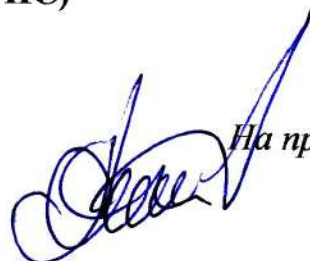


**РОСЖЕЛДОР**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«Ростовский государственный университет путей сообщения»**  
**(ФГБОУ ВО РГУПС)**



*На правах рукописи*

**Ананко Анатолий Михайлович**

**ПОВЫШЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**  
**КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ,**  
**МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОКАПСУЛАМИ**  
**СО СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛОМ**

2.5.3 – Трение и износ в машинах

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,  
доцент О. А. Беляк

Ростов-на-Дону

2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                                         | 5  |
| Глава 1. ТРИБОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ:<br>СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ .....                                                                 | 15 |
| 1.1 Полимерные композиционные материалы .....                                                                                                          | 15 |
| 1.2 Теоретические основы граничного трения и механизма смазывания.<br>Механизмы формирования вторичных структур<br>в металлополимерных контактах ..... | 18 |
| 1.3 Армирующие наполнители в эпоксидных композитах и их влияние<br>на износ .....                                                                      | 25 |
| 1.4 Электризация и трибоэлектрические эффекты в полимерных<br>трибосистемах .....                                                                      | 26 |
| 1.5 Анализ состояния вопроса и постановка задач исследования .....                                                                                     | 27 |
| Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ<br>ИССЛЕДОВАНИЙ .....                                                                                   | 29 |
| 2.1 Структура исследований .....                                                                                                                       | 29 |
| 2.2 Методика синтеза микрокапсул .....                                                                                                                 | 31 |
| 2.2.1 Теоретические основы формирования полиэфирных оболочек .....                                                                                     | 31 |
| 2.2.2 Процедура синтеза микрокапсул .....                                                                                                              | 32 |
| 2.2.3 Контроль качества микрокапсул .....                                                                                                              | 33 |
| 2.3 Технология получения композиционных материалов .....                                                                                               | 34 |
| 2.3.1 Выбор и обоснование матрицы .....                                                                                                                | 34 |
| 2.3.2 Армирующие наполнители и их подготовка .....                                                                                                     | 35 |
| 2.3.3 Введение микрокапсул и магнитная ориентация .....                                                                                                | 36 |
| 2.4 Оборудование и инструменты .....                                                                                                                   | 40 |
| 2.4.1 Методы исследования механических свойств материалов .....                                                                                        | 40 |
| 2.4.2 Методы трибологических испытаний .....                                                                                                           | 42 |
| 2.4.3 Методы исследования вторичных поверхностных структур .....                                                                                       | 45 |
| 2.5 Методика измерения трибоЭДС .....                                                                                                                  | 49 |

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.6 Планирование эксперимента и оценка влияния нагрузки и скорости скольжения методом дисперсионного анализа .....                    | 53  |
| Выводы по главе 2 .....                                                                                                               | 56  |
| Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ .....                                                                         | 57  |
| 3.1 Характеристика синтезированных микрокапсул .....                                                                                  | 57  |
| 3.2 Изучение механических свойств композитов .....                                                                                    | 58  |
| 3.3 Изучение трибологических свойств композитов .....                                                                                 | 63  |
| 3.4 Исследование поверхности трибоконтакта методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и РФЭС ..... | 69  |
| 3.5 Исследование механизма образования вторичных структур методами инфракрасной Фурье-спектроскопии с НПВО .....                      | 75  |
| 3.6 Электрические явления и трибоЭДС .....                                                                                            | 79  |
| 3.7 Нагрузочно-скоростные характеристики модифицированных композитов .....                                                            | 84  |
| 3.8 Интерпретация результатов .....                                                                                                   | 93  |
| Выводы по главе 3 .....                                                                                                               | 96  |
| Глава 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ .....                                                                          | 98  |
| 4.1 Линейные дифференциальные модели, описывающие реономные свойства материалов .....                                                 | 100 |
| 4.2 Идентификация параметров модели .....                                                                                             | 103 |
| Выводы по главе 4 .....                                                                                                               | 120 |
| Глава 5. ПРОВЕДЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИТОВ .....                                                             | 122 |
| 5.1 Условия промышленных испытаний .....                                                                                              | 123 |
| 5.2 Характеристики станка и узла направляющих .....                                                                                   | 125 |
| 5.3 Конструкция и установка накладок .....                                                                                            | 127 |

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4 Результаты промышленных испытаний и анализ эксплуатационного поведения материала .....                   | 128 |
| 5.5 Согласование результатов промышленной апробации с механизмом формирования вторичных структур .....       | 128 |
| 5.6 Сопоставление лабораторных и промышленных результатов .....                                              | 129 |
| 5.7 Практические рекомендации и перспективы применения модифицированных композиционных материалов.....       | 132 |
| Выводы по главе 5 .....                                                                                      | 133 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....                                                                                             | 135 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                                      | 138 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А. Технический акт промышленных испытаний композиционных накладок направляющих станка 2А620 ..... | 158 |

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Требования к надежности, долговечности и эффективности тяжело нагруженных узлов трения растут. Такие узлы работают при переменных нагрузках, вибрациях и ограниченной подаче смазочного материала. В металлополимерных трибосопряжениях масляное голодание, динамические нагрузки и загрязнение контактных поверхностей увеличивают износ, сокращают ресурс оборудования и приводят к значительным экономическим потерям. Поэтому особый интерес представляют металлополимерные трибосопряжения, поскольку они обладают достаточной несущей способностью и могут работать в режиме граничного трения, и даже, кратковременно без смазочного материала.

Отметим, что традиционные подходы к повышению износостойкости узлов трения основаны на применении внешних смазочных материалов. Такие решения дороги, усложняют конструкцию и требуют более тщательного обслуживания. В ряде случаев потери смазочного материала и загрязнение окружающей среды накладывают на них экологические ограничения. В этой связи возникает необходимость разработки новых подходов к созданию функциональных композиционных материалов, способных к саморегулированию триботехнических свойств непосредственно в процессе эксплуатации. Ключевым направлением при этом является формирование такой микроструктуры композита и его механических свойств, которые будут направлены на создание на поверхности трибоконтакта вторичных структур, направленно изменяющих коэффициент трения и интенсивность изнашивания. Вторичные поверхностные структуры, представляющие собой пленки, формируемые из продуктов износа полимерной матрицы, смазочного материала и дисперсных наполнителей, выполняют защитную функцию и обеспечивают устойчивую работу трибосистемы в режимах граничного и сухого трения. Особенность композитов, применяемых в металлополимерных узлах трения, заключается и в их способности генерировать активные продукты деструкции, накапливать трибоэлектрические заряды, что

создает возможность для реализации качественно новых механизмов смазывания и самовосстановления. Отметим, что перспективный подход к созданию самосмазывающихся полимерных композитов основан на доставке смазочного материала в зону трибоконтакта с помощью микрокапсул. Капсулы с жидкими смазками встраивают в полимерную матрицу. При трении оболочка капсулы разрушается под действием механического воздействия, содержимое высвобождается и смазывает контакт локально, что снижает износ на величину от 60 до 90% по сравнению с немодифицированными композитами. Сочетание микрокапсул с дисперсными армирующими наполнителями, такими как оксиды магния ( $\text{MgO}$ ) или алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), карбидами ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ) позволяет синергетически улучшить и механические, и триботехнические характеристики композитов. Однако, для эффективной реализации такого подхода, требуется глубокое понимание механизма и кинетики образования вторичных структур, состоящих из эпоксифенольного связующего, смазочного материала и армирующих наполнителей. До настоящего времени остаются недостаточно изученными вопросы формирования композитов с определенными механическими свойствами, адаптированными под конкретные условия эксплуатации, взаимодействие высвобождаемого из микрокапсул смазочного материала с продуктами износа и наполнителями на поверхности трения, химический состав формируемых вторичных структур, а также влияние трибоэлектрических явлений на процессы формирования и разрушения пленок смазочных материалов.

Таким образом, актуальность темы исследований обусловлена научной необходимостью разработки новых высокоэффективных самосмазывающихся полимерных композиций с адаптивными свойствами, раскрытия механизма и кинетики образования вторичных структур, а также практической значимостью создания перспективных материалов для металлополимерных трибосистем железнодорожного транспорта, энергетического и тяжелого машиностроения, способных работать в условиях масляного голодания с повышенной износостойкостью и долговечностью.

О важности решения этих задач говорит тот факт, что исследования в этой области были поддержаны грантом Российского научного фонда № 21-19-00288.

### **Степень разработанности проблемы**

Теоретические и экспериментальные исследования в области повышения износостойкости, надежности и долговечности металлополимерных трибосистем ведутся на протяжении последних десятилетий как в России, так и за рубежом. Фундаментальный вклад в развитие триботехники и физики прочности полимерных композиционных материалов внесли российские научные школы академика РАН В. Е. Панина, разработавшего концепцию физической мезомеханики и многоуровневого подхода к деформации и разрушению структурно-неоднородных сред, академика РАН В. И. Колесникова, создавшего научное направление транспортной триботехники и теории износа узлов трения железнодорожного транспорта, академика РАН И. Г. Горячевой, внесшей значительный вклад в контактную механику и математическое моделирование процессов трения и износа. Механизмы трения и износа полимерных композитов различной природы исследовали также профессора Д. Т. Авдеев, В. И. Бутенко, Г. А. Гороховский, Ю. Г. Дорофеев, О. Ю. Елагина, Ю. К. Машков, С. В. Федоров и другие учёные.

В Республике Беларусь фундаментальные исследования в области трибологии полимеров проводились школами В. А. Белого, А. И. Свириденка и Н. К. Мышкина.

Современное представление фрикционного контактного взаимодействия в металлополимерных трибосопряжениях сформировалось на фундаментальной основе, заложенной И. В. Крагельским, М. Н. Добычиным, И. Г. Горячевой, В. А. Белым, Г. М. Бартеневым, Е. В. Торской, И. А. Солдатенковым, D. Tabor, F. P. Bowden, A. Shallamach, B. J. Briscoe, J. K. Lancaster и др.

Поиск путей самоорганизации при трении на основе формирования вторичных поверхностных структур изложен в классических работах Б. И. Костецкого, Л. И. Бершадского, А. А. Кутькова, Д. Н. Гаркунова, заложивших теоретические основы понимания механизмов образования

трибопленок и их роли в снижении износа. Впервые попытка связать результаты исследований вторичных структур с составом трущихся материалов была сделана в работах Н. А. Буше и его учеников.

Фундаментальные концепции микромеханики фрикционного контакта, заложенные классическими трудами И. В. Крагельского, получили свое развитие и углубление в исследованиях А. С. Кужарова и С. А. Полякова. В свою очередь, переход к анализу трибологических процессов на наноуровне отражен в работах В. Э. Бурлаковой, в которых детально раскрываются механизмы влияния наноразмерных частиц на физико-химические и триботехнические свойства смазочных материалов.

Зарубежные исследователи В. Е. Klamecki, М. Nosonovsky, М. Khonsari, G. Fuks-Rabinovich и J. Furey внесли существенный вклад в понимание трибохимических процессов и эволюции поверхностей трения при различных режимах нагружения.

В настоящее время ведущие российские научные коллективы активно разрабатывают новые полимерные композиционные материалы с улучшенными трибологическими и физико-механическими характеристиками, адаптируя их под специфические, часто экстремальные условия эксплуатации. Значительный вклад в развитие трибологии тяжелонагруженных узлов трения внесли ученые ЦНИИ КМ «Прометей» (г. Санкт-Петербург) – В. Е. Бахарева, Г. И. Николаев, А. В. Анисимов и др., специализирующиеся на разработке инновационных антифрикционных полимерных и углепластиковых материалов для судостроения, рассчитанных на длительную работу в агрессивных средах, включая морскую воду.

Проблемами структурной модификации и повышения износостойкости высокотехнологичных конструкционных пластмасс (в частности, СВМПЭ и ПЭЭК) активно занимается ИФПМ СО РАН (г. Томск) – член-корреспондент РАН С. В. Панин и др. В Институте машиностроения, материалов и транспорта СПбПУ (г. Санкт-Петербург) представители научной школы М. А. Скотниковой исследуют физико-химические аспекты трибологии, фокусируясь на изучении трибохимических реакций в зоне фрикционного контакта.

Отдельное направление развивают специалисты ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН» А. А. Охлопкова, П. Н. Петрова, М. А. Маркова и др., чьи исследования направлены на создание и исследование морозостойких триботехнических композитов, способных сохранять стабильные антифрикционные свойства в суровых климатических условиях Арктики.

Несмотря на значительное количество работ по отдельным аспектам проблемы, в доступной научной литературе отсутствуют комплексные исследования механизма и кинетики образования вторичных структур полимерных композиционных материалах на основе эпоксифенольных систем с микрокапсулированными смазочными материалами и армирующими наполнителями, которые используются в металлополимерных трибосопряжениях.

**Объект исследования** – металлополимерные трибосопряжения типа «сталь – эпоксифенольный композиционный материал», работающие в условиях граничного трения и масляного голодания.

**Предмет исследования** – закономерности формирования структуры, механических и трибологических свойств эпоксифенольных композиционных материалов, содержащих микрокапсулированные смазочные материалы и дисперсные армирующие наполнители, а также механизмы их трения, изнашивания и формирования вторичного трибослоя.

**Цель работы** – состоит в повышении износостойкости тяжело нагруженных металлополимерных узлов трения, работающих в условиях граничного и сухого трения, путем разработки эпоксифенольного композиционного материала, модифицированного микрокапсулированными смазочными материалами и дисперсными армирующими наполнителями, установление закономерностей формирования его структуры, механических и трибологических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**:

1 Разработать метод синтеза полиэфирных микрокапсул, содержащих смазочные материалы, и технологию получения эпоксифенольных

композиционных материалов, включающую введение армирующих наполнителей и микрокапсул с их магнитной ориентацией в полимерной матрице.

2 Оценить влияние концентрации гибридных наполнителей на механические свойства и трибологические характеристики композиционных материалов.

3 Выявить механизм формирования вторичных поверхностных структур в металлополимерных трибосопряжениях.

4 Установить взаимосвязь между трибоэлектрическими явлениями (трибоЭДС, ток электризации) и процессами формирования и разрушения вторичных структур в зоне трения.

5 Провести промышленные испытания разработанных композитов, оценить их эксплуатационную эффективность в реальных узлах трения и разработать рекомендации по их применению.

**Методы исследований.** Для решения поставленных в работе задач использовался комплексный междисциплинарный подход, основанный на фундаментальных положениях триботехники и механики. Такой подход продиктован необходимостью всестороннего исследования состава, структуры, механических и трибологических свойств разработанных композиционных материалов, а также механизма формирования вторичных поверхностных структур в металлополимерной паре трения.

Для исследования морфологии и размерно-структурных характеристик микрокапсул и композиционных материалов применялись методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующих электронных микроскопах ZEISS EVO MA 18. Элементный состав поверхностей трения и вторичных структур определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с применением детекторов EDAX модели X-Max 50N. Для изучения химического состава на поверхностях трения использовались современные методы спектроскопии: рентгеноэлектронная спектроскопия (РФЭС) на системе анализа поверхности Specs, инфракрасная Фурье-спектроскопия с нарушенным полным внутренним отражением (НПВО) на спектрометре Nicolet Series. Эти методы обеспечили идентификацию функциональных групп,

продуктов трибохимических реакций и компонентов смазочного материала в составе вторичных структур.

Механические свойства композитов исследовались методами индентирования на многофункциональной платформе NanoTest 600. Теоретический метод определения вязкоупругих характеристик для анализа и оценки релаксационных процессов композитов, а также прогнозирования их микротвердости при постоянной нагрузке реализован в рамках решения контактной задачи и комбинированного вычислительного алгоритма (генетический алгоритм, метод Нелдера – Мида).

Трибологические испытания проводились на машинах трения ИИ 5018 и СМТ в контактной паре «сталь – полимер» при различных нагрузках и скоростях скольжения с определением коэффициента трения и интенсивности изнашивания. Планирование экспериментов по оценке влияния нагрузки и скорости скольжения на трибологические характеристики осуществлялось с использованием методов математического планирования эксперимента. Для исследования трибоэлектрических явлений была разработана специальная методика измерения трибоэлектродвижущей силы (трибоЭДС) и тока электризации в процессе трения, позволяющая установить взаимосвязь между электрическими сигналами и процессами формирования и разрушения вторичных структур.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

1 Разработан и реализован подход к формированию эпоксифенольных композиционных материалов, сочетающих механическое упрочнение оксидным наполнителем (MgO) и самосмазывание за счет смазочного материала, заключенного в микрокапсулы, обеспечивающий снижение износа и коэффициента трения.

2 Показано, что введение 1 мас. % MgO и 1 мас. % микрокапсул с индустриальным маслом И-40 в эпоксидную матрицу обеспечивает существенное снижение интенсивности изнашивания и коэффициента трения по сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой.

3 Выявлено влияние наполнителей на реологические свойства материалов на основе метода идентификации вязкоупругих свойств полимерных композитных материалов с учетом экспериментальных данных индентирования.

4 Установлено, что механизм формирования вторичных поверхностных структур в металлополимерном трибосопряжении с композитом, содержащим 1 мас. % MgO и 1 мас. % микрокапсулированного И-40, носит трехстадийный характер с циклическим обновлением трибослоя, что подтверждено данными ИК-НПВО, РЭМ/ЭДС и РФЭС.

5 Выявлена корреляция между характером трибоэлектрических сигналов (трибоЭДС) и стадиями формирования и разрушения вторичных структур и показана возможность использования трибоЭДС в качестве информативного параметра состояния граничного слоя в металлополимерном контакте.

#### **Теоретическая значимость исследования:**

1 Установлено влияние концентрации и состава гибридных наполнителей на вязкоупругие свойства полимерных композиционных материалов, прогнозирование их релакционной микротвердости при постоянной нагрузке с течением времени на основе аналитического решения контактной задачи и применения гибридного вычислительного алгоритма при использовании данных индентирования.

2 Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения проведен анализ процессов формирования вторичных структур.

#### **Практическая ценность исследования:**

1 Разработаны технологические подходы к внедрению микрокапсулированных смазок в эпоксидную матрицу с локализацией их у контактной поверхности детали.

2 Установлены закономерности образования вторичных структур и их влияние на величину коэффициента трения и интенсивности изнашивания модифицированных композитов на основании проведенных экспериментальных

исследований, а также подтверждена применимость трибоэлектрических методов контроля для мониторинга состояния граничного смазочного слоя.

3 Промышленная апробация предложенного композита, из которого были изготовлены накладки направляющих горизонтально-расточного станка, проведенная в ООО «РостИнТех», подтвердила эффективность предложенного материала и возможность его практического использования.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1 Комплексный подход к созданию эпоксифенольных композиционных материалов, сочетающих механическое упрочнение и самосмазывание за счет микрокапсулированных смазочных материалов в матрице, обеспечивающий синергетическое снижение износа и коэффициента трения.

2 Экспериментально установленные зависимости триботехнических свойств созданных композиционных материалов от состава и концентрации наполнителей.

3 Теоретико-экспериментальный метод идентификации вязкоупругих характеристик композитов и установленные зависимости этих свойств от состава и концентрации наполнителей на основе данных инструментального индентирования.

4 Результаты экспериментальных исследований перспективного композита, позволившие получить нелинейную закономерность изменения коэффициента трения и интенсивности изнашивания от нагрузки и скорости при сухом и граничном трении, выявить механизм формирования вторичных поверхностных структур в металлополимерных трибосопряжениях и установить взаимосвязь между трибоэлектрическими явлениями и процессами формирования и разрушения вторичных структур в зоне трения.

**Достоверность и обоснованность научных результатов** обеспечиваются применением современного высокоточного оборудования и методов исследования, использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методик, соблюдением стандартизированных процедур испытаний, обработкой результатов с применением методов математической статистики, согласованностью экспериментальных и теоретических данных, полученных в рамках моделей

механики контактного взаимодействия, а также подтверждением результатов в ходе промышленных испытаний разработанного композиционного материала.

**Апробация работы.** Результаты по теме диссертационной работы были представлены на Международной научно-практической конференции «Транспорт: наука, образование, производство» (г. Ростов-на-Дону, 2012, 2020 гг.), научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития транспорта, промышленности и экономики России» (ТрансПромЭк-2018), (г. Ростов-на-Дону), Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2025) (г. Гомель, Беларусь), семинарах лаборатории «Транспорт, композиционные материалы и конструкции» Южного научного центра РАН.

**Публикации.** Основное содержание работы и результаты исследований опубликованы в 14 научных публикациях (общим объемом 5,69 п.л., лично автору принадлежат 2,11 п.л.), из них 6 публикаций – в изданиях, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки России, в том числе 5 – по научной специальности 2.5.3, 3 публикации – в изданиях, индексируемых в Scopus и/или Web of Science, получен 1 патент Российской Федерации на изобретение, 4 публикации представлены в иных научных изданиях и сборниках.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, библиографического списка из 172 наименований. Общий объем работы составляет 159 страниц, включает 41 рисунок и 17 таблиц.

**Благодарности.** Автор благодарит кандидата технических наук Дмитрия Сергеевича Мантурова за поддержку и помощь в проведении исследований, а также выражает признательность коллективу научно-исследовательской части кафедры «Теоретическая механика» ФГБОУ ВО РГУПС.

## **Глава 1. ТРИБОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ**

### **1.1 Полимерные композиционные материалы**

Полимерные композиционные материалы широко применяются в качестве антифрикционных и износостойких элементов в машиностроении, транспортном и энергетическом оборудовании благодаря сочетанию низкой плотности, высокой удельной прочности, хорошей демпфирующей способности и возможностям целенаправленной модификации структуры [1–3]. Снижение потерь на трение и изнашивание рассматривается как значительный резерв сокращения мирового энергопотребления и связанных с ним экономических и экологических издержек [38]. Наиболее распространенными полимерными матрицами для трибоматериалов являются различные типы эпоксидных, фенольных, полиимидных, полиамидных, фторполимерных и полиэфирэфиркетоновых смол [3–5].

Эпоксидные смолы, в частности эпоксидно-диановые, представляют собой термореактивные олигомеры, содержащие эпоксидные группы, способные к отверждению с образованием трехмерной сетчатой структуры [5]. Они обладают высокой адгезией к металлам, хорошими механическими и электроизоляционными характеристиками, а также химической стойкостью, что делает их привлекательными для использования в качестве связующего в композиционных материалах трибоназначения [3, 6]. Однако чистые эпоксидные смолы, как правило, характеризуются сравнительно высокой хрупкостью и ограниченной ударной вязкостью, что требует применения модифицирующих добавок – эластомеров, термопластов, наночастиц, гибридных связующих [5].

Фенольные и эпоксифенольные связующие обладают повышенной термической стабильностью, огнестойкостью и устойчивостью к агрессивным средам [8, 9]. Модификация эпоксидных и фенольных систем позволяет повысить термостойкость и улучшить механические свойства [8–10]. Так, в работе [8] показано, что введение фенольного компонента в эпоксидную матрицу позволяет

снизить пористость, повысить прочность на изгиб и термостойкость, сохранив при этом технологичность переработки.

Трибологические свойства эпоксидных композитов определяются как характеристиками самой матрицы (вязкоупругие, физико-химические свойства), так и типом, размером, формой, и концентрацией наполнителей, а также состоянием границы раздела «матрица – наполнитель» [3, 4]. В работах [4, 11] показано, что введение дисперсных твердых наполнителей (карбидов, оксидов, нитридов) позволяет повысить твердость и износостойкость материалов, однако при превышении оптимальной концентрации наблюдаются рост хрупкости и ухудшение трибологических характеристик из-за агломерации частиц и концентрации напряжений в окрестности дефектов.

Отдельный класс антифрикционных композитов составляют материалы с наполнением твердыми смазочными материалами (PTFE, графит,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) и различные виды самосмазывающихся композитов, в которых смазочный материал либо равномерно распределен в объеме матрицы [52, 53], либо локализован в виде включений, пленок или микрокапсул [1–3]. Такие системы предназначены для работы в условиях недостаточной внешней смазки, обеспечивая снижение коэффициента трения и интенсивности изнашивания за счет формирования в зоне контакта смазочных пленок и вторичных структур.

Отметим также концепцию самовосстанавливающихся полимеров и композитов, которая получила значительное развитие в последние два десятилетия, что связано с необходимостью повышения ресурса изделий и снижения затрат на обслуживание и ремонт [2, 13, 14, 18]. Самовосстановление может реализовываться за счет как внутренних, так и внешних механизмов [2]:

– внутренние механизмы основаны на обратимых химических или физико-химических взаимодействиях (динамические ковалентные связи, водородные связи, ион-дипольные взаимодействия), позволяющих материалу частично восстанавливать свои свойства без дополнительного источника восстановителя [2, 15];

– внешние механизмы реализуются за счет введения в материал резервуаров с восстановителем (микрокапсул), высвобождаемых при повреждении их оболочки [2, 13, 14].

Для трибологических систем наибольший интерес представляют капсульные системы, в которых находится смазочный материал или реакционноспособный мономер. При воздействии нагрузки и возникновении микротрещин микрокапсулы разрушаются, высвобождая содержимое в зону трения, где оно либо обеспечивает смазочный эффект, либо участвует в локальной реполимеризации и «заживлении» трещин [2, 16].

Исследования микрокапсульных систем с жидкими смазочными материалами показывают, что введение маслонаполненных микрокапсул в эпоксидную матрицу позволяет снизить коэффициент трения и интенсивность изнашивания. Эффективность таких систем зависит от концентрации микрокапсул, материала их оболочки, состава смазочного ядра и прочности сцепления капсул с полимерной матрицей [20, 21, 57–60]. Капсулы с жидкой смазкой, снижают жесткость матрицы. Но благодаря упругой полимерной оболочке и ее высокой адгезии к эпоксидной смоле капсулы способны воспринимать часть приложенной нагрузки. При трении оболочка разрушается, смазочный материал высвобождается, и контактные поверхности работают в условиях граничного трения.

Микрокапсулы с полиэфирными, полиуретановыми, карбамидо- и меламиноформальдегидными оболочками получают разными методами, включая межфазную поликонденсацию, полимеризацию *in situ* и послойную сборку. Это позволяет регулировать размер капсул, толщину оболочки и содержание ядра. [19, 23, 54–60].

В маслонаполненных микрокапсулах, предназначенных для модифицирования эпоксидных композитов, в качестве смазочного ядра могут применяться индустриальные, растительные и синтетические масла, в частности индустриальное масло И-40, подсолнечное масло и диоктилсебацинат [21].

В большинстве публикаций основное внимание уделяется снижению коэффициента трения и износа за счет высвобождения смазки, однако вопросы формирования устойчивых вторичных структур, их химического состава и морфологии, а также влияния микрокапсульных систем на трибоэлектрические свойства контактной пары исследованы существенно меньше [2, 16].

## **1.2 Теоретические основы граничного трения и механизма смазывания. Механизмы формирования вторичных структур в металлополимерных контактах**

Трение, изначально трактовавшееся как чисто механическое сопротивление относительному перемещению тел, с течением времени стало рассматриваться как многофакторный процесс изменения структуры поверхностных слоев материалов в результате контактного взаимодействия. Развитие научных представлений в этой области привело к формированию молекулярных моделей, описывающих взаимодействие контактируемых тел на атомарном уровне. В основе фрикционного взаимодействия лежит циклический процесс образования и разрушения вторичных структур в зоне контакта, что экспериментально установлено для металлов Б. И. Костецким [61], для полимеров – Г. А. Гороховским [62], а для пары «полимер – металл» – В. А. Белым [63].

Формирование вторичных структур определяется структурно-температурными изменениями контактирующих поверхностей и последующей пассивацией образовавшихся слоев. Развивая данный подход, Б. И. Костецкий [64] связывал трение с локальным образованием вторичных структур в тонком поверхностном слое вследствие структурной приспособляемости трибосопряжения. Эта концепция была поддержана академиком П. А. Ребиндером [65] и получила дальнейшее развитие в исследованиях Л. И. Бершадского [66]. Параллельно с феноменологическим описанием вторичных структур формировался математический аппарат механики контактного взаимодействия трущихся тел. Значительный вклад в это направление внесла школа академика РАН

И. Г. Горячевой, разработавшая методы решения контактных задач трибологии с учетом сцепления, износа и реологических свойств контактирующих тел [67, 68].

При анализе процесса трения и износа И. В. Крагельский [69] предложил различать три последовательных этапа: взаимодействие поверхностей, изменения в поверхностных слоях и разрушение поверхностей. Первый этап – взаимодействие поверхностей трения, имеющее двойственную молекулярно-механическую природу. Механическая составляющая обусловлена взаимным внедрением выступов вследствие шероховатости, волнистости и неоднородности механических свойств контактирующих тел, а молекулярная составляющая – адгезионным взаимодействием вплоть до схватывания (образования мостиков холодной сварки), возникающим одновременно с механической составляющей на участках, сближенных на расстояние действия межмолекулярных сил. Пятна касания, образующиеся, существующие и исчезающие при совместном действии нормальных и тангенциальных сил, формируют фрикционные связи. Близкие по постановке задачи предварительного, то есть возникающего до начала макроскольжения, смещения контактирующих поверхностей рассматривались Д. Т. Авдеевым применительно к прессовым соединениям [70]. Второй этап – изменения в поверхностном слое. Поверхностные слои трущихся тел изменяются под действием значительных упругих и пластических деформаций, развивающихся в тонком поверхностном слое и приводящих к его нагреву, а также вследствие физического и химического взаимодействия со средой: адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера), диффузионного насыщения элементами из среды и контртела, окисления. Переход от приработки к установившемуся режиму изнашивания твердых смазочных покрытий получил теоретическое обоснование в работах школы академика И. Г. Горячевой [67, 68, 71–74]. Третий этап связан с разрушением поверхностей и образованием частиц износа.

Г. А. Гороховский полагал [62], что фрикционное нагружение полимерного материала в тяжелонагруженных узлах трения вызывает механическое разрушение макромолекул; интенсивность этого процесса зависит от износостойкости металлического контртела, на которое, в свою очередь, полимер оказывает

диспергирующее и адсорбирующее воздействие. Согласно В. А. Белому [63, 76, 77], измельчение материала в приповерхностном слое вследствие многократной пластической деформации приводит к усталостному разрушению, которое развивается, сопровождаясь изменением физико-химических свойств материала. Современные исследования структуры и свойств поверхностного слоя деталей трибосистем, развивающие эти представления на новом методическом уровне, в том числе с учетом нанотрибологических характеристик поверхностей, проводятся В. И. Бутенко [78, 79].

Методами спектрального анализа, получившими развитие в Национальной академии наук Беларуси под руководством В. А. Белого, установлено, что определяющую роль в формировании вторичных структур при трении сильнополярных полимеров играют свободные радикалы, возникающие на поверхности трения [81–83, 143]. Принципы структурно-энергетической самоорганизации, протекающей при синтезе и трении композитов на основе политетрафторэтилена, детально раскрыты в работах Ю. К. Машкова [80, 84, 85]. Установлено также, что помимо поверхностного слоя продукты износа на 20–25 % подвержены физико-химическим превращениям [86–89].

Режимы смазки в узлах трения традиционно характеризуются через безразмерный параметр  $\lambda$ , представляющий собой отношение толщины смазочного слоя к суммарной высоте микронеровностей поверхностей [34].

Различают три основных режима:

- гидродинамическая смазка ( $\lambda > 3$ ), при которой поверхности полностью разделены слоем смазки;

- смешанная смазка ( $1 < \lambda < 3$ ), когда часть нагрузки передается через смазку, а часть – через контакт отдельных шероховатостей;

- граничное трение ( $\lambda < 1$ ), при котором несущая способность смазочного слоя недостаточна для полного разделения поверхностей, и характер взаимодействия определяется тонким адсорбционным слоем смазочного материала и состоянием поверхностных пленок [34, 35].

Для тяжело нагруженных узлов трения, работающих в условиях масляного голодания, преобладающим режимом является граничное трение. В этом случае снижение износа и коэффициента трения достигается за счет формирования на поверхностях трения устойчивых граничных пленок, включающих адсорбированные молекулы смазки, продукты трибохимических реакций и твердые частицы наполнителей [34, 36, 37]. Формированию таких плёнок способствуют модификаторы трения – поверхностно-активные вещества с полярными функциональными группами ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{PO}_x$ ,  $-\text{SO}_x$ ), которые обеспечивают адсорбцию на металле и ориентацию углеводородных цепей перпендикулярно его поверхности [37, 39].

При использовании маслонаполненных микрокапсул в эпоксидных композитах смазочный материал локально высвобождается вследствие разрушения оболочек капсул в зоне фрикционного контакта. Выделившееся масло поступает на контактирующие поверхности, формирует смазочный слой и способствует снижению коэффициента трения и интенсивности изнашивания [21, 23, 24, 57–60]. При этом смазочный материал может взаимодействовать с продуктами износа полимерной матрицы и твердыми наполнителями, формируя комплексные вторичные структуры, обеспечивающие снижение касательных напряжений и защиту металла от интенсивного износа [40–42].

Формирование вторичных поверхностных структур в процессах трения является ключевым фактором, определяющим долговечность и надежность узлов трения [40–43]. Многочисленные исследования показывают, что механизм формирования трибопленок носит многостадийный характер [40, 41, 43] и включает:

- механическое отделение частиц износа от поверхности полимера;
- их трибохимическое окисление и модификацию в зоне трения под воздействием температуры и давления;
- механическое и адгезионное осаждение продуктов износа на контртеле;
- рост и уплотнение пленки за счет последующего накопления частиц;

– циклическое разрушение и восстановление пленки под действием сдвиговых напряжений.

В. Джейном и С. Бахадуром [75] было сформулировано представление о направленности массопереноса при трении полимера по полимеру. Методами ИК-спектроскопии и дифференциального термического анализа было показано, что перенос материала всегда осуществляется от полимера с меньшей плотностью энергии когезии к полимеру с большей плотностью энергии, при этом полярность контактирующих полимеров выступает лишь индикатором, а не причиной [75]. В современных исследованиях металлополимерных трибосопряжений установлено, что перенос материала происходит, если прочность межфазной адгезионной связи превышает когезионную прочность более слабого из контактирующих материалов, при этом разрушению и переносу подвергается именно этот материал [25]. Для металлополимерных трибосопряжений при определенных условиях возможен и обратный перенос металла на поверхность полимера [25]. Действующие на межфазной границе силы разделены по характерным расстояниям: ковалентные связи доминируют на расстояниях до 0,5 нм, ионные и ван-дер-ваальсовы силы эффективны в диапазоне 1–100 нм, а водородные связи формируются в полимерах, содержащих группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NHCO}$  [25]. Отдельно описан эффект электризации контакта, где металл выступает донором электронов, а поверхность полимера после разрыва контакта приобретает отрицательный заряд [25].

G. Bahlakeh с соавторами [26] дал наиболее детализированное объяснение взаимодействия полимера со стальной поверхностью на основе методов молекулярной динамики и квантовой химии. Авторы рассчитали энергии связи аминоамидно-отвержденного эпоксиды с тремя типами оксидов железа, естественным образом присутствующими на поверхности стали:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Механизм адсорбции определен как электростатическое и донорно-акцепторное взаимодействие, а на гидроксильированных участках поверхности дополнительно реализуется водородное связывание, существенно усиливающее адгезию [26]. Показано также, что тип ковалентной сшивки между отвердителем и эпоксидной смолой определяет итоговую адгезию отвержденного полимера к оксиду железа, а

результаты моделирования согласуются с более ранними экспериментальными оценками кислотно-основных свойств оксидов железа, полученными методом РФЭС [26].

Отдельного внимания заслуживает установленный в ряде современных работ факт, что ненаполненная эпоксидно-диановая смола часто не способна образовывать связную пленку переноса на стали в отличие от термопластичных полимеров (ПТФЭ, ПЭ) [27, 31, 33]. R. Jayasinghe [27] с соавторами показали, что чистый эпоксид не формирует сплошной пленки при трении по хромистой стали, подвергаясь фрагментации без образования переносного слоя, тогда как введение 0,3 вес.%  $\text{MoS}_2$  приводит к образованию когезионной наполненной пленки на контртеле с содержанием  $\text{MoS}_2$  2,46–5,27 вес.% в зависимости от режима испытаний, что значительно снижает скорость износа и стабилизирует коэффициент трения на уровне 0,33. Аналогичный эффект отмечен для эпоксидных смол, модифицированных гибридными наполнителями ( $\text{MoS}_2$ , графит) [28–30], улучшающими связывание пленки на контртеле. Влияние графитового наполнителя на износ при сухом скольжении эпоксидных углепластиков, включая абразивный режим, исследовано в работе [44].

Обобщающая двухстадийная модель формирования пленки переноса для высокопрочных полимерных композитов на металлическом контртеле предложена в работе С. В. Панина с соавторами [31]. Первая стадия – потеря материала матрицы вследствие истирания и взаимодействия с микронеровностями контртела, вторая стадия связана с условиями, при которых образовавшаяся пленка закрепляется и удерживается на поверхности контртела в течение длительного времени, при этом более тонкие пленки, как правило, демонстрируют более высокую адгезионную устойчивость, чем толстые [31]. Повышенная поверхностная энергия матрицы или наполнителя и наличие функциональных групп способствуют удержанию пленки на поверхности контакта; формирование пленки часто сопровождается трибохимическими реакциями – окислением и разложением наполнителей. Особое значение для понимания механизмов формирования вторичных структур имеют инструментальные методы анализа

поверхности трибоконтакта – сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионным анализом (ЭДС), рентгеновский микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и инфракрасная Фурье-спектроскопия в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), – позволяющие идентифицировать элементный и химический состав пленок и эволюцию граничного слоя во времени [31, 40, 42, 43].

Таким образом, для эпоксидных композитов показано, что при трении по стали формируются пленки переноса, содержащие фрагменты эпоксидной матрицы, продукты ее окисления, а также частицы наполнителей, при этом характер пленки (сплошная, островковая, неустойчивая) существенно влияет на коэффициент трения и износ [27, 31–33, 141]. При наличии в композите твердых наполнителей последние могут переноситься на металлическую поверхность, участвовать в формировании защитных слоев и частично выполнять роль твердой смазки [11, 32, 33].

