

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



ШИЛОВИЧ ЯРОСЛАВ ІГОРОВИЧ

УДК [666.3.022.66+666.295.1]:66-963

**ПРОЦЕС НАНОМОДИФІКАЦІЇ КЕРАМІКИ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКЕРАМІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України на кафедрі хімічного, полімерного та силікатного машинобудування

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Панов Євген Миколайович,
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
декан інженерно-хімічного факультету

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ведь Валерій Євгенович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів

доктор технічних наук, доцент
Суханевич Марина Володимирівна
Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України, професор кафедри будівельних матеріалів

Захист відбудеться «21» грудня 2021 р. о 14-30 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м.Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 19, ауд. 201/1.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий „18” листопада 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05



О. І. Іваненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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.

Крім того, поширення набуває інший клас керамічних матеріалів – конструкційна кераміка, яка широко застосовується в енергетичній, ракетно-космічній, машино- та верстатобудівній, оборонній та авіаційній галузях промисловості, для виробництва вузлів та інструментів, у військовій справі – для виготовлення бронезилетів та «прозорої броні». Тому задача підвищення механічних властивостей керамічних матеріалів та поліпшення бар'єрних властивостей покриттів є актуальною.

Процес наномодифікації полягає у внесенні вуглецевих наночастинок в матеріал в надмалих кількостях, але здатність зазначених часток до агломерації створює необхідність в запровадженні процесу диспергування нановмісної суспензії. Визначення параметрів диспергування є актуальною задачею.

Ефективним та заощадливим до використання ресурсів способом дослідження та прогнозування властивостей наномодифікованих матеріалів є числове моделювання. Такий підхід використовується через надмалий розмір наночастинок здебільшого унеможливорює застосування фізичних методів дослідження наноструктур та наноматеріалів, тому розробка нових матеріалів з заданими властивостями та способів їх виготовлення з використанням методів чисельного моделювання є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано на кафедрі хімічного, полімерного і силікатного машинобудування інженерно-хімічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в рамках плану наукових досліджень, а також відповідно до держбюджетної теми НДР 2027-п «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).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є дослідження процесу наномодифікації керамічних матеріалів вуглецевими нанотрубками та наночастинками, впливу наномодифікації на фізичні характеристики та прогнозування фізико-механічних властивостей зазначених матеріалів методом експериментально-чисельного моделювання.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

1. Експериментально визначити гідрофобні властивості еталонного та наномодифікованих зразків керамічної глазури за значенням кута змочування від концентрації введеного наноматеріалу та визначити залежність гідрофобності матеріалу від вмісту наноматеріалу.
2. Проаналізувати стан питання наномодифікації керамічних матеріалів, а також розробити чисельні методи дослідження властивостей наномодифікованих матеріалів.
3. Розробити методику введення наноматеріалів в керамічну матрицю та виготовити експериментальні зразки для виконання експериментальних досліджень фізичних властивостей кераміки та керамічної глазури.
4. Теоретично дослідити параметри роботи ультразвукового диспергатора при утворенні водяної наносуспензії.
5. Експериментально визначити залежності міцності на згинання, пористості, усадки для еталонних та наномодифікованих зразків кераміки від концентрації введеного 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 вуглецевими 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-виміральної 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 пористість 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 наномодифікованого покриття 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 деформування 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 натурного та чисельного експериментів з визначення межі міцності наномодифікованої кераміки в залежності від коефіцієнта армування (по масі), розбіжність порівняння 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 проєктування на кафедрі хімічного, полімерного і 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 глазури 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 суспензії, зразків наномодифікованої кераміки та глазури, 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 курамічної глазури, 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, 3rd 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 сторінок. Обсяг основного тексту становить 152 сторінок. Робота містить 6 таблиць і 52 рисунків, перелік посилань складається зі 150 найменувань на 14 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, викладено наукову новизну й практичне значення одержаних результатів, наведено особистий внесок здобувача, інформацію про основні публікації.

У першому розділі наведено аналітичний огляд наукових робіт, в яких досліджено композиційні будівельні матеріали і способи підвищення їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей, розглянуто технологію виготовлення кераміки методом шлікерного лиття, способи та матеріали, які запроваджуються для технології наномодифікації.

Встановлено, що внесення вуглецевих наноматеріалів, таких як нанотрубки, нановолокна, тощо, в надмалих кількостях (0,005 % w) призводить до значного поліпшення характеристик матеріалів – міцність збільшується більше ніж на 50 %, водопоглинання зменшується у 1,5 рази, зменшується стирання покриттів із наномодифікованих бетонів для будівництва шляхів. Відмічається позитивний вплив і на інші характеристики, важливі при експлуатації будівельних матеріалів – теплопровідність, деформаційні властивості, довговічність, ущільнення структури, підвищення швидкості набору міцності. Вуглецеві наноматеріали пропонується вводити в структуру керамічного композиту у складі спеціально підготованої водної суспензії.

Крім того, окремий інтерес представляють роботи з розробки наномодернізованих гідрофобних покриттів, які попереджають проникнення вологи в структуру матеріалу, зменшуючи забруднюваність поверхонь і знижуючи вірогідність біологічної контамінації.

Огляд наукових досліджень останніх років показує, що багато уваги приділяється проблемам отримання та вивчення нанокристалічної та наноструктурної кераміки, в тому числі керамічних нанокомпозитів. Такі матеріали можуть бути отримані шляхом спікання дисперсних матеріалів (тугоплавких оксидів, ковалентних нітридів, карбідів або металоподібних карбідів, нітридів, боридів, силицидів). Внаслідок своїх унікальних властивостей нанокераміка використовується в багатьох напрямках застосування, а саме: у виготовленні електроізоляторів, напівпровідників, в оптиці, медицині, для хімічної активації процесів, як конструкційний матеріал, для виготовлення броньованих покриттів для бронезилетів, у військової техніці тощо.

З огляду на вищезазначене, інтерес складає можливість модернізації кераміки, яка виготовляється способом шлікерного лиття у форми, та керамічної глазурі для зовнішнього покриття. Першим етапом цього технологічного процесу є приготування шлікеру. Розпуск глини відбувається в кульових млинах мокрого помелу або в пропелерних мішалках. На цьому етапі можна запропонувати внесення вуглецевих наноматеріалів в складі водяної суспензії для наномодифікації кераміки та керамічної глазурі.

Розширення сфери застосування наноматеріалів обумовлює необхідність дослідження їх фізико-механічних властивостей, які здійснюються методами, що відрізняються від методів дослідження макротіл. Результати фізичних методів дослідження вуглецевих нанотрубок (ВНТ) свідчать про їх унікальні фізико-механічні властивості (наприклад, міцність на розрив нанотрубки становить 0,15 ТПа, модуль Юнга оцінюється в 0,9 ТПа - 0,8 ТПа) та про доцільність використання нанотрубок для поліпшення властивостей конструкційних матеріалів.

З огляду на складність та високу вартість обладнання для натурних досліджень властивостей ВНТ, доцільним вважається використання для цього методів чисельного моделювання.

