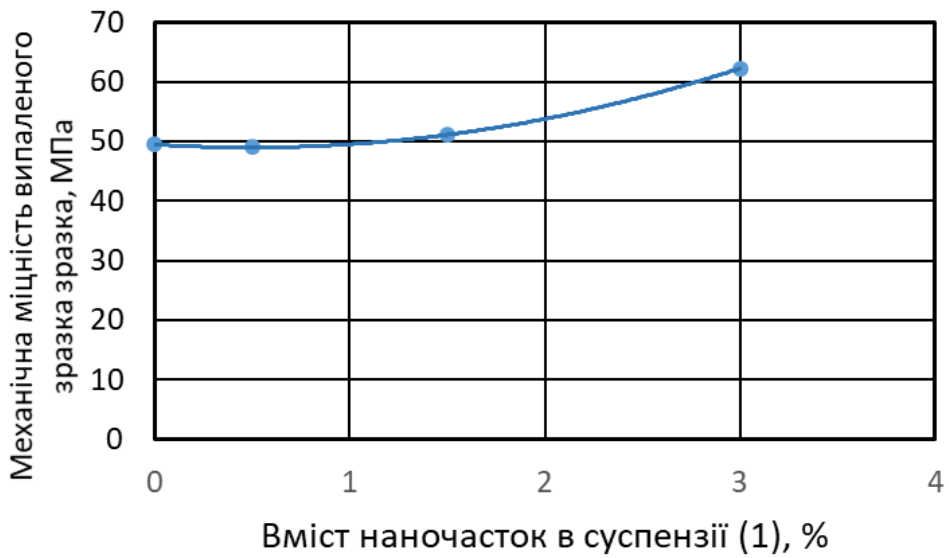
де  $b$  – ширина зразка, м;

$h$  – висота зразка, м.

Результати визначення механічна міцність на згин висушених зразків та випалених зразків, еталонного та наномодифікованих наведено на рис. 2.28 – 2.29, зразки після виконання дослідження показані на рис. 2.30.

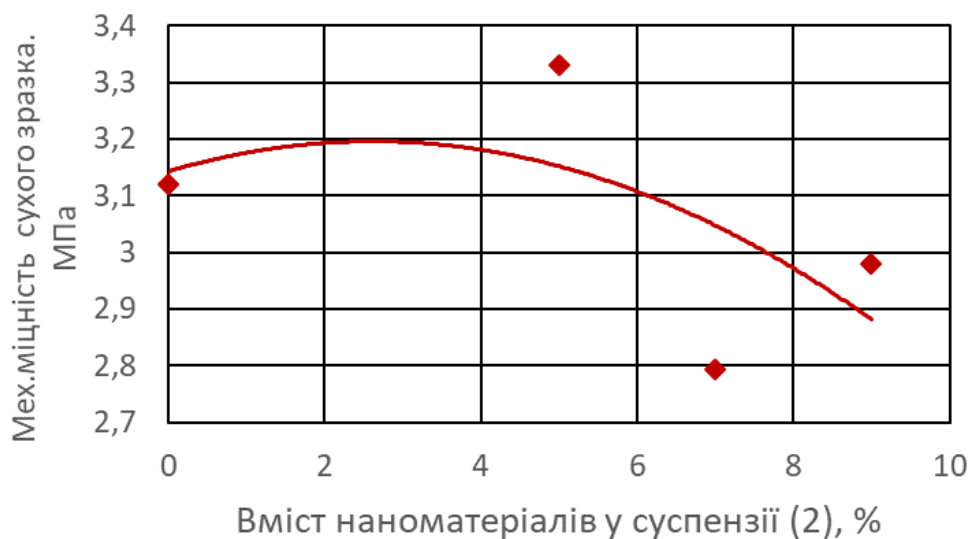


а)

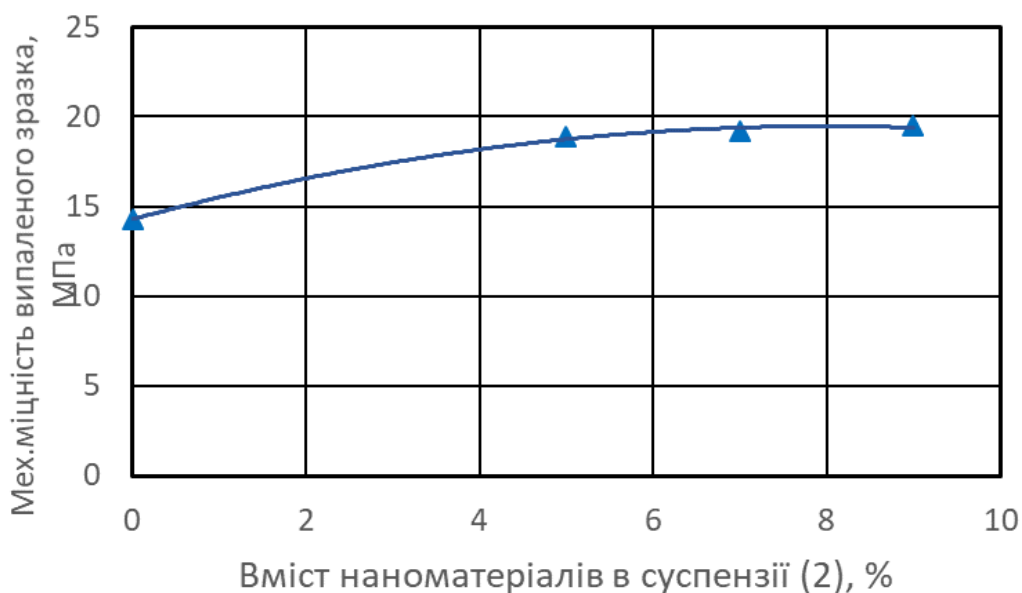


б)



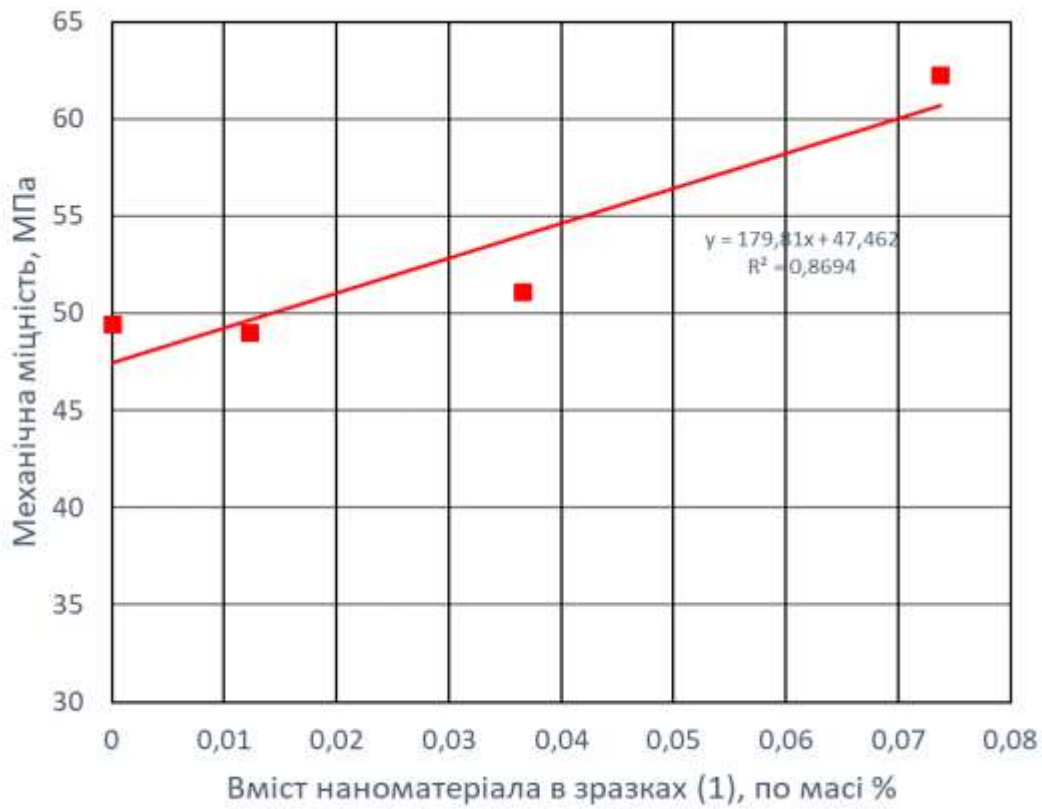


в)

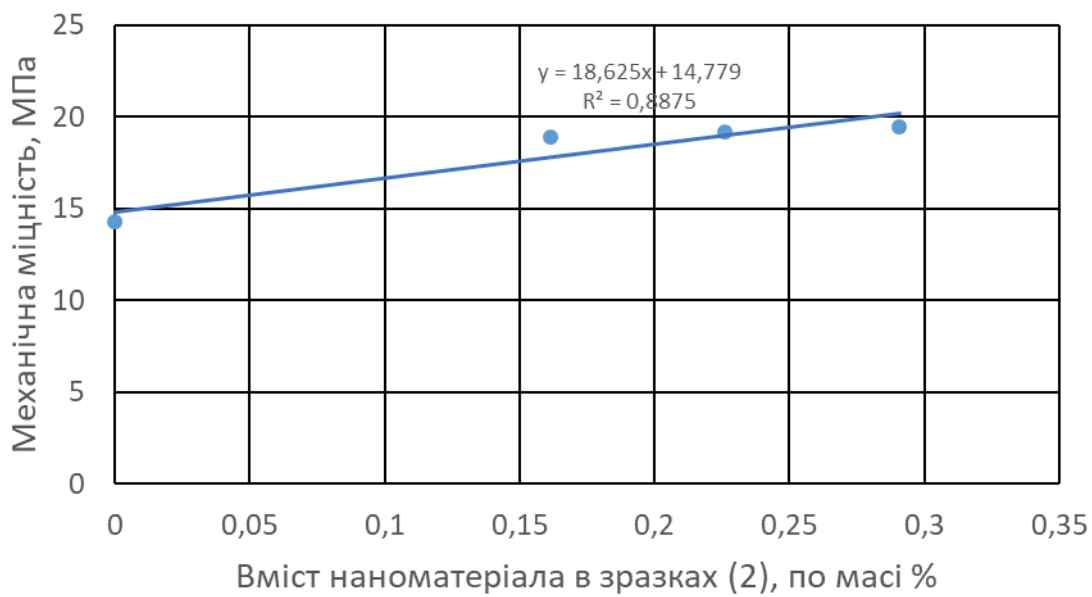


г)

Рисунок 2.28 - Механічна міцність керамічних зразків 1: а) сухих; б) випалених; зразків 2: в) сухих, г) випалених.



а)



б)

Рисунок 2.29 - Механічна міцність керамічних зразків в залежності від відсоткового вмісту наноматеріалу в шлікері: а) зразки за рецептурою 1; б) зразки за рецептурою 2.



Рисунок 2.30 – Зразки наномодифікованої кераміки після дослідження на міцність

### 2.7.5 Аналіз результатів

Виконано експериментальне дослідження еталонних та наномодифікованих зразків кераміки та отримано наступні результати:

- вологовміст наномодифікованого зразка з форми за рецептурою 1 зменшилася на 4 % при застосуванні 1,5 % нановмісної суспензії та на 0,6 % для зразка за рецептурою 2 при застосуванні 5 % суспензії, об'єм пор зменшився на 33 %;

- повна лінійна усадка незначно зменшилася в обох зразках – на 1–4%;

- механічна міцність випалених зразків збільшилася для наномодифікованого зразка за рецептурою 1 на 25% (при застосуванні 3% суспензії) та для зразка за рецептурою 2 на 36% при застосуванні 9% суспензії.

Підвищення міцності керамічного черепка та зменшення пористості при введенні 2% дисперсії вуглецевих нанотрубок спостерігали автори роботи [119], що свідчить про достовірність отриманих даних.

## **2.8 Висновки до розділу 2**

1. Відомий метод введення наноматеріалів у вигляді водної суспензії у в'язучі матеріали поширено на технологію виготовлення керамічних матеріалів методом шлікерного лиття з метою поліпшення їх властивостей. Водна суспензії виготовлялася при ультразвуковій диспергації вуглецевих наночасток протягом 30 хв та механічного перемішування отриманої суспензії та вихідної сировини. Для експериментального дослідження та введення в керамічні матеріали виготовлено суспензію з масовим вмістом наночастинок від 0,5 % w до 9 % w.
2. Для експериментального дослідження впливу наномодифікації на фізико-механічні властивості кераміки виготовлено еталонні та наномодифіковані зразки кераміки та глазури з різним вмістом наномодифікатора.
3. Теоретично-розрахунковим шляхом встановлено, що акустичний тиск, що супроводжує ультразвуковий вплив при обробці водних розчинів ВНТ не досягає необхідних рівнів силового впливу на диспергування агломератів наночасточок. На підставі порівняння обрахунків та літературних даних обґрунтовано, що ультразвуковий вплив при диспергуванні наночастинок у водяній суспензії, обумовлений кавітаційними ефектами, що виникають при схлопуванні мікробульбашок у водному розчині. Запропоновано розрахунок

кавітаційного імпульсу і механічного напруження, що виникає при схлопуванні бульбашки в діапазоні зміни радіусу ( $R_{max} - R_0$ ).

4. Практичним застосуванням виконаного дослідження є рекомендація щодо вибору потужності диспергатора при приготуванні добавок наноматеріалів до шлікера.
5. Отримано результати експериментального дослідження кута змочування зразків глазури, які дозволяють зробити висновок про збільшення кута контакту між краплею води та наномодифікованим глазуrowаним покриттям порівняно з еталонним. Найбільший ефект отримано для зразків серії Б: кут контакту між водною краплею та наноглазуrowаною поверхнею збільшено на 71,1%, кут скочування краплі зменшено на 68,5 %, що свідчить про поліпшення гідрофобних властивостей наномодифікованої глазуrowаної поверхні. Це робить більш ефективним її омивання і знижує забруднення поверхні. Подальша модифікація сантехнічних виробів, вироблених з використанням наномодифікованої глазури з урахуванням зменшеної потреби у воді (наприклад, баків унітазів) може бути виконана у напрямку зменшення їх розмірів, що дозволить більш раціональне використання житлового простору. Все вищеперераховане робить подальше дослідження властивостей наномодифікованої глазури доцільним. Простий і дешевий метод виготовлення наносуспензії, яка використовується при модифікації матеріалів за методом, описаним у даній роботі, у поєднанні з очевидним покращенням якостей кінцевого продукту, вказує на можливість наявності великого економічного потенціалу впровадження вищеприписаної технології для виготовлення виробів, вузлів та деталей в хімічному машинобудуванні та інших галузях.
6. Виконано і отримано результати досліджень еталонних та наномодифікованих зразків кераміки з метою визначення впливу вмісту наночистинок на фізико-механічні, міцнісні властивості модифікованої кераміки. В результаті встановлено наступне:

- для зразків, виготовлених за рецептурою 1, вологовміст зразків зменшується на 4 % при застосуванні 1,5 % нановмісної суспензії;
- для зразків, виготовлених за рецептурою 2, вологість зразків зменшується на 0,6 % при застосуванні 5% суспензії;
- повна лінійна усадка зменшилася в обох зразках на 1 – 4 %;
- механічна міцність випалених зразків збільшилася для наномодифікованого зразка за рецептурою 1 на 25% (при застосуванні 3% суспензії) та для зразка за рецептурою 2 на 36% при застосуванні 9% суспензії.

## РОЗДІЛ 3 МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОТРУБОК

### 3.1 Застосування методу молекулярної динаміки для розв'язання задач наномеханіки

Наразі для розв'язання задач наномеханіки існує два підходи: метод молекулярної механіки та метод молекулярної динаміки.

На відміну від гіпотези суцільності середовища, сутність метода молекулярної динаміки полягає в тому, що сукупність атомів або молекул всередині структури розглядається як сукупність матеріальних точок, які можуть взаємодіяти між собою та піддаватися дії зовнішніх сил. Сили міжатомної взаємодії виражаються через потенціальну енергію часток та описуються силою Ван-дер-Ваальса. Ван-дер-Ваальсова міжатомна взаємодія проявляється на відстанях, які виключають можливість перекриття електронних орбіталей. Вони є досить слабкими і діють в речовинах в газоподібному або рідкому стані та в кристалічній сітці речовин. Сила Ван-дер-Ваальса має електричну природу і є результатом дії трьох ефектів: орієнтаційного, індукційного та дисперсійного. Орієнтаційний ефект виникає в полярних речовинах і обумовлений диполь-дипольним взаємодією. Індукційний ефект обумовлений поляризацією молекул неполярної речовини диполями оточуючого середовища. Дисперсійний ефект має квантово-механічну природу і обумовлений синхронізацією руху миттєвих диполів взаємодіючих частинок. Найпростішим двохчастинним потенціалом, що добре описує взаємодію Ван-дер-Ваальса є потенціали Ленорда-Джонса і Морсе, чому присвячено ряд робіт [83, 89, 120–126].

Існують деякі обмеження для застосування методу молекулярної динаміки, а саме: довжина хвилі Де-Бройля атома повинна бути меншою за міжатомну відстань, метод не застосовується для моделювання середовищ із атомів з малою масою, крім того час, протягом якого розглядається поведінка системи, повинен бути більший за час релаксації дослідних величин. Підходи до теоретичного моделювання

структурної механіки матеріалів – класичний молекулярно-динамічний та метод механіки суцільних середовищ (МСС), розглядаються в роботах [83,120].