Непосредственное формирование пленки переноса при использовании маслонаполненных микрокапсул показано А. В. Сидашовым и М. В. Бойко. При трении композита на основе фенилона ФС-2, содержащего микрокапсулы с диоктилсебагинатом, по стали AISI 420 на металлической поверхности формировалась пленка переноса. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в ее составе были обнаружены фрагменты полимерной матрицы и компоненты капсульной системы [23].

Использование маслонаполненных микрокапсул обеспечивает локальное поступление жидкого смазочного материала непосредственно в зону контакта. Разрушение оболочек микрокапсул сопровождается выделением масла, которое способствует формированию смазочного слоя, уменьшению касательных напряжений и снижению интенсивности изнашивания полимерного композита [21, 23, 24, 57–60]. При этом характер и устойчивость вторичных структур зависят от полярности и вязкости смазки, ее способности к химическому и физико-химическому взаимодействию с металлом и полимерной матрицей.

### 1.3 Армирующие наполнители в эпоксидных композитах и их влияние на износ

Введение дисперсных минеральных и керамических наполнителей в эпоксидную матрицу является одним из наиболее эффективных способов повышения твердости и износостойкости композитов [3, 4, 11]. При этом тип наполнителя, его размер, форма и концентрация существенно влияют на структуру и свойства материала.

Карбиды ( $B_4C$ ,  $SiC$ ) и бор содержат твердые частицы с высокой микротвердостью, способные усиливать несущую способность композита [17, 140], но при превышении оптимальной концентрации они могут инициировать абразивное изнашивание как полимерной матрицы, так и металлического контртела [4, 11, 17]. Оксидные наполнители, такие как  $Al_2O_3$ , как правило, обеспечивают более мягкое упрочнение и могут участвовать в формировании защитных пленок на поверхности трения [7, 102].

Исследования эпоксидных композитов с оксидом магния показали, что введение 1–5 мас. %  $MgO$  приводит к увеличению модуля упругости и микротвердости, при этом оптимальная концентрация зачастую составляет около 1 мас. %, при которой достигается максимальный баланс между упрочнением и сохранением достаточной вязкости материала. Показано, что  $MgO$  способен взаимодействовать с функциональными группами полимерной матрицы, повышая степень кристалличности и плотность сшивки, а также участвовать в формировании вторичных структур при трении [20, 45].

Для трибологических систем «сталь – эпоксидный композит» необходимо, чтобы частицы наполнителя не вызывали интенсивного абразивного износа стального контртела. В связи с этим использование сравнительно мягкого оксида магния в сочетании с микрокапсулированной смазкой представляется более предпочтительным, чем применение сверхтвердых карбидов и борсодержащих наполнителей, потенциал которых реализуется не всегда и может приводить к преждевременному разрушению поверхностей трения [4, 11, 12].

#### **1.4 Электризация и трибоэлектрические эффекты в полимерных трибосистемах**

Трибоэлектрический эффект – электризация тел при их контакте и последующем разделении – сопровождает большинство трибосистем, особенно пары «металл – диэлектрик» [46–48]. В полимерных композиционных материалах процессы электризации определяют распределение зарядов на поверхности и в объеме материала, влияют на адгезию частиц износа, смазки и загрязнений, а также могут выступать индикатором состояния граничного слоя [46–49].

Механизм трибоэлектрической зарядки полимеров включает перенос электронов, ионов и радикалов, а также изменение поверхностных состояний и локальных уровней энергии [46, 48, 49]. В системах с жидким смазочным материалом дополнительный вклад вносит поляризация ионов и смазки в электрическом поле, что может приводить к изменению знака и величины трибоЭДС [47, 49].

Для эпоксидных композитов характерно высокое объемное сопротивление, что затрудняет прямое измерение трибоЭДС традиционными методами. В этой связи особое значение приобретает развитие высокоомных схем измерения, компенсационных и мостовых методов, позволяющих регистрировать как постоянную, так и переменную составляющие трибоЭДС без шунтирования источника [48, 50, 51]. Показано, что частотная зависимость сопротивления эпоксидных смол такова, что сопротивление переменному току на несколько порядков ниже сопротивления постоянному, что открывает возможность регистрации динамических процессов зарядки и разрядки в зоне трения [48, 49].

Взаимосвязь трибоэлектрических процессов с формированием вторичных структур и смазочных пленок изучена пока недостаточно. Отмечается, что изменение знака и амплитуды трибоЭДС может коррелировать с этапами формирования и разрушения трибопленок, а также с переходами между режимами трения [47, 49, 22]. Для композитов с микрокапсулированным смазочным материалом можно предположить, что появление и стабилизация смазочного слоя

в зоне контакта будет сопровождаться изменениями трибоЭДС, что в свою очередь может быть использовано для диагностики состояния трибосопряжения.

### **1.5 Анализ состояния вопроса и постановка задач исследования**

Анализ литературных источников позволяет сформулировать следующие выводы:

1 Полимерные композиционные материалы на основе эпоксифенольных смол широко исследованы и применяются в качестве антифрикционных материалов, однако большинство работ посвящено системам либо без микрокапсулированных смазок, либо с относительно высокими концентрациями капсул, но без комплексного анализа влияния микрокапсул на их механические, трибологические и электрические свойства [1, 3–5].

2 Самовосстанавливающиеся и самосмазывающиеся композиты с микрокапсулированными жидкими смазками продемонстрировали высокую эффективность в снижении коэффициента трения и износа, но роль микрокапсул в формировании устойчивых вторичных структур на поверхности трения, а также влияние типа и концентрации армирующих наполнителей на эти процессы изучены недостаточно полно [2, 13–16, 21, 23, 24, 57–60].

3 Работы по применению оксидных наполнителей показывают их высокую эффективность в упрочнении полимерной матрицы и улучшении трибологических характеристик, но синергетический эффект их совместного использования с микрокапсулированными смазочными материалами в эпоксифенольных композитах практически не исследован [11, 45].

4 Формирование вторичных структур в металлополимерных трибосопряжениях изучено главным образом для систем без микрокапсул или с классическими смазочными компонентами. Комплексное применение ИК-НПВО, РЭМ/ЭДС и трибоэлектрических методов для анализа пленок, образующихся при трении композитов с микрокапсулированными смазочными материалами, в доступной литературе практически не встречается [20–22, 40–43, 57–60].

5 Вопросы взаимосвязи трибоэлектрических явлений и процессов формирования и разрушения вторичных структур, а также влияния жидкой инкапсулированной смазки на знак и амплитуду трибоЭДС остаются малоизученными, особенно для эпоксифенольных композитов [22, 46–49].

Указанные обстоятельства определяют научную и практическую значимость настоящего исследования, направленного на разработку эпоксифенольных композиционных материалов с микрокапсулированными смазочными материалами и оксидными наполнителями для тяжелонагруженных металлополимерных трибосопряжений, а также на установление механизмов их трения, износа и формирования вторичных поверхностных структур в условиях граничного трения и масляного голодания.

## **Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

В современном машиностроении одной из ключевых задач является повышение надежности и долговечности тяжело нагруженных узлов трения. Для решения этой задачи разрабатываются новые композиционные материалы на основе эпоксифенольных смол, которые обладают уникальными свойствами, способствующими улучшению эксплуатационных характеристик данных узлов.

Разрабатываемый композиционный материал на основе эпоксифенольных смол предназначен для использования в тяжело нагруженных узлах трения, где требуется высокая износостойкость и устойчивость к механическим нагрузкам. Одним из ключевых этапов разработки является синтез микрокапсул, которые внедряются в композиционный материал для улучшения его эксплуатационных характеристик. Микрокапсулы могут содержать различные вещества, способствующие улучшению трения и снижению износа.

Для оценки свойств разработанного композиционного материала применяются различные методы испытаний. Для проведения данных испытаний используется современное оборудование, включая спектрометры, универсальные испытательные машины, трибометры.

Таким образом, данный раздел описывает основные материалы, методы и инструментарий, используемые для разработки и испытаний композиционных материалов на основе эпоксифенольных смол, предназначенных для тяжело нагруженных узлов трения.

### **2.1 Структура исследований**

На основании проведенного анализа применяемых материалов в трибосопряжениях машин и агрегатов, работающих в условиях высоких нагрузок, можно сделать вывод о том, что широкое распространение получили композиционные материалы на полимерной основе. Применение композиционных материалов в условиях, не позволяющих технологически обеспечить наличие

смазочного материала или в условиях масляного голодания, обеспечивает стабильную работу узла трения.

Создание в узлах трибосопряжения условий граничного трения, способствующих эффективному функционированию механизмов, что в свою очередь увеличивает производительность агрегатов, является ключевым аспектом металлополимерных трибосопряжений. Чтобы осуществить поставленную задачу, необходимо изучить взаимодействия пар трения при различных условиях нагружения, физические и химические свойства материалов, их взаимодействие в матрице полимера с учетом концентрации и способа распределения, а также необходимо учитывать несущую способность создаваемого материала.

Для достижения поставленной в настоящей работе цели и решения ее задач была составлена обобщенная структурная схема исследований (рисунок 2.1), которая определяет следующие этапы исследования:

- выбор материалов для создания оболочки, способной удерживать смазочный материал, и синтез микрокапсул;
- выбор наполнителей, обеспечивающих армирующие способности матрицы полимера;
- исследование трибологических характеристик композиционного материала при разных концентрациях добавок;
- исследование физико-механических характеристик созданных композитов.

На основании полученных результатов теоретических и инструментальных исследований подготовленных образцов проведена прикладная апробация разработанного материала в рамках промышленных испытаний с выработкой практических рекомендаций для дальнейшего применения.

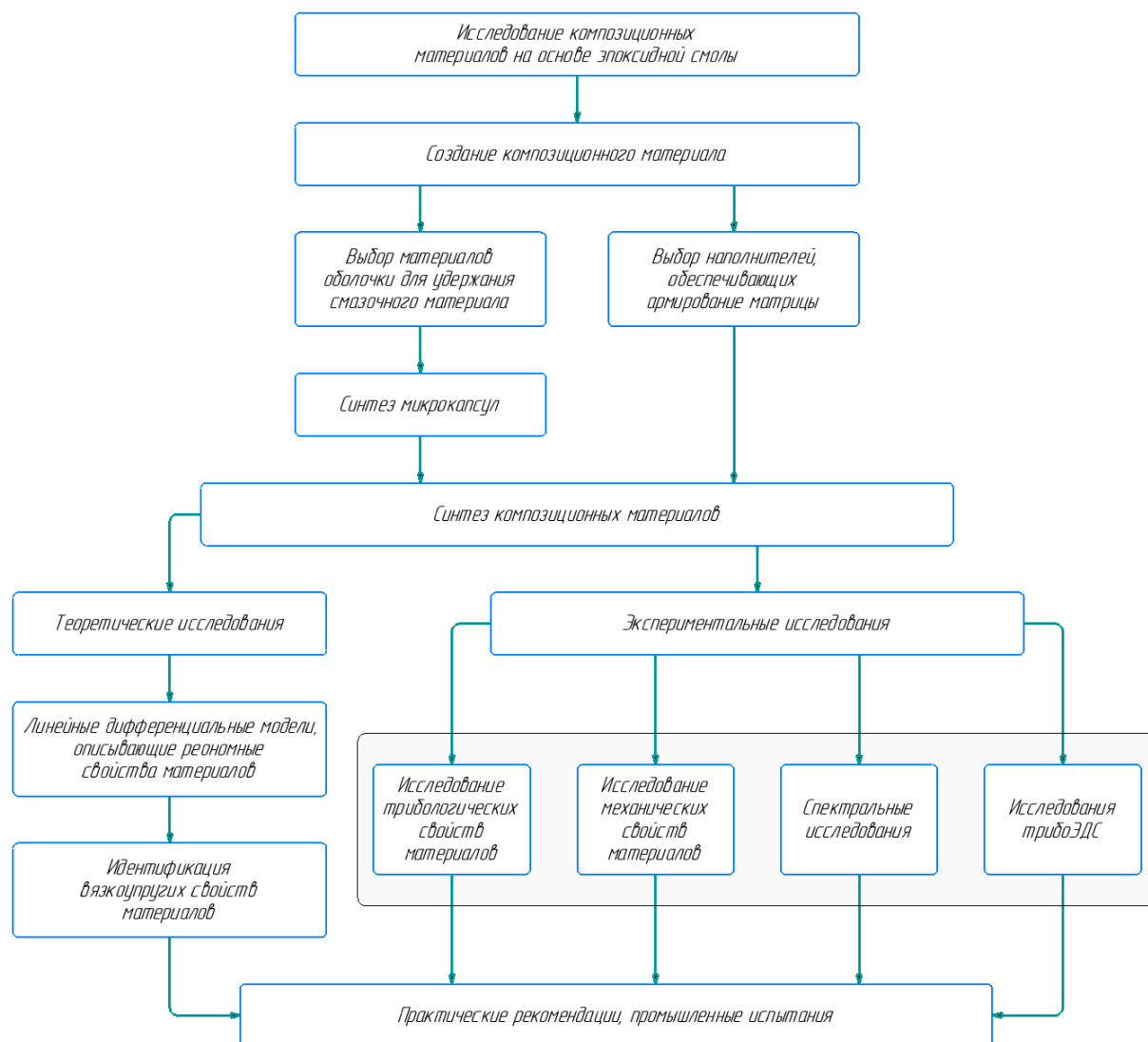


Рисунок 2.1 – Структурная схема исследований

## 2.2 Методика синтеза микрокапсул

### 2.2.1 Теоретические основы формирования полиэфирных оболочек

Микрокапсула представляет собой каплю масла микронных размеров, заключенную в полимерную оболочку. Микрокапсулы выделяют смазочные материалы лишь при разрушении в результате воздействия на них внешних нагрузок. Данный подход повышает экологичность полимерных композиционных материалов, модифицированных инкапсулированными смазочными материалами, так как смазывание осуществляется локально, что предотвращает загрязнение окружающей среды. Важность проблем создания адаптивных

самозалечивающихся материалов, разработки единой концепции самовосстановления подчеркнуты в работе [2, 90], в которой дан сравнительный анализ механизмов заживления и методов изготовления микрокапсул.

Под оболочкой микрокапсулы понимается тонкое тело, ограничиваемое криволинейной поверхностью с малой толщиной. Вещество оболочки, инкапсулируемый смазочный материал и раствор, в котором осуществляют реакцию получения микрокапсул, должны обладать свойством взаимной нерастворимости. Это условие определяется слабостью межмолекулярных сил взаимодействия между оболочкой, ядром и маточным раствором.

Оболочка, формирующая вокруг смазочного ядра замкнутую сферическую структуру, должна обеспечивать минимальную площадь поверхности при заданном объеме ядра. Этому способствует слабая адгезия материала оболочки к разделяемым средам.

### ***2.2.2 Процедура синтеза микрокапсул***

Одним из распространенных способов получения микрокапсул является формирование оболочки в эмульсии типа «масло в воде» [19]. Требуемые углы смачивания водой от  $80^\circ$  до  $110^\circ$  имеют полиэфиры. Синтез полиэфирных оболочек можно осуществить при химической реакции галогенангидридов дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов.

Синтез осуществляли химическим методом за счет реакции взаимодействия себацилхлорида (хлорангидрид дикарбоновой кислоты) и многоатомных спиртов (содержат в своей структуре две или более групп  $-\text{OH}$ ) в эмульсии типа «масло в воде».

Для осуществления реакции синтеза микрокапсул предварительно подготовили масляную эмульсию, состоящую из 0,478 г себацилхлорида, 0,5 мл Polysorb-20 (ПАВ – стабилизатор) и 2 мл масла (индустриального масла И-40, подсолнечного масла, или диоктилсебагината (ДОС)) в 50 мл воды. Для диспергирования масла в воде раствор подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 минут до образования устойчивой эмульсии. На магнитной мешалке к

полученной эмульсии приливали по каплям раствор, содержащий 0,5 мл Polysorb-20, 0,8 мл этиленгликоля и 0,5 мл тетраметилэтилендиамина в 50 мл воды. Полученную реакционную смесь оставляли перемешиваться на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 5 часов, а через 24 часа центрифугировали при скорости 5 000 об/мин. Микрокапсулы, сгруппированные поверх водной фазы, переносили на часовое стекло и высушивали [91].

Схемы химических реакций, протекающих при синтезе полиэфирных оболочек микрокапсул из себацилхлорида и этиленгликоля, приведены на рисунке 2.2.

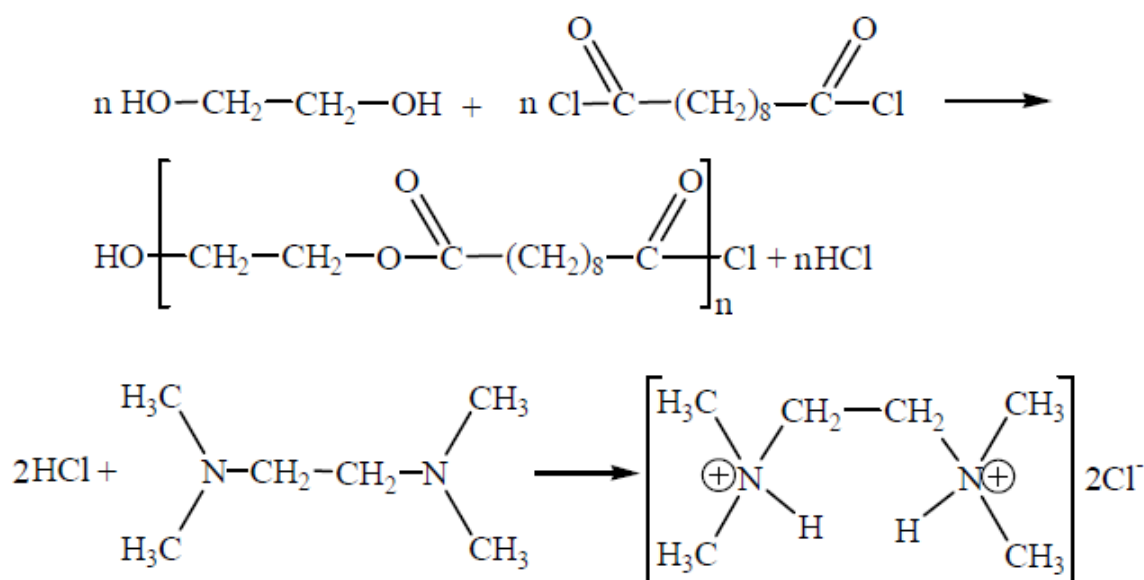


Рисунок 2.2 – Схемы химических реакций, протекающих при синтезе микрокапсул

### 2.2.3 Контроль качества микрокапсул

Анализ полученных микрокапсул выполнялся методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Оптические микрофотографии позволили оценить общий размерный диапазон частиц, который составлял менее 15 мкм. Более точные данные были получены методом СЭМ. Установлено, что часть микрокапсул обладает сферической формой и размером порядка 2 мкм, однако преобладающее большинство частиц имеют эллипсоидную форму с характерным размером более 5 мкм (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристики синтезированных микрокапсул

| Тип капсулы               | Среднее значение размера, мкм | Форма           | Полидисперсность | Толщина оболочки, мкм |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-----------------------|
| A237 (И-40)               | 8–12                          | Эллипсоидальная | Средняя          | 0,5–1,0               |
| A241 (подсолнечное масло) | 10–15                         | Эллипсоидальная | Средняя          | 0,8–1,2               |
| A481 (ДОС)                | 7–10                          | Сферическая     | Средняя          | 0,4–0,8               |

Морфология поверхности оболочек характеризовалась как относительно гладкая, без выраженной пористости и дефектов, что указывает на достаточную полноту протекания реакции поликонденсации и устойчивость оболочек при последующей переработке.

Выход синтеза варьировался в зависимости от типа масла: A237:  $87 \pm 3$  %; A241:  $85 \pm 3$  %; A481:  $88 \pm 3$  %.

Высокий выход синтеза указывает на эффективность процесса межфазной поликонденсации при выбранных условиях.

## 2.3 Технология получения композиционных материалов

### 2.3.1 Выбор и обоснование матрицы

Полимерный гибридный композиционный материал изготавливался на основе эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). В качестве отвердителя был выбран полиэтиленполиамин (ПЭПА), относящийся к широко применяемым аминным отвердителям эпоксидных смол [92], что обусловлено следующими факторами:

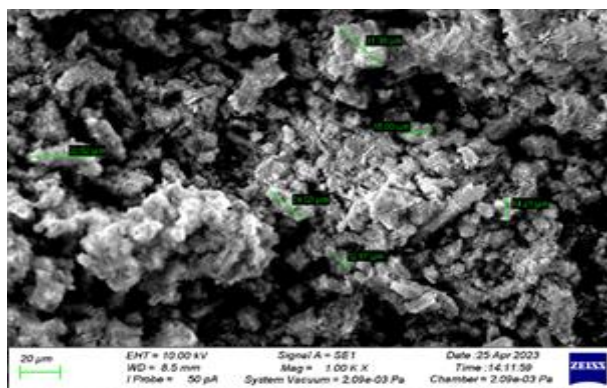
- доступность и широкое применение в композиционных материалах;
- возможность получения эпоксифенольной сетки с повышенной термостойкостью при использовании соответствующих фенолформальдегидных компонентов [8];

– наличие в структуре ПЭПА первичных и вторичных аминогрупп, способных образовывать водородные связи с эфирными фрагментами оболочек микрокапсул, что способствует деагрегации и равномерному распределению капсул в объеме матрицы.

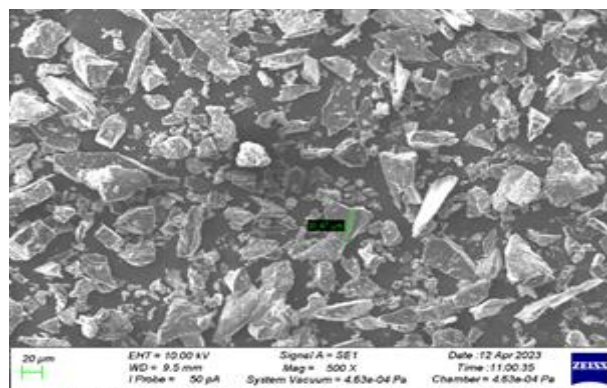
### 2.3.2 Армирующие наполнители и их подготовка

В качестве наполнителя выбраны следующие добавки: аморфный бор, карбид бора  $B_4C$ , карбид кремния  $SiC$  и оксид магния  $MgO$ .

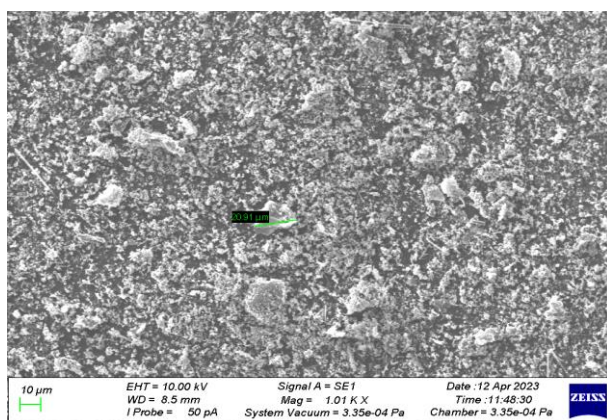
Выбор наполнителей обусловлен различной твердостью, формой и поверхностной энергией частиц, а также их потенциальной ролью в формировании вторичных структур и повышении износостойкости композита [11, 14, 93]. Все наполнители были предварительно измельчены в планетарной мельнице до размеров 20–60 мкм, что обеспечивало их эффективное вовлечение в матрицу (рисунок 2.3).



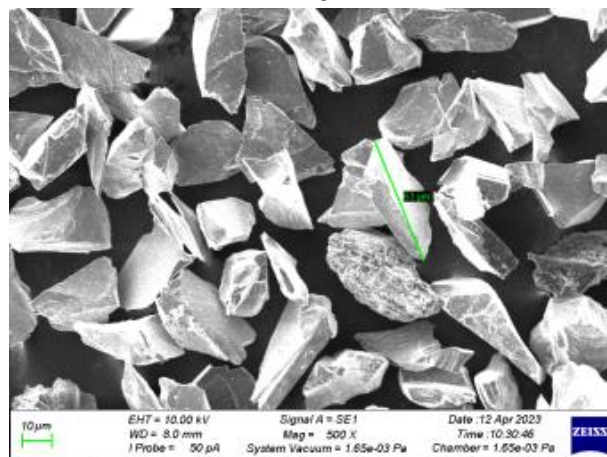
а



б



в



г

Рисунок 2.3 – Микроструктура наполнителя, SEM:

а –  $MgO$ ; б –  $B_4C$ ; в –  $B$ ; г –  $SiC$

Концентрации наполнителей составляли 1, 3 и 5 мас. % относительно массы смолы. Такой диапазон выбран исходя из литературных данных, указывающих на наличие оптимума в области малых содержаний наполнителя, при превышении которого износостойкость может снижаться из-за агломерации частиц и хрупкого разрушения матрицы [4, 93, 94].

### ***2.3.3 Введение микрокапсул и магнитная ориентация***

Микрокапсулы, содержащие смазочные материалы (И-40, подсолнечное масло, ДОС), обозначались шифрами А237, А241 и А481 соответственно. Для повышения их функциональности часть микрокапсул дополнительно содержала ферромагнитные частицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  размером 20–100 нм, что позволяло осуществлять магнитную ориентацию микрокапсул в процессе отверждения.

Технология формирования композита включала следующие этапы:

1 Дисперсные наполнители (В,  $\text{В}_4\text{С}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{MgO}$ ) вводили в полимерную матрицу (ЭД-20) с последующим перемешиванием на лабораторном миксере типа Heidolph RZR 2041 до получения однородной суспензии.

2 При изготовлении гибридного композиционного материала, содержащего маслonaполненные микрокапсулы с частицами феррита, такое инкапсулированное масло вводилось в отвердитель ПЭПА, предварительно разогретый до  $45 \pm 5$  °С и перемешивалось лабораторным миксером (Heidolph RZR 2041).

3 Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 минут с целью деагломерации частиц и повышения однородности распределения наполнителей.

4 В полученную смесь добавляли отвердитель, еще раз перемешивали миксером.

5 После перемешивания композицию помещали в вакуумную камеру для удаления пузырьков воздуха (5 минут). Далее смесь заливали в подготовленные формы, рабочую поверхность которых обрабатывали антиадгезивом (восковым или силиконовым).

6 Повторная дегазация. Формы с композицией подвергали повторной дегазации в течение 1 минуты. Процесс дегазации обеспечивал получение качественного материала без изолированных пор, содержащих воздух.

7 Магнитная ориентация (для образцов с ферромагнитными микрокапсулами). Формы с композицией размещали в однородном магнитном поле (порядка 20 А условного тока в обмотках), в результате чего микрокапсулы с ферромагнитным ядром ориентировались по направлению силовых линий поля и концентрировались вблизи предполагаемой поверхности трения. Полимеризацию проводили в присутствии магнитного поля при комнатной температуре в течение не менее 24 ч.

В рамках работы была осуществлена ориентация магниточувствительных микрокапсул, содержащих масла, в матрице при помощи экспериментальной установки. С этой целью наполненные формы помещали в магнитное поле. При этом процесс структурирования микрокапсул с ферромагнитным наполнителем состоял из двух этапов – ориентации микрокапсул в магнитном поле до совпадения их собственного магнитного момента с направлением магнитного поля и образования цепочечных структур по направлению магнитных силовых линий. Дальнейшая полимеризация происходила в присутствии магнитного поля (20 А), в хорошо проветриваемом помещении при комнатной температуре не менее 24 часов.

Таким образом, были получены образцы композитов с ориентированным расположением ферродобавок и/или ферромагнитных микрокапсул, содержащих смазочный материал, локализованных у поверхности образца композита, которая будет являться зоной контактного взаимодействия. Результат ориентации ферромагнитных маслонеполненных микрокапсул был получен при совместном расположении формы и магнитного поля (рисунок 2.4).

С целью контроля заданного распределения микрокапсул со смазочным материалом и армирующих добавок в полимерной матрице в результате воздействия магнитного поля полученные образцы были подвергнуты визуальному и рентгенологическому исследованию (рисунки 2.5–2.6).

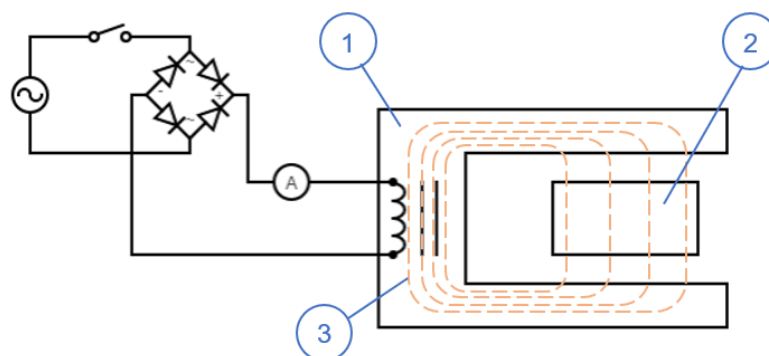


Рисунок 2.4 – Схема экспериментального устройства и формы:  
1 – устройство; 2 – форма; 3 – линии действия магнитного поля

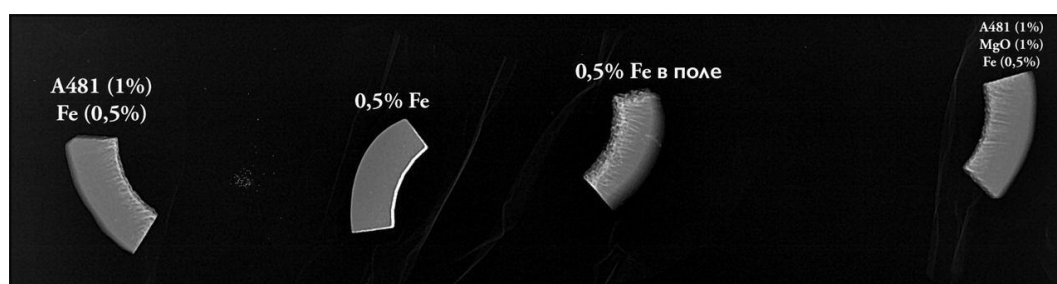


Рисунок 2.5 – Рентгенограмма распределения ферромагнитного наполнителя

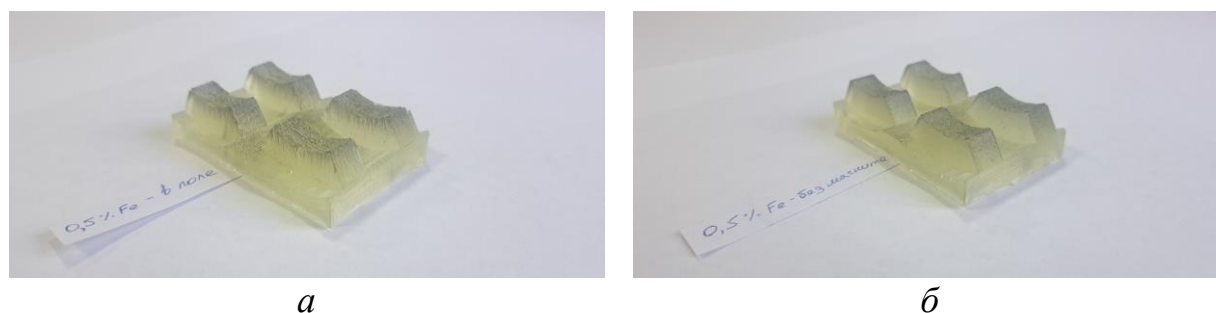


Рисунок 2.6 – Образцы, наполненные феррочастицами:

*а* – полимеризация в магнитном поле; *б* – полимеризация без воздействия магнитного поля

Анализ рентгенограмм показывает, что добавки без воздействия магнитного поля, в процессе полимеризации образца не имеют распределения и концентрируются с одной стороны образца, воздействие магнитного поля способствует распределению частиц вдоль линий действия поля.

В результате подготовки к исследованию были созданы эпоксидно-диановые композиты, содержащие 1, 3, 5 мас. % аморфного бора, карбида бора, карбида

кремния и оксида магния и магниточувствительные капсулы со смазочным материалом и ультрадисперсными частицами магнетита (таблицу 2.2).

Таблица 2.2 – Состав лабораторных образцов полимерных композиционных материалов

| Шифр                                                                                          | Образец                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>Группа 1: Варьирование типа и концентрации неорганического наполнителя без микрокапсул</b> |                                                   |
| 106                                                                                           | ЭД-20                                             |
| 107                                                                                           | ЭД-20 + 1 % В                                     |
| 108                                                                                           | ЭД-20 + 3 % В                                     |
| 109                                                                                           | ЭД-20 + 5 % В                                     |
| 110                                                                                           | ЭД-20 + 1 % В <sub>4</sub> С                      |
| 111                                                                                           | ЭД-20 + 3 % В <sub>4</sub> С                      |
| 112                                                                                           | ЭД-20 + 5 % В <sub>4</sub> С                      |
| 113                                                                                           | ЭД-20 + 1 % SiC                                   |
| 114                                                                                           | ЭД-20 + 3 % SiC                                   |
| 115                                                                                           | ЭД-20 + 5 % SiC                                   |
| 116                                                                                           | ЭД-20 + 1 % MgO                                   |
| 117                                                                                           | ЭД-20 + 3 % MgO                                   |
| 118                                                                                           | ЭД-20 + 5 % MgO                                   |
| <b>Группа 2: Варьирование типа микрокапсул без неорганического наполнителя</b>                |                                                   |
| 134                                                                                           | ЭД-20 + 1 % микрокапсул А237 (И-40)               |
| 135                                                                                           | ЭД-20 + 1 % микрокапсул А241 (подсолнечное масло) |
| 139                                                                                           | ЭД-20 + 1 % микрокапсул А481 (ДОС)                |
| <b>Группа 3: Комбинированные составы</b>                                                      |                                                   |
| 142                                                                                           | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % микрокапсул А237            |
| 143                                                                                           | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % микрокапсул А241            |
| 144                                                                                           | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % микрокапсул А481            |
| 145                                                                                           | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % микрокапсул А237 + 0,5 % Fe |
| 146                                                                                           | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % микрокапсул А241 + 0,5 % Fe |
| 147                                                                                           | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % микрокапсул А481 + 0,5 % Fe |

## 2.4 Оборудование и инструменты

### 2.4.1 Методы исследования механических свойств материалов

Необходимость контроля механических характеристик обусловлена тем, что введение дисперсных наполнителей может существенно изменять свойства эпоксидной матрицы [95]. Исследование механических характеристик композиционных материалов проводилось с целью определения влияния на них армирующих добавок и микрокапсул со смазочным материалом, а также косвенно оценивалась однородность распределения гибридного модификатора в базовой матрице.

Исследование механических свойств материалов выполняли методом инструментального индентирования [96, 97]. Надо отметить, что в случае полимерных материалов сферические и сфероконические инденторы имеют преимущество перед заостренными инденторами (Берковича, Виккерса), поскольку имеет место начальный упругий контакт, тогда как заостренные инденторы при относительно меньших нагрузках вызывают пластическую деформацию исследуемого материала, и, кроме этого, для податливых материалов затруднено определение точки начального контакта индентора с поверхностью образца [96, 98]. Индентирование выполняли на комплексе NanoTest 600.

Предварительно из середины каждого образца вырезался фрагмент толщиной 2 мм. С помощью системы объективов выбирался «чистый» участок поверхности, куда производилась серия уколов сфероконическим алмазным индентором с углом конусности  $120^\circ$  и радиусом скругления 100 мкм.

Были реализованы два протокола проведения эксперимента (I, II). В обоих протоколах исследований максимальная нагрузка задавалась равной 0,5 Н. В протоколе типа I скорости нагружения и разгрузки были одинаковы и составляли 0,05 Н/с, время выдержки индентора при максимальной нагрузке составляло  $t_b = 5$  с, количество уколов – 10 в различные точки на поверхности материала. В протоколе II типа, необходимого для оценки реологических свойств композитов,  $t_b = [10 \text{ с}; 30 \text{ с}; 90 \text{ с}; 180 \text{ с}; 900 \text{ с}]$ . Скорости нагружения и разгрузки были

одинаковы, для каждого значения времени выдержки выполнялось по пять циклов «нагрузка – выдержка – разгрузка» в различные точки на поверхности материала. Изменение силы, приложенной к индентору, представлено на рисунках 2.7 и 2.8.

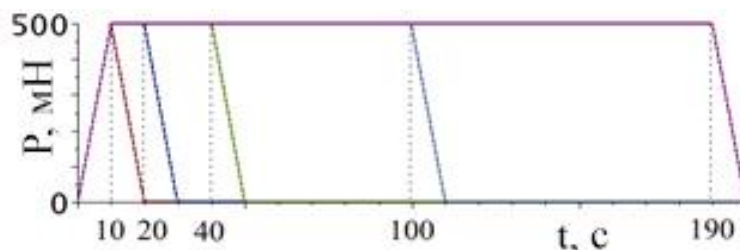


Рисунок 2.7 – Зависимость нагрузки от времени  $P(t)$

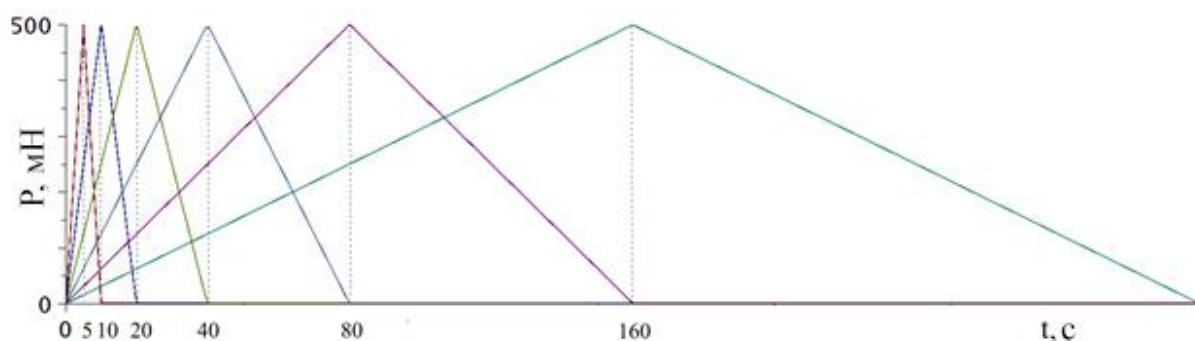


Рисунок 2.8 – Зависимость нагрузки от времени  $P(t)$

По завершении лабораторного эксперимента по протоколу типа I производился автоматический программный (программное обеспечение комплекса NanoTest 600) сферический анализ полученных кривых индентирования методом Оливера – Фарра [99]. С его помощью рассчитывались значения микротвердости  $H$ , приведенного модуля упругости  $E_r$ , определялись средние арифметические значения каждой величины и среднеквадратическое отклонение для микротвердости и приведенного модуля упругости. На основе этих параметров были определены характеристики  $H/E_r$ ,  $H^3/E_r^2$ . Параметр  $H/E$  отражает упругое восстановление материала под нагрузкой, а  $H^3/E^2$  характеризует сопротивление материала пластической деформации. Эти параметры часто связывают с прогнозированием триботехнического поведения полимерных композитов [93, 97, 100, 101], однако это приближенные критерии, поскольку они не

учитывают вклад вязкости материала и требуют осторожной интерпретации при сравнении композиционных материалов, проявляющих значительные реономные свойства. В этой связи в данной работе проведена также оценка вязкоупругих свойств созданных композиционных материалов. Результаты экспериментальных исследований по протоколу II на этапе выдержки индентора при фиксированной нагрузке служили для дальнейшей идентификации вязкоупругих свойств композитных материалов, что представляет собой сложную обратную задачу и является основной проблемой при практическом использовании индентирования в этих целях и объяснением применения приближенных критериев связи характеристик  $H/E_r$ ,  $H^3/E_r^2$  с прогнозированием триботехнического поведения полимерных композитов. Такой подход и результаты идентификации будут представлены в главе 4.