На властивості модифікованих композиційних матеріалів впливають характеристики застосованих ВНТ, а саме хіральність, геометрія та розміри, просторово-орієнтаційне розташування, структурна дефектність, здатність до утворення агломератів тощо. Механічні властивості модифікованих матеріалів можна визначити експериментальним шляхом із застосуванням методик, які використовуються для макротіл, а також шляхом чисельного моделювання із застосуванням законів механіки з врахуванням особливостей структури нанотіл, а також методами чисельного моделювання. Для розв'язання задач моделювання в багатьох роботах застосовується метод скінченних елементів (МСЕ). Для моделювання використовуються принципи молекулярної динаміки та механіки суцільних середовищ, а також шляхом застосування мультимасштабного репрезентативного об'ємного елемента (RVE), який поєднує наномеханіку та механіку суцільного середовища. Припускається, що між нанотрубкою та матрицею виникає ідеальне зчеплення, поки напруга зсуву між поверхнями контакту не перевищить межу міцності адгезійного шару.

Виконаний огляд дозволяє зробити висновок про те що, не зважаючи на велику кількість досліджень технології наномодифікації композиційних матеріалів, можливості наномодифікації керамічних матеріалів при виготовленні виробів шляхом шлікерного лиття та прогнозування властивостей отриманих наномодифікованих матеріалів вивчені недостатньо.

Завершує розділ постановка основних задач дисертаційної роботи, які витікають із літературного огляду.

Другий розділ присвячено розробці та виготовленню наномодифікованих зразків кераміки і глазурі та експериментальному дослідженню отриманих зразків. Описано процес виготовлення наномодифікованих керамічних матеріалів та експериментальні дослідження їх фізико-механічних характеристик. В якості модифікаторів застосовано вуглецеві наночастинки виробництва ДП "Український Державний Науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)". Вуглецеві наноструктури отримували із водного розчину продуктів коксування шляхом оброки ультразвуком протягом 30 хв з частотою випромінювання 22 кГц, потужністю 150 Вт, після чого отриману суспензію центрифугували протягом 60 хв, з кількістю обертів центрифуги 8000 об/хв з метою видалення аморфного вуглецю. Морфологію і розміри отриманих наночастинок досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа ПЕМ 125К, обладнаного цифровою системою виведення зображень. Для введення наночастинок в шлікер та в глазурь готували водну суспензію з різною масовою концентрацією наночастинок шляхом їх диспергації протягом 30 хв з метою руйнування агломератів.

Для експериментального дослідження було виготовлено еталонні (не модифіковані) зразки кераміки і глазурі та наномодифіковані зразки. Для цього використовувався шлікер з вмістом вологи 16 – 20 % від загальної маси. Склад шлікеру містив 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. Для порівняння виготовлено партію немодифікованих еталонних зразків без додавання наносуспензії. Аналогічним чином була виготовлена глазурь (табл.1) для покриття

керамічних виробів. Водяна суспензія вводилася в шлікер за допомогою механічної мішалки, потужністю 600 Вт, зі швидкістю обертання 450 об/хв, час перемішування – 30 хв. Склад наномодифікованої глазурі наведено в табл. 1, склад керамічних зразків наведено в табл. 2, виготовлені зразки показано на рис. 1.

Таблиця 1 – Склад наномодифікованої глазурі

Маса, г	Вміст наночастинок в суспензії, % по масі	Маса суспензії, г	Маса нанодобавки, г	Вміст наночасток в глазурі, по масі %
Серія А				
200,10	5	1,046	0,0523	0,02600
200,10	7	1,048	0,0733	0,03644
200,00	9	1,042	0,0938	0,04665
Серія Б				
166,92	5	2,04	0,1020	0,06110
180,37	7	2,03	0,1421	0,07878
180,83	9	2,025	0,1823	0,10078
Серія В				
91,97	5	2,5	0,1250	0,13591
95,08	7	2,495	0,1747	0,18368
91,18	9	2,5	0,2250	0,24676

Таблиця 2 – Склад шлікеру для виготовлення зразків

Зразок Склад	1 (еталон)	2 (модиф.)	3 (модиф.)	4 (модиф.)
1 серія експериментів				
Шлікер	Промисловий	Промисловий	Промисловий	Промисловий
Вода, см ³	50,3	40	25	0
Суспензія, см ³	0	10	25	50,4
Вміст наночастинок в суспензії, % по мас.	0	0,5	1,5	3
2 серія експериментів				
Шлікер, маса, кг	Промисловий, 2	Промисловий, 2	Промисловий, 2	Промисловий, 2
Суспензія, см ³	66,8	66,8	66,8	66,8
Вміст наночастинок в суспензії, % по мас.	0	5	7	9

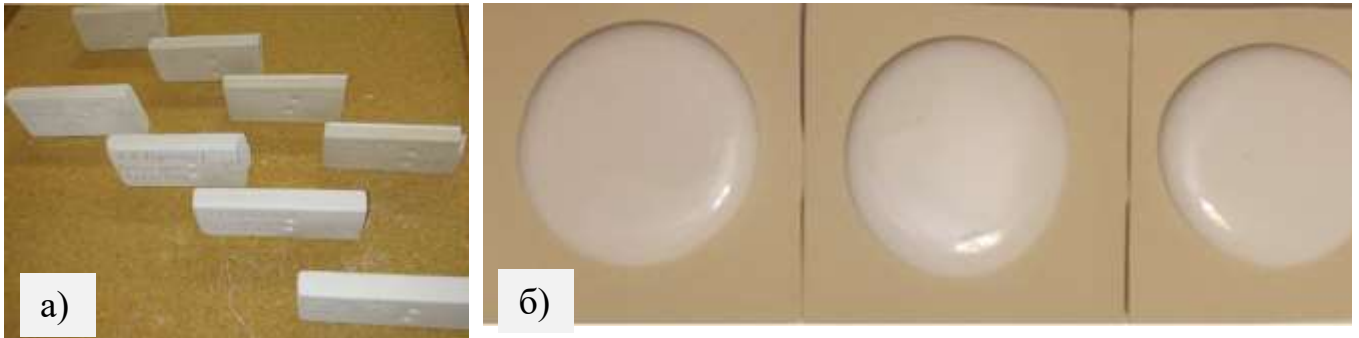


Рисунок 1 – Зразки наномодифікованої кераміки (а) та глазури (б)

Водяну нановмісну суспензію піддають диспергуванню безпосередньо перед введенням в шлікер для забезпечення розбиття агломератів наночастинок. На підставі співставлення розрахунків та літературних даних обґрунтовано, що ультразвуковий вплив на процес диспергування обумовлений кавітаційними ефектами, що виникають при схлопуванні мікробульбашок у водяному розчині. В роботі запропоновано розрахунок кавітаційного імпульсу і механічного напруження, що виникає при схлопуванні бульбашки в діапазоні зміни їх радіусу ($R_{max} - R_0$) (рис. 2). Практичним застосуванням виконаного дослідження є рекомендація щодо вибору потужності диспергатора для процесу приготування шлікера.