В роботі [122] для моделювання механічних властивостей вуглецевих нанотрубок для завдання нелінійних сил міжатомного зв'язку використовується модифікований потенціалу Morse. Вважається, що загальна емпірична міжатомна потенційна енергія молекулярної системи є сумою енергій наступних видів зв'язків:

$$E_{\text{заг}} = U_r + U_\theta + U_\phi + U_\tau + U_{vdw} + U_{es} \quad , \quad (3.1)$$

де потенційні енергії зв'язку:  $U_r$  – енергія розтягування,  $U_\theta$  – енергія зміни кута,  $U_\phi$  – енергія кручення та  $U_\tau$  – енергія інверсії, а останні, які необов'язково є наявними,  $U_{vdw}$  – сили Ван-дер-Ваальса та  $U_{es}$  – електростатичної взаємодії. Якщо вважати значення  $U_\tau$ ,  $U_{vdw}$  та  $U_{es}$  малими, порівняно з іншими, то потенціальна енергія молекулярної системи виражається наступним чином:

$$E_{\text{заг}} = U_r + U_\theta + U_\phi \quad , \quad (3.2)$$

де для вираження  $U_r$  застосовано потенціал Morse:

$$U_r = D_e ([1 - e^{-\beta(\Delta r)}]^2 - 1) \quad , \quad (3.3)$$

$$U_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\Delta\theta)^2 [1 + k_{\text{sextic}} (\Delta\theta)^4] \quad , \quad (3.4)$$

$$U_\phi = \frac{1}{2} k_\phi (\Delta\phi)^2 \quad , \quad (3.5)$$

де  $D_e = 0.6031$  нН · нм,  $k_\theta = 1.42$  нН · нм/рад<sup>2</sup>,  $k_\phi = 0.278$  нН · нм/рад<sup>2</sup>,  $k_{\text{sextic}} = 0.754$  рад<sup>-4</sup>, «крісла»  $\beta = \pi - \arccos[0,5\cos(\pi/2n_1)]$ , «зігзаг»  $\beta = \pi - \arccos[0,25 - 0.75\cos(\pi/2n_1)]$ ,  $\Delta r$  – подовження,  $\Delta\theta$  - зміна кута прогинання та  $\Delta\phi$  - кут кручення [122].



В даній роботі використовується методика аналізу стану нанотрубок, яка полягає в наступному. Відповідно до модифікованого потенціалу Морсе (модифікація з поправкою на внутрішньоструктурні зміни матеріалу) потенціальна енергія міжатомних зв'язків всередині нанотрубки виражається як:

$$E = E_{\text{розтяг}} + E_{\text{зміна кута}} \quad (3.6)$$

$$E_{\text{розтяг}} = D_e ([1 - e^{-\beta(r-r_0)}]^2 - 1) \quad (3.7)$$

$$E_{\text{зміна кута}} = \frac{1}{2} k (\theta - \theta_0)^2 [1 + k_{\text{sextic}} (\theta - \theta_0)^4], \quad (3.8)$$

де  $E_{\text{розтяг}}$  – енергія зв'язку при розтягуванні,  $E_{\text{зміна кута}}$  – енергія зв'язку при згинанні,  $r$  – поточна довжина зв'язку,  $r_0$  – рівноважна міжатомна відстань,  $r_0 = 1,421 \cdot 10^{-10}$  м,  $\theta$  – поточний кут між суміжними зв'язками (рис 3.2) [121].

Після диференціювання (3.3) за подовженням  $\Delta r$ , (3.4) – за зміною кута прогинання  $\Delta \theta$ , (3.5) – за кутом кручення  $\Delta \phi$ , отримано рівняння для сили розтягування, моменту зміни кута та моменту кручення, відповідно::

$$F(\Delta r) = 2\beta D_e (1 - e^{-\beta(\Delta r)}) e^{-\beta(\Delta r)}, \quad (3.9)$$

$$M(\Delta \theta) = k_\theta \Delta \theta [1 + 3k_{\text{sextic}} (\Delta \theta)^4], \quad (3.10)$$

$$T(\Delta \phi) = k_\phi (\Delta \phi) \quad . \quad (3.11)$$

Якщо відносну деформацію позначити  $\varepsilon = \frac{r-r_0}{r_0}$ , то залежність між силою  $F$  та  $\varepsilon$  для зв'язків С-С має нелінійний характер, а максимальне значення має при  $\varepsilon=19\%$  і при подальшому збільшенні деформації, сила зменшується (рис. 3.2) [83].

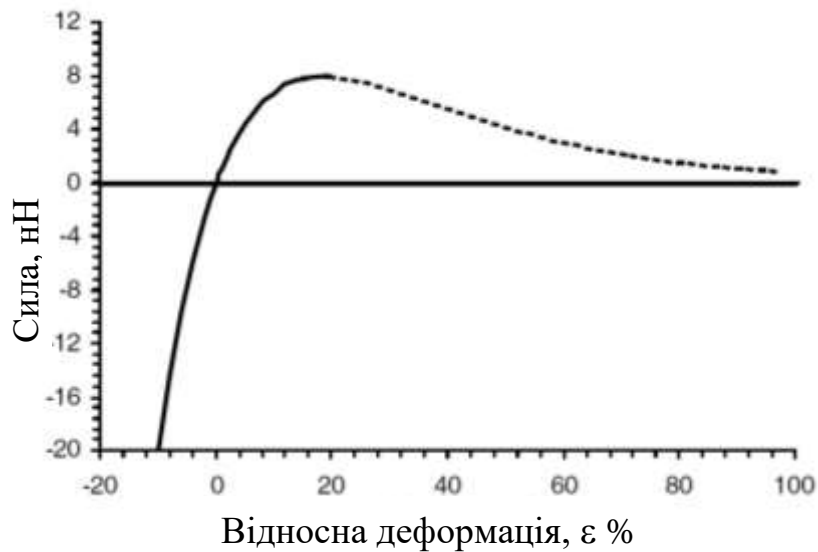


Рисунок 3.2 – Залежність «сила - відносна деформація» для зв'язків С – С за модифікованим потенціалом Морсе [83]

Для моделювання поведінки розтягування зв'язків «вуглець–вуглець» використовуються нелінійні пружинні елементи, які мають три ступені свободи:  $U_x$ ,  $U_y$  та  $U_z$ :

$$F_r = \varepsilon AE(\varepsilon)$$

що спрощує процес моделювання.  $F_r$  – осьова сила,  $\varepsilon$  – осьова деформація та  $AE(\varepsilon)$  – осьова жорсткість, відповідно. Цей метод можна використовувати для розрахунку сил розтягування при різних деформаціях зв'язку С–С. Іншими словами, за допомогою нелінійних осьових перерізів балок, жорсткість на вигин та кручення можуть бути визначені як функції осьової деформації, кривизни на вигин, скручування та поперечного зсуву [122].

### 3.2 Моделювання міжатомних взаємозв'язків в наноматеріалах

Для моделювання деформації вуглецевих нанотрубок застосовуються підходи структурної механіки [123]. Вуглецева нанотрубка представляється геометричною каркасною структурою і первинні зв'язки між двома найближчими сусідніми атомами діють як несучі елементи балки, а окремі атоми діють як стики відповідних несучих елементів балки. Зв'язок між структурною механікою та молекулярною механікою встановлює отримано параметри властивостей цих елементів структури. На рис. 3.3 представлено механічні взаємодії, які можуть відбуватися з міжатомними «балками». Тому для моделювання зв'язків в нанотрубках необхідно визначити як саме діють елементи стиків між «балками» [123].

У вуглецевій нанотрубці, атоми вуглецю зв'язані один з одним ковалентними зв'язками шестикутної форми по поверхні стінки. Ці зв'язки характеризуються за довжиною та градусом поєднання у тривимірному просторі та утримують структуру речовини від деформації та надлому на атомному рівні. Тож те, наскільки нанотрубка деформується, залежить в першу чергу від ковалентних зав'язків всередині нановуглецевої структури. Тому, якщо розглядати ковалентні зв'язки між атомами як ланки, що з'єднують вуглецеву наноструктуру, нанотрубка моделюється як ланкова конструкція у тривимірному просторі з атомами вуглецю на стику ланок [123].

Для зручності, в такому моделюванні можна припустити, що всі ланки в цій структурі ідентичні одна до одної. Тоді  $I_x=I_y=I$  будуть трьома параметрами жорсткості, а  $EA$ ,  $EI$  та  $GJ$  потребуватимуть визначення. Їх можна визначити за енергетичним еквівалентом. Так, енергія розтягу ланки довжиною  $L$  на яку діє сила  $N$  (рис.3.4) визначається як:

$$U_A = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{N^2}{EA} dL = \frac{1}{2} \frac{N^2 L}{EA} = \frac{1}{2} \frac{EA}{L} (\Delta L)^2, \quad (3.12)$$

де  $\Delta L$  – подовження при розтягуванні вздовж осі ланки [123].

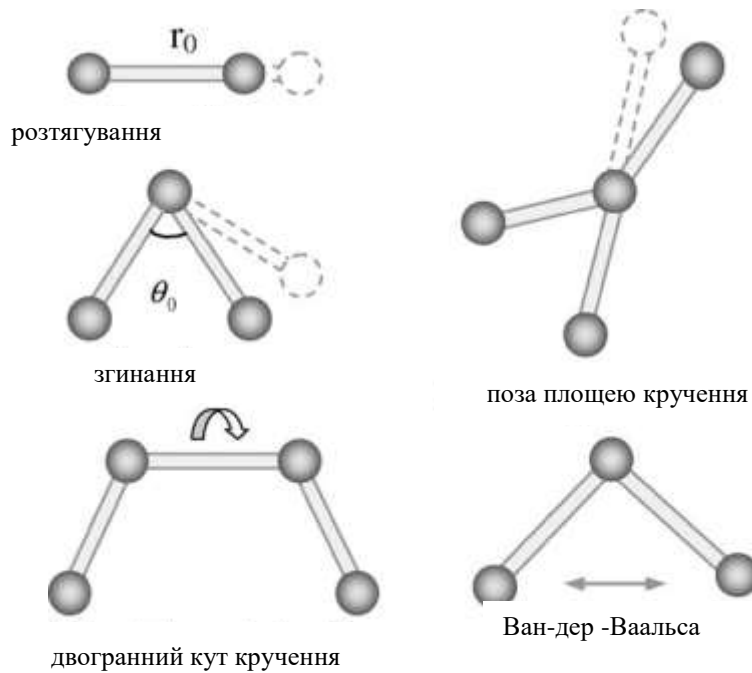


Рисунок 3.3 - Міжатомні взаємодії в молекулярній механіці [123]

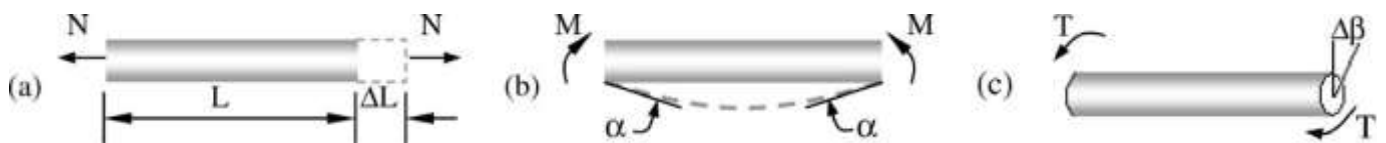


Рисунок 3.4 – Міжатомні взаємодії в молекулярній механіці: а) розтягування; б) згинання; с) кручення [123]

Енергія розтягування ланки під дією моменту згинання  $M$  дорівнює

$$U_M = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{M^2}{EI} dL = 2 \frac{EI}{L} \alpha^2 = \frac{1}{2} \frac{EI}{L} (2\alpha)^2, \quad (3.13)$$

де  $\alpha$  – поворотний кут на кінцях ланки [123].

При крутному моменті  $T$ :

$$U_T = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{T^2}{GJ} dL = \frac{1}{2} \frac{T^2 L}{GJ} = \frac{1}{2} \frac{GJ}{L} (\Delta\beta)^2, \quad (3.14)$$

де  $\Delta\beta$  – відносне обертання на кінцях ланки.

Рівняннями (3.3) та (3.9) виражаються енергії розтягування  $U_r$  та  $U_A$ , (3.4 – 3.10) та (3.5 – 3.11) виражається енергія згинання  $U_\theta$  та  $U_M$ ,  $U_\phi$  та  $U_T$  - енергія скручування. Тоді, якщо попарно прирівняти, кут обертання  $2\alpha$  є еквівалентним до різниці  $\Delta\theta$  кута згинання,  $\Delta L$  є еквівалентним до  $\Delta r$ ,  $\Delta\beta$  є еквівалентним до  $\Delta\phi$ , тоді лінійні залежності між  $EA$ ,  $EI$  та  $GJ$  і виражаються наступним чином[123]:

$$\begin{aligned}\frac{EA}{L} &= k_r, \\ \frac{EI}{L} &= k_\theta, \\ \frac{GJ}{L} &= k_\tau .\end{aligned}\quad (3.15)$$

### 3.3. Основні співвідношення механіки деформованого твердого тіла

Для розв'язання задачі введемо в розгляд дві криволінійні системи координат: базисну  $(z^1, z^2, z^3)$  і місцеву  $(x^1, x^2, x^3)$ . Початок базисної системи поєднаємо з нерухомою точкою простору  $O$ . Місцеву систему оберемо з точки зору зручності опису геометрії (рис. 3.4). Положення довільної точки  $K$  в системі координат можна однозначно визначити радіус-вектором  $\vec{r}$ :

$$\vec{r} = r(z^1, z^2, z^3) = \vec{r}(x^1, x^2, x^3).$$

Для основного базису, допускаючи можливість диференціювання  $\vec{r}$ , як мінімум, двічі, запишемо такі відомі співвідношення [127,129]:

$$d\vec{r} = \vec{r}_i dx^i; \vec{r}_i = \frac{\partial \vec{r}}{\partial x^i}; \quad (3.16)$$

$$d\vec{r} = \vec{r}_i dz^{i'}; \vec{r}_i = \frac{\partial \vec{r}}{\partial z^{i'}}; \quad (3.17)$$

$$\vec{r}_i \vec{r}_k = g_{ik} = g_{ki}; \vec{r}_i \vec{r}_{k'} = g_{i'k'} = g_{k'i'}; \quad (3.18)$$

де  $g_{ij}$  - коваріантні компоненти метричного тензора.

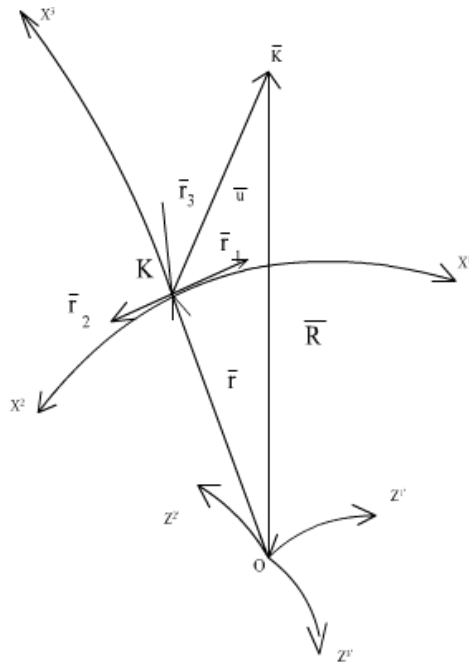


Рисунок 3.4 – Базисна  $(z^{i'})$  і місцева  $(x^i)$  системи координат

Після визначення взаємного базису як  $\vec{r}_i \vec{r}^k = \delta_i^k$  або  $\vec{r}_i \vec{r}^{k'} = \delta_i^{k'}$ ;

$$\delta_i^k = \begin{cases} 1 & \text{при } i = k \\ 0 & \text{при } i \neq k \end{cases} \quad (3.19)$$

отримаємо контраваріантні компоненти метричного тензора:

$$\vec{r}^i \vec{r}^k = g^{ik} = g^{ki} \text{ або } \vec{r}^{i'} \vec{r}^{k'} = g^{i'k'} = g^{k'i'}. \quad (3.20)$$

Скалярним добутком векторів різних базисів визначимо тензор перетворення координат:

$$C_j^{i'} = \vec{r}^{i'} \vec{r}_j = \frac{\partial z^{i'}}{\partial x^j} = z_j^{i'}; C_i^j = \vec{r}^j \vec{r}_i = \frac{\partial x^j}{\partial z^{i'}} = x_i^j. \quad (3.21)$$

Квадрат довжини вектора  $d\vec{r}$ , заданого своїми коваріантними компонентами, знайдемо по формулах:

$$ds^2 = d\vec{r} \cdot d\vec{r} = \vec{r}_i \cdot \vec{r}_k dx^i dx^k = g_{ik} dx^i dx^k. \quad (3.22)$$

Після деформації тіла точка К займе нове положення  $\bar{K}$ , таке, що:

$$\bar{R} = \bar{r} + \bar{u}, \quad (3.23)$$

де  $\bar{u}$  - вектор переміщення точки в просторі;

$\bar{R}$  - радіус-вектор точки К після деформації.

Компоненти метричного тензора деформованого тіла визначимо згідно з виразом:

$$G_{ij} = \bar{R}_i \bar{R}_j ; \bar{R}_i = \frac{\partial R}{\partial x^i}. \quad (3.24)$$

Коваріантні компоненти тензора деформацій знайдемо з умови:

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(G_{ij} - g_{ij}) = \frac{1}{2}(\nabla_j u_i + \nabla_i u_j),$$

$$e_{ij} = e_{ji}. \quad (3.25)$$

Нехай вектор переміщень  $u_{k'}$  заданий в глобальній системі координат  $\{z^{k'}\}$ . В цьому випадку

$$u_i = C_i^{k'} u_{k'}, \quad (3.26)$$

а вираз (3.25) можна перетворити наступним чином:

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(C_i^{k'} \tilde{\nabla}_j u_{k'} + C_j^{k'} \tilde{\nabla}_i u_{k'}), \quad (3.27)$$

де:  $\tilde{\nabla}_j u_{k'} = u_{k',j} - \chi_{jk}^{p'} u_{p'}$ ,

$$\chi_{jk}^{p'} = C_j^{s'} \Gamma_{k's'}^{p'}.$$

$\Gamma_{k's'}^{p'}$  - символи Крістофеля в глобальній системі координат  $z^{i'}$ , які визначаються за формулою:

$$\Gamma_{k's'}^{p'} = C_f^{p'} C_k^t C_{s'}^r \Gamma_{tr}^f + C_f^{p'} C_k^r C_{s'r}^f.$$

Для отримання системи диференціальних рівнянь рівноваги запишемо вираз для варіації функціонала потенційної енергії:

$$\delta\Pi = \delta W - \delta A = 0, \quad (3.28)$$

де  $\delta W$  - варіація роботи деформацій;

$\delta A$  - варіація роботи зовнішніх сил;

$$W = \int_V \sigma^{ij} \nabla_j u_i dV ; \quad A = \int_V f^i u_i dV \quad (3.29)$$

$V$  - об'єм, який займає тіло;

$f^i$  - вектор об'ємних сил;

$u_i$  - вектор переміщень;

$i, j = 1, 3$ .