## **2.4.2 Методы трибологических испытаний**

### **2.4.2.1 Сравнительные испытания**

Трибологические испытания проводились с целью определения влияния на интенсивность изнашивания композиционного материала добавок армирующих наполнителей и микрокапсул со смазочным материалом. Исследования проводились на машине трения ИИ 5018 по схеме «вал – штифт» (рисунок 2.9).

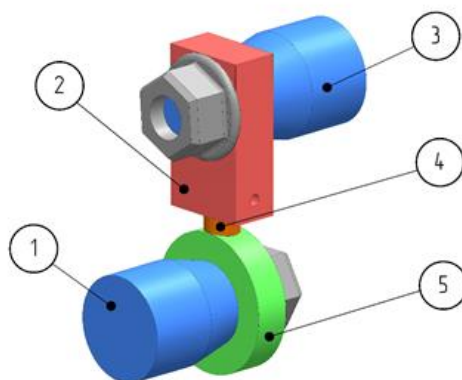


Рисунок 2.9 – Схема проведения трибологических испытаний, машина трения ИИ 5018, схема «вал – штифт»:

1 – вал привода нижнего ролика, фиксация момента трения; 2 – державка;  
3 – механизм нагружения; 4 – образец; 5 – ролик

Испытания проводились в режиме сухого трения, при скорости вращения контртела (ролик диаметром 40 мм из стали марки 45 с твердостью 45–50 HRC, шероховатость поверхности  $R_a = 0,1$  мкм) 90 об/мин и нормальной нагрузке 55 Н. Путь трения составлял 2200 м.

Перед испытаниями образцы подвергали приработке с использованием фрезеровочного ролика при нагрузке 10 Н до визуально полного взаимного прилегания к ролику. После приработки образцы очищали от продуктов износа фильтровальной бумагой, смоченной нефрасом, и взвешивали на лабораторных весах ЛВ-210-А с погрешностью  $\pm 0,0001$  г.

По окончании испытаний образцы очищали, высушивали и повторно взвешивали. Массовый износ определяли как разность масс до и после испытания. Интенсивность изнашивания вычислялась по выражению

$$I = \frac{m}{L}, \quad \frac{мг}{м}, \quad (2.1)$$

$m$  – износ образца, мг;

$L$  – путь трения, м.

#### 2.4.2.2 Оценка образования вторичных структур

Для оценки кинетики образования вторичных структур на контртеле в процессе трибосопряжения использована торцевая машина трения со схемой «палец – плоский диск» (рисунок 2.10), где три образца из эпоксидно-диановых композитов расположены под углом  $120^\circ$  на диаметре 70 мм и прижимаются к вращающемуся диску из стали 45. Нормальное давление составляет 0,3 МПа, что обеспечивает общую площадь контакта  $2,36 \text{ см}^2$ . Частота вращения образцов – 136,4 об/мин при общей длительности испытания 180 минут.

Ключевой особенностью методики является разрыв трибопары каждые 30 минут для анализа поверхности контртела методами ИК НПВО-спектроскопии. Для минимизации погрешности металлический диск извлекался из машины трения с соблюдением следующего условия: между измерениями образцы хранились в вакуумном эксикаторе.

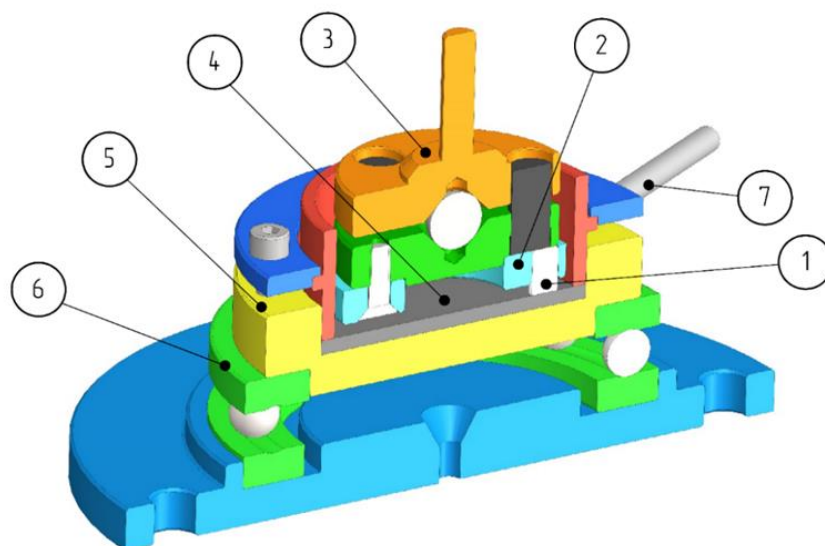


Рисунок 2.10 – Схема испытаний на торцевой машине трения  
по типу «плоский диск – палец»:

1 – исследуемый образец (палец); 2 – обойма; 3 – вал; 4 – контртело (диск);  
5 – втулка поворотная; 6 – упорный подшипник; 7 – тензобалка

#### 2.4.2.3 Определение нагрузочно-скоростных характеристик

Для определения нагрузочно-скоростных режимов применялась модернизированная машина трения СМТ-1 (рисунок 2.11).

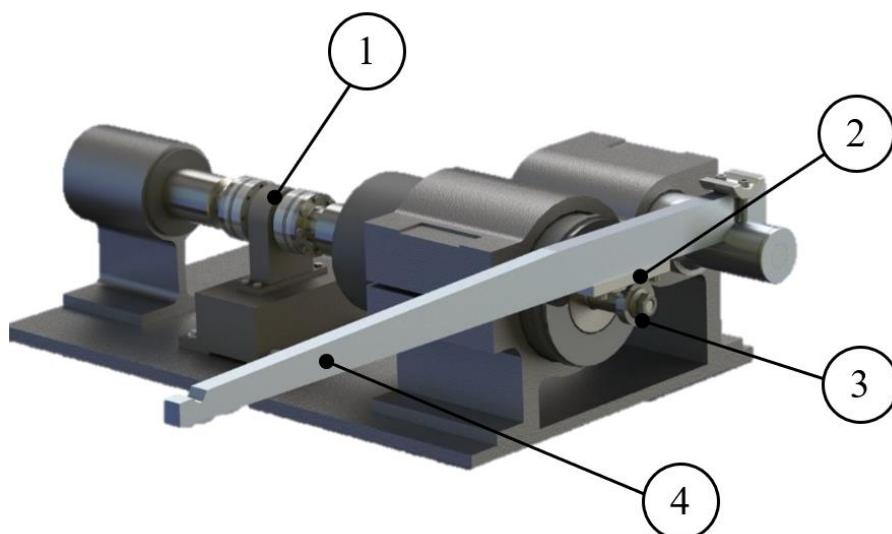


Рисунок 2.11 – Схема проведения испытаний на модернизированной  
машине трения СМТ-1:

1 – датчик момента; 2 – образец; 3 – контртело (ролик); 4 – механизм нагружения

Испытания проводились по схеме «ролик – частичный вкладыш», контртелом при испытаниях являлся ролик  $\varnothing 40$  мм из стали 45, нагрузки и скорости вращения были определены планом эксперимента и варьировались в диапазонах: нормальная нагрузка (50–200 Н) и скорость скольжения (0,05–0,2 м/с). Окончанием испытания являлся пройденный путь, который составлял 720 м. Эксперимент для каждого образца повторялся не менее 3 раз.

Износ определяли методом прецизионного взвешивания на аналитических весах. В процессе испытания непрерывно регистрировались временные зависимости коэффициента трения  $f(t)$ . Экспериментальные данные подвергались стандартной статистической обработке с определением среднего, стандартного отклонения и доверительных интервалов ( $P = 0,95$ ).

### ***2.4.3 Методы исследования вторичных поверхностных структур***

Исследование вторичных поверхностных структур, формируемых при трении разработанными полимерными композиционными материалами, осуществлялось методами ИК НПВО-спектроскопии поверхности контртела трибосопряжения, РФЭС, а также растровой электронной микроскопией проведена оценка морфологии образовавшихся структур. Исследование пленок фрикционного переноса обусловлено их существенным влиянием на коэффициент трения и интенсивность изнашивания полимерных композиционных материалов [12, 100, 113].

#### ***2.4.3.1 ИК Фурье-спектроскопия в режиме НПВО***

Исследование химического состава вторичных структур на поверхности стального контртела проводилось методом инфракрасной Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ATR–FTIR) на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific) с приставкой Smart iTR, оснащенной монокристаллом селенида цинка (ZnSe).

Кристалл ZnSe (показатель преломления  $n = 2,4$ , рабочий диапазон 7800–500  $\text{см}^{-1}$ ) был выбран для обеспечения максимального соотношения сигнал/шум

при анализе органических компонентов трибопленки (эпоксидная матрица, смазочное масло, фрагменты оболочек капсул) благодаря оптимальному показателю преломления и большой площади контакта. Диапазон исследования  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и числом сканирования – 32.

Металлический диск извлекали из машины трения таким образом, чтобы не допустить загрязнения поверхности трибосопряжения. Для минимизации артефактов образцы извлекались в течение 3 минут после остановки испытаний, помещались в эксикатор и впоследствии устанавливались на кристалл ZnSe. Перед исследованием каждого образца поверхность кристалла приставки НПВО тщательно очищали от загрязнений. Такие условия получения спектров обеспечивают определение всех функциональных групп органических соединений, участвующих в формировании вторичных поверхностных структур.

После получения ИК-спектра поверхности исследуемый образец устанавливали в державку машины трения и продолжали трибологические испытания. Для изучения кинетики формирования вторичных структур спектры регистрировались с постоянной периодичностью – временным промежутком 30 минут.

Анализ ИК-спектров осуществлялся по интенсивностям характеристических полос поглощения и их отнесению к компонентам исследуемого материала. Отнесение верифицировано по эталонным спектрам базы SDBS (AIST) [103]. Особое внимание уделялось следующим полосам:  $827\text{ см}^{-1}$  – внеплоскостные деформационные колебания C–H пара-замещенного ароматического кольца бисфенола А (эталон DGEBA  $831\text{ см}^{-1}$ );  $1025\text{ см}^{-1}$  – валентное колебание C–O–C эфирных связей отвержденной эпоксидной сетки (эталон  $1036\text{ см}^{-1}$ );  $1160\text{ см}^{-1}$  – валентное колебание C–C–O сложноэфирных групп себацинового типа фрагментов оболочек микрокапсул (эталон диоктилсебацата  $1172\text{ см}^{-1}$ );  $1503\text{ см}^{-1}$  (скелетные колебания ароматического кольца эпоксидной смолы (эталон  $1510\text{ см}^{-1}$ );  $1743\text{ см}^{-1}$  – валентное колебание C=O сложноэфирных групп оболочек микрокапсул и/или продуктов трибоокисления (эталон  $1738\text{ см}^{-1}$ );  $2853$  и  $2922\text{ см}^{-1}$  – симметричные и асимметричные валентные колебания  $\text{CH}_2$ -групп (преимущественно смазочное

масло и себацатный эфир оболочек). Отсутствие в спектрах диагностической полосы оксиранового цикла  $916\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о полноте отверждения матрицы.

#### *2.4.3.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ*

Морфологическая характеристика и элементный анализ трибослоев проводились методом РЭМ с энергодисперсионной спектроскопией на приборе ZEISS EVO MA18, оснащённом детектором X-Max 50N и программным обеспечением AZtec.

После ИК-спектроскопических исследований каждый металлический диск, на поверхности трения которого возможно наличие вторичных поверхностных структур, был зафиксирован в держателе прибора, установленном на координатном столике. Исследуемый образец вводили в микроскоп, производили герметизацию и вакуумирование рабочей камеры. Далее на рабочий катод подавали ускоряющее напряжение и производили фокусировку изображения в режиме определения вторичных электронов при минимальных оптико-электронных увеличениях. Перемещая координатный столик, выбирали область поверхности образца, содержащую вторичные поверхностные структуры.

Укрупняли масштаб до получения максимально возможного увеличения исследуемой области. Обработка результатов исследований осуществлялась при помощи программного обеспечения AZtec. Для анализа химического состава методом ЭДС устанавливали рабочее (фокусное) расстояние до поверхности в диапазоне 8–9 мм, накапливали на исследуемой области образца рентгеновский спектр в течение 40–60 с и получали результирующий спектр. Анализ и обработку результатов производили при помощи программного обеспечения AZtec. Для каждого определенного элемента выбирали характеристические линии, по которым проводили количественный анализ.

Определялись следующие элементы: С, О, N, Mg, Fe и др. Наличие элементов на поверхности стального контртела рассматривалось как свидетельство переноса частиц из полимерной матрицы и участия их в формировании вторичных структур.

#### 2.4.3.3 РФЭС-анализ

Для исследования механизма формирования вторичных поверхностных структур и пленки фрикционного переноса на поверхности стального контртела применялась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Исследования выполнялись на системе анализа поверхности SPECS с монохроматизацией рентгеновского излучения линии Al K $\alpha$  при мощности анодного возбуждения 300 Вт. В процессе регистрации XPS-спектров давление в аналитической камере поддерживалось на уровне (9–10)  $10^{-10}$  бар, что обеспечивало минимизацию загрязнения поверхности в ходе проведения эксперимента. Диаметр рентгеновского зонда составлял 500 мкм, а энергетическое разрешение при рентгеновском возбуждении составляло порядка 0,6 эВ, что позволяло идентифицировать химическое состояние элементов в приповерхностном слое.

Методом РФЭС проводилось качественное и количественное исследование пленки фрикционного переноса, формирующейся на поверхности стального контртела при трении по композитам на основе связующего ЭД-20 с различными армирующими наполнителями и микрокапсулированными смазочными материалами.

Последовательное исследование изменения состава в глубину от поверхности трения осуществляли методом ионного профилирования в камере подготовки образцов, оснащенной ионной пушкой низкой мощности (3 Вт), при ускоряющем напряжении 2,9 кэВ. В качестве ионов распыления использовали инертные газы (Ar<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup> и др.). Скорость травления при выбранных режимах составляла порядка 3 Å/мин. Профилирование выполняли при ускоряющем напряжении  $U_{\text{уск}} \approx 2,99$  кэВ, токе ионного пучка  $I \approx 10$  мА и давлении аргона порядка  $4,5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.

## 2.5 Методика измерения трибоЭДС

При фрикционном взаимодействии разнородных материалов происходит разделение электрических зарядов и контактная электризация поверхностей [48, 51]. Высокое объемное сопротивление эпоксидных композитов существенно затрудняет прямое измерение трибоЭДС, этот факт делает практически невозможным применение методов измерения напряжения с помощью приборов непосредственной оценки, в том числе и цифровых. Малое по сравнению с диэлектриком сопротивление измерительного прибора приводит к шунтированию заряда, возникающего в узле трения «металл – полимер» и создает предпосылки для возникновения методической погрешности измерения. Для устранения данной погрешности измерения при определении значения трибоЭДС может быть использован компенсационный метод. В его основе лежит принцип компенсации измеряемой величины ЭДС при помощи источника эталонного, заранее известного напряжения. В режиме равновесия отсутствует ток через испытуемый источник, что в свою очередь исключает падение напряжения на внутреннем сопротивлении исследуемого источника ЭДС [48, 51]. Один из вариантов компенсационной схемы показан на рисунке 2.12 [22].

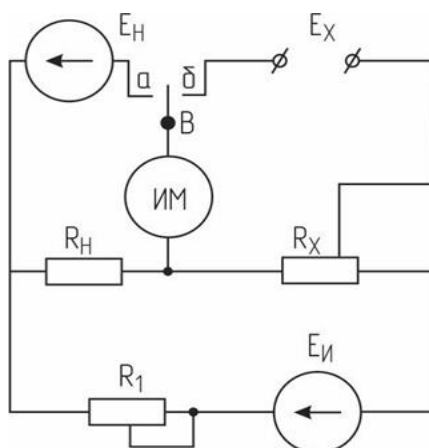


Рисунок 2.12 – Компенсационный метод измерения трибоЭДС:

$E_H$  – источник заданного напряжения;  $E_X$  – источник трибоЭДС;

$ИМ$  – измерительный прибор;  $R_H$  – эталонный резистор;

$R_X$  – эталонное переменное сопротивление;  $R_1$  – вспомогательное регулируемое сопротивление;  $E_И$  – источник питания

Для измерения величины трибоЭДС на первом этапе задают величину рабочего тока. Выбирают режим «а» механического переключателя «В», устанавливая его в левое по схеме положение («а»), и, изменяя при помощи магазина сопротивлений значение  $R_X$ , добиваются отсутствия тока через измерительный прибор.

Далее, переводя переключатель в правое по схеме положение («б»), и подбирают величину  $R_X$  так, чтобы исключить протекание тока в гальванометре. Измеряемое значение ЭДС рассчитывают по формуле:

$$E_X = E_H \frac{R_X}{R_H}. \quad (2.2)$$

Однако этот метод ограничен для исследования полимеров с высоким объемным электрическим сопротивлением, что не позволяет зарегистрировать протекание тока через исследуемый источник трибоЭДС, т. е. это означает, что величина вырабатываемой трибоЭДС недостаточна для возбуждения тока в измерительной цепи.

Для устранения этого недостатка применен комбинированный метод (рисунок 2.13).

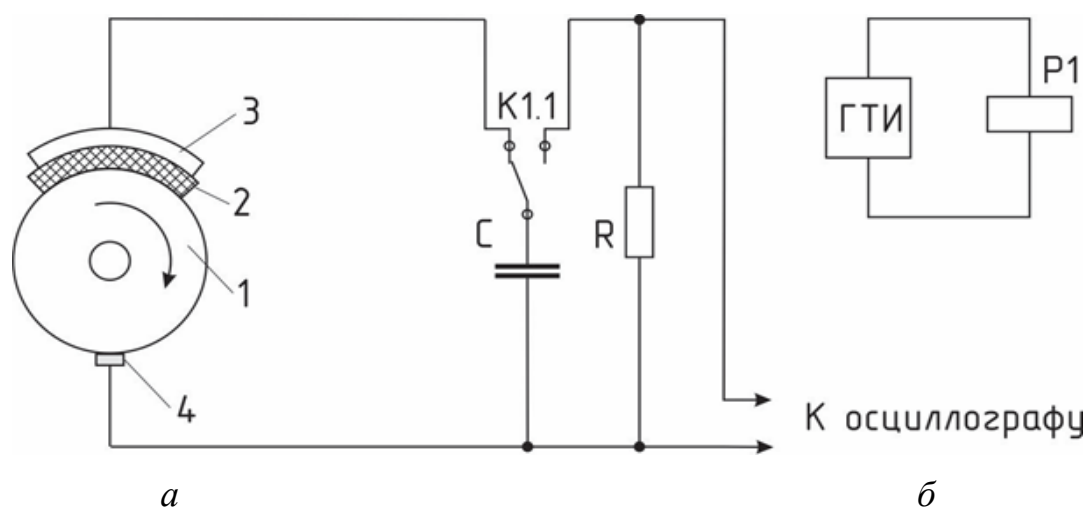


Рисунок 2.13 – Комбинированный метод измерения заряда трибоисточника (а); схема управления коммутации (б):

1 – стальной образец на валу; 2 – подшипник из полимерного материала;

3 – обойма из металла; 4 – элемент для съема заряда; K1.1 – ключ;

C – конденсатор; R – сопротивление; ГТИ – система управления коммутацией

Данный метод предполагает проведение измерения в два этапа. На первом этапе ключ  $K1.1$  находится в левом по схеме положении, и конденсатор  $C$  заряжается энергией, поставляемой источником трибоЭДС. Далее ключ автоматически, по команде реле  $P1$  (см. рисунок 2.13), переключается в правое по схеме положение и конденсатор разряжается на активное сопротивление  $R$ . В такой цепи напряжение при разряде конденсатора будет определяться выражением:

$$E(t) = E_m e^{-\frac{1}{RC}t}. \quad (2.3)$$

Ориентируясь на начальное значение напряжения на конденсаторе, можно определить среднее за цикл измерения напряжение, выдаваемое источником трибоЭДС. Такой подход позволяет избежать наличия элементов, шунтирующих источник трибоЭДС, однако одновременно с этим дает возможность определить только усредненное значение напряжения, измеряемого за время зарядки конденсатора.

Учитывая тот факт, что для равномерного распределения микрокапсул, содержащих смазочный материал, в композите добавлялись ферромагнитные микрочастицы, которые с помощью магнитного поля равномерно распределялись в матрице, предложенные компенсационный и комбинированный методы не позволяют определять переменную составляющую напряжения на зажимах исследуемого источника.

Для устранения этого недостатка была разработана и апробирована схема, собранная по принципу равноплечного уравновешенного моста. Для этих целей использована переработанная схема одинарного моста Уинстона, где вместо активного сопротивления плеча измерения использован МДП-транзистор (рисунок 2.14).

Собственное сопротивление такого измерительного прибора чрезвычайно велико и определяется качеством изолятора МДП-транзистора. Резистор  $R_2$  используют для начальной балансировки схемы при отсутствии напряжения на входе.

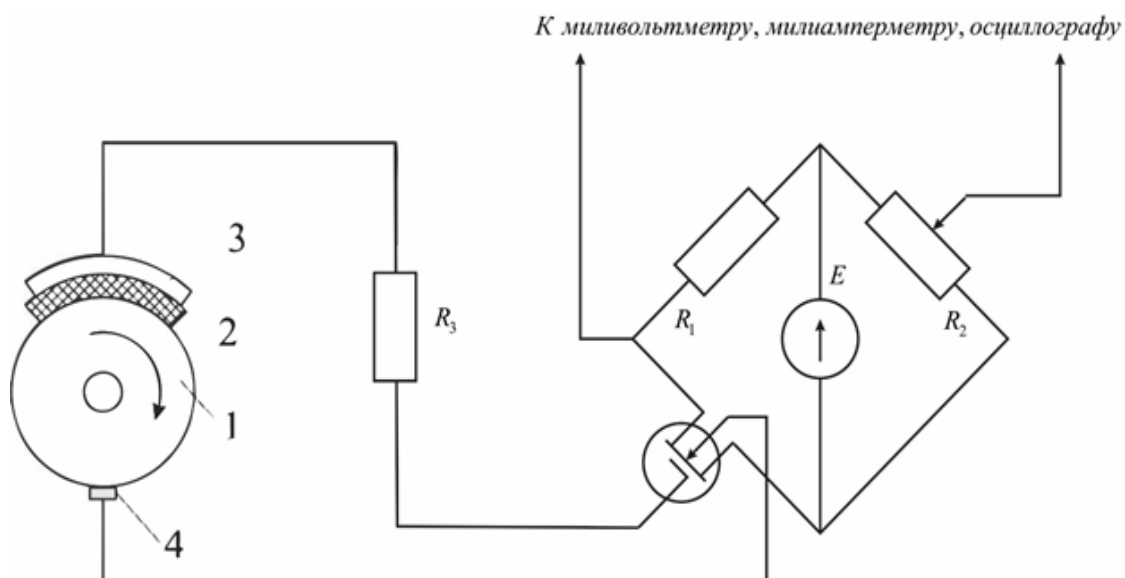


Рисунок 2.14 – Схема одинарного моста с полевым МДП-транзистором:

1 – стальной образец на валу; 2 – подшипник из полимерного материала;

3 – обойма из металла; 4 – элемент для съема заряда;

$R_1$ ,  $R_3$  – сопротивление;  $R_2$  – реостат

В результате проведенных экспериментов были выбраны следующие характеристики элементов схемы: сопротивление  $R_1 = 2$  кОм,  $R_2 = 4,7\text{--}100$  кОм. Учитывая уравнение равновесия моста Уинстона, для данной схемы можно записать:

$$R_1 R_2'' = R_T R_2', \quad (2.4)$$

где  $R_2'$  и  $R_2''$  – части реостата  $R_2$ ,  $R_T$  – значение активного сопротивления «исток-сток» МДП-транзистора.

Установленный в схеме резистор  $R_3$  выбирают равным 1 МОм для защиты цепи затвора МДП-транзистора.

Разработанная схема измерения трибоЭДС позволяет проводить измерение не только для широкого класса термореактивных и термопластичных композитов, но также для масел и пластичных смазок.

## 2.6 Планирование эксперимента и оценка влияния нагрузки и скорости скольжения методом дисперсионного анализа

Для количественной оценки влияния нормальной нагрузки и скорости скольжения на трибологические характеристики композиционных материалов применяли двухфакторный экспериментальный план с тремя уровнями каждого фактора. В качестве первого фактора принимали нормальную нагрузку  $P$ , в качестве второго – скорость скольжения  $V$ . Откликами служили массовый износ  $M$  и коэффициент трения  $\mu$ . Планирование и статистическую обработку результатов выполняли в соответствии с общими положениями теории планирования эксперимента и дисперсионного анализа [104–107].

Для обоих факторов использовали нижний, основной и верхний уровни, соответствующие кодированным значениям  $-1$ ,  $0$  и  $+1$ . Уровни и интервалы варьирования приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Уровни и интервалы варьирования факторов

| Фактор              | Размерность | Натуральное обозначение | Кодовое обозначение | $-1$  | $0$   | $+1$  | Интервал варьирования |
|---------------------|-------------|-------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-----------------------|
| Нагрузка            | Н           | $P$                     | $X_1$               | 50    | 125   | 200   | 75                    |
| Скорость скольжения | м/с         | $V$                     | $X_2$               | 0,050 | 0,125 | 0,200 | 0,075                 |

Переход от натуральных значений факторов к кодированным осуществляли по соотношениям

$$X_1 = \frac{P - P_0}{\Delta P} = \frac{P - 125}{75}, \quad X_2 = \frac{V - V_0}{\Delta V} = \frac{V - 0,125}{0,075}. \quad (2.5)$$

Использованный план содержит девять сочетаний уровней факторов. В каждой точке выполняли три независимых параллельных опыта; таким образом, для каждого материала и каждого отклика общий объем выборки составлял 27 наблюдений. Для уменьшения влияния неконтролируемых факторов последовательность опытов рандомизировали. Матрица плана приведена в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Матрица двухфакторного плана эксперимента

| № опыта | $P, Н$ | $V, м/с$ | $X_1$ | $X_2$ | Число повторов |
|---------|--------|----------|-------|-------|----------------|
| 1       | 50     | 0,050    | –1    | –1    | 3              |
| 2       | 200    | 0,050    | +1    | –1    | 3              |
| 3       | 50     | 0,200    | –1    | +1    | 3              |
| 4       | 200    | 0,200    | +1    | +1    | 3              |
| 5       | 50     | 0,125    | –1    | 0     | 3              |
| 6       | 200    | 0,125    | +1    | 0     | 3              |
| 7       | 125    | 0,050    | 0     | –1    | 3              |
| 8       | 125    | 0,200    | 0     | +1    | 3              |
| 9       | 125    | 0,125    | 0     | 0     | 3              |

Влияние факторов оценивали методом двухфакторного дисперсионного анализа (Analysis of Variance, ANOVA). Для каждого отклика использовали полную модель с взаимодействием факторов:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}, \quad (2.6)$$

где  $Y_{ijk}$  – значение отклика в  $k$ -м повторе при  $i$ -м уровне нагрузки и  $j$ -м уровне скорости;  $\mu$  – общее среднее;  $\alpha_i$  – эффект  $i$ -го уровня нагрузки;  $\beta_j$  – эффект  $j$ -го уровня скорости;  $(\alpha\beta)_{ij}$  – эффект взаимодействия факторов;  $\varepsilon_{ijk}$  – случайная ошибка эксперимента. Предполагалось, что ошибки независимы, имеют нулевое математическое ожидание, постоянную дисперсию и приближенно нормальное распределение [104, 106].

Для однозначности разложения принимали условия идентифицируемости

$$\sum_{i=1}^3 \alpha_i = 0, \quad \sum_{j=1}^3 \beta_j = 0, \quad \sum_{i=1}^3 (\alpha\beta)_{ij} = 0, \quad \sum_{j=1}^3 (\alpha\beta)_{ij} = 0. \quad (2.7)$$

Общую сумму квадратов отклонений раскладывали на составляющие, обусловленные нагрузкой, скоростью, их взаимодействием и случайной ошибкой:

$$SS_T = SS_P + SS_V + SS_{PV} + SS_E. \quad (2.8)$$

Суммы квадратов определяли по формулам

$$SS_N = br \sum_{i=1}^a (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})^2,$$

$$SS_V = ar \sum_{j=1}^b (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})^2,$$

$$SS_{NV} = r \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{Y}_{ij.} - \bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{.j.} + \bar{Y}_{...})^2,$$

$$SS_E = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r (Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij.})^2, \quad (2.9)$$

где  $a = b = 3$  – число уровней факторов;  $r = 3$  – число повторов. Число степеней свободы составляло: для нагрузки – 2, для скорости – 2, для взаимодействия – 4, для случайной ошибки – 18, для общей изменчивости – 26.

Для каждого эффекта рассчитывали средний квадрат  $MS$  и значение критерия Фишера:

$$MS_q = \frac{SS_q}{df_q}, \quad F_q = \frac{MS_q}{MS_E}, \quad q \in \{P, V, PV\}. \quad (2.10)$$

Нулевую гипотезу об отсутствии соответствующего эффекта отвергали при  $p < 0,05$ . Относительный вклад каждого эффекта в общую изменчивость отклика определяли как

$$\rho_q = \frac{SS_q}{SS_T} \cdot 100 \%. \quad (2.11)$$

Однородность дисперсий параллельных опытов дополнительно проверяли по критерию Кохрена [104]:

$$G_p = \frac{\max_{i,j} s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b s_{ij}^2} \quad (2.12)$$

Для прогнозирования откликов внутри исследованной факторной области помимо дисперсионного анализа (Analysis of Variance, ANOVA) использовали полиномиальную модель второго порядка в кодированных переменных:

$$\hat{Y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2. \quad (2.13)$$

Значимость коэффициентов регрессии оценивали по критерию Стьюдента при  $\alpha = 0,05$ . Адекватность модели после исключения статистически незначимых членов проверяли по критерию Фишера с использованием дисперсии чистой ошибки параллельных опытов [104–106].

## **Выводы по главе 2**

1 Разработана технология получения полиэфирных микрокапсул методом межфазной поликонденсации, обеспечивающая инкапсулирование различных смазочных материалов.

2 Разработана технология изготовления композиционных материалов на основе эпоксифенольной смолы с магнитоориентированными микрокапсулированными смазочными материалами и армирующими наполнителями, обеспечивающая их равномерное распределение в объеме композита.

3 Сформирован комплекс экспериментальных методов исследования, включающий индентирование, трибологические испытания, измерение трибоЭДС, РЭМ/ЭДС, РФЭС и ИК Фурье-спектроскопию с НПВО, позволяющий исследовать свойства и механизмы изнашивания разработанных материалов.

4 Создана экспериментальная база для установления закономерностей формирования вторичных поверхностных структур и оценки эффективности совместного применения микрокапсулированных смазочных материалов и дисперсных наполнителей в металлополимерных трибосопряжениях.

## Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

### 3.1 Характеристика синтезированных микрокапсул

Исследование микрокапсул методом оптической микроскопии (рисунок 3.1, *а*) показало, что их средний размер составляет менее 15 мкм. Изображения капсул, представленные на рисунке 3.1, *б*, были получены методом РЭМ. Видно, что капсулы сферической формы обладают размером около 2 мкм. Однако подавляющее большинство составляют капсулы эллипсоидной формы с размером более 5 мкм.

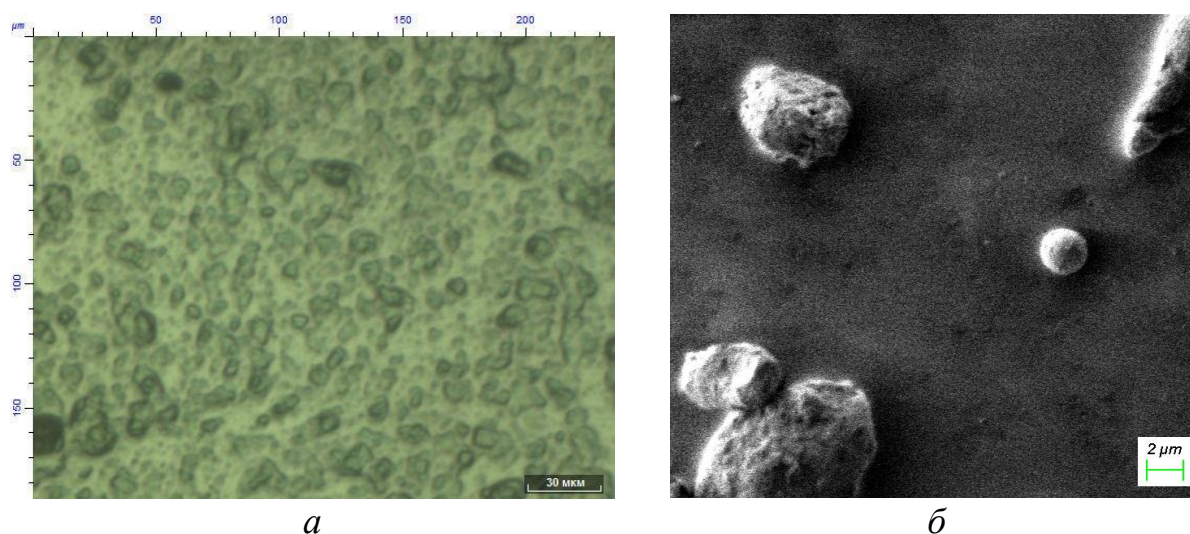


Рисунок 3.1 – Изображение микрокапсул с оболочкой из себацилхлорида и этиленгликоля:

*а* – полученное при помощи оптического микроскопа;

*б* – полученное методом РЭМ

Поверхность оболочек характеризуется сравнительно малой шероховатостью и отсутствием видимых дефектов, что подтверждает эффективность межфазной поликонденсации и достаточную прочность оболочки при последующей переработке в составе композита. Визуальных признаков массового разрушения оболочек на стадии синтеза и сушки не обнаружено.

С точки зрения трибологического применения полидисперсность размеров микрокапсул может рассматриваться как положительный фактор, а именно: мелкие капсулы обеспечивают раннее высвобождение смазки при малых деформациях, тогда как крупные – выполняют роль резервуаров, обеспечивающих длительное поддержание смазочного слоя по мере разрушения структуры в зоне трения [34, 108].

### 3.2 Изучение механических свойств композитов

По результатам испытаний по протоколу I для каждого композита составлена таблица (таблица 3.1), где приведены средние значения микротвердости ( $H$ ) и приведенного модуля упругости ( $Er$ ), среднеквадратические отклонения [109]. Полученные данные позволяют сделать выводы об однородности механических свойств по всему объему композита.

В ходе исследования механических характеристик композитов установлено, что у образцов, модифицированных карбидом кремния (№ 113) и оксидом магния (№ 116), микротвердость выше, чем у исходного образца из эпоксидно-диановой смолы (№ 106). Причем у образца, модифицированного оксидом магния, значения оказались немного выше (порядка 3 %).

Введение частиц  $MgO$  1 мас. % приводит к увеличению микротвердости (2,5 %) и модуля упругости (1,9 %), что свидетельствует об эффективном армирующем действии твердых ( $HV = 8,5$  ГПа) ультрадисперсных частиц при малых концентрациях.

Далее будем использовать характеристику  $H^3/Er^2$  для качественного анализа созданных образцов с их трибологическими характеристиками.