З метою дослідження фізичних властивостей кераміки та керамічної глазури

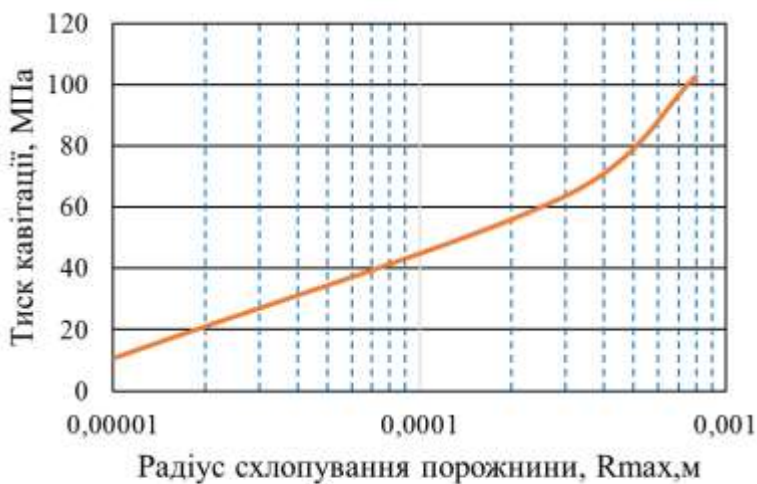


Рисунок 2 – Розрахунковий тиск кавітаційного впливу при схлопуванні бульбашок при зміні радіуса ($R_{max} - R_0$)

було виготовлено еталонні та наномодифіковані зразки, які було сформовано, висушено в сушильній шафі та випалені при температурі 1200 °С в камерній печі типу СНО-3,5.5.3,5/12,5.

Поверхню отриманої глазури досліджено з метою визначення впливу наномодифікації на гідрофобні властивості глазури. Для цього досліджено кут змочування поверхні глазурованих покриттів еталонного та наномодифікованих суспензіями з різним вмістом наночастинок. Для дослідження

змочування поверхонь застосовано методи: 1) статичної краплі, при якому крапля води знаходиться в нерухомому стані на твердій поверхні; 2) динамічної краплі, при якому границя розділу фаз рухається при зміні кута контакту рідини з поверхнею. Для дослідження методом статичної краплі було розроблено експериментальну установку, яка складалася із рухомої платформи, USB-сумісного мікроскопу зі 100-кратним збільшенням з програмним забезпеченням Top View та комп'ютера. На поверхню зразка, розміщеного горизонтально на рухому платформу з механічним регулюванням положення у горизонтальній площині, наносилися малі краплі

дистильованої води, діаметром 5 мм. Отримані зображення краплі (рис. 3.) аналізувалися з метою визначення кута σ_{p-g} , результати дослідження наведено на рис. 4.

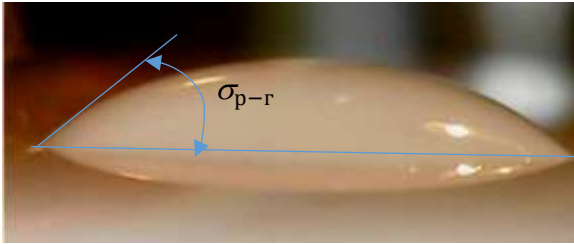


Рисунок 3 – Крапля води на поверхні глазури, виготовленої з додаванням 9% суспензії

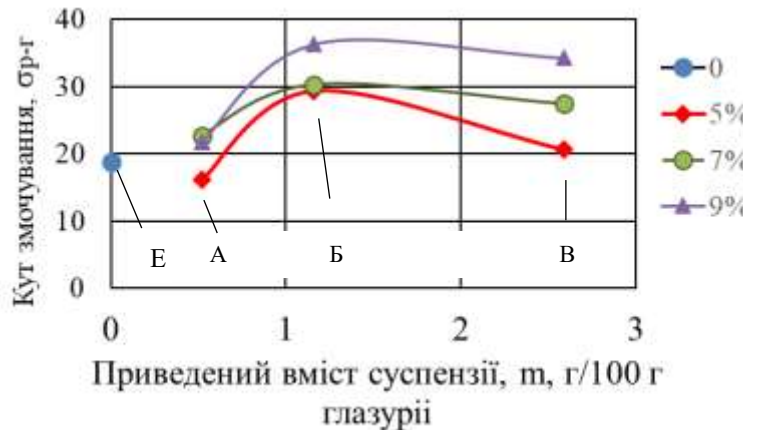


Рисунок 4 – Середні значення кута змочування глазури, модифікованої суспензіями 5 %, 7 % та 9% для різних серій виготовлення (А, Б, В) та еталонного зразку (Е)

Для дослідження динамічного кута контакту розроблено установку (рис. 5), яка складається з рухомої платформи 1, що забезпечена стаціонарним транспортером 3 для вимірювання кута нахилу платформи, USB-сумісного мікроскопу зі 100-кратним збільшенням 2, приєднаного до комп'ютера 4, електронного транспортера 3, встановленого безпосередньо на платформі, для визначення кута її нахилу. Результати дослідження показано на рис. 6.

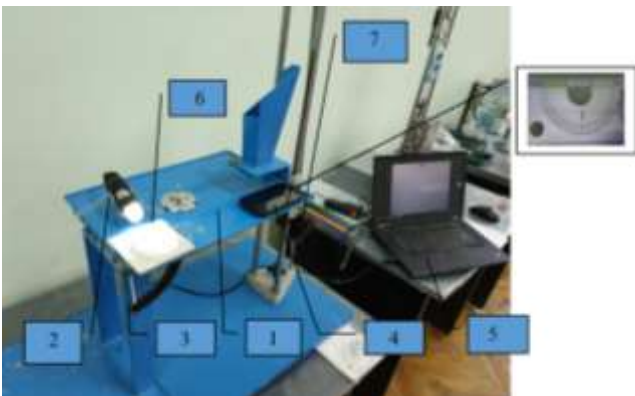


Рисунок 5 – Експериментальна установка для визначення динамічного кута змочування

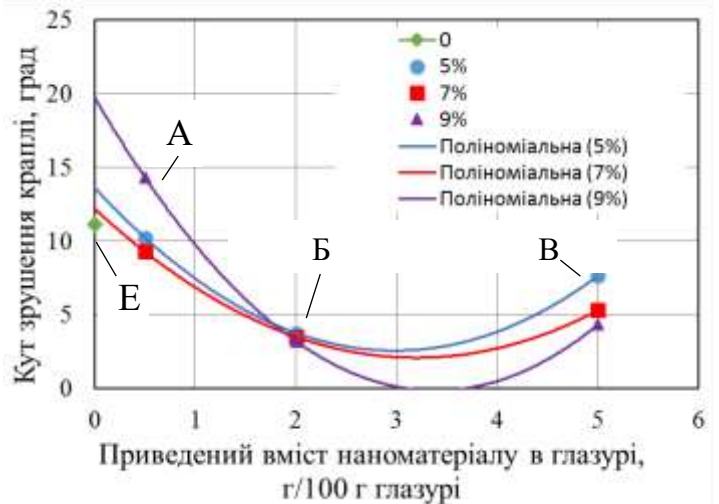


Рисунок 6 – Залежність кута зрушення краплі для наномодифікованих глазурей з різним вмістом наноматеріалів у суспензії, яка додавалась при виготовленні глазури

Зразки наномодифікованої кераміки виготовлено та досліджено в лабораторії заводу ПАТ «Дніпрокераміка», м. Пологи, 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.

Також досліджено пористість наномодифікованих зразків. Результати дослідження представлено на рис. 7 – 9.