Зв'язок між компонентами тензора напружень і тензора малих деформацій пружних тіл визначається за допомогою закону Дюамеля-Неймана:

$$\sigma^{ij} = C^{ijkl} (e_{kl} + e_{kl}^T), \quad (3.30)$$

де  $e_{kl}^T = \alpha_{kl} \Delta T$  - температурні деформації;

$\alpha_{kl}$  - коефіцієнт лінійного температурного розширення;

$\Delta T$  - зміна температури;

$C^{ijkl}$  - тензор пружних сталих [130].

Для ізотропного тіла тензор пружних сталих  $C^{ijkl}$  визначається через коефіцієнти Ляме  $\mu$  і  $\lambda$ :

$$C^{ijkl} = \mu (g^{ik} g^{jl} + g^{il} g^{jk}) + \lambda g^{ij} g^{kl}, \quad (3.31)$$

де величини  $\mu$  і  $\lambda$  визначаються через технічні константи  $E$  і  $\nu$  (модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона) [124]:

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}; \quad \lambda = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)}. \quad (3.32)$$

### 3.4 Основні рівняння для шестигранних криволінійних скінчених елементів з полілінійною апроксимацією переміщень

Велика кількість робіт присвячена чисельному моделюванню лінійної та нелінійної поведінки нанотрубок в рамках метода скінчених елементів (МСЕ) [84,



122–124]. Як правило, для вирішення цього завдання використовуються циліндричні балкові СЕ (скінченні елементи) зі стандартних бібліотек таких систем, як ABAQUS або ANSYS. Використання стандартних 3D СЕ пов'язане з можливістю виникнення чисельної нестійкості у зв'язку з особливостями геометричних відносин довжини СЕ до його товщині. Тому в даній роботі для досягнення природного стикування за компонентами вектора вузлових переміщень запропоновано спеціальний балочний 3D СЕ, який дозволяє розробити стиковку з 3D елементами керамічного масиву. В дисертаційній роботі для моделювання процесів нелінійного деформування ВНТ, а також для визначення їх фізико-механічних характеристик використовується МСЕ у вигляді його ефективної модифікації - моментної схеми МССЕ, запропонованої проф. Сахаровим О. С., основні положення якого полягають у наступному [127,129].

Призначимо кожній точці елементарного об'єму, визначеного в базисній декартовій системі координат  $z^i$  (рис. 3.5), відповідний базис з певними координатними лініями [129].

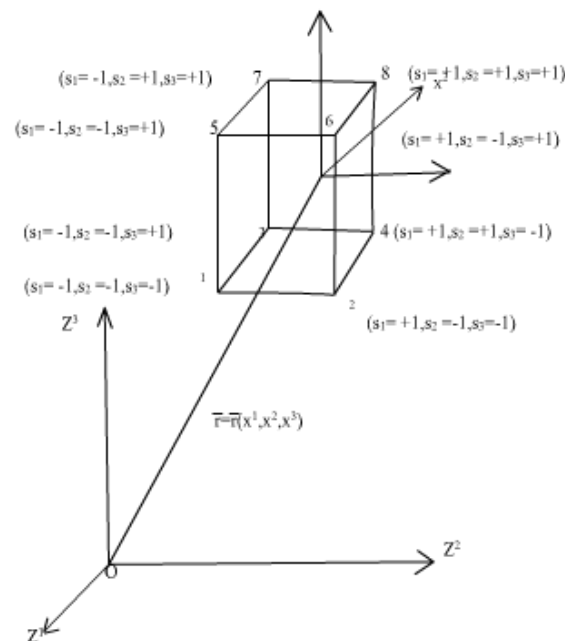


Рисунок 3.5 - Вигляд шестигранного скінченого елемента з полілінійною апроксимацією переміщень

В цьому випадку вираз для радіус-вектора, що визначає просторове положення довільної точки тіла після деформації з врахуванням вектора зміщення  $\bar{u}(x^i)$ , матиме наступний вигляд:

$$\bar{R}(x^i) = \bar{r}(x^i) + \bar{u}(x^i) \quad (3.33)$$

Зафіксувавши послідовно параметр  $x^i$  у виразі (3.33), отримаємо рівняння деяких координатних поверхонь. Цими поверхнями тіло розбивається на скінчену кількість елементів [129].

Розглянемо скінчений елемент (рис. 3.5). Виберемо його параметри так, щоб вони набували у вузлах значень  $\pm 1/2$ . При цьому початок координат буде відповідати значенням  $x^i=0$ . Геометрію елемента охарактеризуємо компонентами метричного тензора  $g^{ij}$ . Завдяки введенню в опис елемента тензора  $g^{ij}$ , можна просто варіювати формою восьмикутного SE. При виведенні співвідношень матриці жорсткості SE, проводиться відображення SE у вигляді паралелепіпеда на елемент одиничних розмірів з використанням концепції ізопараметричності. Контакт елементів здійснюється по гранях і у вузлових точках.

Для апроксимації контраваріантних компонент вектора переміщень, приймемо його розкладання за полілінійним законом:

$$u^n = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \sum_{s_3=\pm 1} u^n_{(s_1 s_2 s_3)} \varphi^{(s_1 s_2 s_3)}, \quad (3.34)$$

$$\text{де } \varphi^{(s_1 s_2 s_3)} = \prod_{\delta=1}^3 (s_{(\delta)} x^{(\delta)} + \frac{1}{2}), \quad (3.35)$$

$$s_i = \begin{cases} +1 & \text{при } \tilde{x}^i > 0 \\ -1 & \text{при } \tilde{x}^i < 0 \end{cases} \quad - \text{ величини, що показують розташування вузлових}$$

точок SE (рис. 3.8) відносно місцевої системи координат;

$\tilde{x}^i$  - координати вузлових точок SE.

Для отримання матриці жорсткості тривимірного SE з полілінійним

заповненням переміщень, вираз для варіації енергії деформації буде таким:

$$\delta W = \delta \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \mu g^{m\mu} g^{n\nu} \varepsilon_{\mu\nu} \varepsilon_{mn} dv. \quad (3.36)$$

Компоненти тензора деформацій запишемо через градієнти:

$$\varepsilon_{mn} = \frac{1}{2}(\xi_{mn} + \xi_{nm})$$

$$\text{де } \xi_{mn} = C_m^{j'} u_{,n}^{j'}. \quad (3.37)$$

Компоненти градієнта переміщень розкладемо в ряд Маклорена в околиці початку координат:

$$\xi_{mn} = e_{mn} + e_{mn,i} x^i + \frac{1}{2} e_{mn,ij} x^i x^j + \dots \quad (3.38)$$

$$\text{Тут } e_{mn} = \xi_{mn} \Big|_{x^1=x^2=x^3=0}; \quad e_{mn,i} = \frac{\partial \xi_{mn}}{\partial x^i} \Big|_{x^1=x^2=x^3=0}; \quad (3.39)$$

$$e_{mn,ij} = \frac{\partial^2 \xi_{mn}}{\partial x^i \partial x^j} \Big|_{x^1=x^2=x^3=0}.$$

Компоненти розкладання градієнта переміщень і їх похідні з урахуванням полілінійного закону переміщень в об'ємі СЕ за формулою (3.34) приведемо у вигляді [129]:

$$e_{mn} = C_m^{j'} \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \sum_{s_3=\pm 1} u_{(s_1 s_2 s_3)}^{j'} \frac{\prod_{\delta=1}^3 (s_{(\delta)} x^{(\delta)} + \frac{1}{2})}{s_{(n)} x^{(n)} + \frac{1}{2}} s_n \Big|_{x^1=x^2=x^3=0} =$$

$$= \frac{1}{4} C_m^{j'} \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \sum_{s_3=\pm 1} u_{(s_1 s_2 s_3)}^{j'} s_{(n)}; \quad (3.40)$$

$$e_{mn,i} = \frac{1}{2} C_m^{j'} \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \sum_{s_3=\pm 1} u_{(s_1 s_2 s_3)}^{j'} (1 - \delta_n^i) s_{(n)} s_{(i)};$$

$$e_{mn,ij} = C_m^{j'} \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \sum_{s_3=\pm 1} u_{(s_1 s_2 s_3)}^{j'} (1 - \delta_i^j)(1 - \delta_n^i)(1 - \delta_n^j) s_{(n)} s_{(i)} s_{(j)}.$$

Повний вираз для компонент деформацій має вигляд:

$$\xi_{mn} = \frac{1}{2} C_m^{j'} s_n \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \sum_{s_3=\pm 1} u_{(s_1 s_2 s_3)}^{j'} \times \left[ \frac{1}{2} + s_i (1 - \delta_n^i) x^i + s_i s_j (1 - \delta_i^j)(1 - \delta_n^i)(1 - \delta_n^j) x^i x^j \right] \quad (3.41)$$

Для усунення причин, які погіршують збіжність рішення, замість виразу (3.41) розглянемо відповідне наближене значення компонент градієнта переміщень:

$$\xi_{mn} \cong \xi_{mn} = \frac{1}{2} C_m^{j'} s_n \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \sum_{s_3=\pm 1} u_{(s_1 s_2 s_3)}^{j'} \times \\ \times \left[ \frac{1}{2} + s_i (1 - \delta_n^i) (1 - \delta_m^i) x^i + s_i s_j (1 - \delta_i^j) (1 - \delta_n^i) (1 - \delta_n^j) \delta_m^n x^i x^j \right] \quad (3.42)$$

Виразу (3.42) відповідає наступний розподіл похідної від компонент переміщень:

$$u_{,n}^{i'} = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \sum_{s_3=\pm 1} u_{(s_1 s_2 s_3)}^{i'} \frac{\prod_{\varphi=1}^3 [(1 - \delta_{(\varphi)}^m) s_{(\varphi)} x^{(\varphi)} + \frac{1}{2}]}{[(1 - \delta_{(n)}^m) s_{(n)} x^{(n)} + \frac{1}{2}]} s_n \quad (3.43)$$

У виразі (3.43) індекс  $m$  знаходиться в суворій відповідності нижньому індексу компоненти тензора перетворення [131].

На основі (3.43) вираз для компонент градієнта переміщень можна записати у вигляді:

$$\xi_{mn}^* = C_m^{j'} \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \sum_{s_3=\pm 1} u_{(s_1 s_2 s_3)}^{j'} \frac{\prod_{\varphi=1}^3 [(1 - \delta_{(\varphi)}^m) s_{(\varphi)} x^{(\varphi)} + \frac{1}{2}]}{[(1 - \delta_{(n)}^m) s_{(n)} x^{(n)} + \frac{1}{2}]} s_n \quad (3.44)$$

Ідентичність виразів (3.42) та (3.44) легко доводиться.

$$\delta W = \delta \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \frac{1}{4} \mu g^{m\mu} g^{n\nu} (\xi_{\mu\nu}^* + \xi_{\nu\mu}^*) (\xi_{mn}^* + \xi_{nm}^*) dv = \\ = \sum_{f=1}^{f=24} \sum_{\psi=1}^{\psi=24} F_{(f\psi)}^\Delta \delta u^{(f)} u^{(\psi)}, \quad (3.45)$$

де

$$F_{(f\psi)}^\Delta = \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} C_\mu^{j'} C_m^{i'} s_\nu r_n \mu g^{m\mu} g^{n\nu} \times \\ \frac{\prod_{\varphi=1}^3 [(1 - \delta_{(\varphi)}^{(\mu)}) s_{(\varphi)} x^{(\varphi)} + \frac{1}{2}] \prod_{\varphi=1}^3 [(1 - \delta_{(\varphi)}^{(m)}) r_{(\varphi)} x^{(\varphi)} + \frac{1}{2}]}{[(1 - \delta_{(\nu)}^{(\mu)}) s_{(\nu)} x^{(\nu)} + \frac{1}{2}] [(1 - \delta_{(n)}^{(m)}) r_{(n)} x^{(n)} + \frac{1}{2}]} \times \sqrt{g} dx^1 dx^2 dx^3 \quad (3.46)$$

$F_{(f,\psi)}^{\mathcal{D}} = [F]^{\mathcal{D}}$  - матриця жорсткості СЕ розмірності 24x24.

Використовуючи отриманий СЕ, на базі системи APROKS [130–132], розробленої в КПІ ім. Ігоря Сікорського, програмно реалізована віртуальна лабораторія для прогнозування фізико-механічних властивостей наномодифікованих композитів. Розроблено дискретно-континуальний підхід для вирішення даного завдання. Методологія складається з декількох етапів.

1. Використовуючи відомі співвідношення принципів молекулярної механіки та механіки суцільних середовищ (3.15), знайдемо значення площі поперечного перетину  $S$  скінченного елемента, тобто:

$$\frac{EA}{L} = k_r, \frac{EI}{L} = k_\theta, \frac{GJ}{L} = k_\tau .$$

Товщина стінки нанотрубки в багатьох роботах точно не встановлена, зазвичай її приймають довжиною С-С зв'язку: для графіту 0,34 [133], однак в інших роботах в товщина визначається в межах 0,064 – 0,69 нм [126]. В даній роботі за результатами чисельного моделювання нелінійного деформування С-С зв'язку на базі діаграми Морсе отримано значення товщини, яке дорівнює  $h = 0,0275$  нм. Площа поперечного перетину СЕ становить:

$$S = h^2 = 0,0007 \text{ нм}^2.$$

2. Відповідно до модифікованого потенціалу Morse, міжатомна сила  $F$  як функція міжатомної відстані  $r$ , визначається виразом (3.9):

$$F(\Delta r) = 2\beta D_e (1 - e^{-\beta(\Delta r)}) e^{-\beta(\Delta r)}$$

де  $r_0 = 0,141$ , нм – рівноважна міжатомна відстань,  $\beta$  і  $D_e$  – параметри, що мають значення, відповідно  $\beta = 2,625 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$  і  $D_e = 6,03105 \times 10^{-19} \text{ нм}$ . На рис. 3.6 показана залежність між силою  $F$  і деформацією зв'язку  $\varepsilon_r$  для С-С зв'язку.

Деформація визначається як  $\varepsilon_r = \frac{r-r_0}{r}$  .

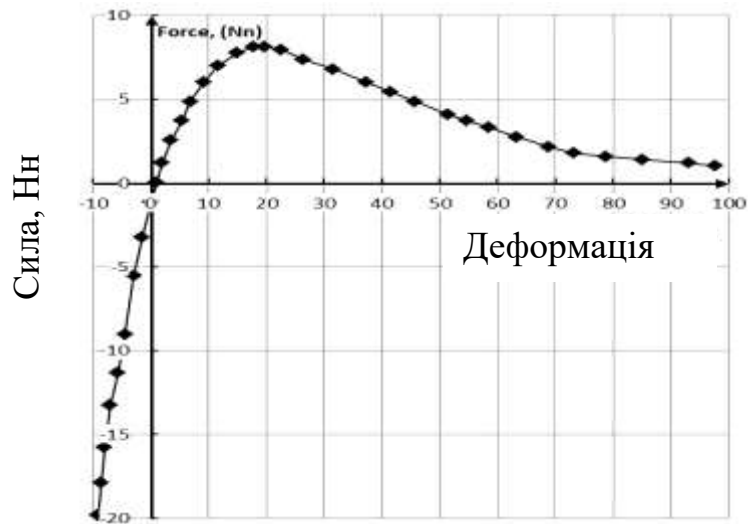


Рисунок 3.6 – Залежність сили від деформації зв'язку для С-С зв'язків відповідно до модифікованого потенціала Морсе

3. Якщо відома площа поперечного перерізу  $SE$ , можна визначити залежність напруження від відносної деформації  $\epsilon$ , приймаючи, що  $\sigma = F/S$ . Результати представлені на рис. 3.7.