Таблица 3.1 – Механические свойства композиционных материалов с гибридными наполнителями

| №   | Образец                                    | $H$ , ГПа | $\sigma_H$ | $Er$ , ГПа | $\sigma_{Er}$ | $H/Er$ | $H^3/Er^2$ , МПа |
|-----|--------------------------------------------|-----------|------------|------------|---------------|--------|------------------|
| 106 | ЭД-20                                      | 0,279     | 0,005      | 5,82       | 0,12          | 0,048  | 0,641            |
| 107 | ЭД-20 + 1 % В                              | 0,245     | 0,006      | 5,37       | 0,135         | 0,046  | 0,514            |
| 108 | ЭД-20 + 3 % В                              | 0,181     | 0,008      | 5,86       | 0,354         | 0,031  | 0,174            |
| 109 | ЭД-20 + 5 % В                              | 0,200     | 0,01       | 6,18       | 0,232         | 0,032  | 0,209            |
| 110 | ЭД-20 + 1 % В <sub>4</sub> C               | 0,255     | 0,004      | 6,31       | 0,34          | 0,04   | 0,416            |
| 111 | ЭД-20 + 3 % В <sub>4</sub> C               | 0,249     | 0,01       | 6,38       | 0,25          | 0,039  | 0,379            |
| 112 | ЭД-20 + 5 % В <sub>4</sub> C               | 0,221     | 0,009      | 6,32       | 0,43          | 0,035  | 0,270            |
| 113 | ЭД-20 + 1 % SiC                            | 0,280     | 0,004      | 5,68       | 0,033         | 0,049  | 0,679            |
| 114 | ЭД-20 + 3 % SiC                            | 0,236     | 0,01       | 5,69       | 0,141         | 0,041  | 0,406            |
| 115 | ЭД-20 + 5 % SiC                            | 0,249     | 0,007      | 5,56       | 0,153         | 0,045  | 0,499            |
| 116 | ЭД-20 + 1 % MgO                            | 0,286     | 0,008      | 5,93       | 0,2           | 0,048  | 0,665            |
| 117 | ЭД-20 + 3 % MgO                            | 0,242     | 0,01       | 6,28       | 0,06          | 0,039  | 0,359            |
| 118 | ЭД-20 + 5 % MgO                            | 0,235     | 0,011      | 6,18       | 0,23          | 0,038  | 0,340            |
| 134 | ЭД-20 + 1 % A237                           | 0,296     | 0,009      | 5,95       | 0,188         | 0,05   | 0,733            |
| 135 | ЭД-20 + 1 % A241                           | 0,296     | 0,008      | 6,11       | 0,082         | 0,049  | 0,698            |
| 139 | ЭД-20 + 1 % A481                           | 0,284     | 0,009      | 5,94       | 0,135         | 0,048  | 0,646            |
| 142 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237                 | 0,308     | 0,008      | 6,29       | 0,227         | 0,049  | 0,743            |
| 143 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A241                 | 0,300     | 0,009      | 6,26       | 0,099         | 0,048  | 0,694            |
| 144 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A481                 | 0,306     | 0,007      | 6,24       | 0,122         | 0,049  | 0,727            |
| 145 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237 +<br>+ 0,5 % Fe | 0,313     | 0,006      | 6,07       | 0,111         | 0,052  | 0,842            |
| 146 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A241 +<br>+ 0,5 % Fe | 0,323     | 0,012      | 6,58       | 0,134         | 0,049  | 0,777            |
| 147 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A481 +<br>+ 0,5 % Fe | 0,319     | 0,002      | 6,37       | 0,087         | 0,050  | 0,803            |

При повышении концентрации частиц MgO до 3–5 мас. % микротвердость композита снижается относительно базового материала – чистой смолы, несмотря на рост модуля упругости. Это объясняется изменением механизма деформации, а высокая концентрация твердых частиц создает структурную неоднородность. Одновременно рост модуля упругости отражает увеличение общей жесткости материала за счет сформированной перколяционной сетки жестких частиц.

Наблюдается снижение параметра  $H^3/Er^2$  при концентрациях 3–5 мас. % MgO (относительное изменение этого параметра по сравнению с базовым материалом

приведено в таблице 3.2 с соответствующим знаком «–»), которое коррелирует с трибологическими результатами, представленными в разделе 3.3. Концентрация частиц MgO 1 мас. % увеличила относительное изменение параметра  $H^3/Er^2$  на 3,7 %, что также коррелирует с наблюдаемым снижением интенсивности износа, приведенным в разделе 3.3.

Таблица 3.2 – Влияние концентрации MgO

| Концентрация MgO, % | $H$ , ГПа | $Er$ , ГПа | $H/Er$ | $H^3/Er^2$ , МПа |
|---------------------|-----------|------------|--------|------------------|
| 0 (№ 106)           | 0,279     | 5,82       | 0,048  | 0,641            |
| 1 (№ 116)           | 0,286     | 5,93       | 0,048  | 0,665 (+3,7 %)   |
| 3 (№ 117)           | 0,242     | 6,28       | 0,039  | 0,359 (–44 %)    |
| 5 (№ 118)           | 0,235     | 6,18       | 0,038  | 0,340 (–47 %)    |

Сравнение влияния выбранных наполнителей на механические свойства получаемого композита (таблица 3.3) показывает, что SiC и MgO демонстрируют лучшие результаты по параметру  $H^3/Er^2$ , что объясняется оптимальным балансом твердости частиц и их адгезии к эпоксидной матрице. Карбид кремния, имея высокую твердость (25–30 ГПа), эффективно повышает жесткость композита. Частицы MgO, несмотря на более низкую собственную твердость (8,5 ГПа), проявляют хорошую адгезию к эпоксиду благодаря возможности образования водородных связей и координационных взаимодействий с эпоксидными и гидроксильными группами полимера, а также за счет нерегулярной поверхности частиц (см. рисунок 2.3).

Снижение значений  $H^3/Er^2$  (по сравнению с базовой матрицей) для композитов, модифицированных частицами В,  $B_4C$ , связано с тенденцией этих порошков к агломерации в неполярной эпоксидной смоле из-за высокой поверхностной энергии. Образующиеся агломераты снижают локальную твердость материала.

Таблица 3.3 – Сравнение различных наполнителей при концентрации 1 %

| Наполнитель    | $H$ , ГПа | $Er$ , ГПа | $H^3/Er^2$ , МПа |
|----------------|-----------|------------|------------------|
| ЭД-20 (№ 106)  | 0,279     | 5,82       | 0,641            |
| Бор (№ 107)    | 0,245     | 5,37       | 0,514 (–20 %)    |
| $B_4C$ (№ 110) | 0,255     | 6,31       | 0,416 (–35 %)    |
| SiC (№ 113)    | 0,280     | 5,68       | 0,679 (+6 %)     |
| MgO (№ 116)    | 0,286     | 5,93       | 0,665 (+3,7 %)   |

Стоит отметить, что увеличение процентного содержания каждой из рассмотренных добавок (см. таблицу 3.1) приводит к снижению механических характеристик двухфазных сред, поэтому при дальнейших исследованиях было решено использовать армирующую добавку в виде оксида магния в количестве 1 мас. %

Добавление в исходную матрицу микрокапсул со смазочным материалом (образцы № 134, № 135, № 139) привело к увеличению значений  $H$  (до 6 %) и  $Er$  (до 5 %) (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Композиты с 1 % микрокапсул без неорганических наполнителей

| Тип микрокапсул | $H$ , ГПа | $Er$ , ГПа | $H^3/Er^2$ , МПа |
|-----------------|-----------|------------|------------------|
| A237 (№ 134)    | 0,296     | 5,95       | 0,733 (+14,4 %)  |
| A241 (№ 135)    | 0,296     | 6,11       | 0,698 (+8,9 %)   |
| A481 (№ 139)    | 0,284     | 5,94       | 0,646 (+0,8 %)   |

Полученные результаты обусловлены следующими положениями:

– при макроскопическом сжатии при индентировании несжимаемый жидкий смазочный материал создает внутри оболочки гидростатическое давление, которое, сопротивляясь деформации сжатия, вносит дополнительный вклад в повышение эффективной микротвердости;

– поверхность полиэфирных микрокапсул может содержать остаточные гидроксильные группы от многоатомных спиртов, способные взаимодействовать с эпоксидными группами, увеличивая плотность сшивки в приповерхностной зоне капсул.

Максимальное относительное увеличение параметра  $H^3/Er^2$  (+14,4 %) для микрокапсул типа 237 обладает и лучшими трибологическими характеристиками (см. раздел 3.3) для базовой матрицы с микрокапсулированной смазкой.

Совместное применение оксида магния и микрокапсул со смазочным материалом также способствовало увеличению механических характеристик. Сравнение экспериментальных результатов, приведенных в таблице 3.1, показывает, что комбинированный состав образца № 142 превосходит как MgO-наполненный (№ 116), так и композит только с микрокапсулами (№ 134). Твердость такого материала увеличивается на 10,4 % относительно базовой матрицы, модуль упругости – на 8,1 %, а параметр  $H^3/Er^2$  – на 15,9 %.

Механизм синергии такого гибридного наполнителя обусловлен разноуровневой системой армирования базовой матрицы, где частицы MgO, распределенные в матрице, предотвращают локальную концентрацию напряжений вокруг микрокапсул. Так, образцы, модифицированные оксидом магния, микрокапсулами со смазочным материалом и наноразмерными частицами Fe (0,5 %), имеют самые высокие значения микротвердости (до  $H = 0,313\text{--}0,323$  ГПа) и приведенного модуля упругости. Это дает основания сделать вывод о повышенных прочностных характеристиках таких композитов. Магнетит, имея высокую твердость (5–6 ГПа по Моосу) и наноразмер (20–100 нм), эффективно заполняет пространство между агломератами MgO, создавая более плотную упаковку армирующих частиц.

Кроме этого, следует отметить высокую степень однородности характеристик полученных материалов, о чем свидетельствуют значения среднеквадратического отклонения (см. таблицу 3.1). Сочетание наполнителей формирует разноуровневую систему армирования. Заметим, что для образца № 145 параметр  $H^3/Er^2$  имеет самые высокие значения, однако по трибологическим характеристикам он уступает образцу № 142.

Следует отметить, что полученные результаты для рассмотренных композиционных материалов демонстрируют зависимость отклика полимерной матрицы от времени нагружения – накопление деформации ползучести на этапе выдержки индентора при постоянной максимальной нагрузке и неполное упругое восстановление отпечатка при разгрузке. Следовательно, полученные значения  $H$  и  $Er$  следует рассматривать как мгновенные характеристики материалов, содержащие вклад вязкоупругой составляющей деформации, а их корректная интерпретация требует дальнейшего уточнения в рамках механики вязкоупругого тела с проведением испытаний при варьируемых скоростях нагружения и длительностях выдержки и последующей обработкой кривых ползучести в терминах функций релаксации/ползучести, что будет подробно изложено в четвертой главе настоящей работы при использовании протокола II экспериментальных исследований.

### **3.3 Изучение трибологических свойств композитов**

Согласно методике, описанной в п. 2.4.2, были проведены трибологические лабораторные испытания созданных образцов композиционных материалов. Результаты испытаний систематизированы и представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Трибологические характеристики композиционных материалов с гибридными наполнителями

| №   | Образец                               | I, мг/м            | $\mu$ |
|-----|---------------------------------------|--------------------|-------|
| 106 | ЭД-20                                 | 0,0251             | 0,4   |
| 107 | ЭД-20 + 1 % В                         | 0,0386             | 0,38  |
| 108 | ЭД-20 + 3 % В                         | 0,0478             | 0,38  |
| 109 | ЭД-20 + 5 % В                         | образец разрушился | 0,54  |
| 110 | ЭД-20 + 1 % В <sub>4</sub> С          | образец разрушился | 0,7   |
| 111 | ЭД-20 + 3 % В <sub>4</sub> С          | образец разрушился | 0,65  |
| 112 | ЭД-20 + 5 % В <sub>4</sub> С          | образец разрушился | 0,59  |
| 113 | ЭД-20 + 1 % SiC                       | 0,0157             | 0,27  |
| 114 | ЭД-20 + 3 % SiC                       | 0,0288             | 0,38  |
| 115 | ЭД-20 + 5 % SiC                       | 0,0272             | 0,34  |
| 116 | ЭД-20 + 1 % MgO                       | 0,00923            | 0,4   |
| 117 | ЭД-20 + 3 % MgO                       | 0,019              | 0,45  |
| 118 | ЭД-20 + 5 % MgO                       | 0,0194             | 0,37  |
| 134 | ЭД-20 + 1 % A237                      | 0,00632            | 0,22  |
| 135 | ЭД-20 + 1 % A241                      | 0,0164             | 0,27  |
| 139 | ЭД-20 + 1 % A481                      | 0,0145             | 0,24  |
| 142 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237            | 0,00464            | 0,23  |
| 143 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A241            | 0,0133             | 0,27  |
| 144 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A481            | 0,00918            | 0,26  |
| 145 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237 + 0,5 % Fe | 0,0053             | 0,27  |
| 146 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A241 + 0,5 % Fe | 0,0134             | 0,34  |
| 147 | ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A481 + 0,5 % Fe | 0,0117             | 0,38  |

Значения износа и коэффициента трения образца № 106 типичны для эпоксидных смол в режиме сухого трения по стали и согласуются с литературными данными [110, 111]. Высокая интенсивность износа обусловлена доминированием адгезионного механизма: полимерные цепи прилипают к металлической поверхности при контакте, вырываются при скольжении, образуя продукты износа. Коэффициент трения 0,4 отражает значительное сдвиговое сопротивление при контакте «полимер – сталь» без смазочной прослойки.

При оценке влияния наполнителей на трибологические показатели был сформирован ряд обобщений. Приведем их ниже.

1 При использовании в качестве наполнителя В концентрацией 1 и 3 мас. % наблюдается увеличение износа на 54 и 90 % соответственно при небольшом снижении коэффициента трения (5 %), что объясняется абразивным эффектом частиц бора. Микропорошок бора, имея высокую твердость (около 9 по Моосу), но склонность к агломерации, формирует твердые включения, которые при разрушении композита остаются в зоне контакта и царапают как полимерную, так и стальную поверхность, ускоряя износ. Снижение  $\mu$  связано с уменьшением адгезионной компоненты трения за счет частичного экранирования полимера твердыми частицами.

2 Образцы с  $B_4C$  показали разрушение в процессе трибоиспытаний, что исключило корректное измерение износа. Высокий коэффициент трения ( $\mu = 0,70$ ) объясняется шероховатостью поверхности из-за выступающих твердых частиц карбида ( $HV = 30$  ГПа).

3 Образцы с наполнителем  $SiC$  показали снижение интенсивности износа на 37 % и коэффициента трения на 32,5 % ( $\mu = 0,27$ ), демонстрируя эффективность карбида кремния как армирующего наполнителя. Такой модификатор, имея высокую твердость и относительно хорошую смачиваемость эпоксидом, создает барьер для деформации поверхностного слоя. Снижение  $\mu$  может быть связано с формированием пленки фрикционного переноса, содержащей частицы  $SiC$ , которая работает как твердый смазочный материал с низким сдвиговым сопротивлением.

4 Наилучший результат среди однокомпонентных наполнителей продемонстрировал  $MgO$  – снижение износа на 63 % при сохранении коэффициента трения на уровне чистой смолы ( $\mu = 0,4$ ). Снижение износа линейки образцов № 116–118 соответствует закономерности изменения индикатора износостойкости  $H^3/Er^2$  в рамках этой линейки, кроме этого, частицы  $MgO$  переносятся на стальную поверхность и формируют композитный слой с продуктами износа эпоксиды, который снижает скорость изнашивания.

График зависимости интенсивности износа от концентрации частиц  $MgO$ , представленный на рисунке 3.2, демонстрирует U-образную кривую с минимумом

при концентрации частиц 1 мас. %. При увеличении концентрации наполнителя до 3–5 % износ возрастает почти вдвое, хотя и остается ниже, чем у базовой матрицы. Это коррелирует с данными индентирования: параметр  $H^3/Er^2$  при 3–5 % MgO снижается вдвое относительно 1 % из-за агломерации частиц.

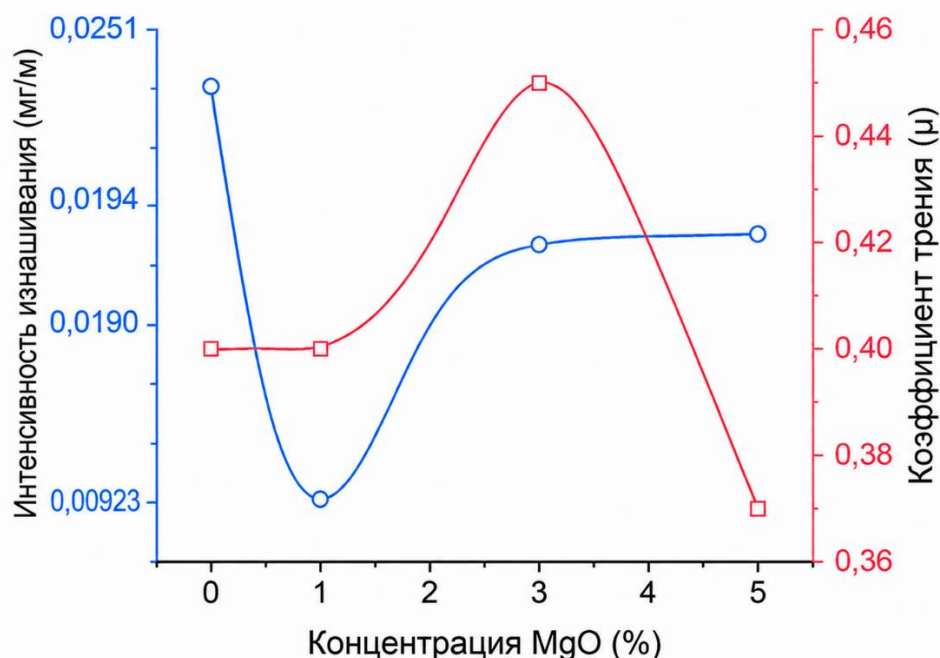


Рисунок 3.2 – Влияние концентрации частиц MgO

Коэффициент трения изменяется немонотонно и имеет максимум при концентрации 3 % ( $\mu = 0,45$ ), минимум при 5 % ( $\mu = 0,37$ ). Повышение  $\mu$  при концентрации модификатора, равной 3 %, может быть связано с оптимальной концентрацией, необходимой для формирования шероховатой поверхности, состоящей из частично выступающих частиц MgO. При этом содержание 5 % MgO приводит к формированию более толстого слоя фрикционного переноса на стали, который работает как твердый смазочный материал, снижая  $\mu$ .

Введение маслосодержащих микрокапсул в матрицу полимера оказывает заметное снижение интенсивности износа. Введение всего 1 мас. % микрокапсул с ядром типа A237 приводит к снижению интенсивности износа на 75 % (с 0,0251 до 0,00632) и коэффициента трения на 45 % (с 0,40 до 0,22) (таблица 3.6). Такой

результат сопоставим с эффектом внешнего смазывания и подтверждает концепцию самосмазывающихся композитов [111, 112].

Таблица 3.6 – Трибологические характеристики композитов с концентрацией микрокапсул различного типа в количестве 1 мас. %

| Тип микрокапсул | $I$ , мг/м | $\Delta I$ (к образцу № 106), % | $\mu$ |
|-----------------|------------|---------------------------------|-------|
| A237 (№ 134)    | 0,00632    | –75                             | 0,22  |
| A241 (№ 135)    | 0,0164     | –35                             | 0,27  |
| A481 (№ 139)    | 0,0145     | –42                             | 0,24  |

В процессе трения микрокапсулы, находящиеся в приповерхностном слое композита (50–100 мкм), подвергаются напряжениям сдвига и сжатия. Полиэфирная оболочка разрушается, высвобождая жидкое смазочное ядро. Выделившееся масло растекается по поверхности трения, формируя тонкую смазочную пленку между композитом и сталью. Эта пленка работает в режиме граничного трения, разделяя микронеровности и снижая адгезионную компоненту трения. В отличие от внешнего смазывания, где смазочный материал может вытечь из зоны контакта или испариться, микрокапсулы обеспечивают непрерывное его восполнение из «резервуаров» внутри композита. По мере износа поверхностного слоя обнаруживаются новые микрокапсулы, поддерживая смазывание.

В сравнении образцов, содержащих различные составы микрокапсул, образец A237 показал лучшие результаты: масло в составе микрокапсул имеет оптимальные реологические свойства для данных условий трения. Характеристики данного масла включают достаточную вязкость для эффективного растекания по поверхности контртела, адгезионную способность для удержания в зоне контакта, а также хорошую термическую стабильность для сохранения свойств при локальном нагреве в зоне трения.

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 3.7, показал, что при комбинировании неорганических добавок и маслосодержащих

микрокапсул наблюдается синергетический эффект, который снижает износ на 82 % относительно чистой смолы.

Таблица 3.7 – Трибологические характеристики композиционных материалов при отдельном и совместном введении MgO и микрокапсул A237

| Образец                    | $I$ , мг/м | $\Delta I$<br>(к образцу<br>№ 106), % | $\mu$ | $\Delta \mu$<br>(к образцу<br>№ 106), % |
|----------------------------|------------|---------------------------------------|-------|-----------------------------------------|
| ЭД-20 (№ 106)              | 0,0251     | –                                     | 0,40  | –                                       |
| 1 % MgO (№ 116)            | 0,00923    | –63                                   | 0,40  | 0                                       |
| 1 % A237 (№ 134)           | 0,00632    | –75                                   | 0,22  | –45                                     |
| 1 % MgO + 1 % A237 (№ 142) | 0,00464    | –82                                   | 0,23  | –42                                     |

Механизм синергии заключается в формировании композитного трибослоя на стальном контртеле. Частицы MgO переносятся на сталь, создавая структурный каркас, а эпоксидная матрица работает как связующее, закрепляя частицы модификатора в трибослое. Смазочный материал из разрушенных микрокапсул пропитывает пористую структуру трибослоя, создавая самосмазывающийся композитный слой, с высокой несущей способностью (за счет MgO и эпоксиды) и низким сдвиговым сопротивлением (за счет смазочного материала). Созданный слой способствует снижению температуры в зоне трения, за счет присутствия смазочного материала и снижает коэффициент трения. Более низкая температура в контактной области предотвращает термическое размягчение эпоксидной матрицы ( $T_g$  эпоксиды 80–100 °C) и термическую деградацию, которая могла бы ускорить износ. Частицы оксида магния, имея высокую теплопроводность (50 Вт/(м·K), в 100 раз выше, чем у эпоксиды 0,2 Вт/(м·K)), отводят тепло от зоны контакта вглубь материала. Созданная многофазная структура трибослоя за счет перенесенного MgO предотвращает выдавливание смазочного материала из зоны контакта, который, в свою очередь, снижает контактные напряжения, предотвращая хрупкое разрушение частиц MgO и их превращение в абразивный порошок.

Таким образом, установлено, что износостойкость полимеров, модифицированных карбидом кремния (SiC) и оксидом магния (MgO), выше, чем у исходной базовой матрицы. Высокое содержание добавок приводит либо к разрушению образца композита в процессе эксперимента, либо к повышенному износу. Добавление в состав композита микрокапсул со смазочным материалом дополнительно повышает износостойкость полимерного композита. При совместном использовании оксида магния и микрокапсул наблюдается появление синергетических эффектов. Наибольшую износостойкость показал образец № 142 (эпоксидно-диановая смола ЭД-20 + отвердитель ПЭПА + 1 % MgO + 1 % микрокапсул A237).

#### **3.4 Исследование поверхности трибоконтакта методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и РФЭС**

Результаты комплексного SEM-EDS анализа поверхности трибоконтакта стального диска (сталь 40X45) после 720 м трения с образцом № 142 (ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % микрокапсул A237) представлены на рисунке 3.3.

По данным метода ЭДС, анализ спектра вторичных структур (см. рисунок 3.3), перенесенных на контртело, для образца «ЭД-20 + отвердитель ПЭПА + 1 % MgO + 1 % микрокапсул A237» показывает, что на спектрах располагаются линии углерода с энергией 277 эВ, кислорода – 526 эВ, азота – 392 эВ, магния – 1 254 эВ и железа, состоящая из компонентов со значениями 615 эВ, 703 эВ. Фрагмент трибопленки (см. рисунок 3.3) вытянут в направлении скольжения [33].

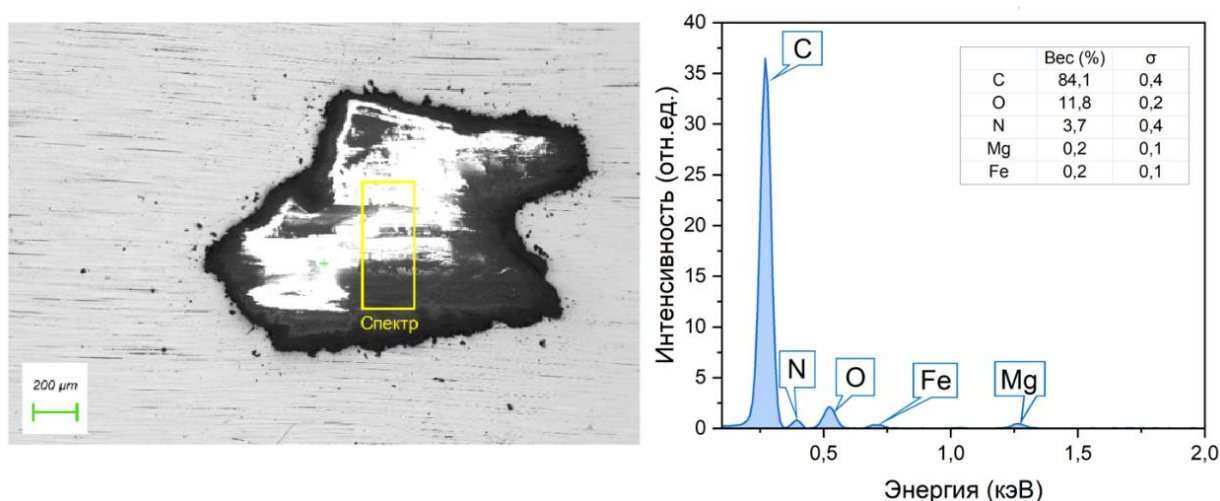


Рисунок 3.3 – Элементный состав вторичных структур в зоне дорожки трения

Содержание углерода в спектре трибослоя подтверждает перенос органических компонентов (эпоксидной смолы, смазочного материала) на стальную поверхность. Наличие кислорода имеет двойное происхождение – это кислород эфирных и гидроксильных групп самой матрицы, эфирные связи полиэфирной оболочки микрокапсул и трибоокисление [142]. Процесс окислительной модификации поверхностей трения при формировании вторичных структур описан в классических работах Б. И. Костецкого [61] и Е. М. Швецов и И. В. Крагельского [139].

Отметим, что линия в спектре железа находится вне диапазона  $K\alpha = 6,404$  кэВ. Это типично для съемки при пониженном ускоряющем напряжении (10 кВ), необходимом для корректного анализа легких элементов и уменьшения глубины генерации сигнала для осуществления анализа тонкой поверхностной пленки, а не подложки. Спектр азота происходит из отвердителя ПЭПА (полиэтиленполиамин), содержащего аминные группы.

Идентификация в спектре, полученном растровой электронной микроскопией и энергодисперсионным анализом, линии элемента с энергией 1 254 эВ, принадлежащей спектру магния, свидетельствует об адгезионном переносе модификатора. Таким образом, фрикционное взаимодействие рассматриваемого композиционного материала и стального контртела способствует формированию островков вторичных структур.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) крайне чувствителен к состоянию исследуемой поверхности, поэтому определенной проблемой при исследовании трибологических образцов является необходимость анализа поверхности в том состоянии, которое сформировалось после трибологических испытаний в результате образования пленки переноса и вторичных поверхностных структур. На поверхности металлических образцов после пребывания в воздушной среде, как правило, присутствуют углеводородные загрязнения, гидроксильные группы и адсорбированный кислород, снижающие интенсивность фотоэлектронного сигнала и контрастность спектров. Кроме того, в результате трибоиспытаний на поверхности формируются новые химические соединения и функциональные группы, отражающие процессы трения и изнашивания. Дополнительные трудности при проведении РФЭС-анализа создает высокая шероховатость поверхности, приводящая к снижению интенсивности фотоэлектронного сигнала и увеличению уровня шумов в регистрируемых спектрах. Таким образом, на качество спектров одновременно влияют как поверхностные загрязнения, так и развитый рельеф поверхности. В этой связи для разделения влияния этих факторов первоначально регистрировались РФЭС-спектры исходной поверхности образцов, после чего проводилось послойное травление поверхности ионами аргона. Такой подход позволяет повысить интенсивность и контрастность спектров за счет удаления поверхностных загрязнений, а также проследить изменение химического состояния материала по глубине. При этом ионное травление обеспечивает удаление адсорбированных компонентов поверхности с минимальным воздействием на сформированные в процессе трения вторичные поверхностные структуры.

РФЭС-спектры с модифицированных поверхностей получались с помощью модуля рентгеноэлектронной спектроскопии, входящего в состав системы анализа поверхности фирмы SPECS. Для определения элементного состава вторичных структур был получен обзорный рентгеноэлектронный спектр поверхности трибосопряжения после ионного травления, представленный на рисунке 3.4. На спектре идентифицируются линии Mg 1s, Fe 2p, O 1s и C 1s, свидетельствующие о

присутствии в составе трибослоя частиц оксида магния, продуктов износа стального контртела и органических компонентов полимерной матрицы и смазочного материала.

Из-за высокой шероховатости исследуемой поверхности и присутствия поверхностных загрязнений обзорный рентгеноэлектронный спектр, приведенный на рисунке 3.4, имеет повышенный уровень шумов, что затрудняет интерпретацию отдельных фотоэлектронных линий.

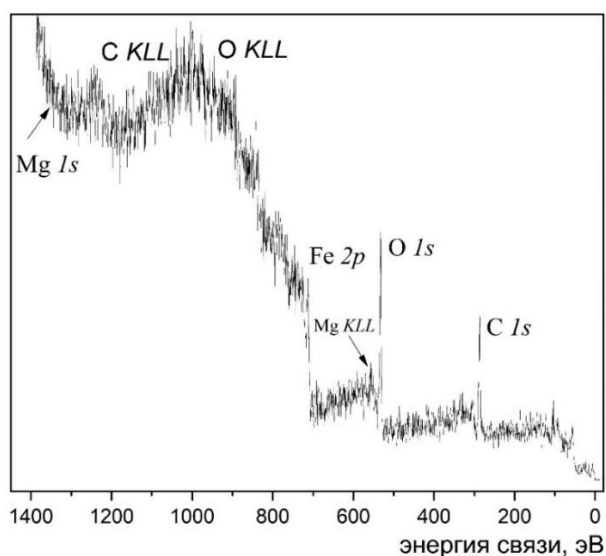


Рисунок 3.4 – Обзорный рентгеноэлектронный спектр поверхности трибосопряжения после ионного травления

Для повышения информативности анализа было выполнено послойное ионное травление поверхности атомами аргона. На рисунке 3.5 представлен обзорный рентгеноэлектронный спектр поверхности трибосопряжения после ионного травления атомами аргона в течение 7 минут. Профилирование поверхности выполнялось последовательными циклами продолжительностью по 1 минуте каждый. Всего было проведено семь циклов травления.

Травление осуществлялось в щадящем режиме для удаления поверхностных загрязнений и анализа без существенного изменения химического состава приповерхностных слоев, сформированных в процессе трения вторичных структур. После появления в спектрах сигнала аргона профилирование поверхности было прекращено.

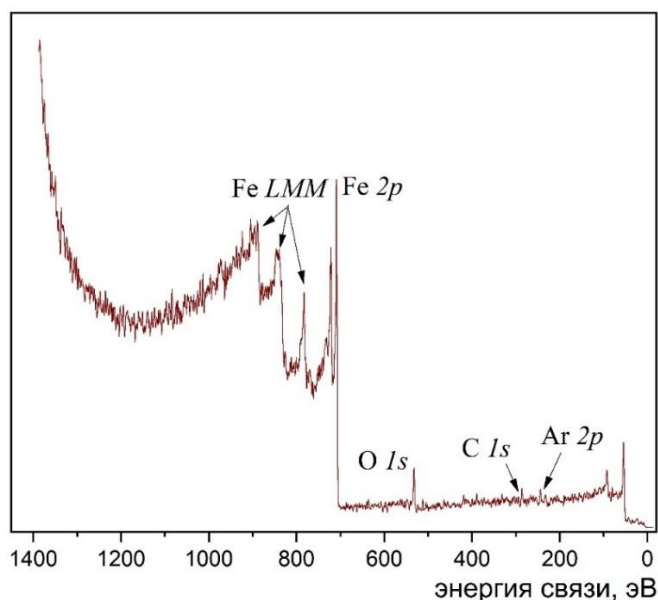


Рисунок 3.5 – Обзорный спектр исходной поверхности трибосопряжения после травления в течение 7 минут

На рисунке 3.6 приведен Fe 2p рентгеноэлектронный спектр исходной поверхности трибосопряжения после травления в течение 7 минут. Атомы железа, судя по форме и положению уровня  $Fe2p_{3/2,1/2}$ , находятся в металлическом и преимущественно в окисленном состоянии. Спектры 2p-электронов железа представляют собой асимметричный дублет со спин-орбитальным расщеплением ( $\Delta E_{sl} = 12,95$  эВ).

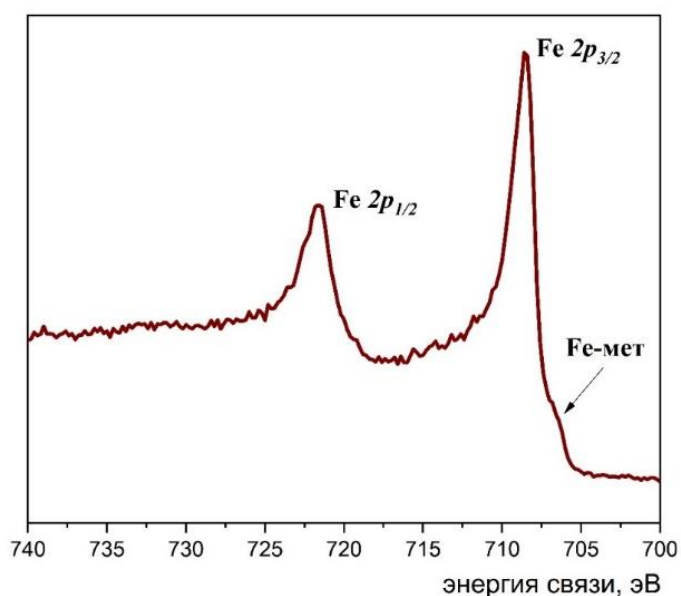


Рисунок 3.6 – Fe 2p рентгеноэлектронный спектр исходной поверхности трибосопряжения после травления в течение 7 минут

Особенность спектра железа со стороны низкой энергии связи спектра уровня  $Fe2p_{3/2}$  отвечает значению энергии связи, равному 706,7, поэтому в покрытии содержатся атомы железа в нулевой степени окисления, эту особенность относим к наличию неокисленного железа в состоянии  $Fe^0$ .

Рентгеноэлектронный спектр C 1s исходной поверхности трибосопряжения после травления в течение 7 минут содержит две компоненты (рисунок 3.7): компонента A с энергией 285 эВ относится к связи C–C в углеводородах компонента, компонента AB с энергией 283 эВ относится к связи металла с углеродом Me–C.

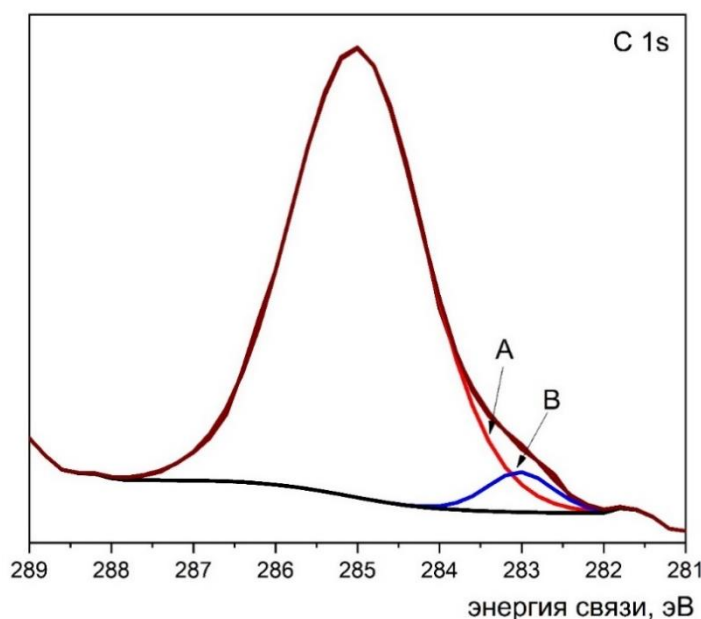


Рисунок 3.7 – C 1s рентгеноэлектронный спектр исходной поверхности трибосопряжения после травления в течение 7 минут

Спектр O 1s состоит из двух компонент (рисунок 3.8): A (532 эВ), B (530,5 эВ). Компонента с меньшей энергией связи относится к кислороду оксидов поверхности стали. Компонента с большей энергией связи (компонента A) соответствует гидроксильным группам слабосвязанного молекулярного кислорода, адсорбированного на поверхности металла, а также кислороду в сложных молекулах, которые имеют ковалентный характер связи.

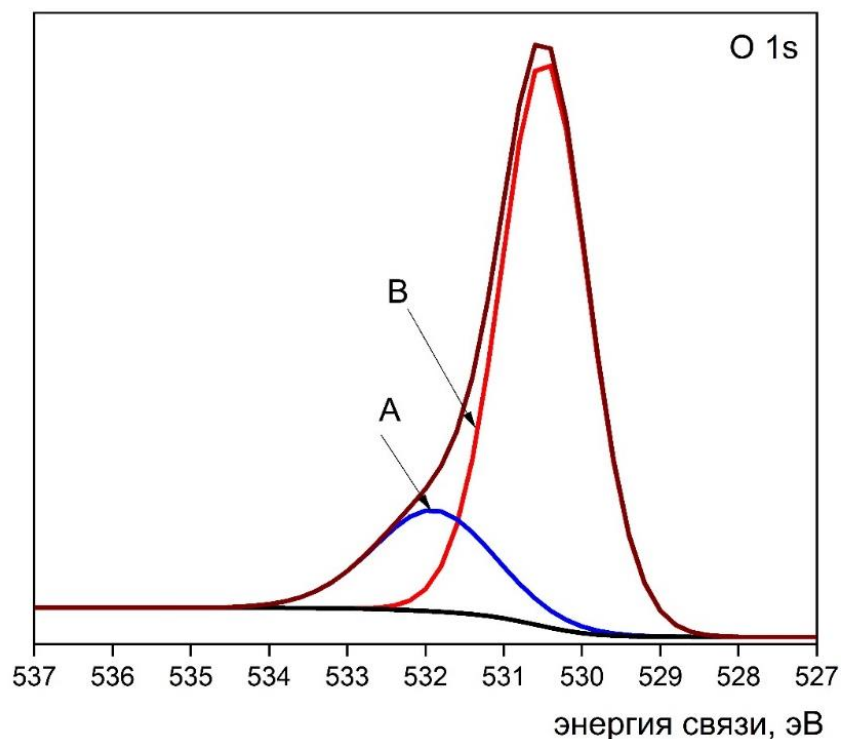


Рисунок 3.8 – O 1s рентгеноэлектронный спектр исходной поверхности трибосопряжения после травления в течение 7 минут

### 3.5 Исследование механизма образования вторичных структур методами инфракрасной Фурье-спектроскопии с НПВО

Проведенный анализ ИК-спектров образцов на основе ЭД-20, полученных на ИК Фурье-спектрометре Nicolet iS50, показывает, что роль эпоксидно-диановой смолы как связующего заключается в том, что она способствует формированию вторичных структур на поверхности стального контртела. При этом в начальный период трения продукты износа ЭД-20 переносятся на поверхность стального контртела и удерживаются на ней за счет адгезионного взаимодействия, формируя основу для дальнейшего образования трибослоя.