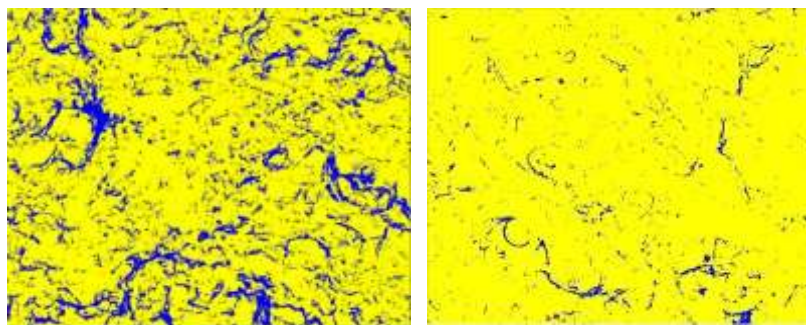
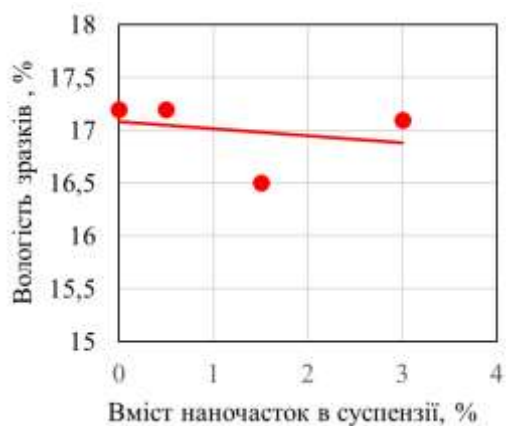
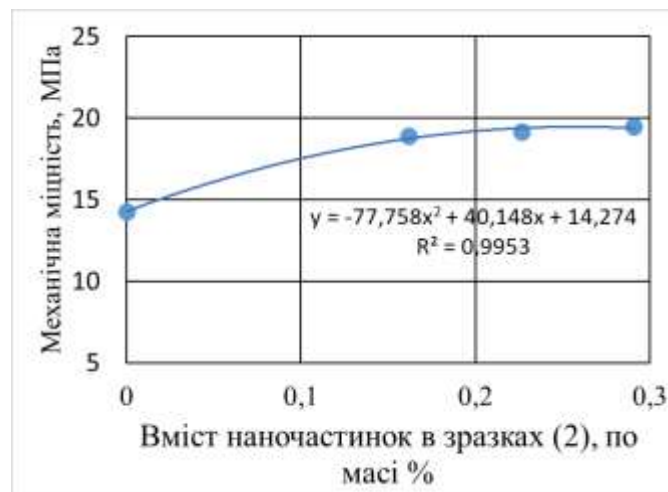
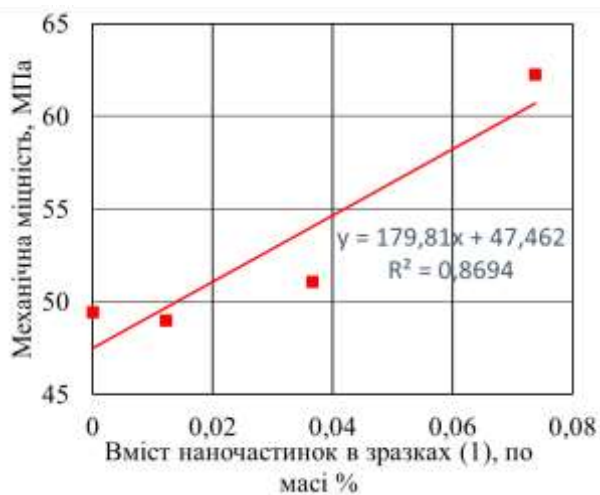


Рисунок 7 – Вологовміст зразка 1, видаленого з форми, в залежності від вмісту наночастинок, мас. % .

Рисунок 8 – Бінаризація зображення з метою аналізу пористості зразків, а) зображення еталонного зразка, б) наномодифікована кераміка 5% наносуспензією (синім кольором показані порожнистості)



а)

б)

Рисунок 9 – Механічна міцність випалених зразків в залежності від % мас. вмісту наночастинок: а) рецептура 1, б) рецептура 2.

Аналіз отриманих результатів дає можливість зробити наступні висновки:

- поверхні наномодифікованих глазурей в середньому мають більший кут змочування водою порівняно з еталонним: серія А – на 7,8 %, серія Б – на 71,1 %, серія В – на 46,5 %, що свідчить про збільшення гідрофобних властивостей;

- максимальний кут змочування мають зразки серії Б, найбільше значення кута $36,6^\circ$ має зразок, модифікований 9 % -вою суспензією;
- наномодифіковані поверхні, переважно, мають менший кут зрушення краплі води порівняно з еталонним: серія Б – на 68,5 %, серія В – на 48,1 %. Серія А має менший кут зрушення для зразків з 5 %-вою та 7 %-вою суспензією, в середньому, на 12,2 %. Це збігається з результатами дослідження кута змочування методом статичної краплі.

Найбільший ефект гідрофобності відзначено у зразка серії Б, з концентрацією суспензії 9 %.

За результатами виконаного експериментального дослідження та порівняння властивостей еталонних та наномодифікованих зразків кераміки отримано наступні результати:

- вологість наномодифікованого зразка з форми за рецептурою 1 зменшилася на 4 % при застосуванні 1, 5% нановмісної суспензії та на 0,6 % для зразка 2 при застосуванні 5% суспензії;

- повна лінійна усадка зменшилася на 2 – 4 % в обох зразках;

- 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;

- отримано залежності міцності наномодифікованого матеріалу від відсоткового масового вмісту наноматеріалу в зразках:

- для зразка 1: $\sigma(m) = 179,81m + 47,46$ (МПа), при масовому % наночастинок в кераміці $m = 0 - 0,08$ %;

- для зразка 2: $\sigma(m) = -77,75m^2 + 40,148m + 14,274$ (МПа), при масовому % наночастинок в кераміці $m = 0 - 0,3$ %.

Представлено методику виготовлення керамічних виробів та керамічної глазури з застосуванням нановмісної водяної суспензії можна рекомендувати для застосування в умовах виробництва.

Третій розділ присвячено моделюванню властивостей нанотрубок. Для побудови моделі розглянуто метод молекулярної динаміки, який 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. Для завдання нелінійних сил міжатомного зв'язку використовується модифікований потенціалу Morse. Загальна емпірична міжатомна потенційна енергія молекулярної системи визначається як сума енергій наступних видів зв'язків, згідно роботам (А. Н. Esbati, S. Irani, 2017):

$$E_{\text{заг}} = U_r + U_\theta + U_\phi + U_\tau + U_{vdw} + U_{es}, \quad (1)$$

де потенціальні енергії зв'язку: U_r – енергія розтягування, U_θ – енергія зміни кута, U_ϕ – енергія кручення, U_τ – енергія інверсії, U_{vdw} – енергія сили Ван-дер-Ваальса та U_{es} – енергія електростатичної взаємодії (рис. 10). Якщо вважати значення U_τ , U_{vdw} та U_{es} малими, порівняно з іншими, то потенціальна енергія виражається наступним чином:

$$E_{\text{заг}} = U_r + U_\theta + U_\phi . \quad (2)$$

Для вираження U_r застосовано потенціал Morse:

$$U_r = D_e([1 - e^{-\beta(\Delta r)}]^2 - 1) , \quad (3)$$

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

$$U_\phi = \frac{1}{2} k_\phi (\Delta\phi)^2 , \quad (5)$$

де $D_e = 0.6031$ нН · нм, $k_\theta = 1.42$ нН · нм/рад², $k_\phi = 0.278$ нН · нм/рад², $k_{\text{sextic}} = 0.754$ рад⁻⁴, для «крісла» $\beta = \pi - \arccos[0,5\cos(\pi/2n_1)]$, для «зігзаг» $\beta = \pi - \arccos[0,25 - 0.75\cos(\pi/2n_1)]$, Δr - подовження, $\Delta\theta$ - зміна кута прогинання та $\Delta\phi$ - кут кручення.