4. Модуль пружності ковалентного зв'язку С-С визначимо як:

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \text{ при } \epsilon = 0, E = 9.089 \times 10^3 \text{ ГПа.}$$

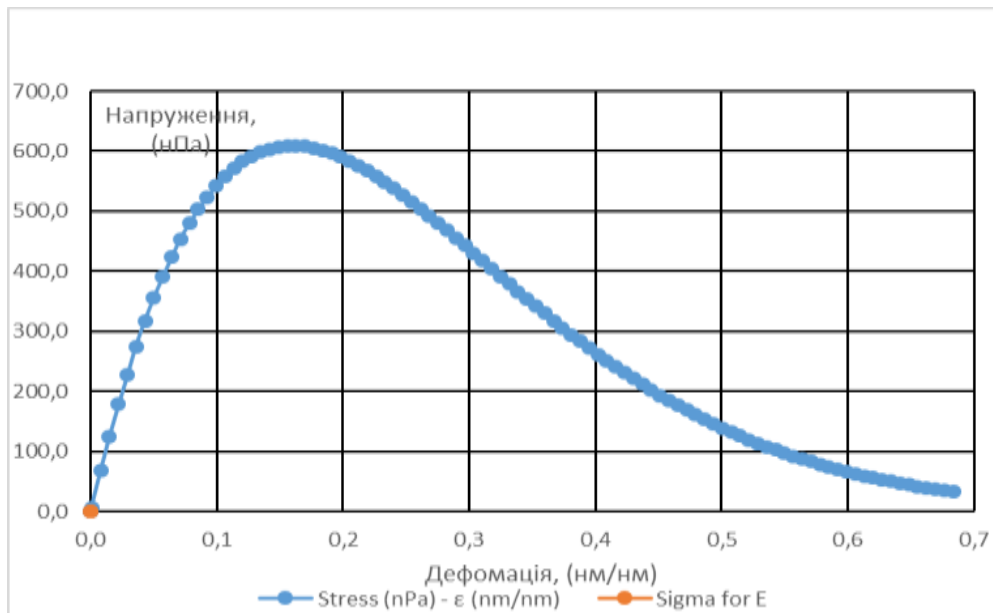


Рисунок 3.7 – Залежність "напруження-деформація" відповідно до модифікованого потенціала Морсе

Забезпечення чисельної стійкості одержуваних рішень досягається за рахунок того, що використовується моментна схема СЕ [132], а також за рахунок введення гіпотези про нестисливість СЕ по його товщині, а саме:

$$\sigma^{ij} = C^{ijkl} \varepsilon_{kl}; \quad \overline{\sigma}^{ij} = \overline{C}^{ijkl} B^{ijkl} \varepsilon_{kl}; \quad (3.47)$$

$$\overline{C}^{ijkl} = C^{ijkl} - C^{ij\alpha\alpha} C^{\beta\beta kl} / C^{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad (3.48)$$

де  $\sigma^{ij}$  – компоненти тензора напруження в СЕ до корекції;

$\varepsilon_{kl}$  - компоненти тензора деформацій в СЕ;

$C^{ijkl}$  – компоненти тензора фізико-механичних констант деформування;

$\overline{\sigma}^{ij}$  – компоненти тензора напружень в СЕ після корекції;

$\overline{C}^{ijkl}$  - компоненти тензора фізико-механічних констант деформування після корекції;

$\alpha, \beta = 1 \div 2; i, j = 1 \div 3.$

Місцеві вісі  $x^1$  и  $x^2$  лежать в площині поперечного перетину СЕ [132, 133].

### 3.5 Формування схеми стикування С-С зв'язків в шестикутниках комірок наноструктур

Особливу увагу при розробці скінченно-елементних моделей ВНТ приділено правильному формуванню «наносот». В рамках виконання дисертаційної роботи реалізовані дві схеми стикування С-С зв'язків для формування шестикутної форми «наносоти». Перший спосіб стикування розробленого СЕ виконується «внахлест» і другий спосіб – стиковка за допомогою передачі зусиль через спеціальний шестигранний СЕ – «атом». Перший спосіб з'єднання «внахлест» наведено на рис.

3.8. і дозволяє передавати як тангенціальні зусилля вздовж осі стрижня, а також згинання і крутний момент, що виникають в процесі деформування ВНТ. Його доцільно використовувати при вирішенні задач статичного деформування ВНТ.

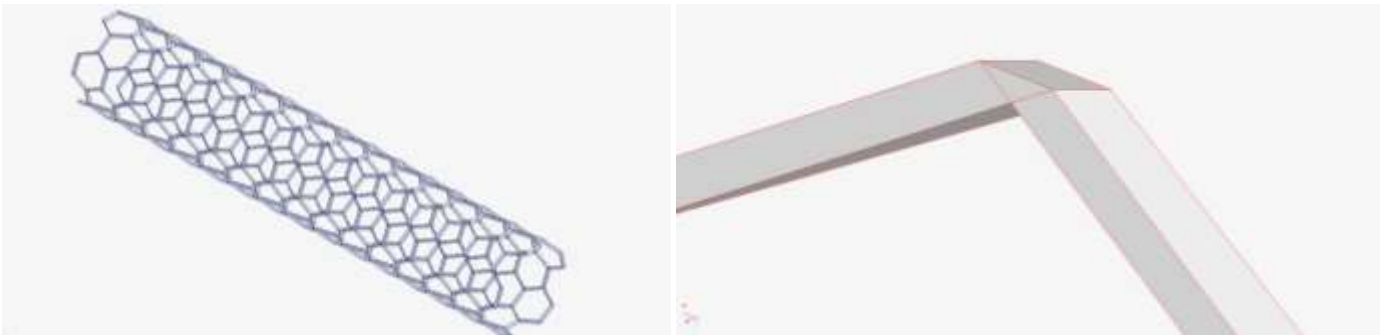


Рисунок 3.8 – Скінченно-елементна модель стикування зв'язків у ВНТ типу «внахлест»

Другий спосіб з'єднання типу «атом» наведено на рис. 3.9. Цей спосіб дозволяє також передавати як тангенціальні зусилля, діючі уздовж осі стрижня, згинання і крутний момент на торцях стрижня, що виникають в процесі деформування ВНТ. Цей спосіб з'єднання С-С зв'язків доцільно використовувати для коректного врахування масових сил при вирішенні задач динамічного деформування ВНТ, а також при визначенні власних форм і частот коливань ВНТ.



Рисунок 3.9 – Скінченно-елементна модель стикування зв'язків у ВНТ типу «атом»



Розроблений СЕ апробований на великій кількості тестових задач. Результати порівняння його з відомими з літератури [87, 134] даними наведені в табл. 3.1. При цьому, узагальнений модуль Юнга для одностінних ВНТ визначається як:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} \quad (3.49)$$

де  $F$  - загальна сила розтягування, що прикладається,  $A_0$  - початкова площа перерізу,  $A_0 = \pi d_{cnt} h$  (де  $d_{cnt}$  - діаметр ВНТ,  $h$  - товщина),  $L_0$  - початкова довжина ВНТ та  $\Delta L$  - відносне переміщення.

Таблиця 3.1. – Порівняння результатів тестових завдань з відомими

Тип ОВНТ	X-індекс ( $n,m$ )	Довжина $l$ , нм	Модуль пружності $E$ , ГПа [87]/[134]/ [142]
Armchair	(3,3)	12,675	1,0381/1,0181/1.082
	(5,5)	12,675	1,0377/1,0167/1.083
	(10,10)	12,675	1,0379/1,0165/1.14
	(12,12)	12,675	1,0379/1,0166/1.116
	(15,15)	12,675	1,0381/1,0167/1.118
	(20,20)	12,675	1,0382/-/1.112
Zigzag	(5,0)	12,675	0,9674/0,9689/0.981
	(10,0)	12,675	1,0204/1,0028/0.991
	(15,0)	12,675	1,0312/1,0095/1.029
	(20,0)	12,675	1,0351/1,0120/1.054
	(25,0)	12,675	1,0369/1,0133/1.071
	(30,0)	12,675	1,0379/-/1.063

Чисельне моделювання нелінійної поведінки елемента «балка» зв'язків С-С, що описується міжатомним потенціалом Morse, в роботі виконано в системі АПРОКС

на базі алгоритму покрокової процедури моделювання прогресуючого фізично-нелінійного деформування і руйнування просторових конструкцій. Рішення нелінійної задачі деформування нанотрубок з урахуванням межатомного потенціалу Morse в системі координат « $\sigma$ – $\epsilon$ » реалізовано в рамках покрокового методу Ньютона-Канторовича [127, 129, 136]. Корекція напружень в СЕ на кожному кроці при вимушених переміщеннях одного з торців нанотрубки виконується на базі нелінійного поведіння зв'язків С-С (рис. 3.10) з урахуванням площі поперечного перерізу СЕ. По досягненню граничних деформацій ( $\epsilon = 19\%$ ) передбачається, що кінцевий елемент перестане сприймати навантаження. Розроблений алгоритм протестований шляхом розв'язання ряду контрольно тестових задач. На рис. 3.10 наведено результати порівняння чисельного моделювання нелінійного деформування нанотрубки (10,10) з результатами, наведеними в [83].

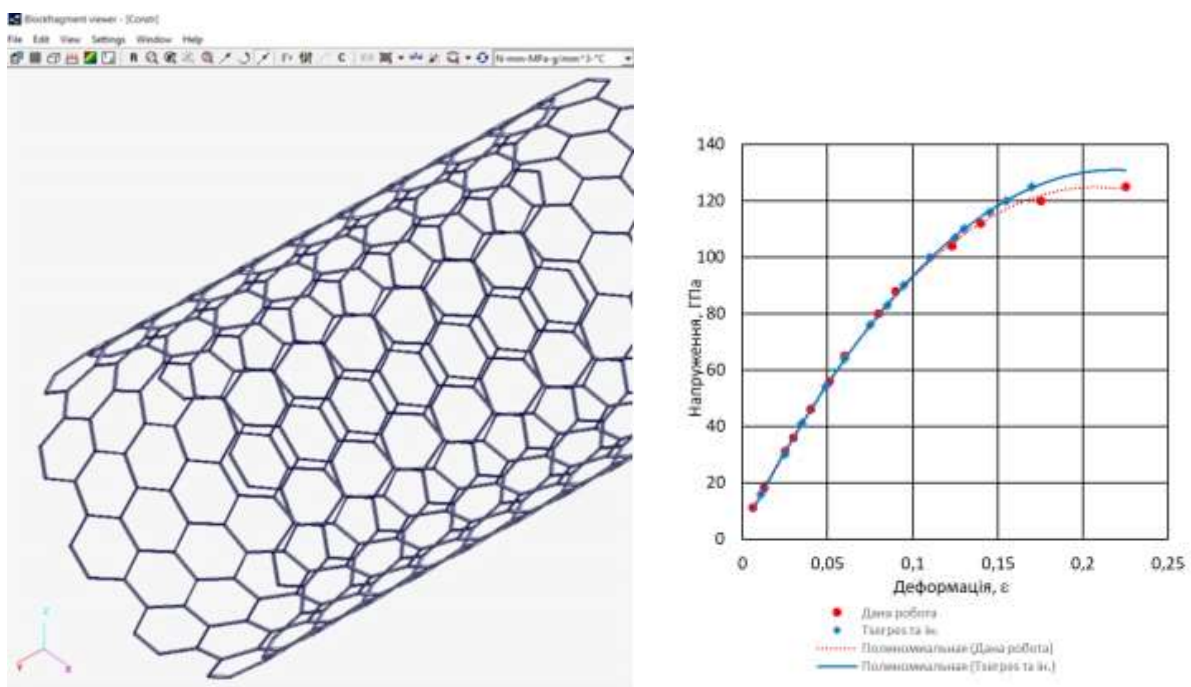


Рисунок 3.10 - Крива напруження–деформація нанотрубки (10,10)

Максимальна розбіжність результатів не перевищує 5 %. Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про хороше якісне і кількісне узгодження результатів.

### 3.6 Висновки до розділу 3

1. В даному розділі на базі моментної схеми СЕ проф. Сахарова О.С. розроблено спеціальний скінченний елемент призначений для моделювання процесів лінійного та нелінійного деформування нанотрубок різного типу з застосуванням методів молекулярної механіки та молекулярної динаміки. Ковалентні сили зв'язку між атомами вуглецю в СЕ описуються на базі потенціалу Морсе.
2. Для прогнозування фізико-механічних властивостей наномодифікованих композитів розроблений скінченний елемент інтегровано в систему APROKS.
3. Для коректного моделювання взаємодії атомів вуглецю в структурі шестигранної форми «наносоти» реалізовано дві схеми стикування СЕ. Перша схема типу «внахлест» встановлює стикування шляхом забезпечення зшивання вузлів двох скінченних елементів, що стикуються, за переміщеннями. Друга схема здійснюється за допомогою передачі зусиль через спеціальний шестигранний СЕ - «атом».
3. Виконано апробацію розробленого скінченного елемента шляхом порівняння результатів чисельних експериментів з відомими чисельними рішеннями.
4. Виконано дослідження з визначення приведенного модуля пружності нанотрубок типу «armchair» і «zigzag» з різними показниками індексу хіральності. Встановлено, що розбіжність результатів по визначенню приведенного модуля пружності нанотрубок не перевищує 5% порівно з відомими з літератури чисельними рішеннями інших авторів, які використовували балочні СЕ з круговим перерізом із стандартної бібліотеки скінченних елементів системи ANSYS.
5. Виконано апробацію розробленого скінченного елемента у випадку розв'язання задачі нелінійного деформування нанотрубок із застосуванням потенціалу Морсе. Результати порівняння чисельного моделювання нелінійного деформування

нанотрубки (10;10) з відомими результатами свідчать про хороше якісне і кількісне узгодження. Максимальна розбіжність результатів моделювання нелінійної залежності деформування нанотрубки (напруження-деформація) не перевищує 5%. Таким чином, розроблений скінченний елемент можна застосовувати для моделювання лінійного та нелінійного деформування виробів з наномодифікованої кераміки.

## РОЗДІЛ 4 ЧИСЕЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОМОДИФІКОВАНОЇ КЕРАМІКИ

В сучасній техніці широке впровадження в різних галузях машинобудування, хімічного машинобудування, авіабудування, суднобудування і будівництва знайшли елементи і конструкції, виконані з керамічних матеріалів. До таких об'єктів слід віднести різного роду фільтри, ущільнювачі, личкувальні вироби, вироби побутової техніки тощо. У зв'язку з тим, що подібні конструкції, як правило, працюють в складних умовах експлуатації при циклічних силових і температурних навантаженнях, в умовах агресивних кислотних і лужних середовищ, сонячного і радіаційного опромінення, до матеріалів, з яких вони виготовлені, пред'являються підвищені вимоги. Одним з провідних напрямків покращення властивостей керамічних матеріалів є процедура їх зміцнення за допомогою збагачення вихідної суміші наноматеріалами – наномодифікація. До найбільш поширених наномодифікаторів відносяться багатостінні і одностінні вуглецеві нанотрубки, фулерени, нановолокна, неорганічні нанотрубки, різноманітні металеві наночастинки та інше.

Особливий інтерес в хімічному машинобудуванні представляє проблема наномодифікації керамічних виробів вуглецевими нанотрубками для поліпшення їх фізико-механічних характеристик, параметрів міцності, надійності, довговічності, термостійкості, параметрів водовідштовхування, тощо. Як відомо, при створенні наноматеріалів важливим є забезпечення процесу рівномірного розподілу (диспергування) наночастинок в масі шлікера. Практично найефективнішим методом для оптимізації процесу диспергації і подальшого зміцнення композиту введенням ВНТ, є метод ультразвукового диспергування (УД). Методи УД, як правило, забезпечують якісне розподілення ВНТ при низьких концентраціях наночастинок (до 0,1% по масі) і дуже великою питомої площі поверхні нанонаповнювача, яка може перевищувати 1000 м<sup>2</sup>/г. В результаті, після

наномодифікації у виробках з кераміки збільшуються параметри тріщиностійкості і це сприяє подовженню терміну експлуатації.

Для виконання цієї операції необхідно чітке уявлення про всі етапи технології виробництва і експлуатації керамічних виробів, сформульовані в рамках єдиної фізичної моделі, яка описує поведінку наномодифікованої кераміки і об'єднує взаємозв'язок процесів деградації наномодифікованої кераміки, які відбуваються на макро-, мікро- і нанорівні. Тому метою цього розділу дисертаційної роботи є побудова та чисельна реалізація моделі фізично-обґрунтованого прогнозування властивостей наномодифікованих керамічних матеріалів з метою збільшення їх міцності та довговічності.

Розробкам математичних моделей взаємодії нанотрубок з різного роду матрицями, а також чисельного моделювання процесів утворення та накопичення дефектів, механізмів процесів руйнування на кордоні контакту «матриця-нанотрубка» присвячені роботи [94, 137–139]. Аналіз нелінійного деформування елементарного об'єму нанокомпозиту з урахуванням пошкоджень НТ розглянуто в [140, 141].

#### **4.1 Модель визначення параметрів тріщеностійкості наномодифікованих керамічних елементів**

У Національному технічному університеті України «КПІ» на кафедрі хімічного, полімерного та силікатного машинобудування протягом останніх 30 років ведеться інтенсивна робота з дослідження фізико-механічних властивостей багат шарових композиційних систем і чисельного моделювання процесів, що протікають в конструкціях будівельного призначення в процесі всього життєвого циклу їх експлуатації [142, 143].

Етапи дослідження нанокомпозитних конструкцій з використанням багатомасштабної моделі на базі єдиного підходу до побудови макро-, мікро- і наномоделі наномодифікованих композитних систем, приведені на рисунку 4.1.