На основании анализа инфракрасных спектров полимерных материалов характерные полосы для структур данного типа располагаются в областях диапазонов волновых чисел  $3200\text{--}2700\text{ см}^{-1}$  и  $1600\text{--}600\text{ см}^{-1}$  [92, 114–117]. При анализе спектров [128, 129], полученных с поверхности образцов после трения (рисунок 3.9), обнаружены следующие характеристические полосы поглощения, приведенные в таблице 3.8. Отнесение полос верифицировано по эталонным

спектрам базы SDBS (AIST, Япония) [103]: диглицидиловый эфир бисфенола А (DGEBA, SDBS № 50632) и диоктилсебацат (SDBS № 7604) как модельное соединение сложноэфирных фрагментов оболочек микрокапсул себацинового типа [120, 121].

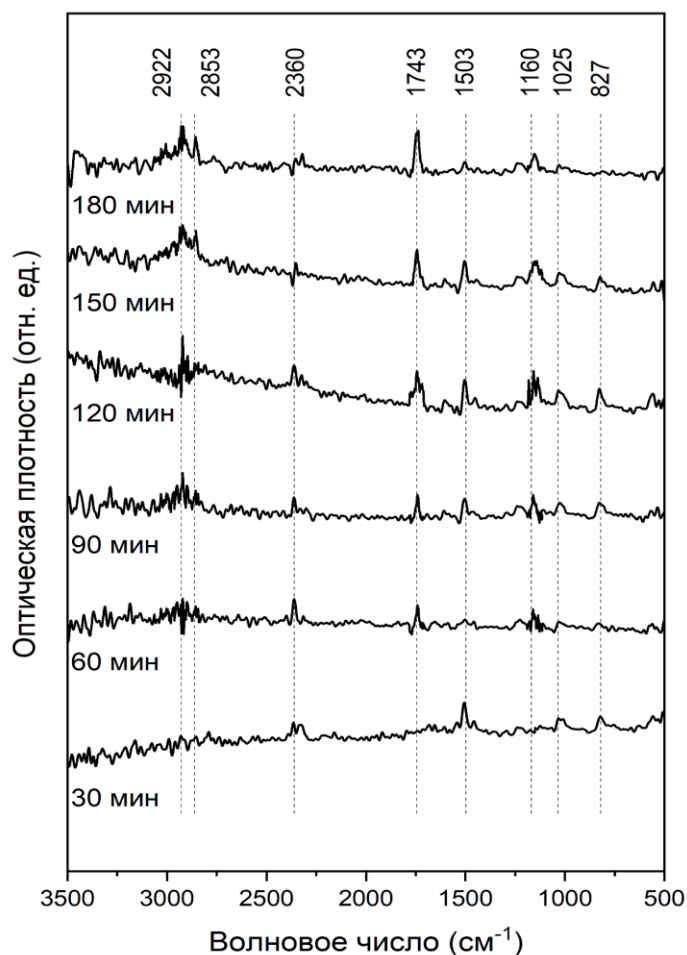


Рисунок 3.9 – ИК-спектры вторичных структур с поверхности контртела

Серии ИК-спектров поверхности стального диска, полученных с временным шагом 30 минут в процессе трения образца № 142, показали, что формирование вторичных структур носит циклический характер.

Триада полос 1503, 1025 и 827  $\text{см}^{-1}$  соответствует полосам эталонного спектра DGEBA (1510, 1036 и 831  $\text{см}^{-1}$ ) с характерным для метода НПВО низкочастотным смещением на 5–11  $\text{см}^{-1}$ , подтверждая наличие частиц эпоксидной матрицы в составе трибослоя. Отсутствие в спектрах полосы 916  $\text{см}^{-1}$  (деформационное колебание оксиранового цикла, присутствующее в эталоне

неотвержденного DGEBA) свидетельствует о полном отверждении базовой матрицы. Группа полос 2922, 2853, 1743 и 1160  $\text{см}^{-1}$  воспроизводит спектр диоктилсебацата (2929, 2857, 1738 и 1172  $\text{см}^{-1}$ ), т. к. у DGEBA отсутствуют как полоса 2853  $\text{см}^{-1}$ , так и полосы карбонила, а минеральное масло И-40 (нафтопарафиновое) собственных полос  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}$  не имеет [122, 123].

Таблица 3.8 – Отнесение полос поглощения в ИК НПВО-спектрах трибослоя

| Волновое число, $\text{см}^{-1}$ | Отнесение                                                                                                      | Комментарии                                                                                                          |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 827                              | Внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ пара-замещенного ароматического кольца бисфенола А | Скелет эпоксидной матрицы                                                                                            |
| 1025                             | Валентное колебание $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ простых (ароматических) эфирных связей эпоксидной сетки       | Полоса, характерная для отвержденной эпоксидной смолы                                                                |
| 1160                             | Валентное колебание $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ сложноэфирных групп себацатинового типа                       | Сложноэфирные фрагменты оболочек микрокапсул, возможен вклад полосы 1184 $\text{см}^{-1}$ матрицы DGEBA в виде плеча |
| 1503                             | Скелетные колебания ароматического кольца $\text{C}-\text{C}$                                                  | Бисфенольный фрагмент эпоксидной смолы                                                                               |
| 1743                             | Валентное колебание $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирных групп                                                    | Сложноэфирные фрагменты оболочек микрокапсул и/или продукты трибоокисления                                           |
| 2853                             | Симметричное валентное колебание $\text{CH}_2$ -групп                                                          | Масло И-40 и себацатный эфир оболочек                                                                                |
| 2922                             | Асимметричное валентное колебание $\text{CH}_2$ -групп                                                         | Совместный вклад масла, эфира оболочек и матрицы                                                                     |

Таким образом, синхронный рост полос 1743 и 1160  $\text{см}^{-1}$  подтверждает вскрытие микрокапсул при фрикционном взаимодействии и перенос в зону трения сложноэфирных фрагментов разрушенных оболочек микрокапсул совместно с углеводородным маслом. Отметим, что полоса 2360  $\text{см}^{-1}$  (дублет 2360/2340  $\text{см}^{-1}$ ) обусловлена асимметричным валентным колебанием молекул  $\text{CO}_2$  атмосферы кюветного отделения спектрометра и является инструментальным артефактом.

Серии ИК-спектров, представленные на рисунке 3.10, поверхности стального диска, полученных с временным шагом 30 минут в процессе трения образца № 142, показали, что формирование вторичных структур носит циклический характер. На начальном этапе испытаний (спектр после 30 минут трения) доминируют полосы функциональных групп эпоксидной матрицы (827, 1025, 1503  $\text{см}^{-1}$ ), что свидетельствует о накоплении на контактной поверхности продуктов износа полимера. К 60-й минуте интенсивность этих полос снижается, но вместе с этим растет вклад полос смазочного компонента (И- 40) и сложноэфирных фрагментов оболочек микрокапсул (1160, 1743, 2853, 2922  $\text{см}^{-1}$ ), что соответствует увеличению доли смазочного материала в граничном слое. Кинетические оценки выполняли по нормированным интенсивностям  $A(\nu)/A(1503)$ , в качестве внутреннего репера использовали стабильную полосу скелетных колебаний ароматического кольца 1503  $\text{см}^{-1}$ .

На более поздних стадиях испытаний наблюдаются периодические изменения интенсивности указанных полос, что свидетельствует о циклическом характере формирования вторичных структур. Данный процесс включает стадии образования, уплотнения и частичного разрушения трибослоя. Таким образом реализуется механизм самоорганизации поверхности трения, при котором разрушение части защитной пленки сопровождается высвобождением новой порции смазочного материала из микрокапсул и переносом продуктов износа, обеспечивающими восстановление вторичного трибослоя.

Таким образом, результаты ИК Фурье-спектроскопии подтверждают присутствие во вторичном трибослое как продуктов трансформации эпоксидной матрицы, так и компонентов смазочного материала, высвобождаемого из микрокапсул в процессе трения.

Анализ совокупности спектральных данных позволяет сформулировать следующий механизм формирования вторичных структур для композитов с MgO и микрокапсулами A237:

1 На начальном этапе трения происходят микроскопические разрушения приповерхностных слоев композита с высвобождением продуктов износа

эпоксидной матрицы и разрушением части микрокапсул, что приводит к появлению на поверхности стального контртела фрагментов полимера и первых порций смазки.

2 Одновременно под действием температуры и давления протекают трибохимические реакции окисления органических фрагментов и взаимодействия их с поверхностью металла, что сопровождается формированием тонкой органической пленки с высоким содержанием полярных функциональных групп.

3 Частицы  $MgO$ , переносимые из матрицы, включаются в структуру пленки, формируя слой с повышенной механической прочностью и устойчивостью к разрушению.

4 В процессе трения пленка переноса достигает критической толщины, после чего под действием сдвиговых напряжений в зоне контакта происходит ее частичное разрушение, сопровождающееся снижением коэффициента трения и изменением характера трибоЭДС.

5 Высвобождение новой порции смазки из разрушенных микрокапсул и последующее осаждение продуктов износа обеспечивают восстановление пленки, при этом цикл повторяется, что приводит к установлению квазистационарного состояния граничного слоя.

Таким образом, результаты ИК Фурье-спектроскопии с НПВО показали, что формирование вторичных структур в исследуемых композитах носит циклический характер и определяется совместным действием продуктов износа эпоксидной матрицы, смазочного материала, высвобождаемого из микрокапсул, и частиц  $MgO$ . На основе анализа полученных данных РЭМ-, ЭДС- и РФЭС-исследований установлен механизм самоорганизации трибослоя.

### **3.6 Электрические явления и трибоЭДС**

Исходя из концепции поверхностных состояний [124], представляющих собой энергетические уровни на поверхности и являющихся центрами локализации

свободных носителей заряда, проведен анализ синхронной записи тока электризации и силы трения для четырех образцов: № 106 (ЭД-20 + отвердитель ПЭПА); № 116 (ЭД-20 + отвердитель ПЭПА + 1 % оксида магния); № 134 (ЭД-20 + отвердитель ПЭПА + 1 % капсул А237); № 142 (ЭД-20 + отвердитель ПЭПА + 1 % оксида магния + 1 % капсул А237).

Установлено, что при низких скоростях и нагрузке величина тока электризации для образца № 106 в первые 10 минут возрастает до значения 350 мА, а затем снижается до значения 20 мА и через 15–20 минут снова возрастает, и такая периодичность повторяется в течение всего эксперимента. Что касается результатов испытаний образца № 116, то отмечается периодичность режимов увеличения и снижения тока электризации с большим интервалом (более 30 минут) между этими режимами, а также значительным снижением максимального значения тока электризации (250 мА).

При испытаниях образца № 134 видно, что в начальный период отмечается незначительный рост тока электризации (до 80 мА), затем плавное снижение до 20 мА, и такой характер наблюдается в течение всего эксперимента с периодичностью в 20 минут. При испытаниях образца № 142, установлено, что при трении композитов, модифицированных добавками оксида магния и микрокапсулами, содержащими смазочный материал, в начальный период трения величина тока электризации возрастает до значений 300 мА, а затем снижается до 10 мА и в течение всего периода эксперимента (более 60 минут) не изменяется. Подобный характер наблюдается и при измерении трибоЭДС. Тесная взаимосвязь между электризацией и триботехническими характеристиками трибосистемы позволяет провести анализ влияния как композита ЭД-20 + отвердитель ПЭПА, так и армирующих добавок и микрокапсул, наполненных смазкой.

В начальный период испытаний наблюдается рост трибоЭДС, что свидетельствует о непосредственном контакте эпоксидно-дианового композита с

металлом, а через 10 минут происходит снижение трибоЭДС по причине того, что армирующие добавки оксида магния способствуют образованию на контртеле вторичных поверхностных структур, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии и снижением коэффициента трения. При последующем незначительном росте трибоЭДС коэффициент трения практически не меняется, что свидетельствует о влиянии смазочного материала из микрокапсул на процесс трения.

При анализе результатов исследований трибоЭДС металлополимерных сопряжений, учитывая достаточно высокое сопротивление полимеров – до  $10^{18}$  Ом, которое затрудняет обмен зарядов в нем, происхождение трибоЭДС объясняется исходя из концепции поверхностных состояний, которые являются центрами локализации носителей зарядов. Образующиеся на поверхности полимера в процессе трибодеструкции радикалы в моменты тесных контактов с металлическим контртелом обмениваются носителями заряда (электронами, ионами). Природа радикалов и их поверхностная плотность определяются режимом трения и внешней средой. Обладая высокой химической активностью, радикалы могут вступать в реакции с газовой фазой, либо смазкой. В результате могут возникать вторичные радикалы с другими донорно-акцепторными свойствами. Этим, в частности, можно объяснить изменение знака трибоЭДС, наблюдаемое при наличии смазки в зоне трения, что и представлено в проведенных экспериментах.

Анализ зависимости изменения трибоЭДС во времени для композита, модифицированного армирующими добавками и микрокапсулами, содержащими смазочные материалы, показывает влияние каждого из наполнителей (см. рисунок 3.10).

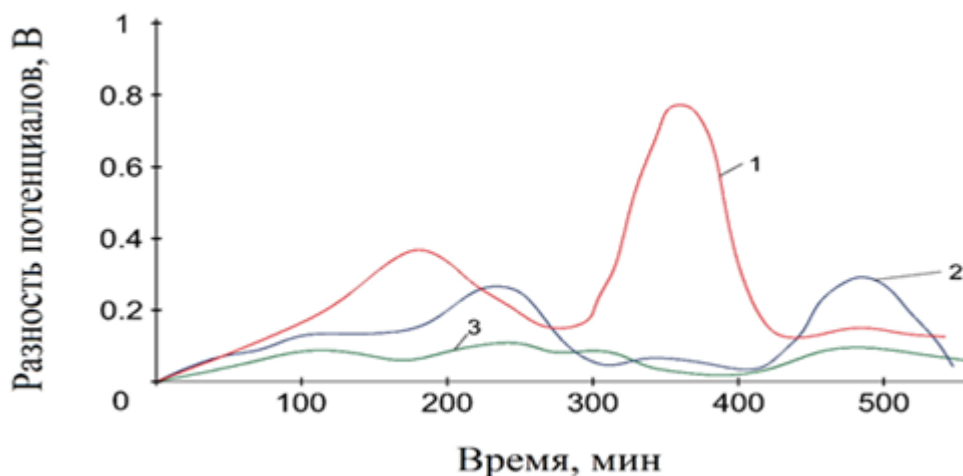


Рисунок 3.10 – Изменение величины трибоЭДС во времени

при испытаниях эпоксидно-диановых композитов:

- 1 – базовый материал ЭД-20 (композит № 106);
- 2 – модифицированный композит № 116 (ЭД-20 + 1 % оксида магния);
- 3 – модифицированный композит № 142 (ЭД-20 + 1 % оксида магния +  
+ 1 % капсул А237)

Из-за наличия смазки на границе раздела поверхностей трения фиксируется незначительная электростатическая ЭДС (меньше 0,1 В). Это объясняется как разделением трущихся поверхностей, так и поляризацией электрически нейтрального масла в электростатическом поле, что позволило не только зафиксировать значение потенциала электризации композита при трении о сталь при наличии масляных капсул порядка 0,15–0,25 мВ, но и наблюдать инверсию знака трибоЭДС при повышении удельной нагрузки. Инверсия знака трибоЭДС при повышении удельной нагрузки обусловлена ростом температуры и изменением проводимости масла и полимера, вызванными десорбцией адсорбированных молекул масла и удалением продуктов износа. Повышение проводимости приводит к «стеканию» заряда с поверхностных слоев полимера в моменты тесного контакта с контртелом и изменяет величину трибоЭДС. При этом расчеты показали, что для эпоксидно-фенольной смолы сопротивление пары трения для переменной составляющей тока на несколько порядков ниже, чем для постоянной:

$$K = \frac{R_n}{X_n}, \quad (3.1)$$

где  $R_n = \rho \cdot \frac{d}{S}$  – активное сопротивление, которое является эквивалентным сопротивлением для постоянной составляющей, а для переменной – емкостное:  $X_n = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon S}$ ;  $\rho$  – удельное объемное сопротивление эпоксидно-фенольного образца  $\rho = 10^{12}$  Ом·м;  $d$  – толщина полимерного образца;  $S$  – площадь полимерного образца;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость образца ( $\varepsilon = 3,7$ );  $f$  – частота переменной составляющей трибоЭДС;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, и тогда для эпоксидной смолы  $K_{\text{эп.с.}} = 10^4$ , а для других полимерных материалов – полистирола  $K_{\text{п}} = 6 \cdot 10^7$ , полиэтилена  $K_{\text{пэ}} = 6 \cdot 10^6$ , фторопласта  $K_{\text{ф}} = 5 \cdot 10^6$ . При этом необходимо отметить, что удельное объемное сопротивление у эпоксидной смолы на три-четыре порядка ниже, чем у других полимеров, что обеспечивает хотя и малую, но конечную объемную проводимость полимера. Так, для примера:

$$\rho_{\text{эп.с.}} = 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}, \quad \rho_{\text{п}} = 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{м}, \quad \rho_{\text{пэ}} = 10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{м}, \quad \rho_{\text{ф}} = 10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{м}.$$

При исследовании трибоЭДС на основе параллельного анализа изменения трибоЭДС и результатов ИК-спектроскопии с НПВО, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии обнаружено образование самогенерирующихся органических пленок – вторичных поверхностных структур (ВПС). Первичными продуктами при образовании ВПС являются ароматические углеводороды. В основе процесса генерации ВПС лежат окисление, конденсация и дальнейшая полимеризация некоторых составляющих масел, протекающие под воздействием каталитической активности деформируемого при трении поверхностного слоя.

### 3.7 Нагрузочно-скоростные характеристики модифицированных композитов

На основании проведенного комплекса экспериментальных исследований был выбран перспективный образец композиционного материала ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237 (№ 142).

По результатам проведенных трибологических испытаний были получены значения откликов, уравнения регрессии и построены зависимости трибологических показателей от нагрузки и скорости.

В таблице 3.9 представлены результаты экспериментов – средние значения функции отклика, дисперсии параллельных опытов, при этом учитывалась величина общего износа покрытия за приработочный и стационарный периоды, а значения коэффициента трения были определены при стационарном режиме трения. Обработка экспериментальных результатов проведена программным комплексом «План Х».

Таблица 3.9 – Матрица плана и результаты эксперимента

| № опыта | <i>P</i> | <i>V</i> | <i>X</i> <sub>1</sub> | <i>X</i> <sub>2</sub> | $\mu_i$ | $S_{\mu}^2 \cdot 10^{-3}$ |
|---------|----------|----------|-----------------------|-----------------------|---------|---------------------------|
| 1       | 50       | 0,05     | –1                    | –1                    | 0,182   | 0,031                     |
| 2       | 200      | 0,05     | +1                    | –1                    | 0,318   | 0,679                     |
| 3       | 50       | 0,20     | –1                    | +1                    | 0,236   | 0,244                     |
| 4       | 200      | 0,20     | +1                    | +1                    | 0,314   | 0,421                     |
| 5       | 50       | 0,125    | –1                    | 0                     | 0,225   | 0,007                     |
| 6       | 200      | 0,125    | +1                    | 0                     | 0,321   | 0,905                     |
| 7       | 125      | 0,05     | 0                     | –1                    | 0,287   | 0,148                     |
| 8       | 125      | 0,20     | 0                     | +1                    | 0,308   | 0,097                     |
| 9       | 125      | 0,125    | 0                     | 0                     | 0,325   | 0,545                     |

Гипотеза нулевого порядка об однородности дисперсий параллельных опытов принимается на основании критерия Кохрена:

$$G = 0,2941, G_{кр}(9;2;0,95) = 0,4775. \quad (3.2)$$

Далее были вычислены коэффициенты соотношения (2.13) с учетом статистически значимых коэффициентов (рисунок 3.11) и получены уравнения регрессии для описания изменения коэффициента трения композита:

$$\hat{\mu}(X_1, X_2) = 0,318 + 0,052X_1 + 0,012X_2 - 0,014X_1X_2 - 0,041X_1^2 - 0,016X_2^2,$$

$$\hat{\mu}(P, V) = 0,013 + 2,818 \cdot 10^{-3}P + 1,02V - 2,563 \cdot 10^{-3}P \cdot V - 7,23 \cdot 10^{-6}P^2 - 2,904V^2.$$

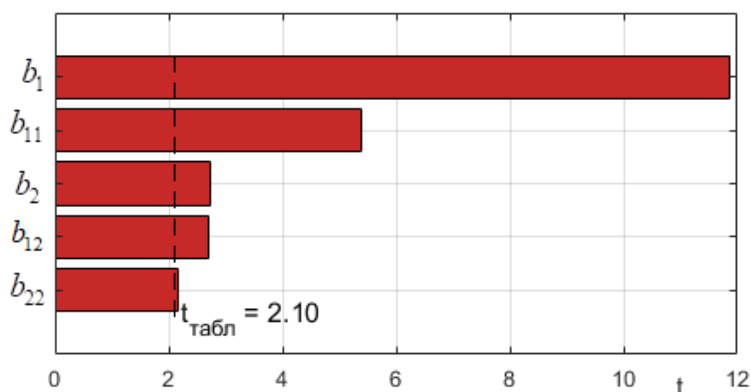


Рисунок 3.11 – Диаграмма значимости коэффициентов уравнения регрессии

Необходимо отметить, что уровень значимости коэффициента  $b_{22}$  находится практически на границе значения критерия Стьюдента  $t_{\text{расч}} = 2,101$  при  $t_{\text{кр}}(18; \alpha = 0,05) = 2,101$ . Полученная модель (3.3), содержащая шесть статистически значимых коэффициентов, адекватна по критерию Фишера при выполнении условия  $F_{\text{расч}} < F_{\text{кр}}(3; 18; \alpha = 0,05) = 3,160$ .

На рисунке 3.12 представлена поверхность, описывающая изменение коэффициента трения в зависимости от нагрузки и скорости (см. рисунок 3.12, а), проекция поверхности на плоскость  $PV$  (см. рисунок 3.12, б) и средние значения коэффициента трения, полученные в рамках лабораторного эксперимента для трех уровней факторов.

Таким образом, нагрузка является определяющим фактором изменения коэффициента трения. С ее ростом коэффициент трения увеличивается, однако при  $P > 150$  Н его рост выходит на плато; это связано с приработкой микронеровностей и стабилизацией фактической площади контакта. Скорость оказывает немонотонное влияние. При малых нагрузках рост скорости увеличивает значение  $\mu$ , обусловленное вязкоупругостью материала [125, 126].

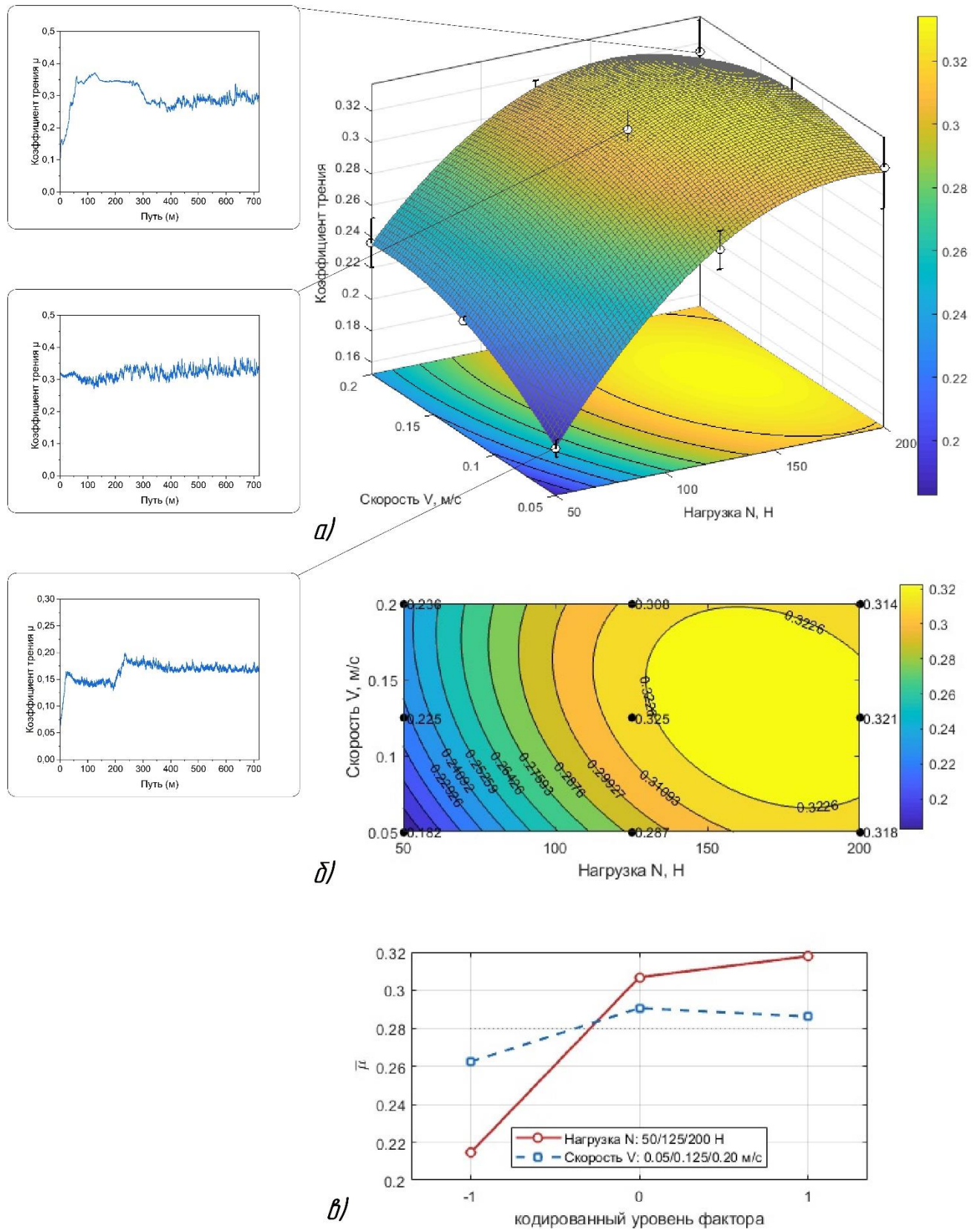


Рисунок 3.12 – Изменение величины коэффициента трения  $\mu$

от нагрузки и скорости:

$a$  – поверхность отклика;  $b$  – проекция поверхности отклика на плоскость факторов;  $в$  – средние значения отклика для различных значений уровней фактора

Квадратичные члены обоих факторов отрицательны, что влечет за собой наличие локального максимума коэффициента трения внутри области факторов. Коэффициент при квадратичном члене фактора скорости имеет отрицательное значение, что свидетельствует о уменьшении  $\mu$  при больших значениях скорости. В данном случае при высоких скоростях возможен микрогидродинамический режим трения (наличие смазочного слоя при разрушении инкапсулированной смазки).

В таблице 3.10 представлены результаты экспериментов – средние значения функции отклика (массовый износ, мг), дисперсии параллельных опытов.

Таблица 3.10 – Матрица плана и результаты эксперимента

| № опыта | $P$ | $V$   | $X_1$ | $X_2$ | $\mu_i$ | $S_{\mu}^2$ |
|---------|-----|-------|-------|-------|---------|-------------|
| 1       | 50  | 0,05  | –1    | –1    | 3,53    | 0,043       |
| 2       | 200 | 0,05  | +1    | –1    | 4,8     | 0,28        |
| 3       | 50  | 0,20  | –1    | +1    | 3,77    | 0,063       |
| 4       | 200 | 0,20  | +1    | +1    | 6,77    | 0,263       |
| 5       | 50  | 0,125 | –1    | 0     | 3,87    | 0,143       |
| 6       | 200 | 0,125 | +1    | 0     | 6,0     | 0,16        |
| 7       | 125 | 0,05  | 0     | –1    | 4,3     | 0,04        |
| 8       | 125 | 0,20  | 0     | +1    | 5,23    | 0,023       |
| 9       | 125 | 0,125 | 0     | 0     | 4,77    | 0,026       |

Гипотеза нулевого порядка об однородности дисперсий параллельных опытов принимается на основании критерия Кохрена ( $G = 0,269$ ). Коэффициенты соотношения (2.13) с учетом статистически значимых коэффициентов приведены на рисунке 3.13, уравнения регрессии для описания изменения массового износа композиционного материала имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\hat{M}(X_1, X_2) &= 4,771 + 1,066X_1 + 0,52X_2 + 0,427X_1X_2, \\ \hat{M}(P, V) &= 3,315 + 4,72 \cdot 10^{-3}P - 2,562V + 7,597 \cdot 10^{-2}P \cdot V.\end{aligned}\quad (3.3)$$

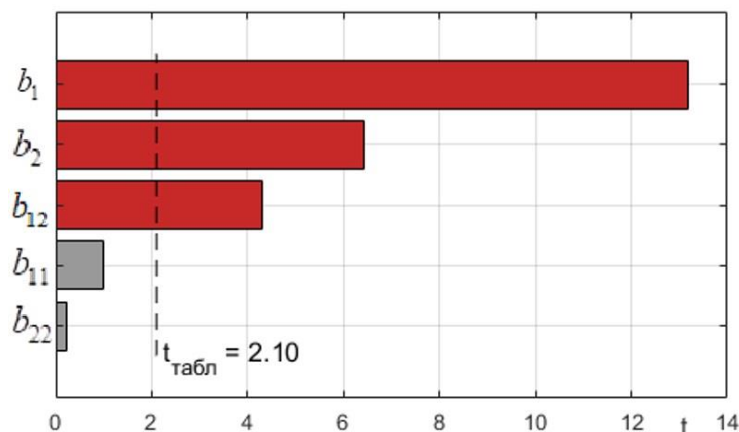


Рисунок 3.13 – Диаграмма значимости коэффициентов уравнения регрессии

Полученная модель (3.3), содержащая четыре статистически значимых коэффициента, адекватна по критерию Фишера при выполнении условия  $F_{\text{расч}} < F_{\text{кр}} (5; 18; \alpha = 0,05) = 2,773$ .

На рисунке 3.14 представлена поверхность, описывающая изменение массового износа исследуемого композиционного материала в зависимости от нагрузки и скорости (см. рисунок 3.14, а), проекция поверхности на плоскость  $NV$  (см. рисунок 3.14, б) и средние значения отклика, полученные в рамках лабораторного эксперимента для трех уровней факторов.

Надо отметить, что при планировании эксперимента фактор  $P$  изменялся от 50 Н до 200 Н. Перевод этого диапазона в термины давления для вязкоупругого композита приводит к сильно заниженным значениям последнего. Так, номинальное удельное давление (среднее), соответствующее силе 200 Н было равно 1,42 МПа. Однако, получение значения истинного удельного давления, а значит, определение фактической площади контакта, весьма затруднительно. Прямое определение фактической площади контакта  $A_{\text{факт}}$  оптическими методами для исследуемого эпоксидно-фенольного композита ограничено физической природой материала.

В отличие от металлов, где отражение локализовано на границе раздела, частично прозрачное полимерное связующее с показателем преломления  $n \approx 1,55$ –1,60 и наполнителем с близким значением  $n$  пропускает зондирующее излучение в глубину образца, многократно превышающую высоту микронеровностей.

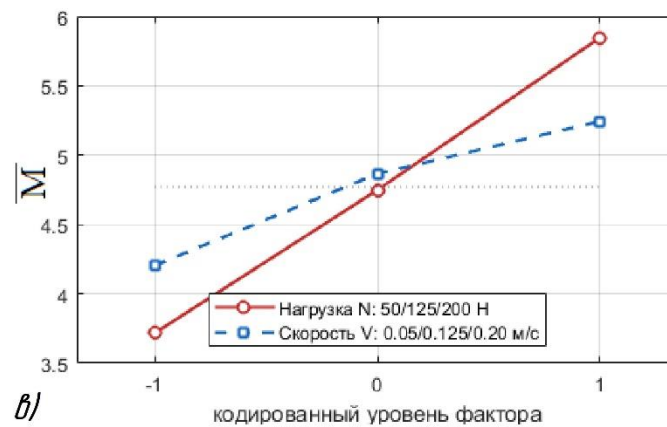
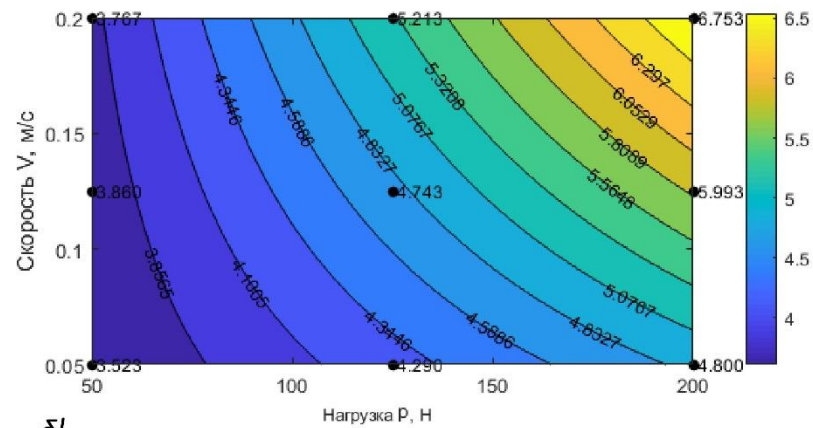
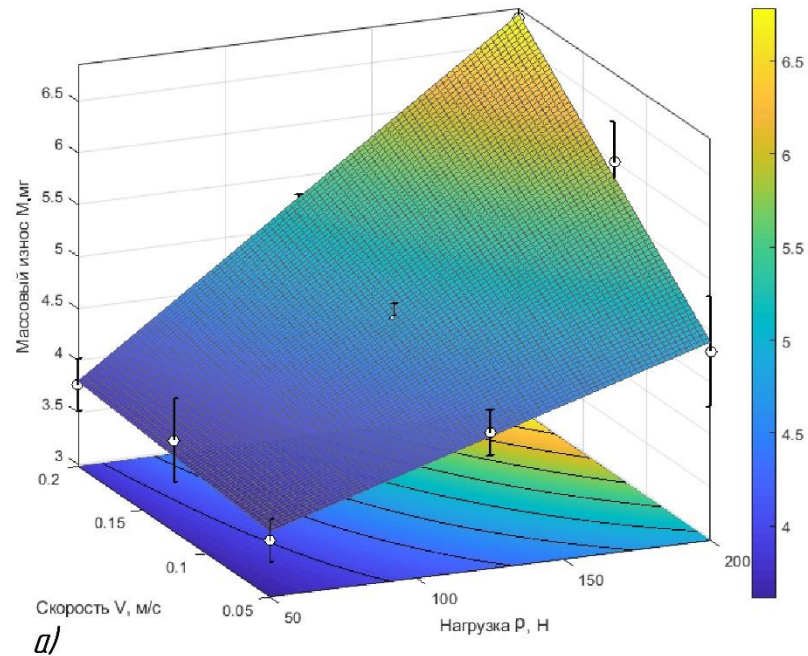


Рисунок 3.14 – Изменение величины массового износа  $M$

от нагрузки и скорости:

$a$  – поверхность отклика;  $b$  – проекция поверхности отклика на плоскость факторов;  $в$  – средние значения отклика для различных значений уровней фактора

Регистрируемый прибором сигнал формируется суперпозицией отражения от истинной поверхности и объемного рассеяния подповерхностными слоями, вследствие чего восстанавливаемая топография оказывается систематически смещенной относительно действительной.

Такое ограничение отмечено в ряде работ. Авторы публикации [118] при сопоставлении четырех основных оптических технологий – микроскопии вариации фокуса, сканирующей интерферометрии белого света, конфокальной микроскопии и приборов с точечной автофокусировкой показали, что наличие тонкого прозрачного слоя представляет общеизвестную трудность для оптических измерений, а восстановленные разными приборами топографии различаются как визуально, так и по параметрам текстуры. Исследователи [119] при испытании серийных сканирующих интерферометров белого света установили систематические погрешности даже на малых уклонах поверхности. Авторы [127] прямо указывают, что получение точных результатов измерения формы просвечивающих объектов методом проекции полос затруднено эффектом подповерхностного рассеяния, а именно, фазовое смещение вносит геометрические погрешности, а снижение контраста изображения приводит к неполноте результатов и случайным ошибкам. Авторы [134, 135], анализируя трехмерное сканирование просвечивающих объектов, отмечают, что падающее излучение проникает под поверхность материала и вызывает неравномерное распределение интенсивности регистрируемой картины, что делает компенсацию подповерхностного рассеяния критически важной для измерения для таких материалов.

Применительно к настоящей работе указанное ограничение получило экспериментальное подтверждение. Цифровой анализ изображений контактной поверхности, был получен комплексом «План X» и представлен на рисунке 3.15.

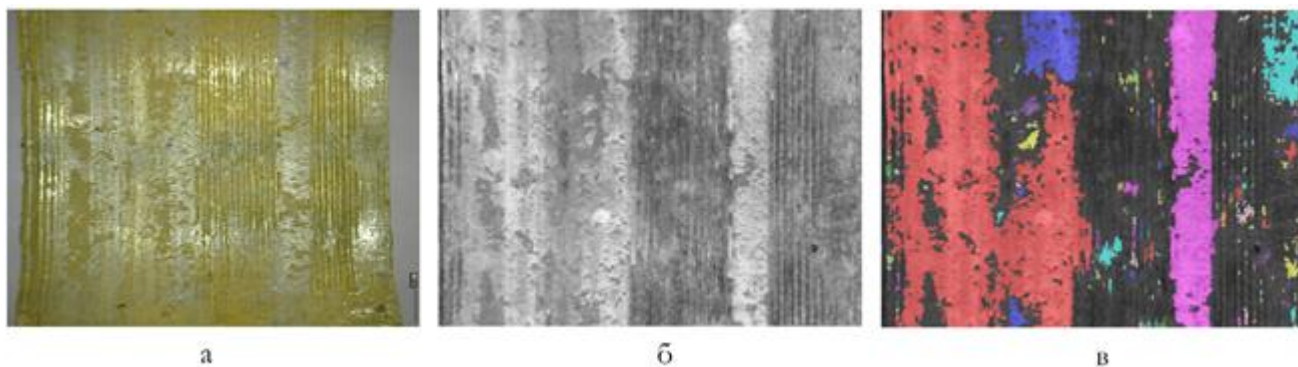


Рисунок 3.15 – Фрагмент контактной поверхности композиционной колодки (образец № 142) после трибологического испытания,  $P = 200 \text{ Н}$ ,  $V = 0,2 \text{ м/с}$ ,  $L = 720 \text{ м}$ : *а* – исходная контактная поверхность (микрофотография);  
*б* – контактная поверхность после цветовой коррекции;  
*в* – фактическая область контакта.