Після диференціювання (3) за подовженням Δr , (4) – за зміною кута прогинання $\Delta\theta$; (5) – за кутом кручення $\Delta\phi$, отримано рівняння для сили розтягування, моменту зміни кута та моменту кручення, відповідно:

$$F(\Delta r) = 2\beta D_e (1 - e^{-\beta(\Delta r)}) e^{-\beta(\Delta r)} , \quad (6)$$

$$M(\Delta\theta) = k_\theta \Delta\theta [1 + 3k_{\text{sextic}} (\Delta\theta)^4] , \quad (7)$$

$$T(\Delta\phi) = k_\phi (\Delta\phi) . \quad (8)$$

Енергія розтягування ланки довжиною L на яку діє сила N (рис. 10) дорівнює:

$$U_A = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{N^2}{EA} dL = \frac{1}{2} \frac{N^2 L}{EA} = \frac{1}{2} \frac{EA}{L} (\Delta L)^2 , \quad (9)$$

де ΔL - подовження розтягування по осях (рис. 10, а).

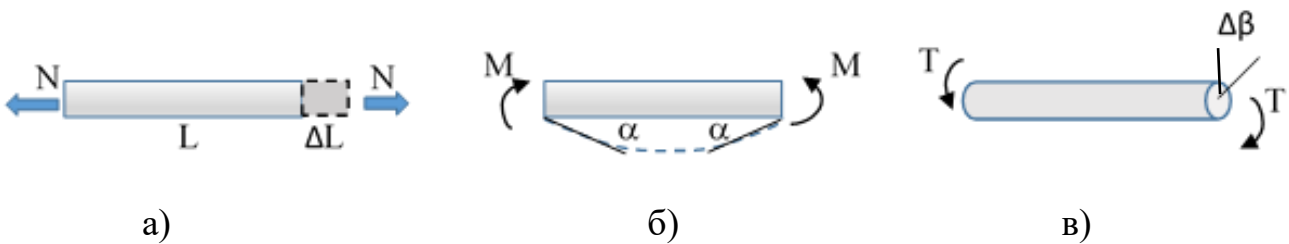


Рисунок 10 – Міжатомні взаємодії в молекулярній механіці: а) розтягування; б) згинання; с) кручення.

Енергія розтягування ланки під дією моменту згинання M (рис. 10, б):

$$U_M = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{M^2}{EI} dL = 2 \frac{EI}{L} \alpha^2 = \frac{1}{2} \frac{EI}{L} (2\alpha)^2 , \quad (10)$$

де α – поворотний кут на кінцях ланки.

При моменті кручення T (рис. 10, в):

$$U_T = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{T^2}{GJ} dL = \frac{1}{2} \frac{T^2 L}{GJ} = \frac{1}{2} \frac{GJ}{L} (\Delta\beta)^2, \quad (11)$$

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

У рівняннях (3-5) та (9-11) U_r та U_A виражено енергію розтягування, U_θ та U_M виражають енергію згинання, U_ϕ та U_T - енергію крутіння. Тоді кут обертання 2α є еквівалентним до різниці $\Delta\theta$ кута згинання, ΔL є еквівалентним до Δr , $\Delta\beta$ є еквівалентним до $\Delta\phi$. Таким чином, залежність між EA , EI та GJ виявляється лінійною. На основі вищенаведеного сформульовано математичну задачу даного дослідження. В роботі розроблено скінченний елемент (СЕ), за допомогою якого розв'язана задача прогнозування фізико-механічних властивостей наномодифікованих композитів на базі системи APROKS, розробленої в КПІ ім. Ігоря Сікорського. Розроблено дискретно-континуальний підхід для вирішення даного завдання, який складається з декількох етапів:

1. Використовуючи відомі співвідношення принципів молекулярної механіки та механіки суцільних середовищ,

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

визначається значення площі поперечного перетину S скінченного елемента.

2. Відповідно до модифікованого потенціалу Morse, міжатомна сила F як функція міжатомної відстані r , визначається рівнянням (6). Якщо в (6) позначити $\varepsilon_r = \frac{r-r_0}{r_0}$, то можна отримати залежність між силою F и деформацією зв'язку ε_r для С-С зв'язків. При відомій площі поперечного перетину СЕ з врахуванням, що напруження деформації $\sigma = F/S$, отримуємо залежність напруження σ від деформації ε_r .

3. Модуль пружності ковалентного зв'язку С-С визначаємо як:

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \text{ при } \varepsilon = 0.$$

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

$$\sigma^{ij} = C^{ijkl} \varepsilon_{kl}; \quad \overline{\sigma}^{ij} = \overline{C}^{ijkl} B^{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (12)$$

$$\overline{C}^{ijkl} = C^{ijkl} - C^{ij\alpha\alpha} C^{\beta\beta kl} / C^{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad (13)$$

де σ^{ij} – компоненти тензора напруження в СЕ до корекції;

ε_{kl} – компоненти тензора деформацій в СЕ;

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

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

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

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

В роботі реалізовано дві схеми стикування С-С зв'язків для формування шестигранної форми «наносоти» при розробці скінченно-елементних моделей ВНТ (рис. 11, а), а саме: стикування розробленого СЕ «внахлест» (рис. 11, б) і стикування

за допомогою передачі зусиль через спеціальний шестигранний фрагмент - «атом» (рис. 11, в). Як перший, так і другий способи з'єднання дозволяють передавати тангенціальні зусилля вздовж осі стрижня, а також згинальні зусилля і крутний момент, що виникають в процесі деформування ВНТ.



Рисунок 11 – Скінченно-елементна модель ВНТ (а) типів: «внахлест» (б) та «атом» (в)

З метою верифікації отриманої моделі в роботі виконано порівняння чисельного моделювання нелінійного деформування нанотрубки типу «крісло» (10,10) з результатами роботи К. І. Tserpes та ін. (рис. 12 та табл. 3). Елемент впроваджений в систему стандартних елементів APROKS.

З метою верифікації отриманої моделі в роботі виконано порівняння чисельного моделювання нелінійного деформування нанотрубки типу «крісло» (10,10) з результатами роботи (К.І. Tserpes, Р. Papanikos, 2008; Lu X., 2012) (рис. 12 та табл. 3). Елемент впроваджений в бібліотеку стандартних елементів системи APROKS.

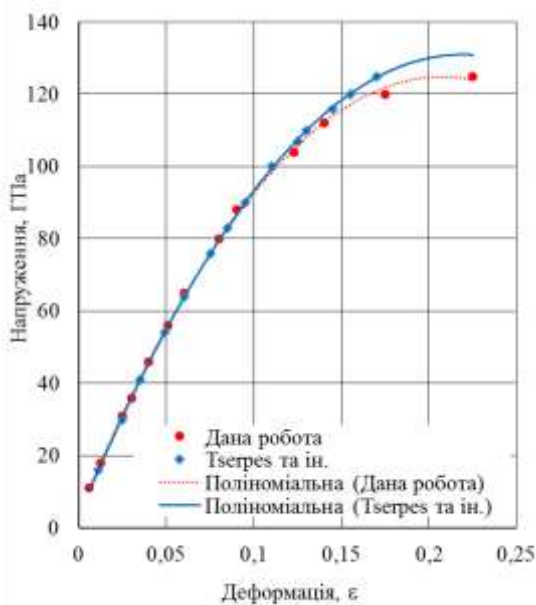


Рисунок 12 – Порівняння результатів порівняння чисельного моделювання нелінійного деформування нанотрубки (10,10).