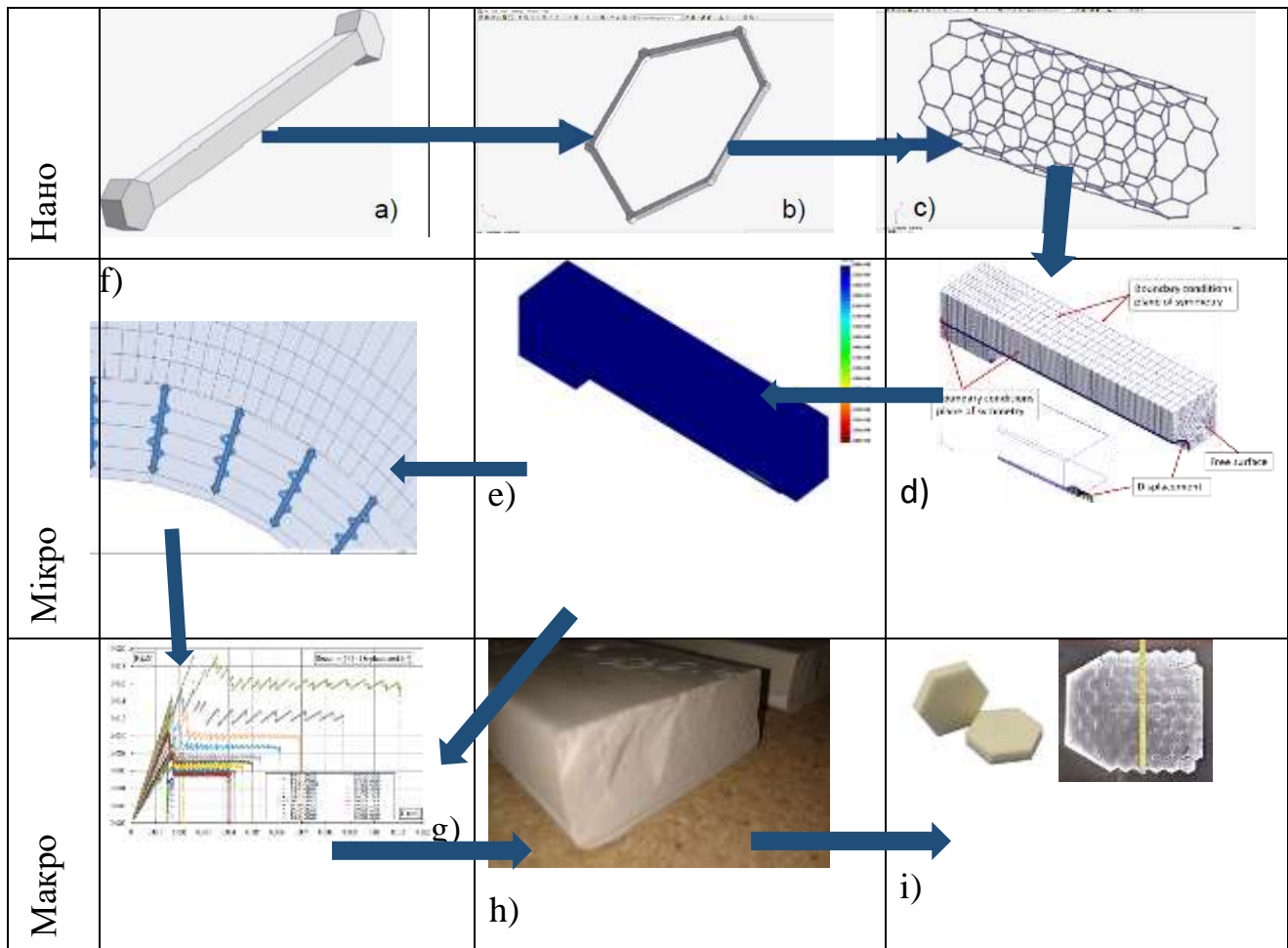


Рисунок 4.1 – Етапи дослідження нанокомпозитних конструкцій: а – СЕ взаємозв’язку двох атомів; б – СЕ модель наносоти; с – СЕ модель нанотрубки; д – моделювання зародження зони розшарування; е – моделювання контакту матриці з нанотрубкою; ф – чисельне моделювання «висмикування» нанотрубки; г – залежність реакцій від вимушених зміщень; h – завдання властивостей; і – аналіз міцності наномодифікованого об’єкта

Моделювання процесів нелінійного деформування нанотрубок в 3-D масиві кераміки досить нетривіально і призводить до необхідності використання чисельних методів, серед яких найбільшого поширення знайшов метод скінченних елементів (МСЕ). Для вивчення процесів деформування і руйнування ВНТ, вбудованих в керамічну матрицю використано підхід, заснований на відомому методі гібридної атомістичної/континуальної механіки [144–146]. Автори більшості

робот, присвячених цій темі, розглядають взаємодію нанотрубки і керамічного масиву в рамках репрезентативного об'ємного елемента (representative volume element, RVE) як в лінійній, так і в нелінійній постановках [147–149].

У дисертаційній роботі наведено дослідження з вивчення еволюційного накопичення дефектів в наномодифікованій кераміці. Для цього на базі системи APROKS [130, 131], розробленої в КПІ ім. Ігоря Сікорського, програмно реалізована віртуальна лабораторія для прогнозування фізико-механічних властивостей наномодифікованих матеріалів і розроблений дискретно-континуальний підхід для вирішення цього завдання. Методологія дослідження наномодифікованої кераміки складається з декількох етапів.

Для визначення фізико-механічних характеристик наномодифікованих матеріалів в даній роботі використовується тришарова модель «кераміка – адгезійний шар – нанотрубка». В рамках віртуальної лабораторії розроблена параметризована скінченно-елементна модель, яка показана на рис. 4.2.

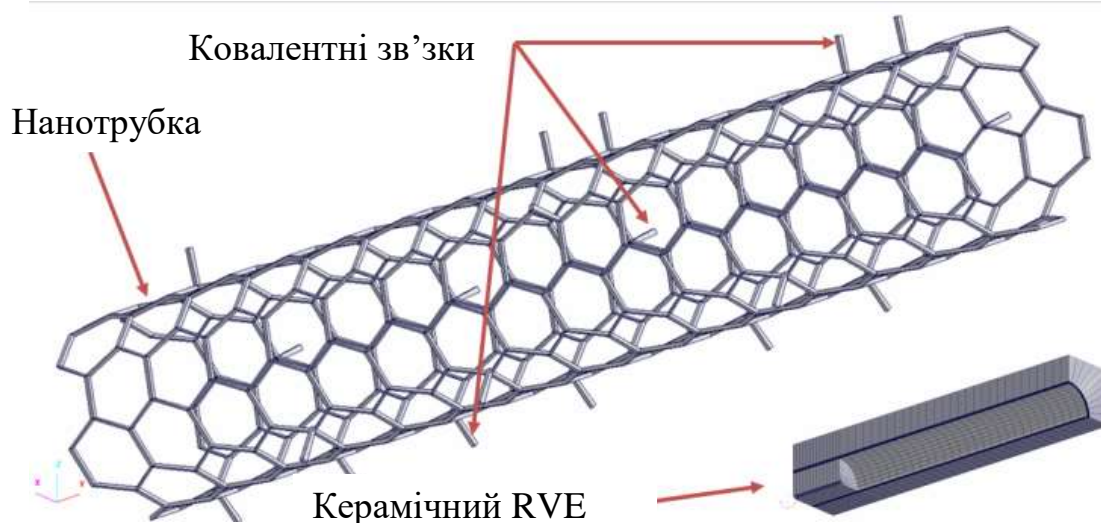


Рисунок 4.2 - Параметризована скінченно-елементна модель наномодифікованої кераміки в системі АПРОКС [142]

Для передачі зусиль від нанотрубки до матриці прийняті наступні припущення: 1 – контакт між нанотрубкою і внутрішньою поверхнею контактного шару здійснюється за типом «поверхня до поверхні» («surface to surface»); 2 –



контакт між зовнішньою поверхнею контактної шару і внутрішньої поверхнею полімеру здійснюється за типом «точка до точки» («point to point») з урахуванням щільності ковалентних зв'язків, що забезпечують контакт (рис. 4.3).

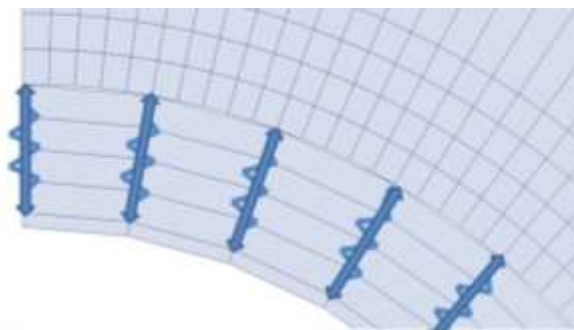


Рисунок 4.3 – Умови контакту ВНТ–кераміка

На базі цієї моделі виконана серія розрахунків по визначенню фізико-механічних властивостей елементарного об'єму наномодифікованого матеріалу, а також процесів виникнення мікропошкодження з подальшим їх розповсюдженням аж до повного руйнування зразка. В рамках роботи над дисертацією проведено ряд натурних експериментів, за визначенням фізико-механічних характеристик і параметрів міцності наномодифікованої кераміки (розділ 2), а також проведені аналогічні чисельні експерименти в рамках пропонованої трифазної контактної моделі. Апробація математичних моделей даної роботи виконана шляхом порівняння з даними цих експериментальних досліджень.

Моделювання процесу витягування ВНТ з матриці в системі APROKS проводилося на базі покрокового методу Ньютона-Канторовича [136] з урахуванням усіх видів нелінійностей, а саме фізичної та геометричної нелінійностей, накопичення і розповсюдження пошкоджень. Чисельна стабільність даного алгоритму забезпечується прикладанням вимушених зміщень до торця нанотрубки. В розрахунках розглядається 1/8 частина системи «нанотрубка – масив кераміки» із збереженням усіх граничних умов (рис. 4.3).

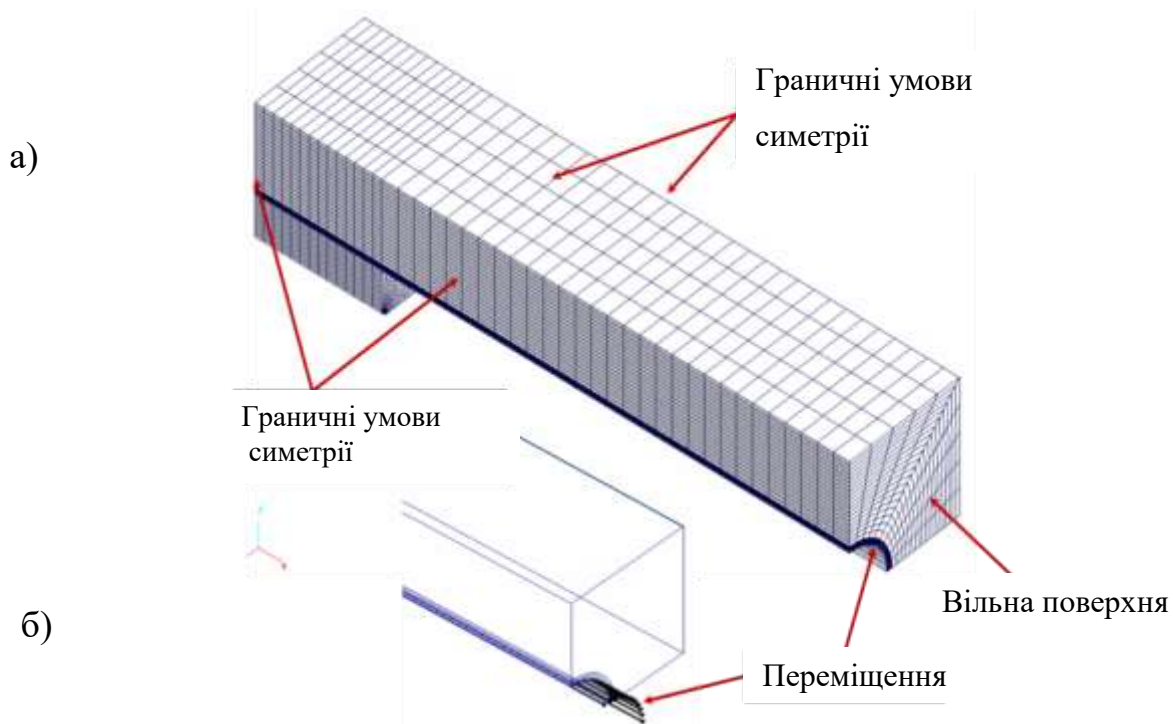


Рисунок 4.3 – Схема розрахунку RVE наномодифікованої кераміки: а) модель скінченних елементів; б - умови навантаження

#### 4.2 Чисельне моделювання параметрів тріщиностійкості наноармованої кераміки

Для моделювання нелінійного деформування RVE з урахування еволюційних процесів накопичення дефектів в наномодифікованій кераміці на базі приведеної вище розрахункової моделі RVE в дисертаційній роботі виконано серію чисельних експериментів та зроблено апробацію розроблених алгоритмів та моделей шляхом порівняння з результатами натурних експериментів, що наведені в п. 4.1 дисертації. Фізико-механічні характеристики нанотрубки, кераміки та контактного шару нанотрубки з керамікою в RVE, використані при цих дослідженнях, наведені в табл.4.1.

Процес витягування ВНТ з кераміки моделювався з урахуванням усіх типів нелінійностей, таких як фізичні та геометричні нелінійності, накопичення та розповсюдження пошкоджень, на основі покрокового методу Ньютона-

Канторовича. Результати чисельного моделювання показали, що процес витягування ВНТ з кераміки відбувається у чотири етапи. На першому етапі в зоні прикладання вимушених переміщень до нанотрубки виникає зона розшарування нанотрубки і керамічної матриці, яка має локальний характер, як показано на рис.4.4.

Таблиця 4.1 - Фізико-механічні характеристики нанотрубки, кераміки та контактного шару нанотрубки з керамікою в RVE

Властивість	Модуль пружності, Е, ГПа	Коефіцієнт Пуасона, $\nu$	Межа міцності на розрив, $\sigma_{\text{розрив}}$ , ГПа	Межа міцності на стискання, $\sigma_{\text{стис}}$ , ГПа
Нанотрубка	1000	0,3	-	-
Кераміка	40	0,1	0,01425	0,11
Шар контакту	45	0,2	0,4	3,2

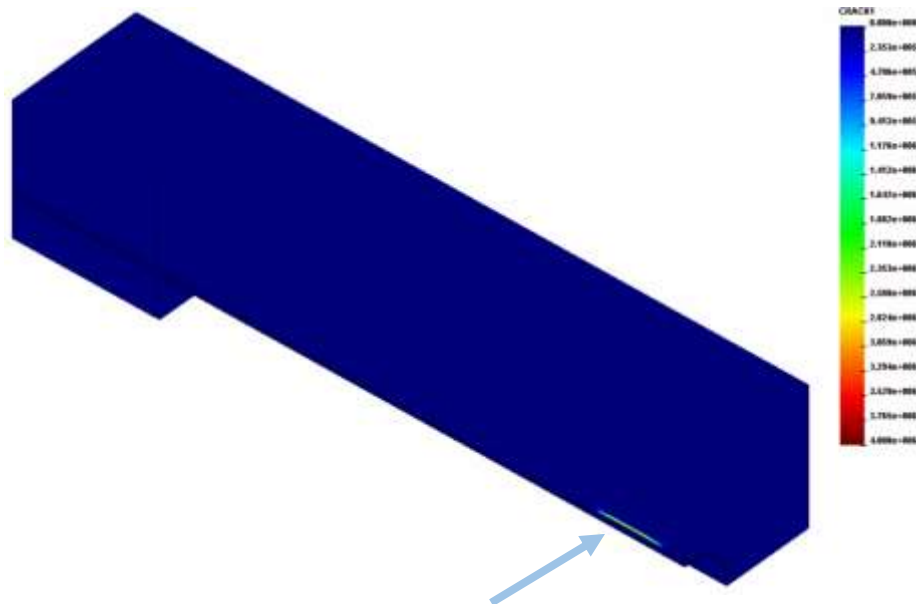


Рисунок 4.4 – Початок зародження зони розшарування між ВНТ та керамічною матрицею

В результаті перерозподілу напружень після початку утворення зони розшарування відбувається поступове зменшення ковалентної взаємодії між нанотрубкою та керамікою, що призводить до поступового відділення нанотрубки від керамічної матриці (рис. 4.5).

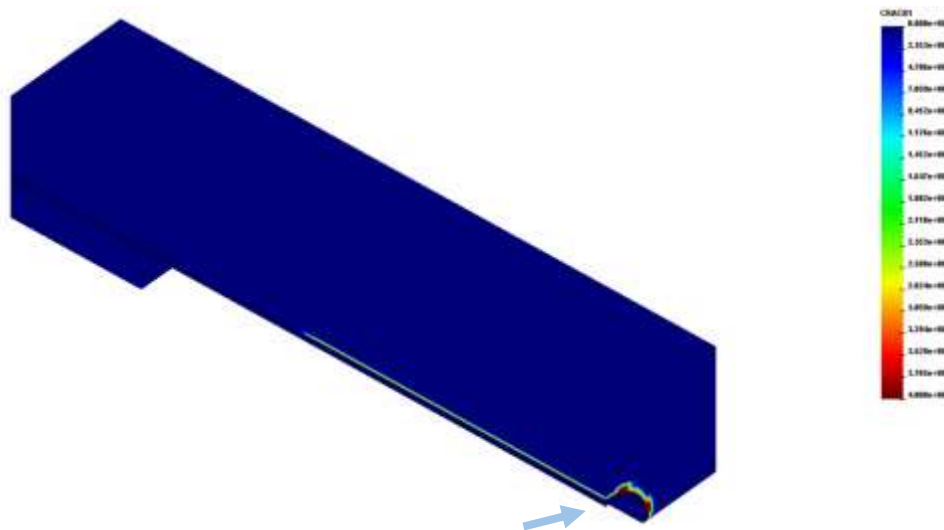


Рисунок 4.5 – Руйнування ковалентних зв'язків «ВНТ – керамічна матриця» [142]

Після перерозподілу напружень кінець ВНТ (на рисунку 4.6 вказана зона знаходиться ліворуч) стає перевантаженим. Цей етап еволюційного процесу руйнування призводить до появи мікропошкоджень в керамічній масі RVE .

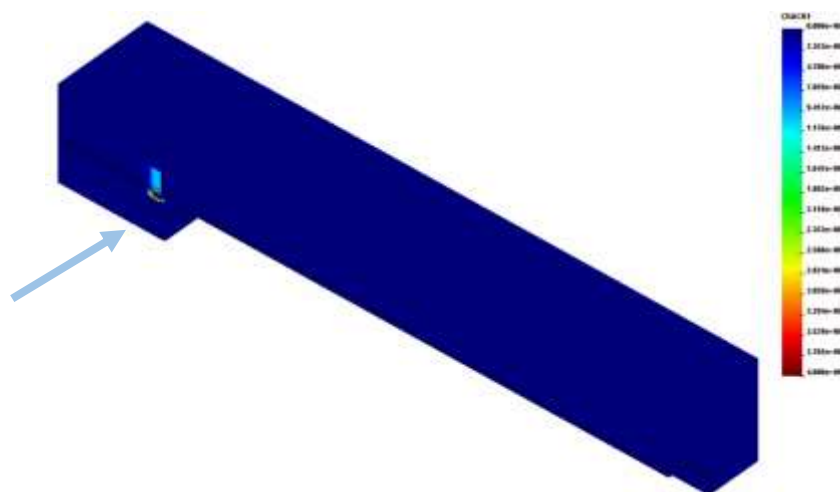


Рисунок 4.6 – Розповсюдження зони відшарування нанотрубки від масиву матриці кераміки [142]

Повна втрата несучої здатності зразка наноармованої кераміки відбувається внаслідок поступового руйнування керамічної частини RVE в зоні лівого краю ВНТ (рис. 4.7).