Вместе с тем оптические методы сохраняют информативность на масштабном уровне контурной площади контакта. Анализ яркостного профиля (см. рис. 3.15, в) позволил выделить локализованные зоны суммарной площадью  $18,66 \text{ мм}^2$ .

Экстраполяция полученных результатов на номинальную площадь контакта образца (около  $140,8 \text{ мм}^2$ ) позволила оценить фактическую площадь контакта после испытания –  $64,21 \text{ мм}^2$ . Среднее давление, рассчитанное по этой площади при нагрузке  $200 \text{ Н}$ , составило  $3,1 \text{ МПа}$ . До испытания оценка площади фактического контакта при статическом нагружении образца, расположенного на цилиндрическом стальном ролике, составила  $4,43 \text{ мм}^2$ ; соответствующее среднее давление –  $45,1 \text{ МПа}$ . Таким образом, по приведённым оценкам, после испытания площадь фактического контакта увеличилась, а среднее давление снизилось, в том числе вследствие вязкоупругих свойств композита. Определение контактного давления в начальный момент времени для многофазного вязкоупругого композита и стального цилиндрического ролика требует дополнительных исследований с учётом геометрии трибосопряжения.

На основании дисперсионного анализа (Analysis of Variance, ANOVA) [106] можно представить общую изменчивость отклика на составляющие, обусловленные факторами  $P, V$ , их взаимодействием и случайной ошибкой эксперимента. При этом полная линейная модель имеет вид:

$$y_{ikj} = \bar{M} + \alpha_i + \beta_k + (\alpha\beta)_{ik} + \varepsilon_{ikj}, \quad (3.4)$$

где  $\bar{M}$  – общее среднее;  $\alpha_i$  – главный эффект  $i$ -го уровня первого фактора;  $\beta_k$  – главный эффект  $k$ -го уровня второго фактора;  $(\alpha\beta)_{ik}$  – составляющая, обусловленная взаимодействием факторов, но не суммой главных эффектов;  $\varepsilon_{ikj} \sim N(0, \sigma^2)$  – независимая, одинаково распределенная случайная ошибка.

Потребуем выполнения условий идентифицируемости [106] для корректности постановки обратной задачи, т. е. определения единственного разложения (3.4) на основании экспериментальных данных. Далее были проведены точечные оценки и вычисления всех параметров дисперсионного анализа (Analysis of Variance, ANOVA), приведенных в таблице 3.11, где  $SS$  – сумма квадратов отклонений соответствующего отклика;  $MS$  – удельная изменчивость отклика, приходящаяся на одну степень свободы ( $df$ );  $F$  – расчетное значение критерия Фишера для проверки гипотезы нулевого порядка о статистической значимости соответствующего эффекта;  $F_{кр} (\alpha = 0,05)$  – критическое значение распределения Фишера при указанном уровне значимости;  $\rho$  – вклад каждого эффекта в общую изменчивость отклика.

Таблица 3.11 – Параметры дисперсионного анализа (Analysis of Variance, ANOVA)

| Величина     | $SS$  | $df$ | $MS$  | $F$   | $F_{кр} (\alpha = 0,05)$ | $\rho, \%$ |
|--------------|-------|------|-------|-------|--------------------------|------------|
| Нагрузка $P$ | 20,48 | 2    | 10,24 | 88,54 | 3,55                     | 68,4       |
| Скорость $V$ | 5,05  | 2    | 2,53  | 21,87 | 3,55                     | 16,8       |
| $P \cdot V$  | 2,34  | 4    | 0,58  | 5,05  | 2,93                     | 7,8        |
| Ошибка       | 2,08  | 18   | 0,11  | –     | –                        | 6,9        |
| Итого        | 29,96 | 26   |       |       |                          | 100,0      |

Таким образом, установлено, что для массового износа значимы оба главных фактора и их взаимодействие, при этом нагрузка является доминирующим фактором (68 % общей изменчивости), а скорость – второй по значимости фактор (17 %), при этом их взаимодействие небольшое, но статистически значимо (8 %). Отметим, что подобный эффект может быть связан с вязкоупругими свойствами композита [125, 126], эксплуатируемого в режиме трения скольжения. При увеличении нагрузки от 50 до 200 Н массовый износ возрастал с 3,53–3,87 до 4,80–6,77 мг в зависимости от скорости скольжения. Коэффициент трения адекватно описывается квадратичным полиномом. Полученные в работе математические модели описания коэффициента трения и массового износа для композиционного материала на основе эпоксидной смолы с добавлением 1 мас. % MgO и 1 мас. % микрокапсул A237 адекватны и могут быть использованы для прогнозирования соответствующего отклика и последующей оптимизации внутри исследованной факторной области.

### 3.8 Интерпретация результатов

Полученные в настоящей главе результаты демонстрируют механизм адаптивного образования композитного трибослоя в условиях граничного трения. Традиционная модель смазывания Герси (кривая Штрибека) предполагает три режима: гидродинамический, смешанный и граничный. В нашем случае имеет место граничное трение ( $V = 0,13$  м/с, нагрузка 55 Н), где разделение поверхностей жидкой пленкой невозможно и необходима химическая или физическая адсорбция.

На основании изменения ИК-НПВО-спектров предложена модель формирования вторичных поверхностных структур, предусматривающая последовательный переход через три стадии и его последующее циклическое обновление в установившемся режиме трения (рисунок 3.16).

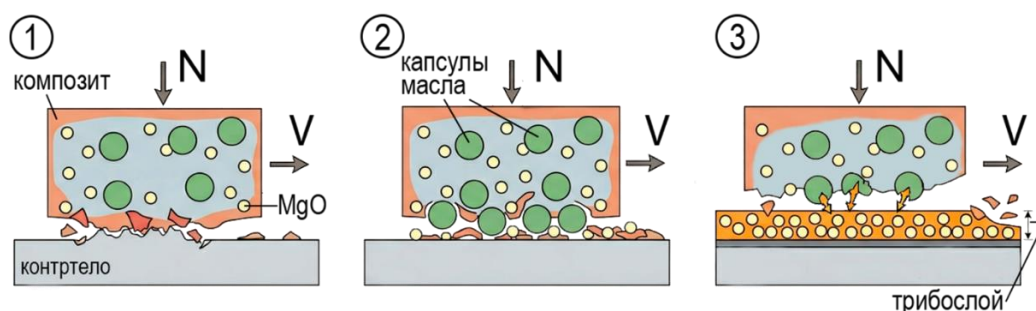


Рисунок 3.16 – Схема трехстадийного формирования и предполагаемого циклического обновления композитного трибослоя

1 Начальная стадия (до 30 мин). В спектре преобладают полосы 827, 1025 и  $1503\text{ см}^{-1}$ , характерные для эпоксидной матрицы, что свидетельствует о первоначальном переносе полимерного материала на поверхность контртела (см. таблицу 3.8). С учетом результатов СЭМ-ЭДС предполагается, что частицы  $\text{MgO}$  включаются в состав формирующегося трибослоя и выполняют функцию его структурного каркаса.

2 Переходная стадия (30–60 мин). Возрастает выраженность полос 1160, 1743, 2853 и  $2922\text{ см}^{-1}$ , что согласуется с увеличением вклада сложноэфирных фрагментов оболочек микрокапсул и углеводородных компонентов масла И-40. Предполагается, что разрушение оболочек микрокапсул в процессе трения сопровождается высвобождением масла, которое участвует в формировании граничного смазочного слоя. Частицы  $\text{MgO}$  могут способствовать удержанию смазочного материала в зоне фрикционного контакта. Помимо формирования трибослоя идет процесс трибоокисления железа стальной подложки с формированием промежуточного оксидного слоя  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (см. рисунки 3.5, 3.6), улучшающего адгезию трибослоя к стали. На этом этапе ИК-спектры (см. таблицу 3.9) демонстрируют синхронный рост полос  $1743\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ),  $1160\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C-C-O}$ ), что указывает на разрушение капсул и формирование прочной адсорбированной пленки.

3 Стадия сформированного трибослоя ( $> 60$  мин). В ИК НПВО-спектрах одновременно присутствуют полосы, относящиеся к эпоксидной матрице, полиэфирным фрагментам и углеводородным компонентам масла. Немонотонное

изменение относительной выраженности этих полос (827, 1025, 1503  $\text{см}^{-1}$ ) может отражать чередование процессов переноса материала, разрушения и повторного формирования вторичных структур. Полученные данные позволяют предположить циклическое обновление трибослоя в процессе трения (1160, 1743, 2853, 2922  $\text{см}^{-1}$ ), однако временное разрешение выполненных измерений не позволяет определить продолжительность и периодичность этих циклов. Для образца № 142 получено значение коэффициента трения  $\mu = 0,23$  (см. таблицу 3.6), что согласуется с участием высвобождаемого масла в формировании граничного смазочного слоя.

Полученные результаты свидетельствуют о положительном совместном влиянии оксида магния и микрокапсулированного смазочного материала на триботехнические характеристики эпоксидного композита. На основании результатов трибологических испытаний, СЭМ-ЭДС и ИК-НПВО предложен механизм совместного действия компонентов, включающий структурную, смазочно-трибохимическую и теплофизическую составляющие.

Введённые в композит частицы  $\text{MgO}$  размером 20–60 мкм выполняют функцию твёрдого компонента композита и формирующихся вторичных структур, повышая их несущую способность и ограничивая развитие пластической деформации в зоне трения. Микрокапсулы размером 5–30 мкм служат резервуарами смазочного материала, высвобождающегося при разрушении их оболочек под действием контактных и сдвиговых напряжений.

Высвобождаемое из микрокапсул масло адсорбируется на поверхности частиц  $\text{MgO}$  и стального контртела, участвуя в формировании граничного смазочного слоя, снижающего коэффициент трения и ограничивающего непосредственный контакт металла с полимером. Наличие в ИК НПВО-спектрах полос 1160, 1743, 2853 и 2922  $\text{см}^{-1}$  согласуется с присутствием в составе трибослоя сложноэфирных фрагментов оболочек микрокапсул и углеводородных компонентов масла. Обнаруженные кислородсодержащие группы также относятся к продуктам трибоокисления масла и эпоксидной матрицы, участвующим в формировании вторичных структур на поверхности контртела.

Более высокая теплопроводность MgO по сравнению с эпоксидной матрицей потенциально способствует локальному перераспределению тепла в зоне трения и уменьшению термического воздействия на полимер и смазочный материал. Поскольку теплопроводность композита и температура фрикционного контакта в настоящей работе не определялись, данная составляющая предложенного механизма требует дополнительного экспериментального подтверждения.

### **Выводы по главе 3**

1 Разработан трехкомпонентный композит на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с частицами MgO и полиэфирными микрокапсулами, содержащими смазочное масло. Рациональный состав (ЭД-20 + 1 мас. % MgO + 1 мас. % микрокапсул A237 с маслом И-40) обеспечивает снижение интенсивности износа на 82 % (с 0,0251 до 0,00464 мг/м) и коэффициента трения на 42,5% (с 0,40 до 0,23) по сравнению с чистой эпоксидной матрицей.

2 На основе данных инструментального индентирования показано, что введение в матрицу микронных частиц – модификаторов (B, B<sub>4</sub>C, SiC, MgO) в концентрациях 3–5 % приводит к снижению твердости композита относительно ненаполненной ЭД-20 (с 0,279 до 0,181–0,249 ГПа) при одновременном росте приведенного модуля упругости до 6,2–6,4 ГПа, тогда как гибридные составы на основе 1 мас. % MgO с инкапсулированным смазочным материалом (A237/A241/A481) и трехкомпонентные системы с нанодобавкой 0,5 % Fe демонстрируют одновременное повышение *H* (до 0,313–0,323 ГПа), и *Er* (до 6,58 ГПа). Кроме этого, рассмотренные полимерные композиты демонстрируют зависимость механического отклика от времени нагружения при постоянной нагрузке.

3 Установлено, что совместное введение 1 мас. % MgO и 1 мас. % микрокапсул A237 улучшает триботехнические свойства материала, что превосходит суммарный эффект индивидуальных добавок и свидетельствует о синергетическом взаимодействии наполнителей.

4 Методами ИК НРВО-спектроскопии и СЭМ-ЭДС определен трехстадийный механизм формирования композитного трибослоя на поверхности контртела:

- анализ РФЭ-спектров C 1s, O 1s и Fe 2p подтверждает наличие вторичных структур на поверхности контртела;
- перенос эпоксидной матрицы и частиц MgO (0–30 мин);
- высвобождение смазочного масла из разрушенных оболочек микрокапсул и стабилизация масляной пленки частицами MgO (30–60 мин);
- стационарный режим с динамическим равновесием образования и разрушения трибопленки (> 60 мин).

5 Для композиционного материала, содержащего 1 мас. % MgO и 1 мас. % микрокапсул A237, на основе статистической обработки экспериментальных данных, проведенной по полнофакторным планам, были получены интерполяционные регрессионные модели, позволяющие определить триботехнические характеристики антифрикционного композита внутри исследованной факторной области (диапазон нагрузок 50–200 Н, диапазон скоростей скольжения 0,05–0,2 м/с). На основе дисперсионного анализа установлено, что для массового износа значимы оба фактора (нагрузка и скорость скольжения), их взаимодействие, при этом нагрузка является доминирующим фактором (68 %), скорость – второй по значимости фактор (17 %), взаимодействие факторов – третий по значимости фактор (8 %). При увеличении нагрузки от 50 до 200 Н массовый износ возрастал с 3,53–3,87 до 4,80–6,77 мг в зависимости от скорости скольжения. Коэффициент трения адекватно описывается квадратичным полиномом в рамках указанных диапазонов факторов и имеет значения  $\mu = 0,2–0,32$ .

6. Установлена связь изменений трибоЭДС и тока электризации с этапами формирования и разрушения вторичных структур; показана возможность использования трибоЭДС для оценки состояния граничного смазочного слоя.

## **Глава 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ**

Композиционные материалы на основе полимерных матриц обладают выраженными реономными свойствами. В процессе эксплуатации таких материалов происходит накопление деформаций ползучести и, как следствие, необратимое изменение геометрической формы элементов конструкций и деталей машин.

Отдельные аспекты оценки локальной упругой энергии, локальных и эксплуатационных упругих характеристик, а также предельных прочностных показателей полимерных композиций, модифицированных микрокапсулами со смазочным материалом и магнитными частицами, рассмотрены в работах [130–133].

Повышение эксплуатационных характеристик полимерных материалов достигается на основе их модификации волокнистыми [1, 11, 112] и дисперсными наполнителями [92, 93, 95, 101, 110, 136]. В результате создается гетерогенный материал, представляющий собой сочетание разнородных компонентов, одним из которых является матрица, а добавка обладает высокой прочностью и определенными функциональными свойствами.

Теоретическое исследование вязкоупругих свойств полимерных материалов, содержащих модифицирующие добавки, проводится методами механики сплошных сред, позволяющими описывать их деформационное поведение на микро- и макромасштабном уровнях. При этом эффективные механические свойства многофазных материалов определяются как вычислительными алгоритмами усреднения репрезентативного объема на примере элементарной ячейки с различными способами укладки волокон, так и аналитическими методами микромеханики [137, 138]. В [137] автор представил многомасштабную постановку задачи гомогенизации в рамках модели нелинейной вязкоупругости. В [138] получены явные выражения для компонентов анизотропного оператора ползучести

вязкоупругих трещиноватых сред, зависящие от параметра рассеяния, характеризующего распределение трещин по ориентациям.

Однако экспериментальное определение вязкоупругих свойств многофазных материалов традиционными экспериментальными методами, такими как испытания на одноосное растяжение, двухосное растяжение и сжатие, неприменимы для неразрушающего измерения свойств материала и требуют значительного объема материала для испытаний. Поэтому разработка методики испытаний с использованием индентирования для определения механических свойств вязкоупругих материалов, включая покрытия из таких материалов, представляет большой интерес для многих исследователей [96–98, 109].

Инструментальное вдавливание представляет собой процесс непрерывного погружения индентора в тестируемый образец под действием контролируемой нагрузки, увеличивающейся с постоянной скоростью, с последующей разгрузкой и одновременной регистрацией  $P$ – $h$ -кривой (зависимость нагрузки  $P$  от глубины вдавливания  $h$ ) [98, 99, 109]. В индентировании применяют разные формы наконечников: сферические, конические и пирамидальные (пирамиды Виккерса или Берковича). Сферический индентор позволяет плавно перейти от упругой деформации к упругопластическому режиму, что особенно ценно при тестировании полимерных многофазных композитов [96, 144].

Указанные преимущества метода индентирования определяют его широкое использование в качестве инструмента для определения реологических свойств материалов. Так, индентирование используют для определения вязкоупругих параметров полимеров [96, 144–149]. При этом используются инденторы конической, сферической формы, а также в форме цилиндра с плоским основанием. Процесс нагружения также может быть различен: задается либо процесс изменения нагрузки, приложенной к индентору, либо процесс изменения глубины внедрения индентора в материал [146 – 148, 150]. Так, в работах [146, 151] испытания проводились с постоянными скоростями нагружения, а в работах [148, 150] – с постоянными скоростями погружения. Также проводят испытания [150, 151], в которых нагружение или погружение сначала производится с

постоянной скоростью до некоторого значения, а затем эти значения удерживаются постоянными. Такие процессы нагружения и погружения являются альтернативами мгновенных процессов, которые неосуществимы в эксперименте [150, 169]. К тому же, в работах [147, 148] показано, что при определенных условиях результаты измерения, полученные различными методами, коррелируют между собой.

#### 4.1 Линейные дифференциальные модели, описывающие реономные свойства материалов

Удобным математическим аппаратом описания вязкоупругих свойств материалов в условиях малых деформаций являются линейные дифференциальные модели (ЛДМ). Их параметры имеют физическую интерпретацию благодаря использованию механических моделей, составленных из упругих и вязких элементов. Так, например, в модели Максвелла такие элементы соединены последовательно. Модель Кельвина – Фойгта – параллельно соединенные элементы [152]. Более сложные комбинации упругих и вязких элементов составляют модель стандартного вязкоупругого тела Пойтинга – Томсона – Ишлинского [153–155], которая схематично представлена на рисунке 4.1.

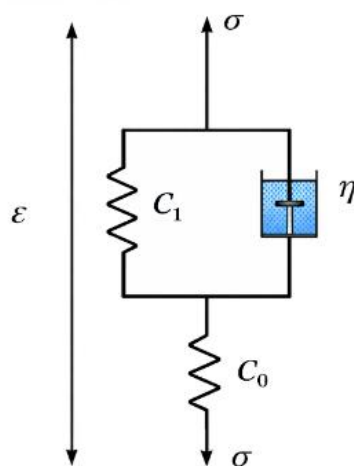


Рисунок 4.1 – Модель стандартного вязкоупругого тела  
Пойтинга – Томсона – Ишлинского

Эта модель представлена линейным уравнением (4.1) в терминах напряжений и деформаций

$$\varepsilon + C_1 \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \sigma(C_0 + C_1) + C_0 C_1 \eta \frac{d\sigma}{dt}. \quad (4.1)$$

Введем время релаксации  $\tau_\sigma = \frac{C_0 C_1}{C_0 + C_1} \eta$  и время запаздывания  $\tau_\varepsilon = C_1 \eta$ . Тогда соотношение (4.1) будет иметь вид

$$\frac{1}{C_0} \left[ \frac{1}{\tau_\varepsilon} \cdot \varepsilon + \frac{d\varepsilon}{dt} \right] = \frac{1}{\tau_\sigma} \cdot \sigma + \frac{d\sigma}{dt}. \quad (4.2)$$

Теперь, если в момент времени  $t = 0$  мгновенно приложить напряжение  $\sigma_0$  и затем поддерживать его постоянным, то соотношение (4.2) примет вид

$$\frac{1}{C_0} \left[ \frac{1}{\tau_\varepsilon} \cdot \varepsilon + \frac{d\varepsilon}{dt} \right] = \frac{1}{\tau_\sigma} \cdot \sigma_0. \quad (4.3)$$

Решение уравнения (4.1) имеет вид:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0(C_0 + C_1) - \sigma_0 C_1 e^{-t/\tau_\varepsilon}. \quad (4.4)$$

Отметим, что деформация релаксирует до равновесного состояния

$$\sigma_0(C_0 + C_1). \quad (4.5)$$

Введем функцию ползучести  $J(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$ :

$$J(t) = C_0 + C_1(1 - e^{-t/\tau_\varepsilon}). \quad (4.6)$$

Таким образом, в соотношение (4.6) входят три параметра, определяющие поведение вязкоупругого материала при испытании на ползучесть. Параметр  $C_0$  соответствует мгновенной упругой реакции материала при мгновенно приложенной нагрузке, которая после остается постоянной. Параметры  $C_1, \tau_\varepsilon$  описывают зависящие от времени реакции материала на приложенное напряжение.

Отметим, что различные процессы проскальзывания в полимерных цепях могут вызывать распределение времени релаксации из-за неоднородности материала. В этой связи при описании деформирования твердого тела, проявляющего реономные свойства, показано расширение базовой модели, представленной на рисунке 4.1, до обобщенной модели Кельвина [156, 157] путем рассмотрения  $n$  последовательно соединенных элементов Кельвина – Фойгта (рисунок 4.2).

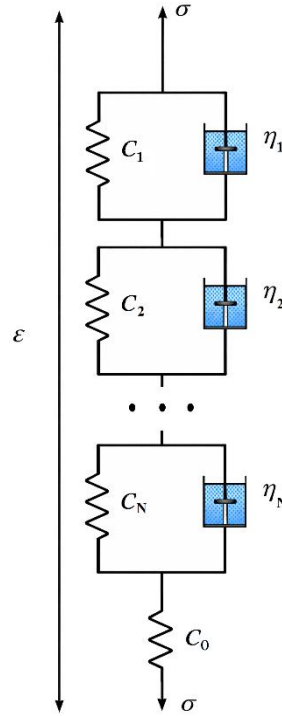


Рисунок 4.2 – Обобщенная модель Кельвина

Функция ползучести тогда имеет вид

$$J(t) = C_0 + \sum_{i=1}^N C_i (1 - e^{-t/\tau_i^\varepsilon}). \quad (4.7)$$

Такое представление фактически аппроксимирует непрерывный спектр времен релаксации конечной суммой дискретных экспоненциальных членов. Это позволяет соотнести экспериментальные кривые релаксации с набором параметров, пригодных для численного моделирования (например, методом конечных элементов).

Также полезно ввести в рассмотрение функцию релаксации

$$G(t) = G_0 + \sum_{i=1}^N G_i (1 - e^{-t/\tau_i^\sigma}). \quad (4.8)$$

Для функций ползучести и релаксации справедливы следующие представления:

$$\begin{aligned} J_0 = \lim_{t \rightarrow +0} J(t) = C_0, \quad G_0 = \lim_{t \rightarrow +0} G(t), \quad J_\infty = \lim_{t \rightarrow +\infty} J(t) = \sum_{i=0}^N C_i, \\ G_\infty = \lim_{t \rightarrow +\infty} G(t) = \sum_{i=0}^N G_i, \quad J_0 = 1/G_0, \quad J_\infty = (G_0 + G_1)/(G_0 G_1). \end{aligned} \quad (4.9)$$

В работе [149] показана возможность определения параметров вязкоупругого тела, описываемого моделями Фойгта, Максвелла и четырехэлементной

комбинированной моделью Максвелла – Фойгта на основании экспериментальных данных индентирования. В работе [158] представлено интегральное соотношение между функциями ползучести и релаксации.

## 4.2 Идентификация параметров модели

Идентификация параметров модели (4.7), (4.8) основана на экспериментальных данных, полученных методом индентирования.

Процесс индентирования может быть описан решением контактной задачи о внедрении в вязкоупругую среду недеформируемого штампа. Решение такой задачи позволит получить аналитические зависимости, описывающие внедрение индентора в вязкоупругую среду, и как следствие, получить вязкоупругие характеристики композитов на основе данных индентирования.

Рассматриваются малые перемещения гладкого индентора по сравнению с толщиной исследуемого образца при индентировании, поэтому примем форму штампа в виде сферы радиусом  $R$ , которая вследствие нагрузки, изменяющейся со временем, внедряется в вязкоупругое полупространство.

Приведем представление Герца о контакте без трения упругой сферы и упругого полупространства [159, 160]. Площадь контакта имеет форму круга с радиусом контакта  $a$ , определяющим границу поверхности, на которой приложенное давление приводит к нормальным смещениям. Герц связывает радиус контакта  $a$  с нагрузкой  $P$  следующим образом:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3PR}{4E^*}},$$

$$1/E^* = (1 - \nu_m^2)/E_m + (1 - \nu_{ind}^2)/E_{ind}, \quad (4.10)$$

где  $E_m, E_{ind}, \nu_m, \nu_{ind}$  – модули Юнга и коэффициенты Пуассона материала и индентора. В этом случае при соблюдении малости деформаций  $a/R < 0,3$  [161] нагрузка и глубина внедрения сферического индентора связаны следующим соотношением:

$$h = \sqrt[3]{\frac{9P^2}{16RE^{*2}}}. \quad (4.11)$$

Упруговязкоупругая аналогия представляет собой инструмент для анализа ползучести и релаксационных эффектов в линейных вязкоупругих средах. Согласно этому принципу, если известно аналитическое решение линейной задачи упругости, то решение соответствующей линейной вязкоупругой задачи может быть получено путем формальной замены упругих модулей преобразованиями Лапласа соответствующих вязкоупругих функций релаксации, умноженными на параметр преобразования [156].

Классическая формулировка принципа соответствия восходит к работам Вольтера и позднее была строго развита в трудах Флюгге [162], подробно принцип соответствия изложен в монографиях Кристенсена [156], Финдли с соавторами [163].

Один из наиболее распространенных методов практической реализации принципа соответствия заключается в применении преобразования Лапласа по времени к уравнениям равновесия, кинематическим соотношениям и определяющим уравнениям вязкоупругой среды. В пространстве изображений задача формально сводится к задаче линейной упругости с комплексными модулями, после чего решение возвращается во временную область посредством обратного преобразования Лапласа.

Аналитическое решение вязкоупругого аналога упругой задачи Герца для сферического контакта было получено Ли, Радоком [164]:

$$(u(t))^{3/2} = \frac{3(1-\nu)}{8\sqrt{R}} \int_0^t J(t-\tau) \frac{dP}{d\tau} d\tau, \quad (4.12)$$

где  $u(t)$  — перемещение точек упругого полупространства в проекции центра штампа. Таким образом, соотношение (4.12) определяет мгновенные деформации по мгновенным значениям и истории изменения напряжений.

Отметим, что полученное решение (4.12) описывает процесс внедрения индентора с монотонно возрастающей со временем площадью контакта, поскольку в этом случае не происходит смена граничных условий. Таким образом,

в рамках принципа соответствия модуль Юнга в классических герцевских соотношениях между нормальным контактным давлением, глубиной вдавливания и радиусом контактной области (4.11) заменяется на соответствующий вязкоупругий оператор. Будем рассматривать изотропную форму вязкоупругих соотношений между деформациями и напряжениями.

Рассмотрим закон изменения силы, приложенной к индентору. Считаем, что нагружение происходит с постоянной скоростью  $\frac{dP}{dt} = V_P$  и в процессе индентирования имеет вид

$$P(t) = \begin{cases} V_P t, & 0 < t < t^*, \\ P_{max} = V_P t^*, & t > t^* \end{cases} \quad (4.13)$$

Соотношение (4.12) с учетом (4.7), (4.13) можно преобразовать к следующему виду:

$$\begin{aligned} (u(t))^{3/2} &= \frac{3(1-\nu)}{8\sqrt{R}} \int_0^t J(t-\tau) V_P d\tau = \frac{3(1-\nu)}{8\sqrt{R}} V_P \int_0^t \left[ C_0 + \sum_{i=1}^N C_i (1 - e^{-(t-\tau)/\tau_i}) \right] d\tau = \\ &= \frac{3(1-\nu)}{8\sqrt{R}} V_P [C_0 t - \sum_{i=1}^N C_i \tau_i (1 - e^{-t/\tau_i})], \quad 0 < t < t^*, \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} (u(t))^{3/2} &= \frac{3(1-\nu)}{8\sqrt{R}} \left[ \int_0^{t^*} J(t-\tau) V_P d\tau + \int_{t^*}^t J(t-\tau) 0 d\tau \right] = \frac{3(1-\nu)}{8\sqrt{R}} V_P \int_0^{t^*} [C_0 + \\ &+ \sum_{i=1}^N C_i (1 - e^{-(t-\tau)/\tau_i})] d\tau = \frac{3(1-\nu)}{8\sqrt{R}} V_P [C_0 t^* - \sum_{i=1}^N C_i \tau_i (e^{-t^*/\tau_i} - 1)], \quad t > t^*. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Ограничимся рассмотрением двухзвенной обобщенной модели Кельвина, тогда

$$u^{3/2} = \begin{cases} \frac{3(1-\nu)P_{max}}{8\sqrt{R}} \left[ \frac{C_0 t}{t^*} - \frac{C_1 \tau_1^\varepsilon}{t^*} (1 - e^{-t/\tau_1^\varepsilon}) - \frac{C_2 \tau_2^\varepsilon}{t^*} (1 - e^{-t/\tau_2^\varepsilon}) \right], & 0 < t < t^* \\ \frac{3(1-\nu)P_{max}}{8\sqrt{R}} \left[ C_0 - \frac{C_1 \tau_1^\varepsilon}{t^*} e^{-t/\tau_1^\varepsilon} (e^{t^*/\tau_1^\varepsilon} - 1) - \frac{C_2 \tau_2^\varepsilon}{t^*} e^{-t/\tau_2^\varepsilon} (e^{t^*/\tau_2^\varepsilon} - 1) \right], & t \geq t^*. \end{cases} \quad (4.16)$$

На основании соотношения (4.16) производилась идентификация параметров модели  $C_0, C_i, \tau_i^\varepsilon, i = \overline{1, N}$  для случая стандартной модели вязкоупругого тела ( $N = 1$ ) и обобщенной модели Кельвина ( $N = 2$ ). В качестве входных данных использовалась зависимость внедрения индентора в образец материала от времени при постоянной нагрузке. Время выдержки индентора (с) при постоянной нагрузке варьировалось  $t_g = [10; 30; 90; 180]$ . При этом нагружение осуществлялось с

постоянной скоростью до достижения заданного значения нагрузки, после чего следовала выдержка под нагрузкой и последующая разгрузка.

В общем виде аппроксимирующая зависимость была сформулирована следующим образом:

$$\psi(t) = K_0 - K_1 e^{-K_2 t} - K_3 e^{-K_4 t}. \quad (4.17)$$

Неизвестные коэффициенты в соотношении (4.17) были определены с помощью нелинейного метода наименьших квадратов, реализованного в Matlab, в сочетании с генетическим алгоритмом и методом Нелдера – Мида. Такое сочетание обусловлено тем, что сходимость метода Нелдера – Мида зависит от выбора начального приближения. С помощью генетического алгоритма было определено наилучшее начальное приближение  $K_i^{(0)}, i = \overline{0, N}$ , доставляющее минимум функционалу невязки  $\Phi[\bar{K}]$  в пространстве искомых параметров, ограниченном естественными физическими условиями.

Функционал невязки  $\Phi$  определяется следующим образом

$$\Phi[\bar{K}] = \sum_{j=1}^M |h_{\text{эпн}}^{3/2}(t_j) - \psi(\bar{K}, t_j)|^2, t_j \in [t_n, t_s], \quad (4.18)$$

где  $\bar{K} = \{K_0, K_1, K_2, K_3, K_4\}$  – вектор неизвестных характеристик (4.17).

Отметим, что для рассмотренных экспериментальных данных представленный алгоритм обеспечил наиболее быстрое получение решения. Вместе с тем методы машинного обучения также применяются для аппроксимации и моделирования механических и вязкоупругих свойств материалов, особенно при необходимости определения большого числа параметров [165, 166].

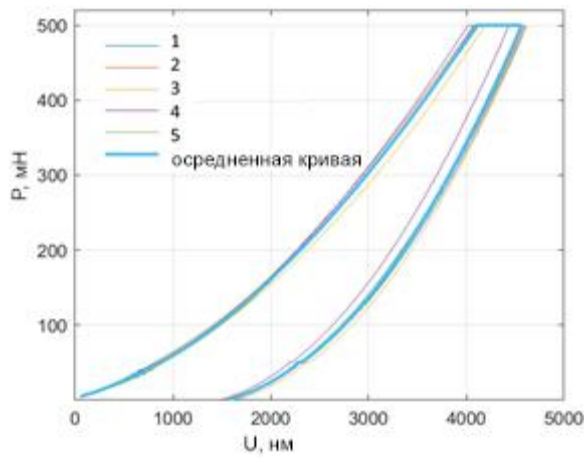
В последние годы для моделирования вязкоупругого поведения полимерных композитов успешно применяются методы искусственных нейронных сетей, обеспечивающие высокую точность описания экспериментальных зависимостей [166].

Приведем результаты исследований композиционных материалов, в рамках вязкоупругого тела для образца из каждой подгруппы (см. таблицу. 3.1), выбранных по типу модификатора (карбиды, оксиды, гибридный модификатор).

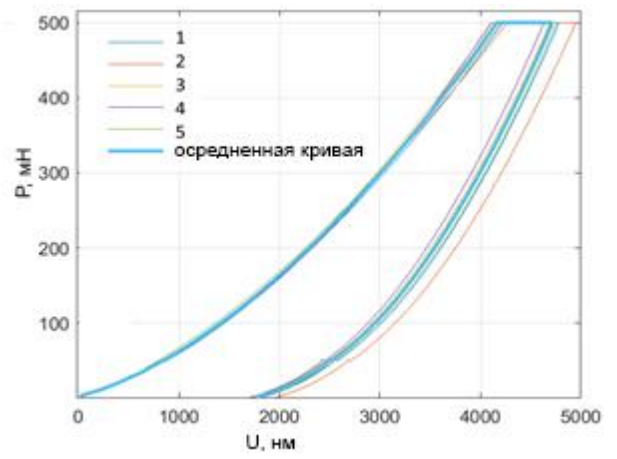
На рисунке 4.3 приведены диаграммы  $P(u)$ , полученные при индентировании по протоколу II образцов материалов эпоксидной смолы, модифицированной MgO (5 мас. %),  $t_b = 180$  с,  $t_n = 90$  с. Как видно из рисунка 4.3, кривые индентирования практически совпадают, что является косвенным признаком однородного распределения частиц-модификаторов в матрице.

Осредненные кривые «нагрузка – разгрузка»  $P(u)$ , полученные в результате лабораторных испытаний по протоколу II, представлены на рисунке 4.4 при следующих значениях  $t_n = 10$  с,  $t_b = [10$  с; 30 с; 90 с; 180 с].

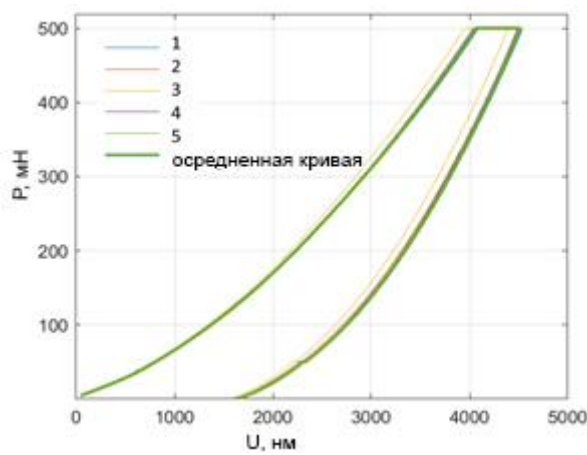
На рисунке 4.5 представлена зависимость внедрения индентора от времени при постоянной нагрузке, здесь времени  $t = 0$  соответствует время  $t = t_n$  эксперимента по индентированию, результаты которого приведены на рисунке 4.3. Представлены осредненные кривые для каждого времени выдержки образца эпоксидно-диановой смолы, модифицированной MgO 3 мас. %. Такое совпадение осредненных кривых для различных времен выдержки индентора при постоянной нагрузке демонстрирует хорошую воспроизводимость результатов индентирования вследствие однородности распределения наполнителя в базовой матрице композита.