Таблиця 3 – Порівняння результатів тестових завдань з відомими

Тип ОВНТ	X- індекс (n,m)	Довжина l, нм	Модуль пружності E, ТПа [Tserpes]/[Lu]/ [дана робота]
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

На підставі отриманих результатів, зроблено висновок, що розроблений скінченний елемент можна застосовувати для моделювання лінійного та нелінійного

деформування виробів з наномодифікованої кераміки. Розроблений спеціальний скінченний елемент на базі моментної схеми скінченних елементів проф. Сахарова О. С. забезпечує чисельну стійкість задач, що розв'язуються.

Четвертий розділ присвячено моделюванню властивостей міцності наноармованої кераміки. Для оцінки додаткової енергії, яка витрачається на руйнування наноармованого зразка, виконано моделювання процесу «витягування» ВНТ з керамічної матриці в системі APROKS, яке проводилося на базі покорокового методу Ньютона-Канторовича 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, створений репрезентативний об'ємний елемент (RVE) показаний на рис. 13, 14, властивості – в табл.4.

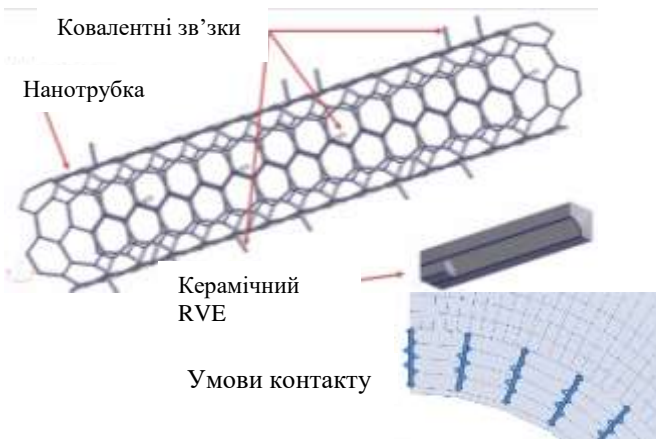


Рисунок 13 – Параметризована скінченно-елементна модель ВНТ в системі APROKS та умови контакту ВНТ-кераміка

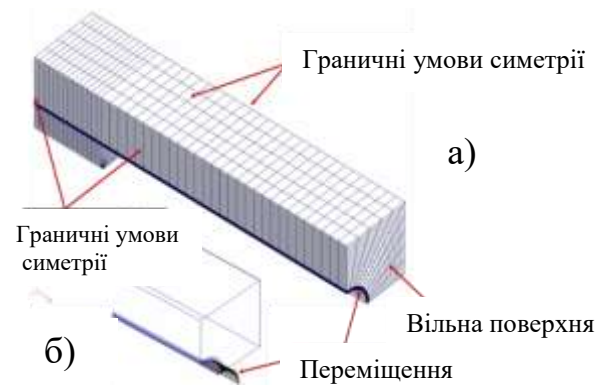


Рисунок 14 – Розрахункова схема RVE наномодифікованої кераміки: а) скінченно-елементна модель; б) - умови навантаження

Таблиця 4 - Фізико-механічні характеристики нанотрубки, кераміки та контактного шару нанотрубки з керамікою в RVE

Властивість	Модуль пружності, Е, ГПа	Коефіцієнт Пуасона, ν	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

Для моделювання нелінійного деформування RVE з урахуванням еволюційних процесів накопичення дефектів в наномодифікованій кераміці на базі наведеної вище розрахункової моделі RVE, в дисертаційній роботі виконано серію чисельних

експериментів та апробацію розроблених алгоритмів та моделей шляхом порівняння з результатами натурних експериментів.

З метою визначення характеристик міцності наноармованої кераміки в даній роботі виконано серію чисельних експериментів, які полягали у «витягуванні» нанотрубки з керамічного твердого тіла при різних коефіцієнтах армування нанокераміки. Результати чисельного моделювання показали, що процес «витягування» ВНТ з кераміки відбувається у чотири етапи, як показано на рис. 15.

З метою визначення характеристик міцності 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, від рівня вимушених переміщень U .