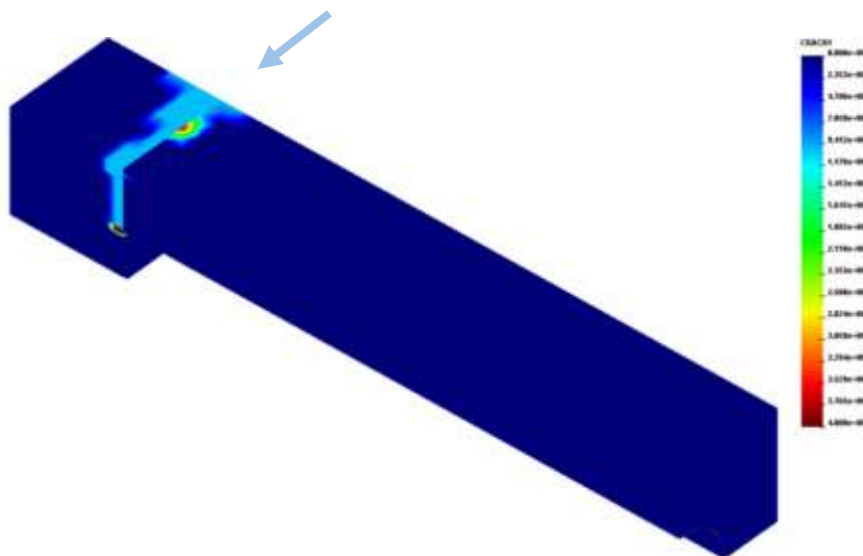


Рисунок 4.7 – Руйнування керамічної частини RVE [142]

З метою визначення міцнісних характеристик наноармованої кераміки в даній роботі виконано серію чисельних експериментів, які полягали у витягуванні нанотрубки з керамічного твердого тіла при різних коефіцієнтах армування нанокераміки. В результаті було отримано графіки залежностей сумарної реакції  $R$ , яка виникає у вузлах нанотрубки, до якої застосовуються вимушені переміщення [134], від рівня вимушених переміщень  $U$  (рис.4.8).

Розв'язання нелінійної задачі деформації нанотрубок з урахуванням міжатомного потенціалу Морсе було реалізовано в рамках поетапного методу Ньютона-Канторовича. У цьому випадку корекція напружень в СЕ на кожному кроці з вимушеними зміщеннями одного з кінців нанотрубки базується на нелінійній поведінці зв'язку С-С (див. рис. 3.6) з урахуванням поперечного перерізу

області S SE. Коли досягаються граничні деформації, передбачається, що кінцевий елемент перестає сприймати навантаження.

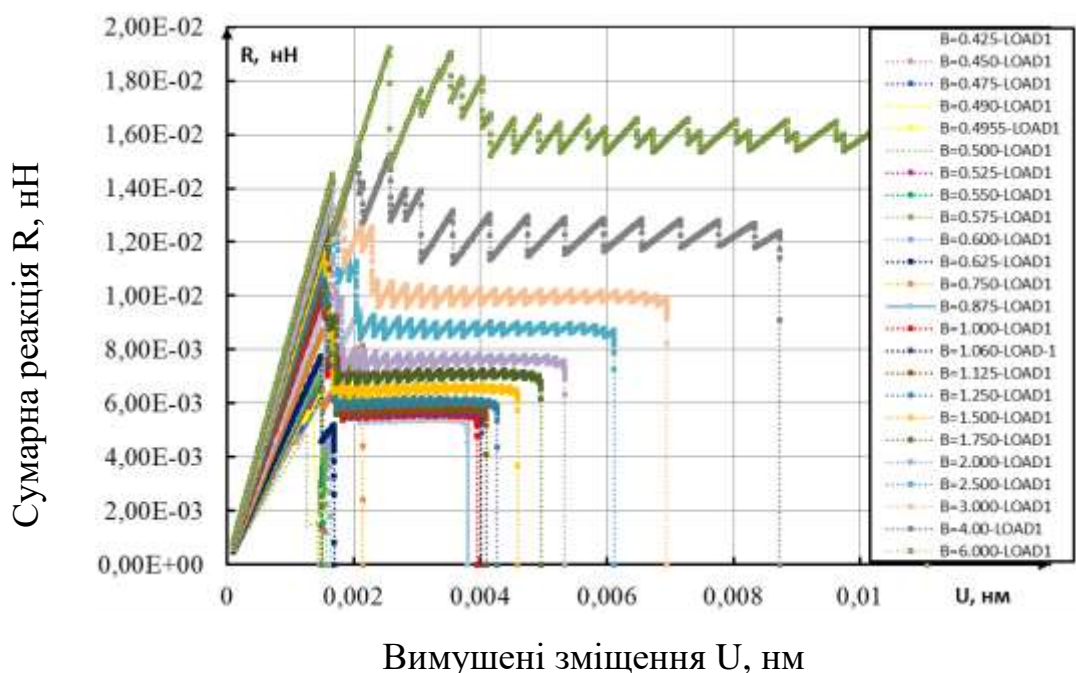


Рисунок 4.8 – Графік залежності сумарної реакції «R» від вимушених зміщень «U» [142]

### 4.3 Визначення межі міцності нанокераміки в залежності від коефіцієнта її армування

Визначення межі міцності нанокераміки, залежно від коефіцієнта її армування вуглецевими нанотрубками, проводиться на основі енергетичного підходу, заснованого за наступною методикою:

Розглянемо типову діаграму нелінійної деформації RVE, показану на рис. 4.9.



Рисунок 4.9 – Типовий графік залежності сумарної реакції "R", коли ВНТ витягуються з кераміки вимушеними переміщеннями "U"

1. Повна робота  $A_{full}$ , яка витрачена на руйнування RVE нанокераміки, дорівнюватиме роботі, яка витрачається на руйнування зразка неармованої кераміки  $A_{ceram}^0$ , та додатковій роботі  $A_{cnt}^{pull}$ , яка необхідна для витягування нанотрубки з RVE, тобто:

$$A_{full} = A_{ceram}^0 + A_{cnt}^{pull} . \quad (4.7)$$

Визначимо додаткову роботу  $A_{cnt}^{pull}$ , що необхідна для витягування нанотрубки з масиву RVE та являється сумарною реакцією R на переміщення  $U_{max}$  (заштрихована область на рис. 4.9), тобто

$$A_{cnt}^{pull} = \int_0^{U_{max}} R(u) du . \quad (4.8)$$

2. Міцність на розрив наномодифікованої кераміки RVE  $[\sigma_{ceram}^{nnt}]$  дорівнюватиме:

$$[\sigma_{ceram}^{nnt}] = \frac{A_{full}}{U_{max} S_{rve}} = [\sigma_{ceram}^0] + \frac{A_{cnt}^{pull}}{U_{max} S_{rve}} , \quad (4.9)$$

де:  $[\sigma_{ceram}^{nnt}]$  – гранична міцність наномодифікованої кераміки,  $[\sigma_{ceram}^0]$  – гранична міцність кераміки без нанотрубок;  $S_{rve}$  – площа поперечного перерізу RVE.



Позначимо  $\frac{s_{cnt}}{s_{rve}} = k$ , де  $k$  – коефіцієнт наноармування кераміки. Таким чином, отримано вираз для визначення граничної міцності наноармованого матеріалу у вигляді:

$$[\sigma_{ceram}^{cnm}] = [\sigma_{ceram}^0] + \frac{kA_{cnt}^{pull}}{U_{max}S_{cnt}}. \quad (4.10)$$

Аналіз отриманих результатів показав, що максимальна міцність наномодифікованого керамічного зразка досягається при співвідношенні армування  $\frac{M_{CNT}}{M} = 0,6$ . Слід зазначити, що для коефіцієнта армування 0,6 співвідношення граничної міцності наноармованої та неармованої кераміки ( $\frac{M_{CNT}}{M} = 0$ ) становить 40,3%. Результати розрахунку залежностей межі міцності зразків від коефіцієнта армування та порівняння з експериментальними результатами представлена на рис. 4.10–4.11 [142].

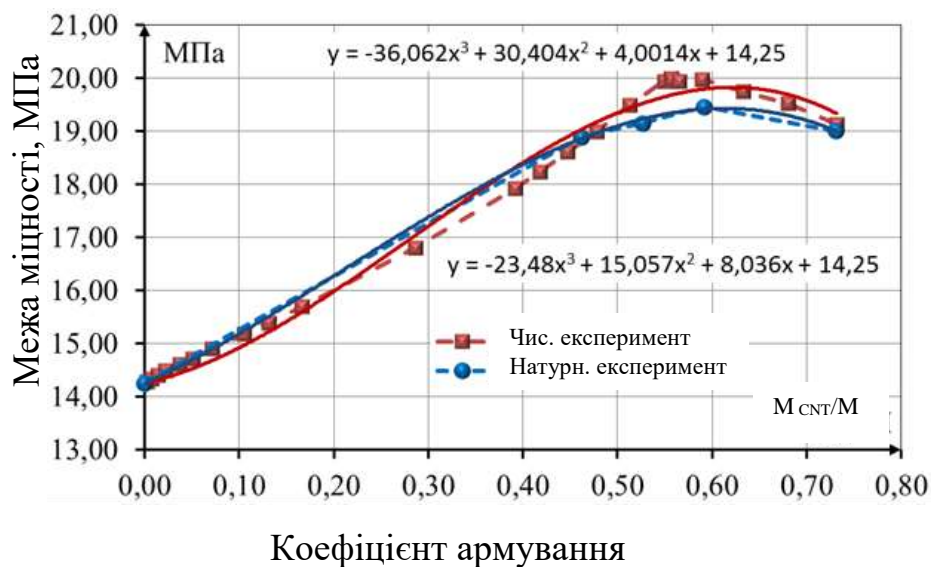


Рисунок 4.10 – Графік залежності межі міцності наноармованої кераміки (зразок за рецептурою 2) від коефіцієнта армування ( $M_{CNT}$  – маса нанотрубки,  $M$  – маса RVE)



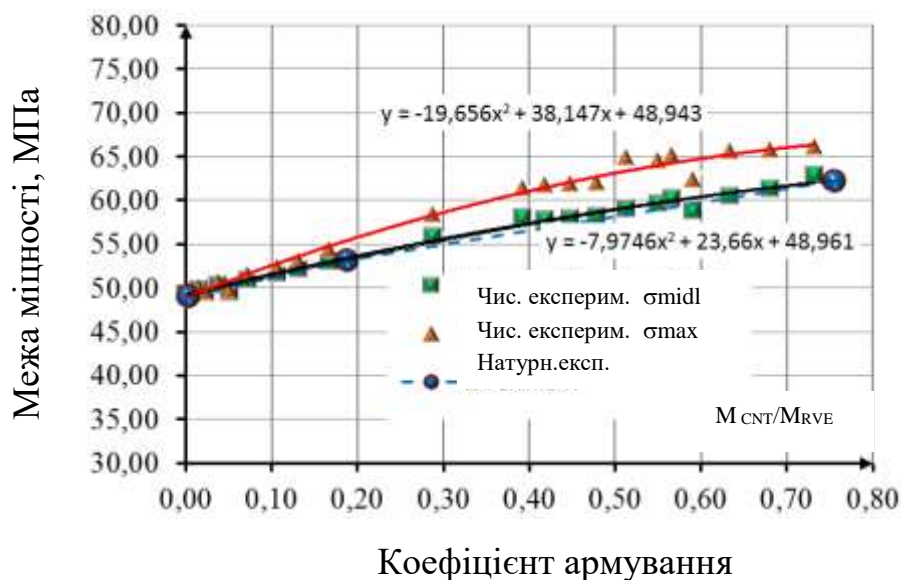


Рисунок 4.11 – Графік залежності межі міцності наноармованої кераміки (зразок за рецептурою 1) від коефіцієнта армування ( $M_{CNT}$  – маса нанотрубки,  $M$  – маса RVE)

Порівняння результатів чисельного моделювання з результатами експериментів, наведеними в розділі 2, вказує на те, що відносна похибка чисельних розрахунків та експериментальних даних для зразка за рецептурою 2 при коефіцієнті армування 0,6 становить 2,9% (рис. 4.10), для зразка за рецептурою 1 коефіцієнті армування 0,52 становить 8,3% (рис. 4.11).

#### 4.4 Висновки до розділу 4

1. Розроблено та численно реалізовано метод визначення параметрів міцності виробів із наноармованої кераміки для моделювання процесів деформації конструкцій із наномодифікованої кераміки в рамках об'єднаної фізичної моделі, що описує поведінку наномодифікованих конструкцій та поєднує взаємозв'язок процесів деградації на макро-, мікро- та нанорівнях.

2. Для чисельного моделювання еволюційного процесу руйнування та деформування елементарного зразка нанокераміки застосовується спеціальний восьмивузловий ізопараметричний SE, який базується на основних положеннях моментної схеми Сахарова О.С.

3. Розв'язання нелінійної краєвої задачі в дисертації вирішується на базі метода Ньютона-Канторовича для визначення параметрів тріщиностійкості наномодифікованої кераміки.

4. Отримано результати чисельного моделювання еволюції зміни напружено-деформованого стану наномодифікованих керамічних виробів в залежності від зміни коефіцієнта їх армування вуглецевими нанотрубками.

5. Вперше запропоновано багатомасштабний критерій міцності наномодифікованих крихких матеріалів, який зв'язує процеси виникнення пошкоджень в макро-, мікро- та наномасштабах.

6. Апробація критерія проведена шляхом порівняння даних отриманих на його основі з даними натурних експериментів. Показано добре для узгодження з даними експериментальних досліджень:

- для зразків за рецептурою 1 максимальне розходження чисельних результатів з експериментальними даними не перевищує 2,9%;
- для зразків рецептурою 2 максимальне розходження чисельних результатів з експериментальними даними не перевищує 8,3%.

Отримані результати досліджень дозволяють зробити висновок, що розроблений метод оцінки міцності наномодифікованої кераміки може бути використано при оцінці міцності нових керамічних виробів різного призначення та отримано новий багатомасштабний критерій міцності.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розв'язана важлива задача модифікації керамічних матеріалів вуглецевими нанотрубками та наночастинками при шлікерному способі виготовлення кераміки та глазурованого покриття, визначено параметри диспергування нановмісної суспензії та експериментально і чисельно визначено фізико-механічні характеристики нанокераміки для ефективного запровадження у виробництво.

1. Встановлено, що одним із напрямків модифікації властивостей композиційних матеріалів в процесі їх виробництва є застосування нанотехнологій, в тому числі шляхом ведення в склад матеріалу вуглецевих наносистем в надмалих кількостях (менших за 0,5 %). Незважаючи на велику кількість робіт в цій галузі, недостатньо досліджено процеси наномодифікації кераміки та керамічних нанопокриттів (глазурі) та прогнозування їх властивостей.

2. Виготовлено дослідні зразки наномодифікованої кераміки та наномодифікованої глазури за запропонованим методом введення наноматеріалів з водою зачинення в процесі виготовлення шлікера. Наноматеріали вводилися у вигляді водної суспензії шляхом механічного перемішування. Водна суспензії виготовлялася з застосуванням ультразвукової диспергації вуглецевих наночасток. Для експериментального дослідження було виготовлено суспензії з різним масовим вмістом наночасток від 0,5 до 9 мас. %

3. Запропоновано розрахунок кавітаційного імпульсу і механічного напруження, що виникає при схлопуванні бульбашки в діапазоні зміни радіусу ( $R_{max} - R_0$ ). Практичним застосуванням виконаного дослідження є рекомендація щодо вибору потужності диспергатора при приготуванні суспензії для додавання в шлікер та глазур.

4. Виконано та отримано результати експериментального дослідження змочуваності поверхні наномодифікованої глазури, в результаті яких визначено поліпшення гідрофобних властивостей наномодифікованої глазурованої поверхні, а

саме кут контакту між водяною краплею та наноглазурованою поверхнею збільшився на 71,1 %, кут скочування краплі зменшився на 68,5 %.

5. Виконано та отримані результати експериментальних досліджень еталонних та наномодифікованих зразків кераміки з метою визначення впливу вмісту наноелементів на фізико-механічні, міцнісні властивості модифікованої кераміки. Визначено, що максимальне збільшення межі міцності становить 36 % порівняно з еталоном.

6. Розроблено спеціальний скінченний елемент на базі моментної схеми скінченних елементів проф. Сахарова О. С., призначений для моделювання процесів лінійного та нелінійного деформування нанотрубок різного типу з застосуванням методів молекулярної механіки та молекулярної динаміки, який інтегровано в систему APROKS для прогнозування фізико-механічних властивостей наномодифікованих композитів.

7. Виконано апробацію розробленого скінченного елемента шляхом порівняння результатів чисельних експериментів з відомими чисельними рішеннями інших авторів.

8. Виконано дослідження та отримано результати з визначення приведенного модуля пружності нанотрубок типу «armchair» і «zigzag» з різними показниками індексу хіральності. Встановлено, що розбіжність результатів по визначенню приведенного модуля пружності нанотрубок не перевищує 5 % порівно з відомими з літератури чисельними рішеннями інших авторів.

9. Виконано апробацію розробленого скінченного елемента у випадку розв'язання задачі нелінійного деформування нанотрубок із застосуванням потенціалу Morse. Результати порівняння чисельного моделювання нелінійного деформування нанотрубки (10;10) з відомими результатами свідчать про хороше якісне і кількісне узгодження. Максимальна відмінність результатів моделювання нелінійної діаграми деформування нанотрубки (напруження-деформація) не перевищує 3%.