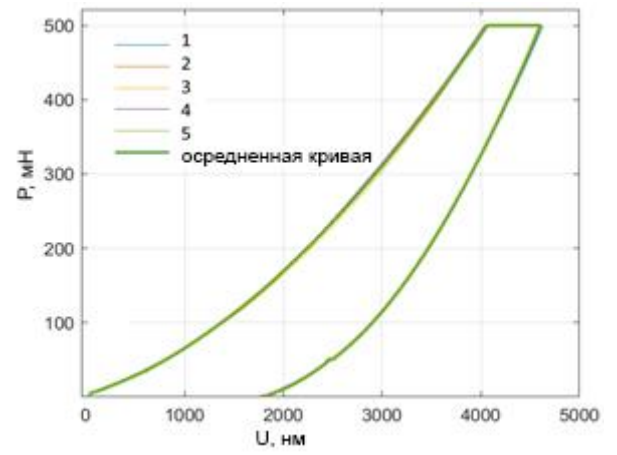
а



б



в

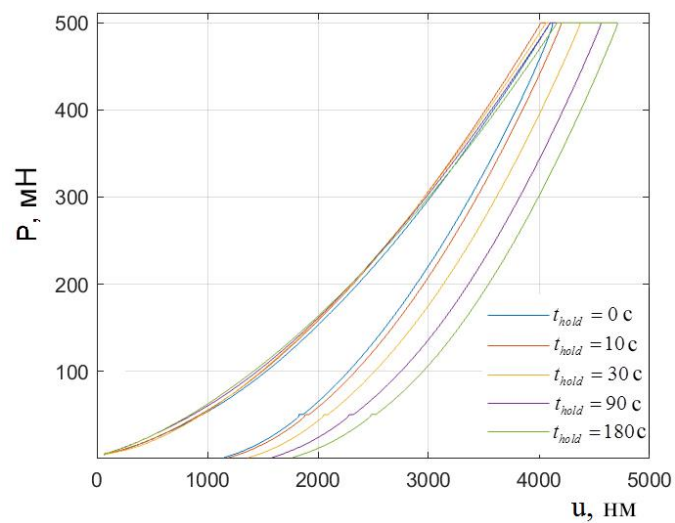


г

Рисунок 4.3 – Диаграммы индентирования:

а – ЭД-20 ( $t_b = 90$  с); б – ЭД-20 ( $t_b = 180$  с); в – ЭД-20 + 5 % MgO ( $t_b = 90$  с);

г – ЭД-20 + 5 % MgO ( $t_b = 180$  с)

Рисунок 4.4 – Диаграмма  $P(u)$  образца ЭД-20:

$t_H = 10$  с,  $t_b = [10$  с;  $30$  с;  $90$  с;  $180$  с]

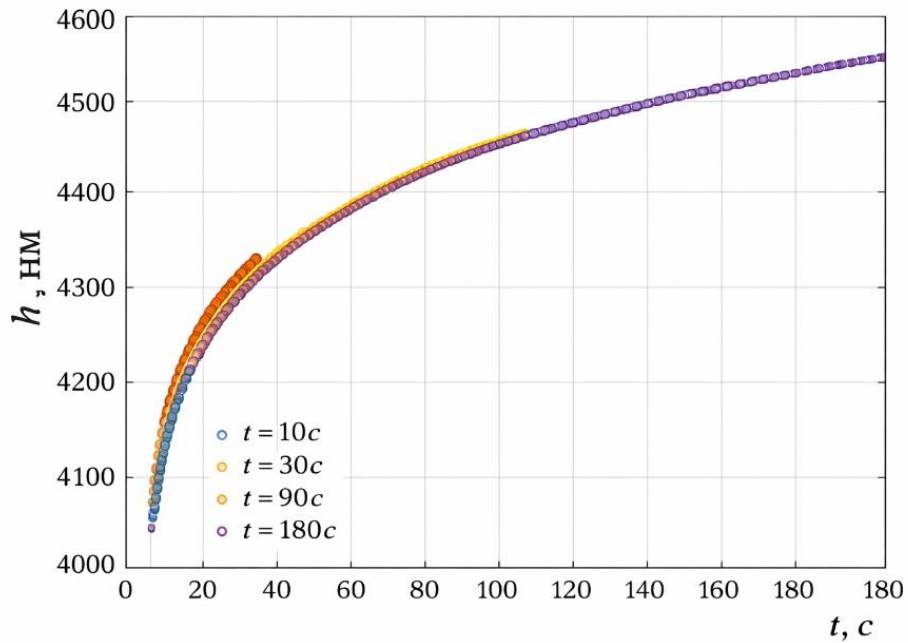
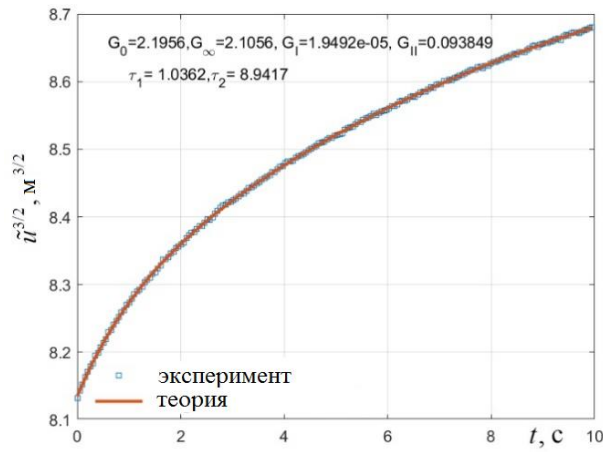


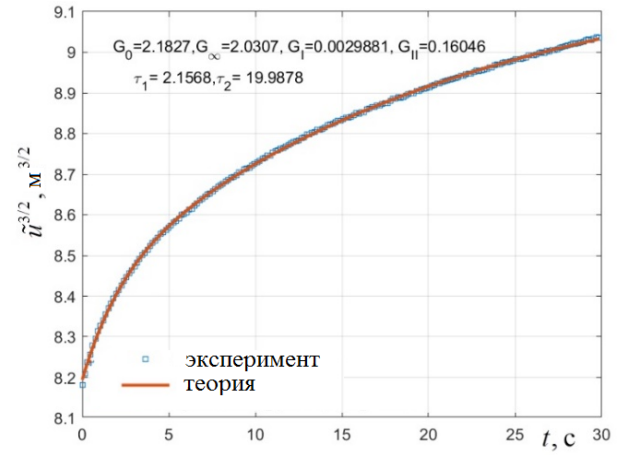
Рисунок 4.5 – Перемещение индентора при постоянной нагрузке  $P_{max}$  для времени выдержки  $t_b = [10 \text{ с}; 30 \text{ с}; 90 \text{ с}; 180 \text{ с}]$

Таким образом, разработанная процедура идентификации, основанная на анализе диаграммы сферического индентирования вязкоупругого материала [144, 149, 164], позволила определить вектор неизвестных  $\bar{K}$  и соответствующие постоянные функции релаксации (4.8).

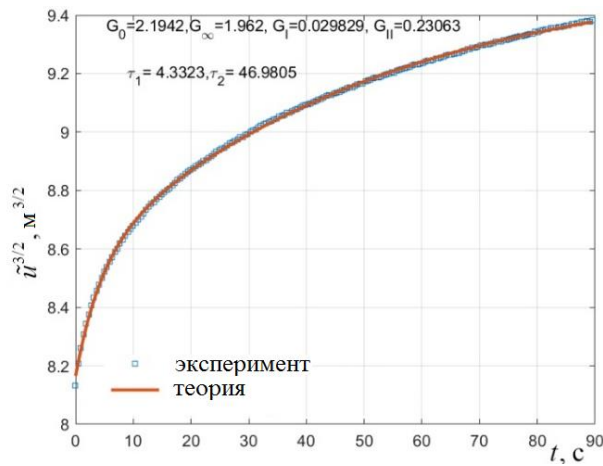
На рисунках 4.6–4.8 приведены кривые, построенные на основании лабораторного эксперимента по индентированию перспективных образцов № 116, № 142, № 145 и параметры материала  $G_i$  (ГПа),  $\tau_i$  (с),  $i = 1, M$ , восстановленные в рамках теоретического подхода  $M = 2$ , где  $(\tilde{h}(t))^{3/2} = (h(t))^{3/2} \cdot 10^{-9/2}$ . Коэффициенты  $K_i, i = \overline{1,3} (i = \overline{1,5})$  в соотношении (4.17) доставляли минимум функционалу невязки (4.18).



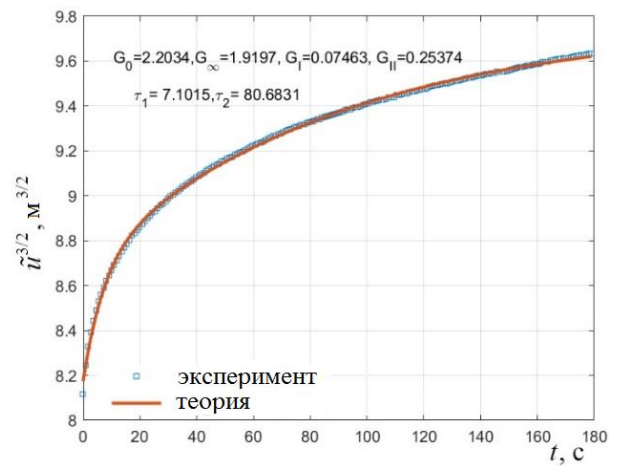
а



б



в

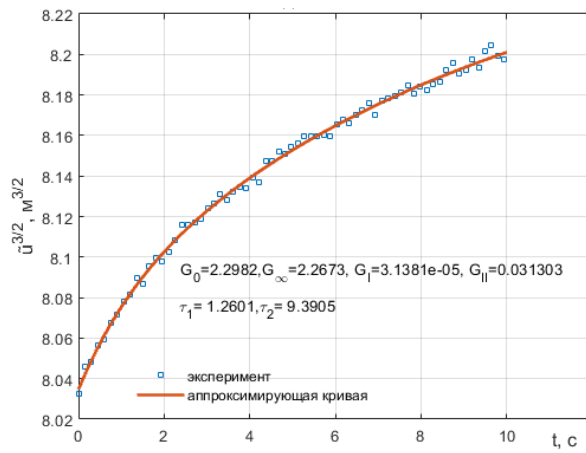


г

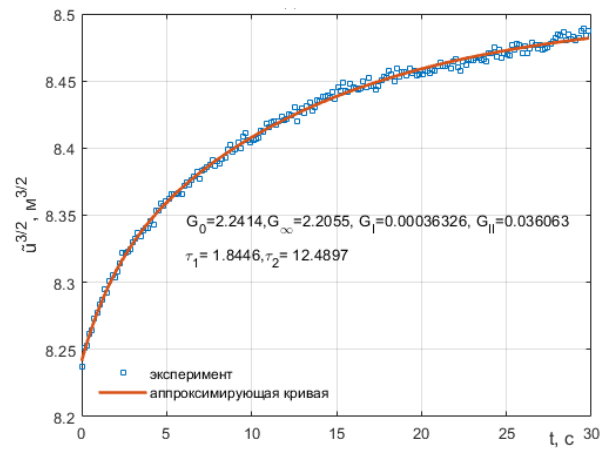
Рисунок 4.6 – Результаты идентификации параметров  
эпоксидно-диановой смолы, модифицированной 1 мас. % MgO,  
для различных времен выдержки индентора

при постоянной нагрузке  $P_{max}$ :

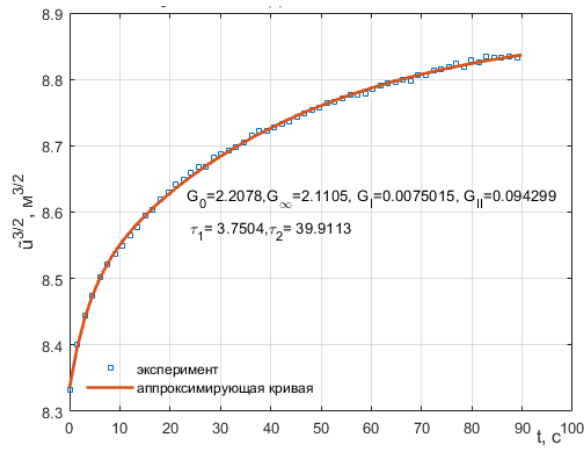
$a - t_B = 10c$ ;  $б - t_B = 30c$ ;  $в - t_B = 90c$ ;  $г - t_B = 180c$



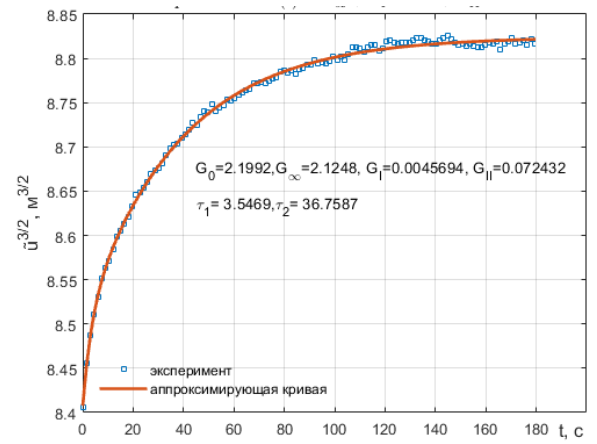
а



б



в



г

Рисунок 4.7 – Результаты идентификации параметров  
эпоксидно-диановой смолы, модифицированной 1 мас. % MgO + 1 мас. %  
капсулы A237, для различных времен выдержки индентора  
при постоянной нагрузке  $P_{max}$ :

$$a - t_b = 10c; б - t_b = 30c; в - t_b = 90c; г - t_b = 180c$$

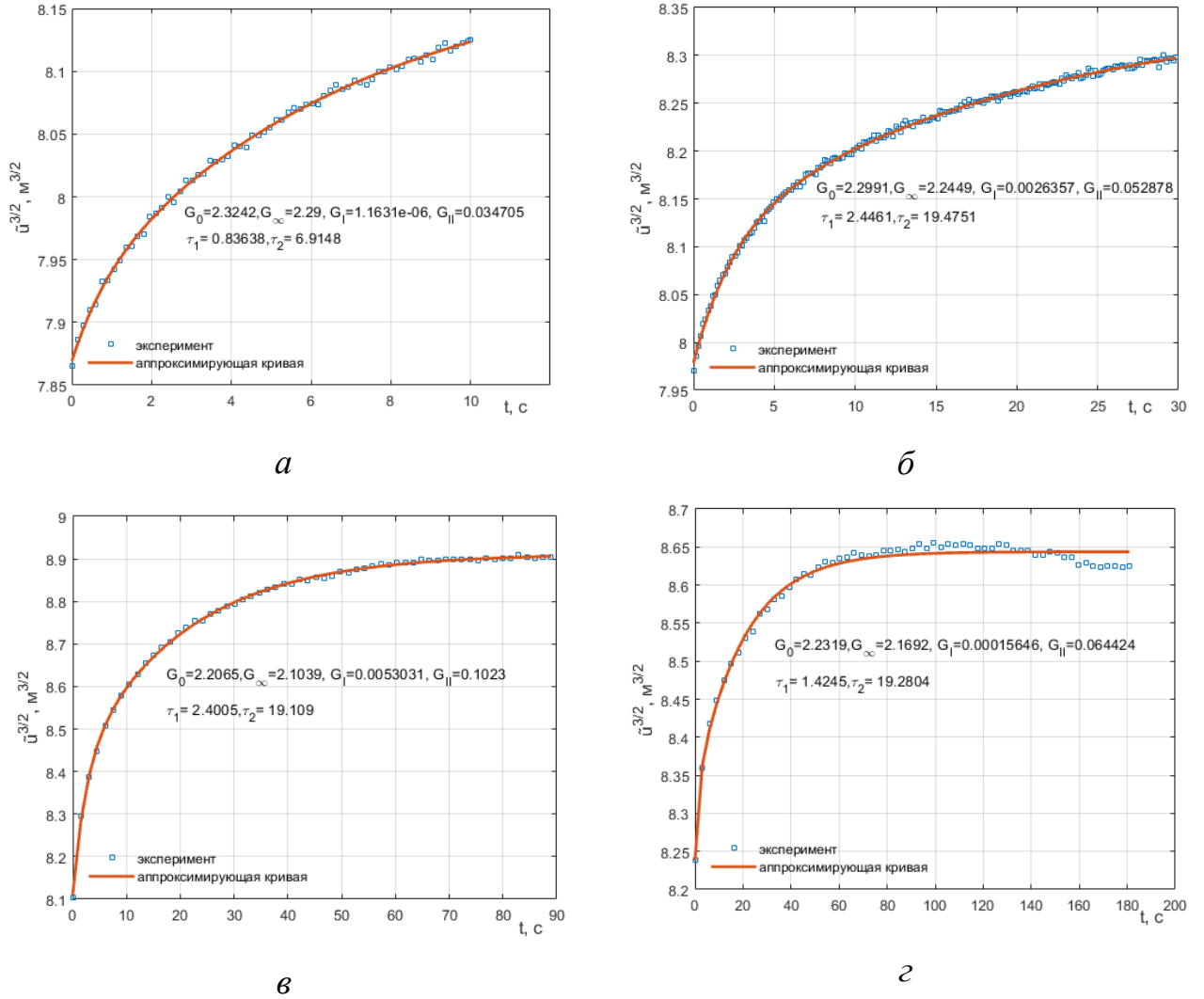


Рисунок 4.8 – Результаты идентификации параметров эпоксидно-диановой смолы, модифицированной 1 мас. % MgO + 1 мас. % капсулы A237 + 0,5 мас. % Fe, для различных времен выдержки индентора при постоянной нагрузке  $P_{max}$ :

$$a - t_B = 10c; \text{ б } - t_B = 30c; \text{ в } - t_B = 90c; \text{ г } - t_B = 180c$$

Таким образом, для каждого композита получены выражения функции ползучести (4.7) и релаксации (4.8) при  $M = 1, 2$ . Эти значения приведены в таблицах 4.1 и 4.2. Следует отметить, что истинные значения констант  $G_i^v$  при известном коэффициенте Пуассона могут быть получены из табличных данных  $G_i^v = G_i(1 - \nu), i = 1, M$ .

Таблица 4.1 – Результаты идентификации параметров функции релаксации ( $M = 1$ )

| Материал                              | $G_0$ (ГПа) |        |        |         | $G_\infty$ (ГПа) |        |        |         | $\tau$ (с) |        |        |         |
|---------------------------------------|-------------|--------|--------|---------|------------------|--------|--------|---------|------------|--------|--------|---------|
|                                       | 10 (с)      | 30 (с) | 90 (с) | 180 (с) | 10 (с)           | 30 (с) | 90 (с) | 180 (с) | 10 (с)     | 30 (с) | 90 (с) | 180 (с) |
| ЭД-20                                 | 2,18        | 2,17   | 2,12   | 2,08    | 2,13             | 2,04   | 1,91   | 1,84    | 6          | 12     | 28     | 49      |
| ЭД-20 + 1 % MgO                       | 1,92        | 2,01   | 2,04   | 1,94    | 1,87             | 1,90   | 1,87   | 1,73    | 5          | 10     | 24     | 43      |
| ЭД-20 + 3 % MgO                       | 2,19        | 2,19   | 2,05   | 2,20    | 2,14             | 2,07   | 1,99   | 1,95    | 5          | 11     | 28     | 47      |
| ЭД-20 + 5 % MgO                       | 2,18        | 2,18   | 2,20   | 2,17    | 2,12             | 2,04   | 1,98   | 1,9     | 5          | 11     | 28     | 49      |
| ЭД-20 + 1 % B <sub>4</sub> C          | 1,89        | 1,86   | 1,80   | 1,85    | 1,80             | 1,68   | 1,53   | 1,48    | 6          | 13     | 33     | 57      |
| ЭД-20 + 3 % B <sub>4</sub> C          | 1,91        | 1,62   | 2,06   | 1,86    | 1,85             | 1,52   | 1,83   | 1,61    | 5          | 11     | 28     | 51      |
| ЭД-20 + 5 % B <sub>4</sub> C          | 1,77        | 1,57   | 1,56   | 1,42    | 1,64             | 1,51   | 1,45   | 1,32    | 4          | 10     | 24     | 46      |
| ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237            | 2,3         | 2,24   | 2,21   | 2,20    | 2,28             | 2,21   | 2,12   | 2,12    | 5          | 9      | 26     | 31      |
| ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237 + 0,5 % Fe | 2,32        | 2,33   | 2,22   | 2,24    | 2,3              | 2,27   | 2,1    | 2,17    | 5          | 10     | 13     | 16      |

Таблица 4.2 – Результаты идентификации параметров функции релаксации ( $M = 2$ )

| Материал                              | $G_0$ (ГПа) |        |        |         | $G_1$ (ГПа) |        |        |         | $G_2$ (ГПа) |        |        |         |
|---------------------------------------|-------------|--------|--------|---------|-------------|--------|--------|---------|-------------|--------|--------|---------|
|                                       | 10 (с)      | 30 (с) | 90 (с) | 180 (с) | 10 (с)      | 30 (с) | 90 (с) | 180 (с) | 10 (с)      | 30 (с) | 90 (с) | 180 (с) |
| ЭД-20                                 | 2,18        | 2,17   | 2,11   | 2,09    | 7e-6        | 3e-3   | 0,04   | 0,08    | 0,01        | 0,17   | 0,25   | 0,26    |
| ЭД-20 + 1 % MgO                       | 1,92        | 2,00   | 2,026  | 1,94    | 5e-5        | 3e-3   | 0,02   | 0,06    | 0,08        | 0,14   | 0,17   | 0,20    |
| ЭД-20 + 3 % MgO                       | 2,20        | 2,18   | 2,19   | 2,20    | 2e-5        | 3e-3   | 0,03   | 0,07    | 0,09        | 0,16   | 0,23   | 0,25    |
| ЭД-20 + 5 % MgO                       | 2,18        | 2,17   | 2,19   | 2,18    | 7e-5        | 3e-3   | 0,03   | 0,08    | 0,11        | 0,18   | 0,25   | 0,28    |
| ЭД-20 + 1 % B <sub>4</sub> C          | 1,99        | 1,85   | 1,80   | 1,87    | 5e-5        | 0,07   | 0,04   | 0,14    | 0,16        | 0,25   | 0,33   | 0,47    |
| ЭД-20 + 3 % B <sub>4</sub> C          | 1,91        | 1,61   | 2,05   | 1,87    | 4e-5        | 2e-3   | 0,03   | 0,07    | 0,10        | 0,12   | 0,26   | 0,27    |
| ЭД-20 + 5 % B <sub>4</sub> C          | 1,78        | 1,57   | 1,63   | 1,58    | 5e-6        | 1e-3   | 0,01   | 0,03    | 0,05        | 0,07   | 0,12   | 0,11    |
| ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237            | 2,29        | 2,24   | 2,21   | 2,20    | 3e-5        | 3e-4   | 0,007  | 0,005   | 0,03        | 0,04   | 0,09   | 0,07    |
| ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237 + 0,5 % Fe | 2,32        | 2,29   | 2,21   | 2,23    | 2e-6        | 0,003  | 0,005  | 0,0001  | 0,03        | 0,05   | 0,10   | 0,06    |

Продолжение таблицы 4.2

| Материал                              | $G_{\infty}$ (ГПа) |        |        |         | $\tau_1$ (с) |        |        |         | $\tau_2$ (с) |        |        |         |
|---------------------------------------|--------------------|--------|--------|---------|--------------|--------|--------|---------|--------------|--------|--------|---------|
|                                       | 10 (с)             | 30 (с) | 90 (с) | 180 (с) | 10 (с)       | 30 (с) | 90 (с) | 180 (с) | 10 (с)       | 30 (с) | 90 (с) | 180 (с) |
| ЭД-20                                 | 2,10               | 2,00   | 1,86   | 1,80    | 1            | 2      | 8      | 7       | 9            | 20     | 50     | 87      |
| ЭД-20 + 1 % MgO                       | 1,84               | 1,87   | 1,85   | 1,71    | 1            | 2      | 4      | 7       | 9            | 19     | 43     | 78      |
| ЭД-20 + 3 % MgO                       | 2,11               | 2,03   | 1,96   | 1,92    | 1            | 2      | 4      | 7       | 9            | 20     | 47     | 81      |
| ЭД-20 + 5 % MgO                       | 2,08               | 2,01   | 1,94   | 1,87    | 1            | 2      | 4      | 7       | 10           | 20     | 48     | 85      |
| ЭД-20 + 1 % B <sub>4</sub> C          | 1,75               | 1,62   | 1,49   | 1,42    | 1            | 3      | 5      | 9       | 10           | 23     | 56     | 100     |
| ЭД-20 + 3 % B <sub>4</sub> C          | 1,82               | 1,49   | 1,79   | 1,58    | 1            | 2      | 4      | 7       | 9            | 20     | 49     | 88      |
| ЭД-20 + 5 % B <sub>4</sub> C          | 1,73               | 1,49   | 1,51   | 1,44    | 1            | 2      | 3      | 6       | 7            | 18     | 42     | 81      |
| ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237            | 2,27               | 2,20   | 2,11   | 2,12    | 1            | 2      | 4      | 4       | 9            | 12     | 40     | 37      |
| ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237 + 0,5 % Fe | 2,29               | 2,24   | 2,10   | 2,16    | 1            | 2      | 2      | 1       | 7            | 19     | 19     | 19      |

Данные в таблицах 4.1 и 4.2 демонстрируют устойчивость процедуры восстановления мгновенного и длительного модуля вязкоупругого материала для представленных значений времени выдержки, учитывая погрешности исходных данных, полученные путем усреднения результатов пяти циклов индентирования для каждого значения  $t_b = [10 \text{ с}; 30 \text{ с}; 90 \text{ с}; 180 \text{ с}]$ . Параметр  $C = 1 - G_\infty/G_0$  характеризует вязкие свойства материала. Для упругого материала  $C$  равен нулю. Параметр  $C = 1 - \bar{G}_\infty/\bar{G}_0$ , где  $\bar{G}_0, \bar{G}_\infty$  – усредненные значения мгновенного и длительного модулей (см. таблицу 4.2), полученные из экспериментальных результатов для представленных значений времени выдержки  $t_b$ .

Отметим, что параметр  $G_\infty$  характеризует часть материала, не подверженную релаксационным процессам на изучаемых временных масштабах. Он связан с теми структурными элементами, которые сохраняют упругий отклик даже после длительного воздействия (например, кристаллические области, сеть химических сшивок в полимерах). Каждый коэффициент  $G_i, i = \overline{1, M}$  моделирует отдельный механизм релаксации  $i$ -го элемента Кельвина – Фойгта и обуславливает совокупность микрофизических процессов (перестройка сегментов макромолекулярных цепей в полимерах, диффузионные движения молекул или сегментов цепей), приводящих к уменьшению напряжения при постоянной деформации.

Время релаксации  $\tau_i^\sigma$ , характеризует скорость затухания соответствующего релаксационного процесса и отражает характерную временную шкалу, на которой и проявляется данный механизм перестройки структуры материала.

Относительно малые значения времени релаксации обусловлены быстрыми локальными процессами: например, относительно большие значения локальных колебаний сегментов молекул соответствуют медленным макромолекулярным движениям. Определение дискретного спектра значений времени релаксации позволяет адекватно описывать поведение материала как в короткие, так и в длинные временные диапазоны после приложения нагрузки.

Анализ экспериментальных данных на основе теоретических моделей позволил установить, что вязкоупругие свойства композиционных материалов зависят от микроструктуры модифицирующих частиц. Так, микрочастицы карбида бора (1 %, 3 мас. %) повышали вязкоупругие свойства материала за счет появления «свободных» межфазных областей, в отличие от оксида магния, который связывает межфазные области благодаря своей разветвленной структуре. Увеличение массовой доли модификатора уменьшало свободные объемы межфазных областей, одновременно снижая параметр вязкости материала.

Композитные материалы с добавкой оксида магния практически не изменяли параметр  $C$ , тогда как массовая доля 1, 3 мас. % карбида бора незначительно увеличивала вязкие свойства полученного композита. Однако при дальнейшем увеличении доли такой добавки параметр  $C$  возвращался к значению, соответствующему чистой эпоксидной смоле. Такой эффект, по нашему мнению, обусловлен наличием межфазного слоя, который существенно влияет на вязкоупругие свойства композита. Из-за развитой структуры оксида магния (см. рисунок 2.3) влияние межфазных областей менее выражено по сравнению другими добавками при одинаковой концентрации их в базовой матрице.

Необходимо отметить, что введение частиц Fe в концентрации 0,5 мас. % совместно с микрокапсулами и оксидом магния формирует в материале плотную сетку физических узлов зацепления. Это приводит к росту модулей упругости и значительному падению значений времени релаксации (см. таблицы 4.1 и 4.2). Макромолекулярные цепи оказываются жестко зафиксированными в межфазном пространстве, что блокирует крупномасштабные конформационные перестройки (медленная релаксация). Релаксация напряжений в таких материалах происходит преимущественно за счет быстрых, локальных колебаний коротких сегментов, что и отражается в малых значениях спектра значений времени релаксации. В результате образец материала № 145 демонстрирует выраженное упругое поведение с минимальной долей вязких потерь.

На рисунке 4.9 проиллюстрирована зависимость твердости материалов  $H^*(t) = P_{max}$  от времени выдержки  $t_b = 180$  с индентора под максимальной нагрузкой,

где контактная площадь  $A(t) = \pi R h(t)$  при внедрении жесткого сфероконического индентора в вязкоупругий материал рассчитана по экспериментальным данным и данным, полученным из теоретической модели (4.16) для значений  $M = 1$ ,  $M = 2$ .

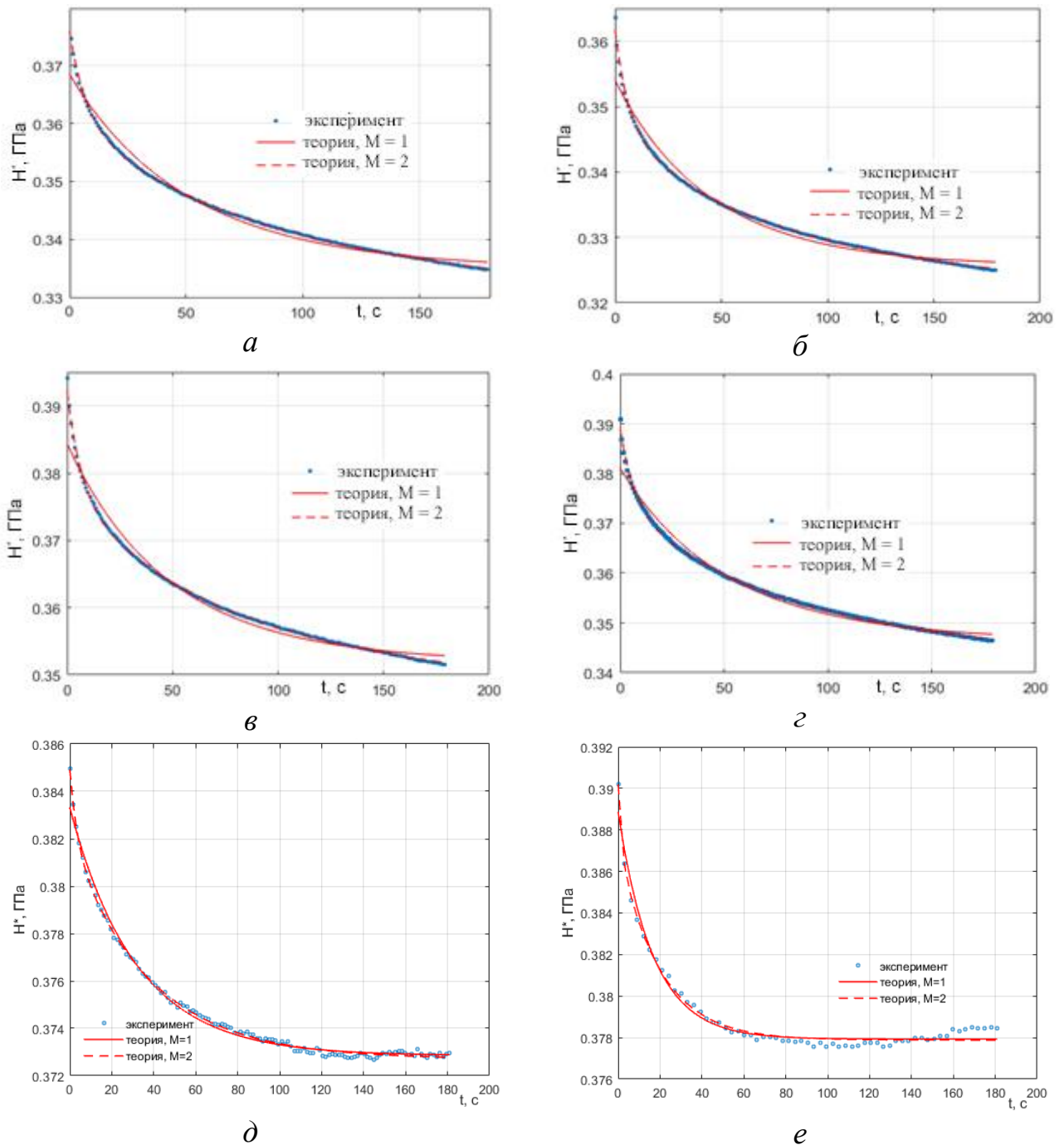


Рисунок 4.9 – Влияние времени выдержки индентора

при постоянной нагрузке на твердость  $H^*(t)$  для эпоксидной смолы:

*a* – ЭД-20; *б* – ЭД-20 + 1 % MgO; *в* – ЭД-20 + 3 % MgO; *г* – ЭД-20 + 5 % MgO;  
*д* – ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237; *е* – ЭД-20 + 1 % MgO + 1 % A237 + 0,5 % Fe

Сравнение кривых  $H^*(t)$  для случая одного ( $M = 1$ ) и двух ( $M = 2$ ) последовательно соединенных элементов Кельвина – Фойгта с экспериментальными данными показывает, что используемые механические модели достаточно точно описывают отклик образцов вязкоупругого материала. Однако следует учитывать, что с увеличением времени выдержки индентора под постоянной нагрузкой необходимо использовать большее число членов ряда Прони (4.7), поскольку при увеличении времени нагружения возрастает вклад медленных вязкоупругих процессов, не описываемых простыми моделями с одним или двумя элементами Кельвина – Фойгта [167].

Отметим, что для всех исследованных композитов наибольшее изменение твердости  $H^*(t)$  наблюдалось в течение выдержки индентора под постоянной нагрузкой до 90 с.

Наибольшее влияние на твердость (уменьшение по сравнению с базовой матрицей) оказывала добавка карбида бора (1 %, 3 мас. %), аморфного бора (5 мас. %), причем относительное изменение твердости  $\frac{H^*(0) - H^*(180)}{H^*(180)} \cdot 100\%$  за весь интервал выдержки не превышало 22, 15 и 20 % соответственно.

Данные, приведенные в таблице 3.5, демонстрируют разрушение всей линейки образцов композитов (№ 110–112) и № 109 в процессе трибологического эксперимента. Это обусловлено значительным падением твердости с течением времени при постоянной нагрузке для композитов № 109–111. Такое изменение твердости с течением времени объясняет разрушение образцов таких композитов под нагрузкой в условиях трибологического эксперимента (см. таблицу 3.5).

Для чистой эпоксидной смолы и модифицированной оксидом магния (3 %, 5 % мас.) такое изменение твердости  $H^*(t)$  не превышало 12 %. Для оксида магния (1 мас. %) твердость падала на 10 % за первые 90 секунд (см. рисунок 4.9, б), тогда как у смолы с гибридным наполнителем 1 % MgO + 1 % A237 твердость падала на 3 % (см. рисунок 4.9, д).

Отметим, что установленные здесь впервые закономерности увеличения вязкости композита с ростом концентрации частиц наполнителя, а также в зависимости от их формы получили подтверждение в недавней работе [168].

Авторы теоретически показали, что чем больше межфазных границ, тем выше ползучесть гетерогенного вязкоупругого материала, кроме того, ползучесть выше, если частицы модификатора близки к сферической форме.

Таким образом, на основании полученных функциональных зависимостей  $H(t)$  можно прогнозировать лучшую стабильность при трении образца № 142 по сравнению с образцом № 116. Этот факт подтверждается результатами трибологических экспериментов (см. таблицу 3.7). Образец смолы с модификатором 1 % MgO + 1 % A237 + 0,5 % Fe демонстрировал практически упругое поведение (см. рисунок 4.9, *e*), с незначительным падением твердости (3 %) и выходом на асимптотическое значение за первые 40 с.

Необходимо отметить, что твердость  $H^*$  несколько выше значений  $H$  в таблице 3.1, полученных по методу Оливера – Фарра [99]. Однако такой параметр также хорошо описывает изменение твердости материалов в зависимости от модификации базовой матрицы. Также отметим, что индентирование вязкоупругих материалов следует проводить с выдержкой индентора под постоянной нагрузкой тем большей, чем более вязкие свойства проявляет исследуемый материал, поскольку последующая обработка экспериментальных данных методом Оливера – Фарра выполняется по кривой разгрузки.

#### **Выводы по главе 4**

1 Разработан подход к определению вязкоупругих свойств эпоксифенольных композиционных материалов на основе решения контактной задачи индентирования с использованием линейных дифференциальных моделей вязкоупругости и экспериментальных данных о ползучести материала.

2 Показано, что модели Кельвина – Фойгта с одним и двумя последовательно соединенными элементами обеспечивают удовлетворительное описание экспериментальных кривых ползучести. Установлено, что для корректного описания поведения материала при длительном нагружении необходимо учитывать несколько характерных значений времени релаксации посредством использования ряда Прони.

3 Выполнена идентификация параметров вязкоупругости исследуемых композиционных материалов и определены характеристики, описывающие процессы релаксации, ползучести и изменения твердости при длительном нагружении.

4 Исследованы вязкоупругие свойства композитов на основании аналитического решения контактной задачи. Показано, что введение модификатора 1 мас. % MgO и 1 мас. % капсул A237 привело к незначительному падению твердости при длительном нагружении около 3 % (релаксационная твердость), что обеспечивало стабильность трибологических свойств при длительном фрикционном нагружении.

## **Глава 5. ПРОВЕДЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИТОВ**

Несмотря на высокую информативность лабораторных трибологических, механических и спектральных исследований, полученные результаты требуют обязательного подтверждения в условиях реальной эксплуатации. Это обусловлено тем, что в промышленных условиях на металлополимерное трибосопряжение одновременно воздействует комплекс факторов, включая переменные контактные нагрузки, вибрационное и ударно-циклическое воздействие, локальные перегревы, загрязнение зоны контакта продуктами изнашивания и нестабильные условия смазывания.

В подобных условиях поведение композиционного материала определяется не только его исходными механическими характеристиками, но и способностью к формированию устойчивых вторичных поверхностных структур, стабилизации контактного взаимодействия и сохранению несущей способности поверхностного слоя при длительном нагружении.

Особое значение промышленная апробация имеет для композиционных материалов с микрокапсулированными смазочными компонентами, поскольку эффективность их работы определяется не только снижением коэффициента трения, но и устойчивостью механизмов локального самосмазывания [24], перераспределения напряжений и демпфирования.

В предыдущих главах было показано, что совместное введение микрокапсул со смазочным материалом и частиц MgO обеспечивает формирование устойчивого органо-неорганического трибослоя, сопровождающееся снижением интенсивности изнашивания и стабилизацией механического отклика материала.

В связи с этим проведение промышленных испытаний является необходимым этапом исследования, позволяющим:

- подтвердить корректность предложенного механизма работы композиционного материала;

- установить возможность сохранения выявленных закономерностей в условиях реальной эксплуатации;
- оценить работоспособность материала при длительном воздействии эксплуатационных факторов;
- определить перспективы практического применения разработанной композиции в тяжело нагруженных узлах трения.