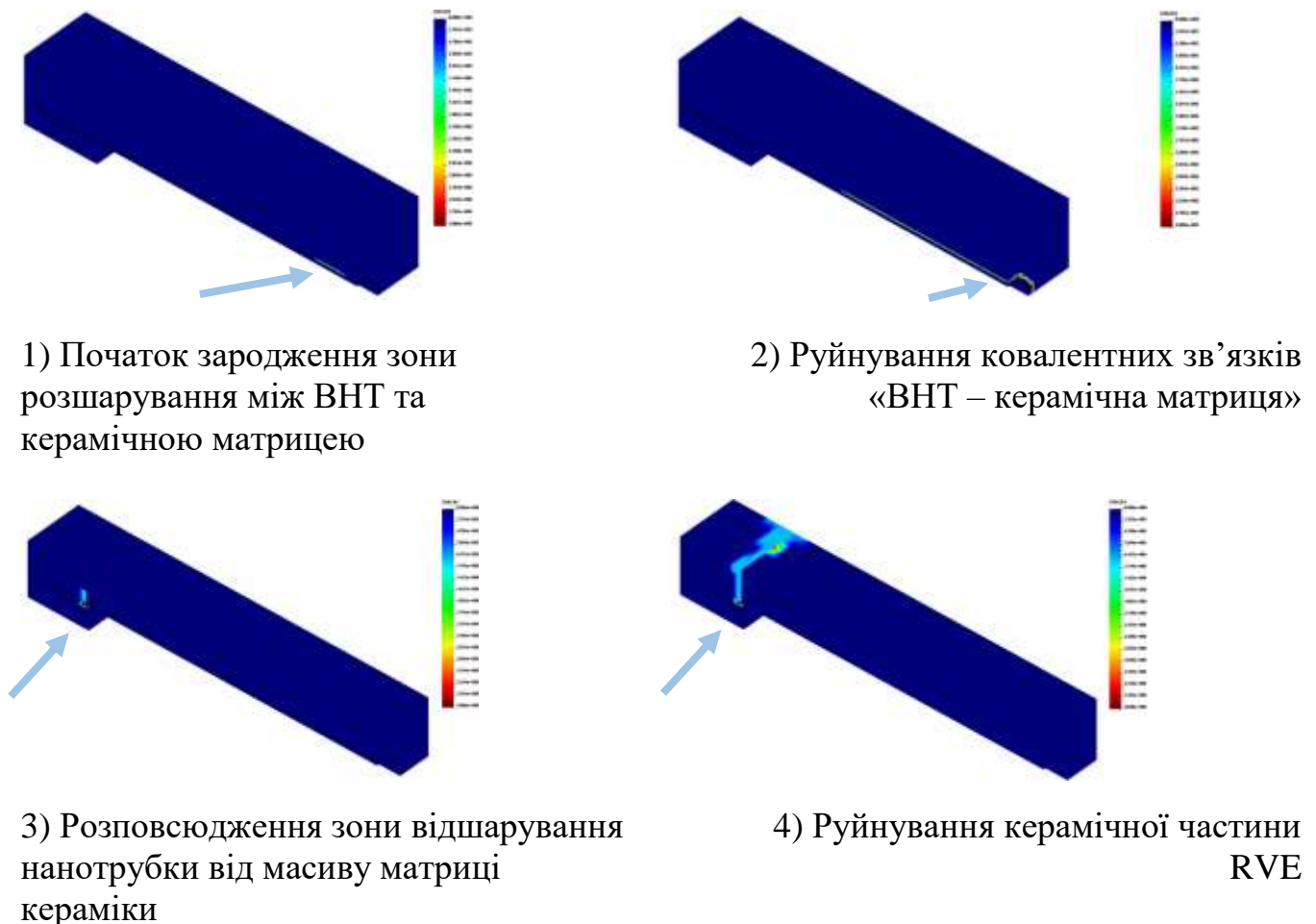


Рисунок 15 – Чотири етапи процесу руйнування RVE

В результаті було отримано графіки залежностей сумарної реакції R , яка виникає у вузлах нанотрубки, до якої застосовуються вимушені переміщення, від рівня вимушених переміщень U (рис. 16).

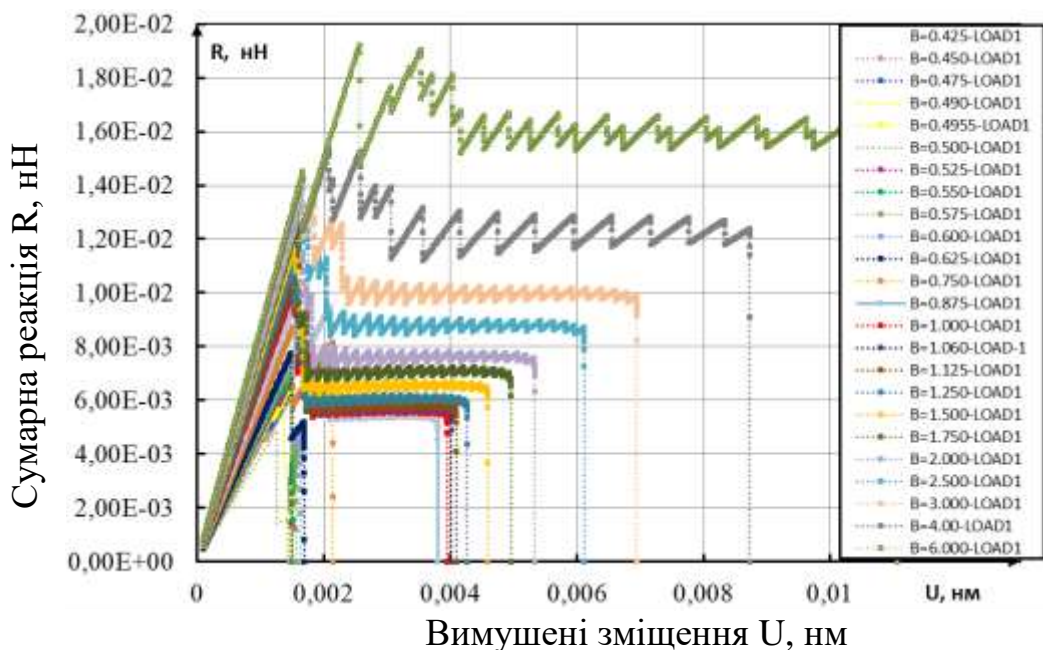


Рисунок 16 – Графік залежності сумарної реакції «R» від вимушених зміщень «U»

Повна робота A_{full} , яка витрачена на руйнування RVE (рис. 16) нанокераміки, дорівнює 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:

$$A_{full} = A_{ceram}^0 + A_{cnt}^{pull} . \quad (14)$$

Типовий графік залежності сумарної реакції R, нН, при витягуванні ВНТ з кераміки від вимушених переміщень U, нм, показано на рис. 17.

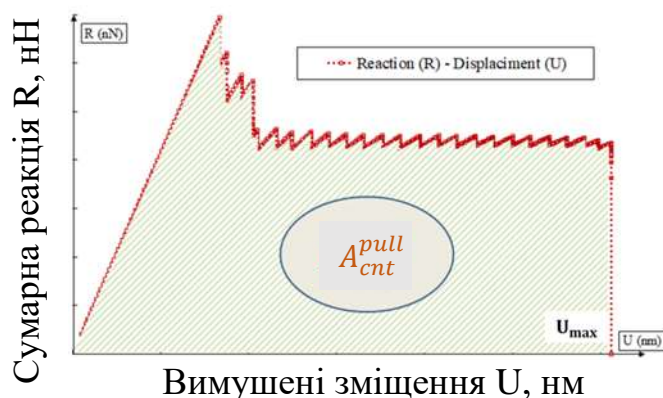


Рисунок 17 – Типовий графік залежності сумарної реакції "R" при витягуванні ВНТ з кераміки вимушеними переміщеннями "U"

Додаткова робота A_{cnt}^{pull} , що необхідна для витягування нанотрубки з масиву RVE та являється сумарною реакцією R на переміщення U_{max} , виражається наступним чином:

$$A_{cnt}^{pull} = \int_0^{U_{max}} R(u) du . \quad (15)$$

Межа міцності на розрив RVE наномодифікованої кераміки $[\sigma_{ceram}^{cnm}]$ дорівнюватиме:

$$[\sigma_{ceram}^{cnm}] = \frac{A_{full}}{U_{max} S_{rve}} = [\sigma_{ceram}^0] + \frac{A_{cnt}^{pull}}{U_{max} S_{rve}}, \quad (16)$$

де $[\sigma_{ceram}^{cnm}]$ - гранична міцність наномодифікованої кераміки, $[\sigma_{ceram}^0]$ - гранична міцність на розрив кераміки без нанотрубок; S_{rve} - площа поперечного перерізу RVE. З урахуванням того, що $\frac{S_{cnt}}{S_{rve}} = k$, де k – коефіцієнт наноармування кераміки, отримано вираз для визначення граничної міцності наноармованого матеріалу у вигляді:

$$[\sigma_{ceram}^{cnm}] = [\sigma_{ceram}^0] + \frac{k A_{cnt}^{pull}}{U_{max} S_{cnt}} . \quad (17)$$

Аналіз отриманих результатів показав, що максимальна міцність наномодифікованого керамічного зразка досягається при співвідношенні армування $\frac{M_{CNT}}{M} = 0,6$. Порівняння результатів чисельного моделювання по визначенню межі міцності наноармованої кераміки в залежності від коефіцієнту армування з результатами натурних експериментів показали, що відносна похибка чисельних розрахунків та експериментальних даних для зразка за рецептурою 1 при коефіцієнті армування 0,56 становить 2,9%, для зразка за рецептурою 2 коефіцієнті армування 0,52 становить 8,3% (рис. 18). Отриманий коефіцієнт наноармування кераміки k можна використовувати як критерій для оцінки міцності наноармованої кераміки.