10. Розроблено та численно реалізовано метод визначення параметрів міцності виробів із наноармованої кераміки для моделювання процесів деформації конструкцій із наномодифікованої кераміки в рамках об'єднаної фізичної моделі, що описує поведінку наномодифікованих конструкцій та поєднує взаємозв'язок процесів деградації на макро-, мікро- та нанорівнях.

11. Отримано результати чисельного моделювання еволюції зміни напружено-деформованого стану наномодифікованих керамічних виробів в залежності від зміни коефіцієнта їх армування вуглецевими нанотрубками.

12. Виконано порівняння результатів чисельних та натурних експериментів. Показано добре узгодження з даними експериментальних досліджень, що свідчить про те, що розроблений метод оцінки міцності наномодифікованої кераміки може бути рекомендовано для оцінки міцності нових керамічних виробів різного призначення та отримано новий багатомасштабний критерій міцності.

## Додаток 1

### Розрахунок похибки визначення кута змочування глазури та кута зрушення краплі при нахилі поверхні

Відомо, що похибки визначення фізичних величин поділяються на систематичні, випадкові, невизначені та промахи. Випадковою похибкою є така, що змінюється випадково при повторних вимірах. Так як при вимірюванні кута змочування безпосередньо не використовувалися інструменти та прилади, невизначена похибка не розраховувалася, найбільші і найменші значення виключені з вибірки як промахи, тому було розраховано випадкову помилку. Показником випадкової помилки є дисперсія, що дорівнює квадрату середнього квадратичного відхилення від істинного або середнього значення [150]:

$$S_n = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu - x_i)^2}{n} \quad (\text{Д1.1})$$

де  $n$  – число вимірів,

$x_i$  – окреме значення величини, що вимірюється,

$S_n$  – дисперсія при  $n \rightarrow \infty$ ,

$\mu$  – істинне значення величини  $x$ .

Для кінцевої вибірки даних випадкова помилка визначається за формулою:

$$\theta(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{cp} - x_i)^2} \quad (\text{Д1.2})$$

де  $x_{cp}$  – середнє значення величини,  $n > 20$ .

Так як виборка характеризується  $x_{cp}$ , то остаточно випадкова похибка середнього результату прямих вимірів визначається із формули:

$$\theta(x_{cp}) = \frac{\theta(x_i)}{\sqrt{n}} = \xi \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_{cp} - x_i)^2} \quad (\text{Д1.3})$$

де  $\xi$  – коефіцієнт Стюдента, для  $n=22$  та вірогідності  $P=0,95$  обрано  $\xi = 2,2$  [150].

Результати експериментального дослідження кута змочування методом статичної краплі з врахуванням випадкової помилки при вірогідності  $P=0,95$  наведено в таблиці Д1 .

Таблиця Д1 – Кут змочування поверхні глазури з врахуванням випадкової помилки,°

Серія виготовлення глазури	Вміст наночасток в суспензії, %		
	5	7	9
А	16,1±4,3	22,7±2,4	21,7±1,2
Б	29,4±1,9	30,3±2,9	36,3±4,0
В	20,6±2,6	27,4±2,8	34,2±1,6

Похибка експериментального визначення знаходиться в допустимих межах.

Аналогічним чином розраховувалася похибка визначення кута зрушення краплі при нахилі поверхні. Результати представлені в таблиці Д2.

Таблиця Д2 - Кут зрушення краплі при нахилі глазурованої поверхні, з врахуванням випадкової помилки,°

Серія виготовлення глазури	Вміст наночастинок в суспензії, %		
	5	7	9
А	10,21±0,32	9,27±0,38	15,28±0,32
Б	3,76±0,20	3,5±0,20	3,2±0,19
В	7,63±0,66	5,3±0,69	4,33±0,80

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
 Перший проректор Національного  
 технічного університету України  
 «Київський політехнічний інститут  
 імені Ігоря Сікорського»  
 академік НАН України  
 Юрій ЯКИМЕНКО  
 2021 р.

### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Шиловича Ярослава Ігоровича  
 на тему «Процес наномодифікації та прогнозування фізико-механічних властивостей  
 керамічних матеріалів», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата  
 технічних наук

Цим актом засвідчується, що дисертаційна робота інженера кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування Шиловича Ярослава Ігоровича на тему «Процес наномодифікації та прогнозування фізико-механічних властивостей керамічних матеріалів», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, відповідає напрямку досліджень КПІ ім. Ігоря Сікорського і безпосередньо пов'язана з навчальним процесом.

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування КПІ ім. Ігоря Сікорського під час проведення лекційних та лабораторних занять з дисциплін «Процеси та апарати хімічних виробництв», «Технології виробництва будівельних та полімерних матеріалів та виробів».

Впровадження результатів дисертаційної роботи забезпечується чисельними моделями, експериментальними установками, методиками експериментальних досліджень.

Впровадження матеріалів експериментального дослідження дає змогу студентам отримати, поглибити, систематизувати і закріпити досвід експериментального та чисельного моделювання, а також розривку і дослідження обладнання та процесів хімічного виробництва матеріалів будівельного призначення.

Заступник декана  
 інженерно-хімічного факультету  
 к.т.н., доцент

Дмитро СІДОРОВ

В.о. завідувача кафедри  
 ХПСМ д.т.н., проф.

Олександр СОКОЛЬСЬКИЙ



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Виробництво основних видів промислової продукції 2011-2016 роки. [Електронний ресурс] . – Режим доступу : <http://www.ukrstat.gov.ua/>  
Дата звернення: 17.06.2017 р.
- 2 Коломієць Т., Черняк Л., Вітчизняний ринок виробів сантехнічного призначення з кераміки. Товари і ринки. – 2018. – №1. С. 100 – 109.
- 3 Беліков С. Б., Волочок І. П., Мітяєв О. А. Керамічні композиційні матеріали в авіа- та автомобілебудуванні. Строительство, материаловедение, машиностроение : Стародубовские чтения – 2018. С. 59 – 65.
- 4 Перспективи розробки та дослідження наномодифікованих композиційних будівельних матеріалів / Панов Є. М., Шилович Т. Б., Шилович Я. І. Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. –№ 3 (138). С. 7 – 13.
- 5 Родионов Р. Б. Инновационные технологии для строительной отрасли. Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 10. С. 57 – 59.
- 6 Feynman R. P. There's plenty of room at the bottom. Journal of Microelectromechanical Systems. – 1992. – Vol. 1 (1). P. 60 – 66. DOI:10.1109/84.128057
- 7 Пономарев А. Н. Нанобетон – концепция и перспективы. Синергизм наноструктурирования цементных вяжущих и армирующей фибры. Строительные материалы. – 2007. – № 5. С. 2 – 4.
- 8 Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок / Яковлев Г. И., Михайлов Ю. О., Гинчицкая Ю. Н., Кизиневич О., Тайбахтина П. А., Балобанова Б. А. Строительные материалы. – 2017. – №1 – 2. С. 10 – 13.
- 9 Суханевич М. В. Порівняння ефективності застосування різних нанодобавок для модифікації цементних композиційних матеріалів. Строительные материалы и изделия. – 2017. – №3 – 4. С. 46 – 49.
- 10 Толмачев С. Н., Беличенко Е. А. Перспективы применения наночастиц в бетонах транспортного назначения. Строительные материалы и изделия. – 2017. – № 1 – 2. С. 38 – 41.
- 11 Королев А. С., Хакимова Э. Ш, Макридин Д. В., Волошин Е. А.

- Полимеризация нанодобавками гидратной структуры цементного камня в композитах. Цемент и его применение. – 2007. – № 5. С. 82 – 84.
- 12 Марущак У. Д., Русин Б. Г., Мазурак Т. А., Олевич Ю. В. Швидкотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними добавками. Строительные материалы и изделия. – 2015. – № 3 – 4. С. 36 – 39.
  - 13 Саницький М. А., Марущак У. Д., Мазурак Т. А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці. Строительные материалы и изделия. – 2016. – № 1. С. 34 – 37.
  - 14 Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Бурьянов А.Ф., Кодолов В.И. , Крутиков В.А., Фишер Х.-Б. Керене Я. Модернизация поризированных цементных матриц углеродными нанотрубками. Строительные материалы. – 2009. – № 3. С. 99 – 102.
  - 15 Толмачев С. М., Беліченко О. А., Шмалько В. М., Зеленський О. І. Композиція дрібнозернистих і піщаних бетонів, що містять вуглецеві наночастки. Патент 56807 на корисну модель, Україна, МПК (2011.01). 25.01.2011.
  - 16 Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Крутиков В. А., Макарова И. С., Керне Я., Фишер Х.-Б., Бурьянов А. Ф. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами. Строительные материалы. – 2008. – № 3 . С. 70 – 72.
  - 17 Ваганов В. Е., Захаров В. Д., Баранова Ю. В., Закревская Л. В., Абрамов Д. В., Ногтев Д. С., Козий В. Н. Структура и свойства ячеистого газобетона, модифицированного углеродными наноструктурами. Строительные материалы. – 2010. – № 9. С. 59 – 61.
  - 18 Ковальд Т., Эзер С., Треттин Р. Углеродные наноструктуры, вводимые в состав вяжущих на основе  $C_3S$  и цемента. Цемент и его применение. – 2009. – № 3. С. 89 – 92.
  - 19 Жданок С. А., Полонина Е. Н., Леонович С. Н., Хрусталеv Б. М., Коледа Е. А. Повышение прочности бетона пластифицирующей добавкой на основе наноструктурированного углерода. Строительные материалы. – 2018. – № 6. С. 67 – 72.
  - 20 Родионов Р. Б. Инновационные технологии для строительной отрасли. Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – № 10. – 2006. С. 57 – 59.

- 21 Кнаховский В. В., Стецьк В. Б., Богачев К. Н. Применение наноструктурированной воды для повышения прочности бетона. Технологии бетонов. – 2008. – № 9. С. 72 – 75.
- 22 Сабирзянов Д. Р., Родионов Б. Н., Игнатов В. И. и др. Применение наноструктурированной воды для повышения прочности пенобетона. Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 6. С. 75 – 77.
- 23 Niihara K. New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites. Journal of the Ceramic Society of Japan. – 1991. – Vol. 99. P. 974 – 982.
- 24 An J. W., You D. H., Lim D. S. Tribological properties of hotpressed alumina/CNT composites. Wear. – 2003. – Vol. 255. P. 677 – 681.
- 25 Samal S. S., Bal S. Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites: A Review. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2008. – Vol. 7. No. 4. P. 355 – 370.
- 26 Женжурист И. А. Перспективные направления наномодифицирования в строительной керамике. Строительные материалы. – 2014. – № 4. С. 36 – 39.
- 27 Толмачев С. Н., Беличенко Е. А. Перспективы применения наночастиц в бетонах транспортного назначения. Строительные материалы и изделия. – 2017. – № 1 – 2. С. 38 – 41.
- 28 Бабаевская Н. В., Крыжановская А. С., Матвеевская Н. А. и др. Люминесцентные композитные пленки на основе сферических наночастиц  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Письма в журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – № 4. С. 59 – 67.
- 29 Hydrotect coating protects facades from algae formation – Access mode: [http://www.agrobbuchtal.de/en/service/presse/presse\\_und\\_news\\_details.html?nd\\_ref=1496](http://www.agrobbuchtal.de/en/service/presse/presse_und_news_details.html?nd_ref=1496) . Дата звернення : 17.06.2017.
- 30 Войтович В. А., Хряпченкова И. Н, Яворский А. А. Нанотехнологии в производстве силикатного кирпича. Строительные материалы. – 2010. – № 2. С. 60 – 61.
- 31 Хмелев А. Б. Бетоны с модифицирующими добавками, полученными в электродуговой плазме. Диссертация к.т.н. 05.23.05 – Строительные материалы и изделия. – 2016. – 165 с.
- 32 Пухаренко Ю. В., Никитин В. А., Летенко Д. Г. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей. Строительные

- материалы – Наука. – 2006. – № 8. – С. 11– 13.
- 33 Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // 161 Нанотехнологии в строительстве: науч. интернет-журнал. – 2009. – № 2. – С. 42 – 49
  - 34 Королев Е. В., Иноземцев А. С. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов. Строительные материалы. – 2012. – № 4 – С. 76 – 79.
  - 35 Технология фарфоро - фаянсовых изделий [Текст]: учебник / И. И. Мороз. – Москва: Стройиздат. – 1984. – 334 с.
  - 36 Наноматериалы и нанотехнологии / В.А Богуслаев, А.Я. Качан, Н. Е. Калинина и др. – Запорожье : АО «Мотор Сич». – 2014. – 208 с.
  - 37 Андриевский Р. А., Глезер А. М. Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88. – № 1. С. 50 –73
  - 38 Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы. Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI. – № 5. С. 57 – 63.
  - 39 Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия». – 2005. – 117 с.
  - 40 Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение. Перспективные материалы. – 2001. – №6. С. 5 – 11.
  - 41 Андриевский Р. А. Наноматериалы : концепция и современные проблемы. Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI. – № 5. С. 50 – 56.
  - 42 Балоян Б. М., Колмаков А. Г., Алымов М. И., та Кротов А. М., Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Москва, Дубкин. – 2007. – 124 с.
  - 43 Абдуллаева С., Нагиев Ф. Наногидромеханика. – 2011. 158 с.
  - 44 Соломянский А. Е., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Синкевич Ю. В. Супергидрофобные покрытия на основе наночастиц диоксида кремния. Доклады Национальной академии наук Беларуси – 2013. – Т. 57. – № 1. С. 63 – 66.
  - 45 Коц Л. С. Определение критериев биоустойчивости фасадных материалов. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – № 2/5 ( 56 ). – 2012. С. 30 – 34
  - 46 Коц Л. С., Лесных Н. Ф., Клинкаенберг Г., Федоренко Е. Ю. Новые

- методы тестирования биоустойчивости строительных элементов. – Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). С. 45 – 53.
- 47 Коц Л. С., Рищенко М. І., Федоренко О. Ю., Лісних Н. Ф. Біостійка безбіоцидна кераміка: Принципи і технологія отримання. *Строительные материалы и изделия*. – 2014. – № 1. С. 28 – 31.
- 48 Trefilov V. I., Shvedkov E. L. *Ceramic- and Carbon-Matrix Composites / Ed.by V.I Trefilov*. – London: Published by Chapman and Hall. – 1995. – XI-XXIV. P. 1 – 254.
- 49 Скороход В.В. Рагуля А.В. Наноструктурная керамика и нанокомпозиты: достижения и перспективы. *Прогресивні матеріали і технології, Академперіодика*, Киев. – 2003. – Т. 2. С. 7 – 34.
- 50 Hazell P. J. *Advances in Ceramic Armour, Military Technology*. – 2009. P. 118 –126.
- 51 Jeon S. K., Jang H., Kwon O. H., Nahm S.H.. Mechanical test method and properties of a carbon nanomaterial with a high aspect ratio. *Nano Convergence* 3. – 2016. Ar. № 29. <https://doi.org/10.1186/s40580-016-0089-3>.
- 52 Papageorgiou D. G., Li Zh., Liu M., Kinloch I. A., Young R. J. Mechanisms of mechanical reinforcement by graphene and carbon nanotubes in polymer nanocomposites. *Nanoscale*. – 2020. № 12. P. 2228-2267. DOI: 10.1039/c9nr06952f.
- 53 Demczyk B. G., Wang Y. M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R. O. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*. – 2002. Vol. 334. Is. 1 – 2. P. 173 – 178. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01807-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01807-X)
- 54 Treacy M. J., Ebbesen T., Gibson J. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*. – 1996. № 381. P. 678 – 680.
- 55 Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*. – 1997. № 277. P. 1971 – 1975.
- 56 Agrawal R., Peng B., Gdoutos E. E. Elasticity size effects in ZnO nanowires – a combined experimental-computational approach. *Espinosa, Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – No. 11. P. 3668-3674.
- 57 Da Fonseca A.F., Melta C.P., Galvao D. S. Elastic Properties of Nanowires. *Journal of Applied Physics*. Vol. – 2006. – 99. – Is. 9. 12 p.

<https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0507317.pdf>

- 58 Sundararajan S., Bhushan B., Development of AFM-based techniques to measure mechanical properties of nanoscale structures. *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2002. – Vol. 101. – Is. 3. P. 338-351.
- 59 Yao Z. H., Zhu C. C., Cheng M., Liu J. *Computational Materials Science*. – 2001. – Vol. 22 P. 180.
- 60 Jin Y., Yuan F. G. *Composites Science and Technology/* – 2003. – Vol. 63. P. 1507.
- 61 Bao W. X., Zhu C.C., Cui W.Z., Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics. *Physica B: Condensed Matter*. – 2004. – Vol. 352 – Is. 1 – 4. P. 156-163.
- 62 Mylvaganam K., Zhang L.C. Important issues in a molecular dynamics simulation for characterising the mechanical properties of carbon nanotubes. *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. P. 2025–2032.
- 63 Banks-Sills L., Shiber D. G., Fourman V., Eliasi R., Shlayer A. Experimental determination of mechanical properties of PMMA reinforced with functionalized CNTs. *Composites. Part B: Engineering*. – 2016. – Vol. 95. P. 335 – 345. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.04.015>
- 64 Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. – 2008. – Vol. 321, P. 385 – 388.
- 65 López-Polín G., Gómez-Navarro C., Parente V., Guinea F., Katsnelson M. I., Pérez-Murano F., Gómez-Herrero J. Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation. *Nature Physics*. – 2014. – Vol. 11. P. 26 – 31.
- 66 Shekhawat A., Ritchie R. O. Toughness and strength of nanocrystalline graphene. *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7. P. 1 – 8.
- 67 Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*. – 1997. – Vol. 277. – Is. 5334. P. 1971 – 1975.
- 68 Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T. W., Yianilos P. N., Treacy M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B: Condensed Matter Materials Physics*. – 1998. – Vol. 58. P. 14013 – 14019.
- 69 Bai B., Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation. *Composites, Part A*. –

2003. – Vol. 34. P. 689 – 694.
- 70 Lu K., Lago R., Chen Y., Green M., Harris P., Tsang S. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*. – 1996. – Vol. 34. P. 814 – 816.
- 71 Shao L. H., Luo R. Y., Bai S. L., Wang J. Prediction of effective moduli of carbon nanotube – reinforced composites with waviness and debonding. *Composite Structures*. – 2009. – Vol. 87. P. 274 – 281.
- 72 Dastgerdi J. N., Marquis G., Salimi M. The effect of nanotubes waviness on mechanical properties of CNT/SMP composites. *Composites Science and Technology*. – 2013. – Vol. 86. P. 164 – 169.
- 73 Alian A., Meguid S. Molecular dynamics simulations of the effect of waviness and agglomeration of CNTs on interface strength of thermoset nanocomposites. *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19. P. 4426 – 4434.
- 74 Joshi U. A., Sharma S. C., Harsha S. P. Effect of carbon nanotube orientation on the mechanical properties of nanocomposites. *Composites, Part B*. – 2012. – Vol. 43. P. 2063 – 2071.
- 75 Kim H., Wang M., Lee S. K. Tensile properties of millimeter-long multi-walled carbon nanotubes. *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – Art. № 9512. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10279-0>.
- 76 Mielke S. L., Troya D., Zhang S., Li J.-L., Xiao S., Car R., Ruoff R. S., Schatz G. C., Belytschko T. The role of vacancies and holes in the fracture of carbon nanotubes. *Chemical Physics*. – 2004. – Lett. 390. P. 413 – 420.
- 77 Esbati A. H., Irani S. Effect of functionalized process and CNTs aggregation on fracture mechanism and mechanical properties of polymer nanocomposite. *Mechanics of Materials*. – 2018. – Vol. 118. P. 106 – 119. doi: 10.1016/j.mechmat.2018.01.001.
- 78 Hirsch A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Vol. 41 (11). P. 1853 – 1859.
- 79 Hamon M. A., Hu H., Bhowmik P., Niyogi S., Zhao B., Itkis M. E., Haddon R. C. End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 347. P. 8 – 12.
- 80 Mawhinney D. B., Naumenko V., Kuznetsova A., Yates J. T., Liu J., Smalley R. E. Surface defect site density on single walled carbon nanotubes by titration. *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 324. P. 213–216.

- 81 Monthioux M., Smith B. W., Burtiaux B., Claye A., Fischer J. E., Luzzi D. E. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation *Carbon*. – 2001. – Vol. 39. P. 1251–1272.
- 82 Han J.; Ko Y.-F.; Yeh H.-Y. Numerical Simulations of Longitudinal Elastic Behavior of Single-Walled Carbon Nanotubes–Reinforced Polymer Nanocomposites. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*. – 2014. – Vol. 4. – Is. 2. P. A4013007-1 – A4013007-15.
- 83 Tserpes K.I., Papanikos P., Tsirkas S.A. A progressive fracture model for carbon nanotubes. *Composites Part B*. – 2006. – 37. P. 662– 669.
- 84 Wang D. et al. Finite element simulation of Vickers micro-indentation test of micro-nano-composite ceramic tool materials based on microstructure model. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – № 58. P. 34 – 41.
- 85 Pahlavanpoura M., Hubertb P., Lévesque M., Numerical and analytical modeling of the stiffness of Polymer–Clay Nanocomposites with aligned particles: One- and two-step methods. *Computational Materials Science*. – 2014. – Vol. 82. P. 122–130. DOI:10.1016/j.commatsci.2013.09.038.
- 86 Meo M., Rossi M. Prediction of Young’s modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling. *Composites Science and Technology*. – 2006. – Vol. 66. Iss. 11 – 12. P. 1597 – 1605.
- 87 Tserpes K.I., Papanikos P. Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes. *Composites: Part B*. – 2005. – Vol. 36. P. 468 – 477.
- 88 Mohammadi S., Hossein M. yas. Modeling of elastic behavior of carbon nanotube-reinforced polymers by accounting the interfacial debonding. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2016. <https://doi.org/10.1177/0731684416655608>.
- 89 Tserpes K., Koumpias A. Molecular mechanics-based finite element analysis of graphene sheet and carbon nanotubes using the rebo potential. *International Journal of Modeling, Simulation, and Scientific Computing*. – 2017. – Vol. 08. – № 03. 1750038. <https://doi.org/10.1142/S1793962317500386>.
- 90 Tserpes K.I., Papanikos P., Labeas G.N., Pantelakis Sp.G. Multi-Scale Modeling of Tensile Behavior of Carbon Nanotube-Reinforced Composites. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. – 2008. –Vol. 49. – Is. 1. P. 51 – 60. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2007.10.004>.



- 91 Maruyama S. Molecular dynamics method for microscale heat transfer. *Advances in Numerical Heat Transfer*, ed. Minkowycz W. J., Sparrow E.M., Taylor & Francis. New York. – 2000. – Vol. 2. – Chap. 6. P. 189 – 226.
- 92 Експериментальне визначення краєвого кута змочування наномодифікованої керамічної глазурі / Шилович Я.І, Панов Є.М. Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Збірник наукових праць. – 2018. – № 70. С.112-117.
- 93 Hvizdoš P., Puchy V., Duszova A., Dusza J. Carbon nanofibers reinforced ceramics matrix composites. Tech Open Access Publishers, Rijeka. – 2011. P. 241 – 266.
- 94 Mukhopadhyay A., Chu B. T. T., Green M. L.H., Todd R. I. Understanding the mechanical reinforcement of uniformly dispersed multiwalled carbon nanotubes in alumino-borosilicate glass ceramic. *Acta Materialia*. – 2010. – № 58 (7). P. 2685–2697.
- 95 Зеленский О. И., Шмалько В. М., Богатыренко С. И. Получение углеродных наноструктур из углей и продуктов коксования. *Углекимический журнал*. – 2010. – №1 – 2. С. 15 – 20.
- 96 Шмалько В. М., Зеленський О. І., Шульга І. В. Спосіб одержання вуглецевих нанооб'єктів, Патент України 103246, № а201115665 МПК (2013.01), 25.09.2013.
- 97 Zelenskii O., Shmalko V., Panov E., Shylovych T., Shylovych Y., Rudkevich M. Modification of ceramics and ceramic glazers with carbon nanoadditives, and properties of the modified materials. *Chemistry & Chemical Technology*. – 2019. – Vol. 13. №. 2. P. 247 – 253.
- 98 Основы физики и техники ультразвука: Учебное пособие для вузов / Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н. и др. – М. : Высшая школа. – 1987. 352 с.
- 99 Звуковые волны в воздухе, воде и твердых телах / Красильников В.А. – М. : ГИТТЛ. – 1954. 440 с.
- 100 Ультразвук. Маленькая энциклопедия. Главный редактор Голямина И. П. – М.: Советская энциклопедия. – 1979. 400 с.
- 101 Межотраслевая Интернет-система поиска и синтеза физических принципов действия преобразователей энергии. Режим доступа: <http://www.heuristic.su/effects/catalog/est/byId/description /1436>.
- 102 Лепендин Л. Ф. Акустика. – М. : Высшая школа. – 1978. – 449 с.
- 103 Huang Y. Y., Terentjev E. M. Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing,

- Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers*. – 2012. – Vol. 4. P. 275 – 295.
- 104 Основы физики ультразвука: Учебное пособие/ В. А. Шутилов. – Л. : Издательство Ленинградского университета. – 1980. 280 с.
- 105 Ланин В. Физические эффекты ультразвука в жидких средах и их применение в технике. *Технологии в электронной промышленности*. – 2013. – № 2. С. 10 – 15.
- 106 Хела Р., Боднарова Л., Яролим Т., Лабай М. Возможность диспергирования углеродных нанотрубок с помощью ультразвука. *Строительные материалы*. – 2017. № 1 – 2. С. 4-9. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-745-1-2-4-9>.
- 107 Експериментальне визначення кута змочування наномодифікованої керамічної глазурі / Шилович Я. І., Панов Є. М. Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Збірник наукових праць. – 2018. – № 70. С. 112-117.
- 108 Клочко Н.П., Клепикова Е.С., Копач В.Р., Хрипунов Г.С., Мягченко Ю.А., Мельничук Е.Е., Любов В.Н., Копач А.В. Управление гидрофобностью наноструктурированных слоев оксида цинка, изготавливаемых методом импульсного электроосаждения. *Физика и техника полупроводников*. – 2016. Том 50, выпуск 3. С. 357 – 368.
- 109 Joseph P., Cottin-Bizonne C., Benoit J. M et al. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels. *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 97. P. 156104.
- 110 Dubov A. L., Teisseire J., Barthel E. Elastic instability and contact angles on hydrophobic surfaces with periodic textures. *EPL*. – 2012. – Vol. 97. – №. 2. P. 1– 6.
- 111 Краевой угол смачивания. Технология измерения контактного угла. Режим доступа : <https://www.czl.ru/applications/contact-angle-measurement-technology/>. Дата доступа: 1.02.2017.
- 112 Метод лежащей капли. Режим доступа : [http://tirit.org/articles/surface\\_theory\\_sessile.php](http://tirit.org/articles/surface_theory_sessile.php) Дата доступа: 7.02.2017.
- 113 Панов Є. М., Шилович І. Л., Шилович Я. І., Зеленський О. І. Методика експериментального визначення кута змочування глазурованої керамічної поверхні. Збірник доповідей V Всеукраїнської науково-практичної конференції «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки». – Київ :

- КПІ ім. Ігоря Сікорського, Видавництво «Політехніка». – 2017. С.15 – 18.
- 114 ToupTek. Режим доступу: <http://www.touptek.com/product/showproduct.php?lang=en&id=103>
- 115 ImageJ v1.41o / Wayne Rasband; National Institutes of Health, USA.
- 116 Панов Є. М., Шилович Я. І. Експериментальне дослідження пористості наномодифікованого керамічного черепка. VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки»: збірник доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції 7-8 червня 2017 р. С. 11–12.
- 117 Bradley D., Roth G. Adaptive thresholding using the integral image. – 2007. Режим доступу : <http://citeseerx.ist.psu.edu> .
- 118 Міждержавний стандарт ГОСТ473.8-81 «Изделия химические стойкие и термостойкие керамические. Метод определения предела прочности при статическом изгибе». Режим доступу: <http://vsegost.com/Catalog/30/30266.shtml>.
- 119 Яковлев Г. И., Полянских (Маева) И. С., Шайбадуллина А. В., Гордина А. Ф., Бочкарева Т. В., Зайцева Е. А. Перспективы наномодифицирования керамических материалов строительного назначения. Интеллектуальные системы в производстве. – 2013. – № 1 (21). С. 189 – 192.
- 120 Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S. et al. A full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. Journal of American Chemical Society. UFF. – 1992., – Vol. 114. P. 10024–10035.
- 121 Belytschko T., Xiao S. P., Schatz G. C. , Ruoff R. S. Atomistic simulations of nanotube fracture. Physical Review Journals: B. – 2002. – Vol. 65. 235430.
- 122 Esbati A. H., Irani S. Failure analysis of carbon nanotubes with a Stone–Wales defect using nonlinear finiteelement methods Mechanics of Composite Materials. – 2017. – Vol. 53. – No. 5. DOI 10.1007/s11029-017-9692-6.
- 123 Li C., Chou T.-W. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes. International Journal of Solids and Structures. – 2003. – 40. P. 2487 – 2499.
- 124 Lu X., Hu Zh. Mechanical property evaluation of single-walled carbon

- nanotubes by finite element modeling. *Composites: Part B.* – 2012. – Vol. 43. P. 1902 – 1913.
- 125 Pantano A., Parks D. M., Boyce M. C. Mechanics of deformation of single-and multi-wall carbon nanotubes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* – 2004. – Vol. 52(4). P. 789 – 821.
- 126 Tserpes K.I., Papanikos P., Labeas G., Pantelakis S.G. Multiscale modeling of tensile behavior of carbon nanotube-reinforced composites. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics.* – 2008. – Vol. 49. P. 51 – 60.
- 127 Altenbach I., Gabbert U., Dankert J., Köppler H., Koczyk S., Sacharov A. S., Kislookij V. N., Kiričevskij V. V. Die methode der finiten elemente in der festkörpermechanik. Leipzig: VEB Fachbuchverlag. – 1982. 480 p. Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/1798167/>.
- 128 Rossi M., Meo M. On the estimation of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes by using a molecular-mechanics based FE approach. *Composites Science and Technology.* – 2009. – Vol. 69. P. 1394–1398.
- 129 Сахаров А. С., Альтенбах И. и др. Метод конечных элементов в механике твердых тел. – К.: Вища школа. – 1982. 480 с.
- 130 Копиленко О. В., Гондляр О. В., Чемерис А. О. та ін. Застосування програмного комплексу АПРОКС у розв'язанні задач на міцність і довговічність обладнання хімічної та харчової промисловості. Наукові праці Національного університету харчових технологій. – 2006. – № 18. С. 72 – 74.
- 131 Гондляр О. В., Сахаров О. С., Чемерис А. О. та ін. САПР. Програмний комплекс АПРОКС в розрахунках машин та апаратів хімічних виробництв. – К. : ТОВ «Поліграф Консалтінг» – 2006. 136 с.
- 132 Сахаров А. С., Кислоокій В. Н., Киричевский В. В. Метод конечных элементов в механике твердых тел. – К. : Вища школа. – 1982. – 480 с.
- 133 Sakharov A. S., Gondlyakh A. V., Mel'nikov S. L., Snitko A.N. Numerical modeling of processes of failure of multilayered composite shells. *Mechanics of Composite Materials.* – 1989. № 25 (3). P. 337–343. <https://doi.org/10.1007/BF00614801>
- 134 Lu X., Hu Z. Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling. *Composites: Part B, Engineering.* – 2012. – Vol. 43. № 4. P. 1902 – 1913.

- <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.002>.
- 135 Gondlyakh A. V., Sokolskiy A. L., Kolosov A. E., Chemeris A. O., Shcherbina V. Y., Antonyuk S. I. Modeling the Mechanisms of Fracture Formation in Nanomodified Polymers. 2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties. Sumy, Ukraine. – 2020. P. 02TM06-1 – 02TM06-7.
  - 136 Polyak B. T. Newton-Kantorovich Method and Its Global Convergence. Journal of Mathematical Sciences. – 2006. – Vol. 133. P. 1513 – 1523. <https://doi.org/10.1007/s10958-006-0066-1>.
  - 137 Jiang H., et al. Defect nucleation in carbon nanotubes under tension and torsion: Stone-Wales transformation. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. – 2004. – Vol. 193 (30-32). P. 3419 – 3429.
  - 138 Lu Q., Bhattacharya B. Effect of randomly occurring Stone-Wales defects on mechanical properties of carbon nanotubes using atomistic simulation. Nanotechnology. – 2005(4). P. 555 – 566.
  - 139 Lu Q., Bhattacharya B. Analysis of Randomness in Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Through Atomistic Simulation". 46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference. Austin, Texas. – 2005.
  - 140 Lu Q., Bhattacharya B. Fracture resistance of zigzag single walled carbon nanotubes. Nanotechnology, Institute of Physics. – 2006. – Vol. 17. P. 1323 – 1332.
  - 141 Мамчур О. В., Шилович Я. І., Гондляр О. В. Оцінка параметра тріщиностійкості наномодифікованих каучукових виробів. «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки»: збірник доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції 10 – 11 грудня 2020 р. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 2020. С. 8 – 9.
  - 142 Gondlyakh A., Sokolskiy A., Shylovych T. B., Shylovych Y. I., Chemeris A., Antonyuk S. I. Numerical Determination of the Strength of Nanomodified Ceramics. 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties. – 2021. P. 1 – 6, doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568580.
  - 143 Gondlyakh A., Kolosov A., Scherbina V., Mamchur O., Shilovich Y. Crack Resistance Parameters of Nano-Reinforced Rubber Products in Mechanical Engineering. Advanced Manufacturing Processes: Book of Abstracts of the 3<sup>rd</sup> Grabchenko's International Conference on Advanced

- Manufacturing Processes, Одеса, Україна. September 7 – 10, 2021 / Eds. Tonkonogyi V., Ivanov V., Pavlenko I., Liaposhchenko O. – Sumy: IATDI. 2021. P. 65.
- 144 Esbati A. H., Irani S. Mechanical properties and fracture analysis of functionalized carbon nanotube embedded by polymer matrix. *Aerospace Science and Technology*. – 2016. – Vol. 55. P. 120 – 130.
- 145 Shi D.-L., Feng X.-Q., Jiang H., Huang Y.Y., Hwang K.-C. Multiscale analysis of fracture of carbon nanotubes embedded in composites. *International Journal of Fracture*. – 2005. – Vol. 134. P. 369 – 386.
- 146 Shi D. L., Feng X. Q., Huang Y. Y., Hwang K. Ch. Critical Evaluation of the Stiffening Effect of Carbon Nanotubes in Composites. *Key Engineering Materials*. – 2004. – Vol. 261-263. P. 1487 – 1492. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.261-263.1487.
- 147 Shi D. L., Feng X. Q., Huang Y. G., Gao H. The Effect of Nanotube Waviness and Agglomeration on the Elastic Property of Carbon Nanotube-Reinforced Composites. *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*. – 2004. – Vol. 126(3). P. 250 – 257. DOI:10.1115/1.1751182
- 148 Wernik J., Meguid S. Multiscale modeling of the nonlinear response of nano-reinforced polymers. *Acta Mech*. – 2011. – Vol. 217. P. 1 – 16.
- 149 Shokrieh M.M., Rafiee R. On the tensile behavior of an embedded carbon nan-otube in polymer matrix with non-bonded interphase region. *Composite Structures*. – 2010. – Vol. 92. P. 647 – 652.
- 150 Босый В. В., Васильченко Г. Н., Панов Е.Н. Инженерные методы расчета погрешностей при выполнении лабораторных работ по курсам “Тепломассообмен” и “Техническая термодинамика”. В.В. – Киев. – КПИ. – 1986. 72 с.