Отримані результати досліджень дозволяють зробити висновок, що розроблено метод оцінки міцності наномодифікованої кераміки, який можна використовувати для оцінки міцності нових керамічних виробів різного призначення.

У додатках наведено розрахунки похибки та акт впровадження роботи.

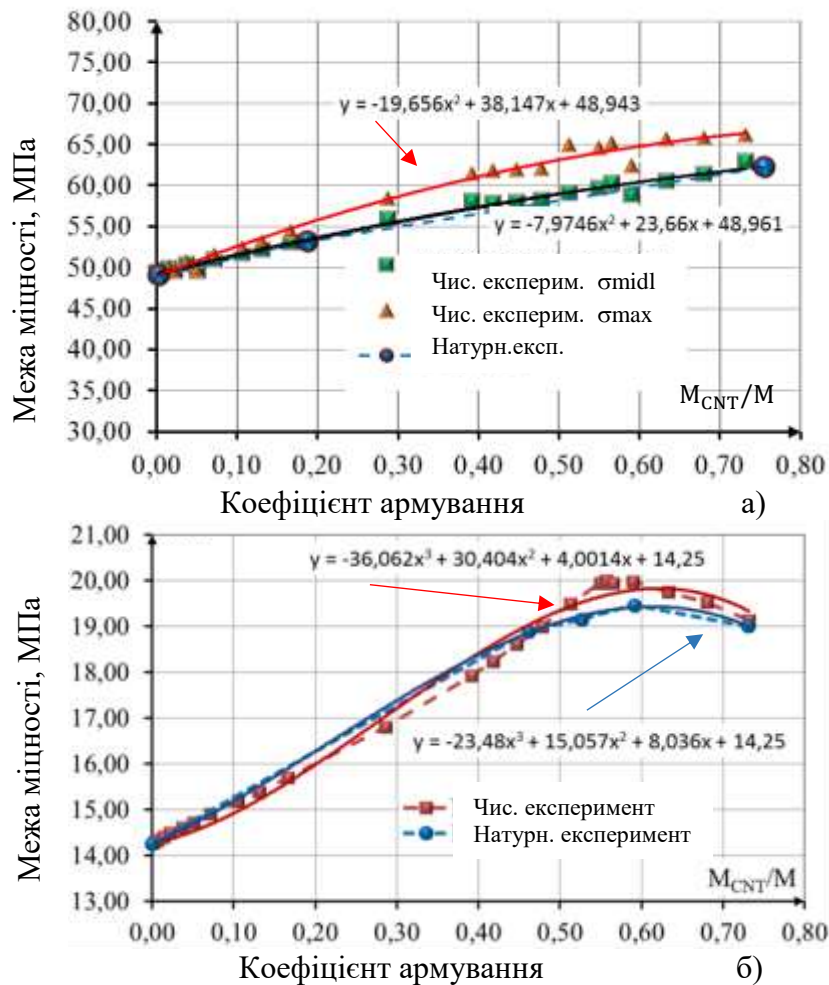


Рисунок 18 – Графіки залежності межі міцності наноармованої кераміки (зразок за рецептурою 1 (а) та 2 (б) від коефіцієнта армування (M_{CNT} – маса нанотрубки, M – маса RVE).

ВИСНОВКИ

За результатами виконаної роботи можна сформулювати наступні висновки:

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 глазурі за запропонованим методом введення наноматеріалів з водою зачнення в процесі виготовлення шлікера. Наноматеріали вводилися у вигляді водної суспензії шляхом механічного перемішування. Водна суспензія виготовлялася з застосуванням ультразвукової диспергації вуглецевих наночастинок. Для експериментального дослідження було виготовлено суспензії з різним масовим вмістом наночастинок 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ 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. (**SCOPUS (Q3)**). *Здобувачем прийнято участь у виготовленні зразків, виконано експериментальні дослідження міцності, пористості, проведено аналіз та узагальнення результатів.*

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. (Index Copernicus International, Google Scholar). *Здобувачем виконано огляд перспективних напрямків наномодифікації керамічних матеріалів та сформульовано задачі дослідження.*

3. **Шилович Я. І.**, Панов Є. М. Експериментальне визначення краевого кута змочування наномодифікованої керамічної глазури. Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Збірник наукових праць. 2018. № 70. С. 112 – 117. (Index Copernicus). *Здобувачем прийнято участь у виготовленні зразків, розроблено експериментальну установку та виконано експериментальні дослідження кута змочування керамічної глазури, проведено аналіз та узагальнення результатів.*

Тези доповідей:

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. *Здобувачем виконана адаптація відомої методики, розроблена експериментальна установка.*

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. *Здобувачем проведено експериментальне дослідження, обробка та узагальнення результатів*

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. 2018. С. 11–12.

Здобувачем виконано адаптацію програмного забезпечення для бінаризації та обробки зображень, узагальнення та аналіз результатів.

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. *Здобувачем виконано чисельні дослідження з оцінки тріщиностійкості.*

8. Gondlyakh A., Kolosov A., Scherbina V., Mamchur O., **Shilovich Y.** 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. *Здобувачем виконано дослідження з визначення параметра тріщиностійкості.*

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. (**SCOPUS**). *Здобувачем виконано чисельне моделювання, співставлення з результатами експериментального дослідження характеристики міцності нанокераміки та аналіз отриманих результатів.*

АНОТАЦІЯ

Шилович Я. І. Процес наномодифікації кераміки та прогнозування фізико-механічних властивостей нанокерамічних матеріалів. – 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 «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню процесів наномодифікації керамічних матеріалів, фізико-механічних властивостей отриманих наномодифікованих матеріалів та чисельному дослідженню властивостей наномодифікованих матеріалів.

Отримано експериментальні зразки наномодифікованої вуглецевими наноматеріалами кераміки, виготовленої шляхом шлікерного лиття та керамічної глазурі. Для введення в шлікер виготовлено водяну суспензію з масовим вмістом наночастинок від 0,5 до 9 мас. %. Отримано результати експериментального дослідження фізико-механічних властивостей наномодифікованої кераміки, а саме вологовмісту, лінійної усадки, пористості, механічної міцності на вигинання, а також гідрофобних властивостей глазурованих покриттів.

Обґрунтовано, що ультразвуковий вплив при диспергуванні наночастинок у водяній суспензії обумовлено кавітаційними ефектами, що виникають при схлопуванні мікробульбашок у водному розчині. Для практичного застосування

розроблено рекомендацію щодо вибору диспергатора певної потужності при виготовленні нановмісної суспензії.

Розроблено та численно реалізовано метод визначення параметрів міцності виробів із наноармованої кераміки. Введено поняття про коефіцієнт армування. Запропоновано багатомасштабний критерій міцності наномодифікованих крихких матеріалів.

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

ANNOTATION

Shylovych Y. I. Process of nanomodifying of ceramics and prognosis of physical and mechanical properties of nanoceramic materials. – The 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 concerns mainly the research of the process of nanomodification of ceramic materials during their manufacturing, in particular insertion of nanoparticles contained in a water-based suspension into the ceramic slip in process of its manufacture into ceramic mass. However, it also explores the process of nanomodified suspension as the nanoparticle agglomerates are dispersed with ultrasonic dispersion technology. Cavitation pressure adequate for dispersion of said nanoagglomerates is defined, which is crucial for further calibrating of dispersion equipment designed for nanoceramic material production.

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.

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.

To model 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. 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.

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