### **5.1 Условия промышленных испытаний**

После выполнения комплекса механических, трибологических, спектральных и структурных исследований была проведена промышленная апробация разработанного композиционного материала в условиях реальной эксплуатации металлополимерного трибосопряжения.

Целью промышленных испытаний являлось:

- подтверждение работоспособности разработанного композиционного материала в условиях длительной эксплуатации;
- проверка устойчивости ранее установленных механизмов формирования вторичных структур;
- оценка влияния микрокапсул и MgO на стабильность трибологического контакта;
- подтверждение возможности практического применения разработанной композиции.

Промышленные испытания проводились на предприятии ООО «РостИнТех». Общий вид станка и расположение исследуемого узла направляющих представлены на рисунке 5.1.

Горизонтально-расточной станок модели 2А620 относится к классу тяжелых металлорежущих машин с неподвижной передней стойкой и встроенным поворотным столом, предназначенных для консольной обработки корпусных деталей. Основными узлами станка являются жестко закрепленная станина 1 (см. рисунок 5.1), неподвижная передняя стойка 4, шпиндельная бабка 5 с горизонтально расположенным расточным шпинделем 3, встроенный поворотный

стол 2 и задняя стойка с люнетом. Технологические возможности станка охватывают растачивание, сверление, зенкерование, развертывание, фрезерование и нарезание резьбы в деталях средних и крупных габаритов из черных и цветных металлов.

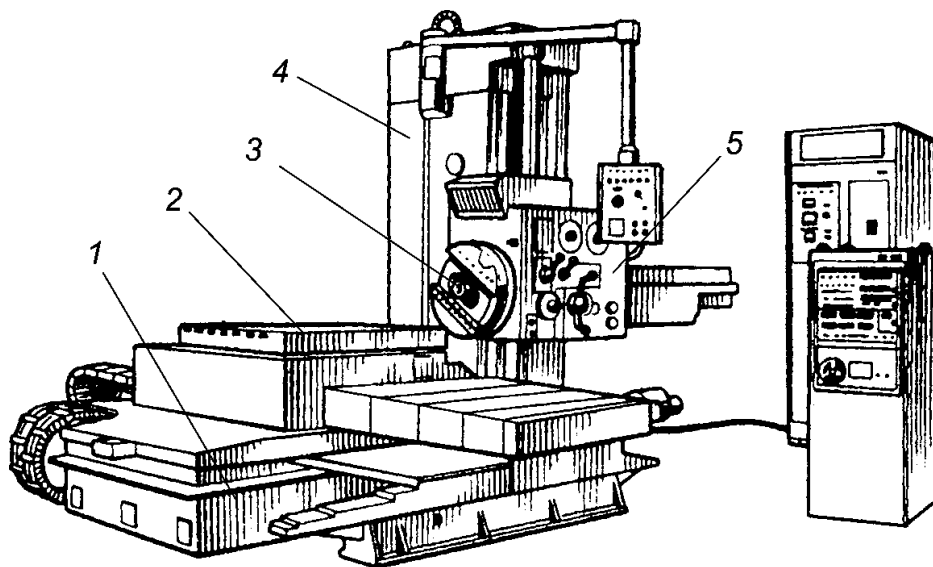


Рисунок 5.1 – Общий вид горизонтально-расточного станка 2А620  
и узла направляющих

Дополнительно необходимо отметить, что в процессе работы узла трения реализовывались условия, способствующие локальному перегреву контактной зоны и развитию высоких касательных напряжений в приповерхностном слое материала. Такие условия являются характерными для тяжело нагруженных металлополимерных трибосопряжений и позволяют объективно оценить эффективность разработанного композиционного материала в условиях реальной эксплуатации.

В процессе испытаний осуществлялся контроль:

- состояния контактных поверхностей;
- характера и интенсивности изнашивания;
- стабильности работы узла;
- наличия признаков схватывания;
- разрушения поверхностного слоя;
- сохранения геометрии контактирующих элементов.

Особое внимание уделялось анализу состояния поверхностного слоя после завершения испытаний, поскольку именно структура контактной поверхности отражает реализуемый механизм трения и изнашивания [170].

## 5.2 Характеристики станка и узла направляющих

Промышленные испытания проводились на горизонтально-расточном станке 2А620, предназначенном для выполнения тяжелых операций механической обработки.

Конструкция станка включает систему направляющих скольжения, работающих в условиях значительных контактных нагрузок и циклического перемещения рабочих элементов. Узел направляющих характеризуется:

- высокими удельными давлениями;
- переменными скоростями скольжения;
- периодическими ударными нагрузками;
- вибрационным воздействием;
- наличием режимов ограниченного смазывания.

Общий вид исследуемого узла направляющих и расположение композиционных накладок приведены на рисунке 5.2.

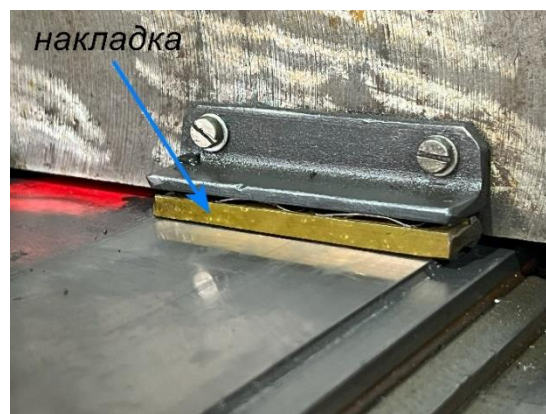
*а**б*

Рисунок 5.2 – Фотография узла направляющих и расположения композиционных накладок

Направляющие стола обеспечивают два вида рабочего перемещения: продольное (ось  $W$ ) и поперечное (ось  $X$ ). В конструкции станка применены широкие плоские шлифованные направляющие станины. Сопряженные с композиционными накладками направляющие поверхности выполнены из стали. Боковые направляющие нижних салазок стола представляют собой закаленные стальные планки, по которым на роликах качения перемещаются верхние салазки стола [171]. Контакт между накладкой стола и плоскостью станины является поверхностным, нагрузка передается по значительной площади, что снижает среднее контактное давление; однако при неравномерном распределении нагрузки и недостаточной смазке возможны локальные перегрузки и задир. В штатной конструкции предусмотрена периодическая смазка направляющих консистентными смазками или жидкими маслами. При нарушении режима подачи смазочного материала в зоне фрикционного контакта возможно переходное формирование режима сухого трения, сопровождающегося прерывистым характером относительного движения и эффектом «скачка-прилипания» (в зарубежных статьях “*stick-slip*”), что будет являться причиной неустойчивости перемещения стола и потери точности позиционирования детали.

Данное явление обусловлено динамической неустойчивостью процесса трения [172], возникающей вследствие чередования стадий упругого накопления деформации в области контакта и последующего скачкообразного перехода к скольжению при превышении предельного уровня силы статического трения над силой трения движения.

В процессе эксплуатации направляющие воспринимают значительные контактные нагрузки. Неравномерность распределения нагрузки по площади контакта способствует возникновению локальных зон перегрузки и ускоренному разрушению материалов.

Таким образом, узел направляющих станка 2A620 представляет собой характерный пример тяжело нагруженного металлополимерного трибосопряжения, для которого особенно актуально применение композиционных материалов с повышенными триботехническими характеристиками и механизмом локального самосмазывания.

### 5.3 Конструкция и установка накладок

В качестве элементов трения в узле направляющих использовались композиционные накладки, изготовленные на основе разработанного эпоксидного композиционного материала.

Конструкция накладок обеспечивала:

- равномерное распределение нагрузки по площади контакта;
- стабильное положение элемента в узле трения;
- возможность восприятия циклических контактных нагрузок;
- сохранение геометрической стабильности при длительной эксплуатации.

При изготовлении накладок использовалась композиция на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20, содержащая 1 мас. % MgO и 1 мас. % микрокапсул А237, показавшая наилучшие результаты при лабораторных испытаниях.

После изготовления накладки подвергались механической обработке и устанавливались в узел направляющих с обеспечением требуемых монтажных зазоров и условий контактного взаимодействия.

Монтаж накладок осуществлялся с учетом необходимости обеспечения равномерного прилегания рабочих поверхностей и исключения локальных перекосов, способных привести к концентрации напряжений и неравномерному изнашиванию.

В процессе эксплуатации накладки работали в условиях переменного контактного давления и циклического нагружения, что позволяло оценить устойчивость композиционного материала к длительному воздействию эксплуатационных факторов.

#### **5.4 Результаты промышленных испытаний и анализ эксплуатационного поведения материала**

По результатам контрольной разборки узла направляющих после шести месяцев эксплуатации станка установлено следующее.

1 Рабочие поверхности испытуемого образца имеют равномерный матовый блеск, риски и следы приработки расположены в направлении рабочего перемещения, выраженных участков задиров не выявлено.

2 Локальных зон интенсивного износа, раковин и сколов композиционного материала не обнаружено; толщина образца в контрольных сечениях соответствует проектным значениям с учетом допуска на приработку.

3 На сопряженных стальных направляющих станины фиксируется тонкая пленка темно-серого цвета без разрывов и без характерных следов сухого трения; поверхность сохраняет непрерывный контакт по всей рабочей длине.

4 Следов коррозионного поражения в зоне контакта, а также трещин, вздутий и других признаков деградации полимерной матрицы визуально не установлено.

Дополнительно установлено, что в процессе эксплуатации отсутствовали выраженные проявления эффекта «скачка-прилипания», характерного для направляющих скольжения при недостаточном смазывании. Это свидетельствует о стабилизации трибологического контакта и повышении плавности перемещения рабочих элементов станка.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными лабораторных трибологических исследований.

#### **5.5 Согласование результатов промышленной апробации с механизмом формирования вторичных структур**

Результаты промышленных испытаний согласуются с механизмом работы композиционного материала, установленным при лабораторных исследованиях. Ранее методами ИК Фурье-спектроскопии, РФЭС и сканирующей электронной микроскопии было установлено, что при трении на поверхности композиционного

материала формируется сложный органо-неорганический трибослой, включающий продукты структурной перестройки полимерной матрицы, компоненты смазочного материала [23], частицы оксида магния, продукты трибоокислительных процессов.

Наблюдаемое состояние контактных поверхностей согласуется с формированием в процессе работы вторичных структур, способствующих снижению локальных напряжений и стабилизации контактного взаимодействия.

Особую роль в данном процессе играют микрокапсулы со смазочным материалом. Высвобождаемая в процессе трения жидкая фаза выполняет функцию смазывания, снижая уровень локальных касательных напряжений и перераспределяя нагрузку в зоне контакта [23, 24].

Дополнительно, смазочный материал способствует уменьшению вероятности образования очагов схватывания, снижению локального перегрева, стабилизации трибологического контакта.

Частицы  $MgO$ , благодаря развитой разветвленной микроструктуре, формируют армирующий каркас вторичных поверхностных структур.

В результате совместного действия микрокапсул и  $MgO$  реализуется синергетический эффект, заключающийся в одновременном снижении трения, повышении износостойкости и сохранении несущей способности поверхностного слоя.

## **5.6 Сопоставление лабораторных и промышленных результатов**

Лабораторные трибологические испытания композиционных материалов проводились на модернизированной машине трения СМТ-1 по схеме «ролик – частичный вкладыш» при нагрузках 50–200 Н, скоростях скольжения 0,05–0,20 м/с и пути трения 720 м. Контртелом служил ролик диаметром 40 мм из стали 45 твердостью 40–45 HRC с шероховатостью поверхности  $Ra \approx 0,1$  мкм.

Для оценочного сопоставления лабораторных и промышленных условий параметры испытаний были представлены в виде комплекса  $P-V$ . При испытательных нагрузках 50–200 Н и номинальной площади контакта около 90 мм<sup>2</sup> среднее контактное давление составляло 0,56–2,22 МПа. Полученный диапазон

превышает значения, характерные для рассматриваемых промышленных условий эксплуатации направляющих станка, составляющие 0,05–0,20 МПа. Таким образом, лабораторные испытания проводились в более жестком нагрузочном режиме. Скорости скольжения 0,05–0,20 м/с при этом сопоставимы со скоростями перемещения направляющих при рабочих подачах станка.

В лабораторных условиях для образца № 142 установлено снижение удельной интенсивности изнашивания на 82 %. По результатам промышленной проверки наблюдалось снижение износа опорных поверхностей направляющих на 11–15 %, что подтверждено техническим актом испытаний (см. Приложение А). Данные показатели характеризуют разные стороны трибологического процесса и не могут быть непосредственно сопоставлены между собой: лабораторный показатель отражает относительное снижение удельной интенсивности изнашивания образца в контролируемых условиях, тогда как промышленный показатель характеризует снижение износа опорных поверхностей направляющих в условиях реальной эксплуатации.

Количественное различие между лабораторными и промышленными результатами носит объективный характер и обусловлено следующими факторами:

- **масштабом и геометрией контакта.** В промышленных условиях зона контакта имеет значительно бóльшую площадь и характеризуется неоднородным распределением нагрузки, обусловленным макро- и микрогеометрией сопряженных поверхностей;

- **режимом смазывания.** На станке применяется периодическая внешняя подача смазочного материала, дополняющая внутреннее самосмазывание композита при разрушении микрокапсул. Лабораторные испытания проводились без внешней подачи смазочного материала;

- **вибрациями и загрязнением контактной зоны.** В условиях промышленной эксплуатации в зону трения могут попадать металлическая стружка, пыль и другие продукты механической обработки, способные усиливать абразивное изнашивание и влиять на формирование трибопленки;

– **температурными условиями.** Промышленная эксплуатация характеризуется длительными циклами работы и более широким диапазоном температур, тогда как лабораторные испытания проводились при практически постоянной температуре окружающей среды;

– **продолжительностью и переменным характером нагружения.** В лабораторных условиях испытания выполнялись при заданных постоянных параметрах, в то время как при эксплуатации станка нагрузка, скорость перемещения и продолжительность пауз изменяются в зависимости от технологического режима обработки.

Несмотря на различие количественных показателей, результаты лабораторных и промышленных испытаний согласуются по общей направленности. Снижение удельной интенсивности изнашивания, установленное в лабораторных условиях, согласуется со снижением износа опорных поверхностей направляющих, зафиксированным при промышленной эксплуатации. Это подтверждает применимость лабораторной методики для сравнительной оценки разработанных композиционных материалов и прогнозирования эффективности их промышленного использования.

Совместное введение MgO и микрокапсул A237 в эпоксидную матрицу ЭД-20 обеспечивает снижение трения и изнашивания в исследованном диапазоне нагрузок. Существенный трибологический эффект достигнут при содержании микрокапсул A237, равном 1 мас. %, что свидетельствует об эффективности использования их небольшой концентрации в составе композиционного материала, модифицированного MgO. Полученные результаты подтверждают перспективность применения разработанного самосмазывающегося композиционного материала для восстановления и повышения износостойкости направляющих металлорежущих станков.

Таким образом, результаты промышленной апробации подтвердили выявленные ранее закономерности, установленные в рамках комплексных экспериментальных и теоретических подходов.

## **5.7 Практические рекомендации и перспективы применения модифицированных композиционных материалов**

На основании совокупности лабораторных испытаний и промышленных результатов в качестве оптимального материала для накладок направляющих станков класса 2A620 рекомендуется состав ЭД-20 + 1 мас. % MgO + + 1 мас. % A237 (образец № 142).

По результатам промышленных испытаний применение накладок из материала ЭД-20 + 1 мас. % MgO + 1 мас. % A237 обеспечило снижение износа опорных поверхностей направляющих на 11–15 % (см. Приложение А).

Установленное снижение износа создает предпосылки для увеличения межремонтного интервала направляющих. Количественная оценка прироста их полного эксплуатационного ресурса требует дальнейшего наблюдения в течение межремонтного периода.

Полученное снижение износа имеет особое значение для тяжелого металлорежущего оборудования, поскольку ремонт и восстановление направляющих характеризуются высокой трудоемкостью, значительными затратами и длительными простоями оборудования. В связи с этим даже умеренное увеличение межремонтного интервала обеспечивает заметный эксплуатационный и экономический эффект. Совокупность результатов экспериментальных и теоретических исследований показала, что разработанный композиционный материал обладает потенциалом дальнейшего совершенствования. При оптимизации концентрации микрокапсул, их распределения и морфологии имеются предпосылки для дополнительного увеличения ресурса направляющих, количественная оценка которого требует продолжительных эксплуатационных испытаний.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего развития данного направления исследований, включая:

- оптимизацию состава и структуры микрокапсул;
- управление морфологией оксидных наполнителей;

- разработку функционально-градиентных трибологических покрытий;
- создание композиционных материалов с адаптивными триботехническими свойствами;
- повышение ресурса эксплуатации тяжело нагруженных металлополимерных узлов трения.

## **Выводы по главе 5**

1 Проведенные промышленные испытания накладок направляющих из композиционного материала ЭД-20 + 1 мас. % MgO + 1 мас. % A237 на горизонтально-расточном станке 2А620 (ООО «РостИнТех») в течение шести месяцев подтвердили работоспособность и конкурентоспособность разработанного состава в условиях реальной эксплуатации тяжело нагруженного металлополимерного узла трения. По результатам промышленной проверки установлено снижение износа опорных поверхностей направляющих на 11–15 %. Поверхности композиционных накладок сохранили целостность, выраженные признаки задиров, интенсивного износа, сколов и деградации полимерной матрицы отсутствовали.

2 Установлено, что совместное введение микрокапсул со смазочным материалом и частиц MgO обеспечивает выраженный синергетический эффект в лабораторных условиях. Результаты промышленной эксплуатации подтверждают эффективность совместного действия указанных компонентов. Показано, что введение 1 мас. % MgO способствует упрочнению матрицы ЭД-20 и стабилизации вторичных поверхностных структур, тогда как микрокапсулы обеспечивают формирование граничной смазочной пленки за счет механизма управляемого высвобождения смазочного материала под действием контактной нагрузки.

3 Сопоставление лабораторных и промышленных результатов показало их качественное соответствие. Различие между лабораторными данными по снижению удельной интенсивности изнашивания до 82 % и установленным в промышленных условиях снижением износа опорных поверхностей

направляющих на 11–15 % носит объективный характер и обусловлено различиями в масштабе контактного взаимодействия, наличием вибрационных нагрузок, температурных колебаний и абразивных загрязнений в условиях реальной эксплуатации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена актуальная научно-практическая задача разработки полимерных композиционных материалов на основе эпоксифенольной матрицы с магнитоориентированными микрокапсулированными смазочными материалами и оксидными наполнителями для тяжело нагруженных металлополимерных трибосопряжений, работающих в условиях граничного трения и масляного голодания.

### 1 Основные выводы

1 Разработан метод синтеза полиэфирных микрокапсул (5–30 мкм), содержащих различные смазочные материалы (индустриальное масло И-40, подсолнечное масло, диоктилсебацат) и технология получения эпоксидных композитов на основе ЭД-20 с введением дисперсных наполнителей (В, В<sub>4</sub>С, SiC, MgO; размер частиц 20–60 мкм) и микрокапсул со смазочными материалами, включающая операции ультразвуковой обработки, дегазации и магнитной ориентации ферромагнитных микрокапсул.

2 На основе комплексных исследований, многопараметрической оптимизации и частных критериев установлен оптимальный состав полимерного композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отверждаемого при комнатной температуре, содержащего 1 масс. % MgO и 1 масс. % микрокапсул А237 (со смазочным материалом И-40), повышающий триботехнические свойства металлополимерного трибосопряжения:

– показано, что модификация матрицы 1 % масс. MgO и 1 % масс. микрокапсул А 237 приводит к увеличению твердости композита относительно ненаполненной ЭД-20 на 10,4 %, снижение твердости при постоянной нагрузке с течением времени для вязкоупругого композиционного материала, составило 3 %, для базовой матрицы – 12 %, что обеспечивало стабильность трибологических свойств при длительном фрикционном нагружении;

– результаты фрикционных испытаний полученного композита позволили установить основные закономерности влияния нагрузочно-скоростных режимов на величину массового износа и коэффициента трения: снижение коэффициента

трения на 42,5 % (до 0,23) и интенсивности изнашивания в 5,4 раза.

3 Выявлен механизм формирования вторичных поверхностных структур в металлополимерном трибосопряжении с использованием методов ИК Фурье-спектроскопии с НПВО и СЭМ/ЭДС, показано, что формируемые вторичные структуры включают продукты износа эпоксидной матрицы, смазочный материал и частицы MgO, совместное действие которых способствует формированию граничного смазочного трибослоя и снижению коэффициента трения и интенсивности изнашивания композита.

4 Установлено, что введение микрокапсул со смазкой и MgO приводит к снижению амплитуды и стабилизации трибоЭДС во времени, а также выявлена связь изменений трибоЭДС и тока электризации с этапами формирования и разрушения вторичных структур, что позволяет использовать трибоЭДС в качестве диагностического параметра для оценки состояния граничного смазочного слоя.

5 Проведены шестимесячные промышленные испытания композиционного материала ЭД-20 + 1 масс. % MgO + 1 масс. % микрокапсул A237 в качестве материала накладок направляющих горизонтально-расточного станка 2A620. Установлено, что применение разработанных накладок обеспечило снижение износа опорных поверхностей направляющих на 11–15 % по сравнению со штатным материалом при сопоставимых условиях эксплуатации.

## **2 Рекомендации и перспективы дальнейших исследований по теме данной работы**

Для изготовления накладок направляющих станков класса 2A620 рекомендуется применять композиционный материал ЭД-20 + 1 мас. % MgO + + 1 мас. % микрокапсул A237.

Для определения полного эксплуатационного ресурса материала и возможного увеличения межремонтного интервала необходимо провести длительные испытания наработку свыше 5000 ч.

Дальнейшие исследования целесообразно направить на испытания композитов при высоких температурах и в агрессивных средах, оптимизацию

состава микрокапсул и наполнителей, а также разработку методов непрерывного трибоэлектрического мониторинга состояния металлополимерных трибосопряжений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Friedrich, K. Polymer composites for tribological applications / K. Friedrich // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2018. – Vol. 1, No. 1. – P. 3–39. – DOI 10.1016/j.aiepr.2018.05.001.
- 2 Wu, D. Y. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments / D. Y. Wu, S. Meure, D. Solomon // Progress in Polymer Science. – 2008. – Vol. 33, No. 5. – P. 479–522. – DOI 10.1016/j.progpolymsci.2008.02.001.
- 3 Myshkin, N. K. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer / N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, A. V. Kovalev // Tribology International. – 2005. – Vol. 38, No. 11–12. – P. 910–921. – DOI 10.1016/j.triboint.2005.07.016.
- 4 Epoxy nanocomposites-fracture and toughening mechanisms / B. Wetzel, P. Rosso, F. Hauptert, K. Friedrich // Engineering Fracture Mechanics. – 2006. – Vol. 73, No. 16. – P. 2375–2398. – DOI 10.1016/j.engfracmech.2006.05.018.
- 5 May, C. A. Epoxy Resins: Chemistry and Technology / C. A. May. – 2nd ed. – New York : Marcel Dekker, 1988. – 1288 p.
- 6 Ellis, B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins / B. Ellis. – London : Blackie Academic & Professional, 1993. – 337 p.
- 7 Maloth, B. Analysis of wear tracks and mechanical properties evaluation of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced hybrid epoxy composites / B. Maloth, V. N. Kumar // Materials Letters. – 2025. – Vol. 398. – Art. no. 138953. – DOI 10.1016/j.matlet.2025.138953.
- 8 Knop, A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance / A. Knop, L. A. Pilato. – Berlin : Springer, 1985. – 478 p.
- 9 Pilato, L. Phenolic Resins: A Century of Progress / L. Pilato. – Berlin : Springer, 2010. – 540 p.
- 10 Yamini, S. The mechanical properties of epoxy resins / S. Yamini, R. J. Young // Journal of Materials Science. – 1980. – Vol. 15, No. 7. – P. 1823–1831. – DOI 10.1007/bf00550602.
- 11 Palabiyik, M. Tribological studies of polyamide 6 and high-density polyethylene blends filled with PTFE and copper oxide and reinforced with short glass

fibers / M. Palabiyik, S. Bahadur // *Wear*. – 2002. – Vol. 253, No. 3–4. – P. 369–376. – DOI 10.1016/S0043-1648(02)00144-8.

12 Bahadur, S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology / S. Bahadur // *Wear*. – 2000. – Vol. 245, No. 1–2. – P. 92–99. – DOI 10.1016/S0043-1648(00)00469-5.

13 Autonomic healing of polymer composites / S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle [et al.] // *Nature*. – 2001. – Vol. 409. – P. 794–797. – DOI 10.1038/35057232.

14 Self-healing polymers and composites / B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola [et al.] // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – Vol. 40. – P. 179–211. – DOI 10.1146/annurev-matsci-070909-104532.

15 Yang, Y. Self-healing polymeric materials / Y. Yang, M. W. Urban // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42, No. 17. – P. 7446–7467. – DOI 10.1039/c3cs60109a.

16 Self-healing materials for structural applications / L. Guadagno, M. Raimondo, C. Naddeo [et al.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2014. – Vol. 54, No. 4. – P. 777–784. – DOI 10.1002/pen.23621.

17 Surface-state and interphase engineering of ceramic boron carbide–epoxy composites: Correlating oxidation, functionalization, and dispersion with mechanical and tribological behavior / W. Bunpheng, V. M. Rajavel Muthaiah, S. Ethiraj [et al.] // *Ceramics International*. – 2026. – Vol. 52, No. 4. – P. 5126–5142. – DOI 10.1016/j.ceramint.2025.12.288.

18 Fischer, H. R. Self-repairing material systems – a dream or a reality? / H. R. Fischer // *Natural Science*. – 2010. – Vol. 2, No. 8. – P. 873–901. – DOI 10.4236/ns.2010.28110.

19 In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene / E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White // *Journal of Microencapsulation*. – 2003. – Vol. 20, No. 6. – P. 719–730. – DOI 10.1080/0265204031000154160.

20 Ананко, А. М. Повышение износостойкости эпоксидных композитов введением микрокапсулированных смазочных материалов и частиц оксида магния / А. М. Ананко // *Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения*. – 2026. – № 1. – С. 151–160. – DOI 10.46973/0201-727X\_2026\_1\_151.

21 Применение маслонаполненных микрокапсул для улучшения трибологических характеристик эпоксидных композитов / П. Г. Иваночкин, О. А. Беляк, А. А. Бичеров, А. М. Ананко // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2023. – № 4. – С. 8–15. – DOI 10.46973/0201-727X\_2023\_4\_8.

22 Boiko M. V., Avilov V. V., Bichеров A. A., Ananko A. M., Boiko T. G. Investigation of the relationship between electrification and tribochemical reactions in metal–polymer systems // Journal of Friction and Wear. – 2022. – Vol. 43, No. 3. – P. 197–202. – DOI: 10.3103/S1068366622030035.

23 Sidashov, A. V. Surface Films Formation on Steel During Friction of Polymer Composites Containing Microcapsules with Lubricant / A. V. Sidashov, M. V. Boiko // Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Industrial Engineering (ICIE 2019). Lecture Notes in Mechanical Engineering. – Cham : Springer, 2020. – P. 1259–1268. – DOI 10.1007/978-3-030-22041-9\_131

24 Physicomechanical and Tribological Properties of Polymer Composites Filled with Lubricant-Containing Microcapsules / V. I. Kolesnikov, N. A. Myasnikova, F. V. Myasnikov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91, No. 10. – P. 1617–1625. – DOI 10.1134/S1070427218100087

25 Myshkin, N. Adhesion and Friction of Polymers and Polymer Composites / N. Myshkin, A. Kovalev // Handbook of Polymer Tribology / ed. by S. K. Sinha. – World Scientific, 2018. – Ch. 1. – P. 3–45. – DOI 10.1142/9789813227798\_0001.

26 A Close-Up of the Effect of Iron Oxide Type on the Interfacial Interaction between Epoxy and Carbon Steel: Combined Molecular Dynamics Simulations and Quantum Mechanics / G. Bahlakeh, M. Ghaffari, M. R. Saeb [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120, No. 20. – P. 11014–11026. – DOI 10.1021/acs.jpcc.6b03133.

27 Enhancing Mechanical and Tribological Properties of Epoxy Composites with Ultrasonication Exfoliated MoS<sub>2</sub>: Impact of Low Filler Loading on Wear Performance and Tribofilm Formation / R. Jayasinghe, M. Ramos, A. Nand, M. Ramezani // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14, No. 21. – Art. no. 1744. – DOI 10.3390/nano14211744.

28 Effect of Resin Type on the Tribological Properties of a Three-Dimensional Self-Lubricating Composite Surface / D. Zhang, X. Sun, K. Dang [et al.] // *Materials*. – 2018. – Vol. 11, No. 4. – Art. no. 643. – DOI 10.3390/ma11040643.

29 Tribological Properties of Carbon Fabric/Epoxy Composites Filled with FGr@MoS<sub>2</sub> Hybrids under Dry Sliding Conditions / W. Zhong, S. Chen, L. Ma, Z. Tong // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 22. – Art. no. 7951. – DOI 10.3390/ma15227951.

30 The Influence of Graphite Filler on the Self-Lubricating Properties of Epoxy Composites / J. Smoleń, P. Olesik, K. Stępień [et al.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17, No. 6. – Art. no. 1308. – DOI 10.3390/ma17061308.

31 Panin, S. V. High Performance Polymer Composites: A Role of Transfer Films in Ensuring Tribological Properties—A Review / S. V. Panin, V. O. Alexenko, D. G. Buslovich // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 5. – Art. no. 975. – DOI 10.3390/polym14050975.

32 Ye, J. A Review of Transfer Films and Their Role in Ultra-Low-Wear Sliding of Polymers / J. Ye, D. L. Burris, T. Xie // *Lubricants*. – 2016. – Vol. 4, No. 1. – Art. no. 4. – DOI 10.3390/lubricants4010004.

33 Examining a Mechanism of Generating the Fragments of Protective Film in the Tribological System “Epoxycomposite–Steel” / V. Kashytskyi, O. Sadova, O. Liushuk [et al.] // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol. 2, No. 11 (86). – P. 10–16. – DOI 10.15587/1729-4061.2017.97418.

34 Stachowiak, G. W. *Engineering Tribology* / G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor. – 4<sup>th</sup> ed. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2014. – 801 p.

35 Lugt, P. M. Modern advancements in lubricating grease technology / P. M. Lugt // *Tribology International*. – 2016. – Vol. 97. – P. 467–477. – DOI 10.1016/j.triboint.2016.01.045.

36 Spikes, H. The history and mechanisms of ZDDP / H. Spikes // *Tribology Letters*. – 2004. – Vol. 17, No. 3. – P. 469–489. – DOI 10.1023/B:TRIL.0000044495.26882.b5.

37 Spikes, H. A. Friction modifier additives / H. A. Spikes // *Tribology Letters*. – 2015. – Vol. 60, No. 5. – P. 5–20. – DOI 10.1007/s11249-015-0589-z.

38 Holmberg, K. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions / K. Holmberg, A. Erdemir // *Friction*. – 2017. – Vol. 5, No. 3. – P. 263–284. – DOI 10.1007/s40544-017-0183-5.

39 Guegan J., Southby M., Spikes H. Friction Modifier Additives, Synergies and Antagonisms // *Tribology Letters*. 2019. Vol. 67. Art. 83. DOI: 10.1007/s11249-019-1198-z.

40 Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts / N. N. Gosvami, J. A. Bares, F. Mangolini [et al.] // *Science*. – 2015. – Vol. 348, No. 6230. – P. 102–106.

41 Ludema, K. C. *Friction, Wear, Lubrication: A Textbook in Tribology* / K. C. Ludema. – 2<sup>nd</sup> ed. – Boca Raton : CRC Press, 1996. – 257 p.

42 Hutchings, I. M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials* / I. M. Hutchings, P. Shipway. – 2<sup>nd</sup> ed. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2017. – 412 p.

43 Friedrich, K. Wear of polymer composites / K. Friedrich, Z. Zhang, A. K. Schlarb // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*. – 2002. – Vol. 216, No. 6. – P. 415–426. – DOI 10.1243/135065002762355334.

44 Investigations on the influence of graphite filler on dry sliding wear and abrasive wear behaviour of carbon fabric reinforced epoxy composites / B. Suresha, G. Chandramohan, J. N. Prakash [et al.] // *Wear*. – 2009. – Vol. 267, № 9–10. – P. 1405–1414.

45 Mohan, P. A critical review: The modification, properties, and applications of epoxy resins / P. Mohan // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2013. – Vol. 52, No. 2. – P. 107–125. – DOI 10.1080/03602559.2012.727057.

46 Harper, W. R. *Contact and Frictional Electrification* / W. R. Harper. – Oxford : Clarendon Press, 1967. – 390 p.

47 Nakayama, K. Triboemission of charged particles and photons from solid surfaces during frictional damage / K. Nakayama, N. Suzuki, H. Hashimoto // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1992. – Vol. 25, No. 2. – P. 303. – DOI 10.1016/0043-1648(94)90129-5.

48 McCarty, L. S. Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: Contact electrification of ionic electrets / L. S. McCarty, G. M. Whitesides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47, No. 12. – P. 2188–2207. – DOI 10.1002/anie.200701812.

49 Nakayama, K. Triboemission of electrons, ions, and photons from diamondlike carbon films and generation of tribomicroplasma / K. Nakayama, H. Hashimoto // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 188–189. – P. 599–604. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2004.07.103.

50 Muir, W. B. Measurement of triboelectric charging / W. B. Muir, A. Blakney // *Journal of Electrostatics*. – 1992. – Vol. 30. – P. 121–136.

51 Horn, R. G. Contact electrification and adhesion between dissimilar materials / R. G. Horn, D. T. Smith // *Science*. – 1992. – Vol. 256, No. 5055. – P. 362–364. – DOI 10.1126/science.256.5055.362.

52 Колесников, В. И. Математические модели и экспериментальные исследования – основа конструирования гетерогенных антифрикционных материалов : монография / В. И. Колесников, О. А. Беяк. – Москва : Физматлит, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9221-1916-0.

53 Петрова, П. Н. Исследование механизмов формирования износостойких маслонаполненных композитов на основе политетрафторэтилена, полученных путем пропитки пористых заготовок / П. Н. Петрова, А. Л. Федоров // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова*. – 2010. – Т. 7, № 4. – С. 52–58. – ISSN 2222-5404.

54 The Influence of a Low-Frequency Magnetic Field on Polyelectrolyte Capsules with Magnetite Nanoparticles / I. A. Burmistrov, D. B. Trushina, T. N. Borodina [et al.] // *Technical Physics*. – 2020. – Vol. 65, No. 9. – P. 1370–1376. – DOI 10.1134/S1063784220090108.

55 The Future of Layer-by-Layer Assembly: A Tribute to ACS Nano Associate Editor Helmuth Möhwald / S. Zhao, F. Caruso, L. Dähne [et al.] // *ACS Nano*. – 2019. – Vol. 13, No. 6. – P. 6151–6169. – DOI 10.1021/acsnano.9b03326.

56 Micropackaging via Layer-by-Layer Assembly: Microcapsules and Microchamber Arrays / M. N. Antipina, M. V. Kiryukhin, A. G. Skirtach, G. B. Sukhorukov // International Materials Reviews. – 2014. – Vol. 59, No. 4. – P. 224–244. – DOI 10.1179/1743280414Y.0000000030.

57 Microcapsule-Enabled Self-Lubricating Epoxy Coatings on Bamboo Substrates: Enhanced Tribological Performance and Lubrication Mechanisms / Q. Cheng, G. Lu, G. Huang [et al.] // Tribology International. – 2027. – Vol. 226. – Part 1. – Art. no. 112481. – DOI 10.1016/j.triboint.2026.112481.

58 Synthesis of Novel Multilayer Composite Microcapsules and Their Application in Self-Lubricating Polymer Composites / H. Li, Y. Ma, Z. Li [et al.] // Composites Science and Technology. – 2018. – Vol. 164. – P. 120–128. – DOI 10.1016/j.compscitech.2018.05.042.

59 Fly Ash Cenospheres Reinforced Hybrid Microcapsules for Self-Lubricating and Self-Healing Epoxy Composites / G. Wang, P. Chen, Y. Zhang [et al.] // Tribology International. – 2026. – Vol. 224. – Art. no. 112298. – DOI 10.1016/j.triboint.2026.112298.

60 Yu, C. Dual-Functional Oil Microcapsules with Thermo-Responsive and Self-Lubricating Properties / C. Yu, X. Sun, G. Xie // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2025. – Vol. 709. – Part 1. – Art. no. 136080. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2024.136080.

61 Костецкий, Б. И. О роли вторичных структур в формировании механизмов трения, смазочного действия и изнашивания / Б. И. Костецкий // Трение и износ. – 1980. – Т. 1, № 4. – С. 622–637. – ISSN 0202-4977.

62 Гороховский, Г. А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов / Г. А. Гороховский. – Киев : Наукова думка, 1972. – 152 с.

63 Белый, В. А. Проблема создания композиционных материалов и управления их фрикционными свойствами / В. А. Белый // Трение и износ. – 1982. – Т. 3, № 3. – С. 389–395. – ISSN 0202-4977.

64 Костецкий, Б. И. О явлении саморегулирования при износе металлов / Б. И. Костецкий, Л. И. Бершадский, Е. Н. Чукреев // Доклады Академии наук СССР. – 1970. – Т. 191, № 6. – С. 1339–1342. – ISSN 0002-3264.

65 Ребиндер, П. А. Обзорные доклады по теме «Взаимодействие поверхностей – адгезия и деформация поверхностных слоев при трении» / П. А. Ребиндер, Р. Куртель. – Минск : Наука и техника, 1969. – 40 с. – (Всесоюзный симпозиум о природе трения твердых тел).

66 Бершадский, Л. И. О самоорганизации и концепциях износостойкости трибосистем / Л. И. Бершадский // Трение и износ. – 1992. – Т. 13, № 6. – С. 1077–1094. – ISSN 0202-4977.

67 Горячева, И. Г. Контактные задачи в трибологии / И. Г. Горячева, М. Н. Добычин. – Москва : Машиностроение, 1988. – 256 с.

68 Солдатенков, И. А. Износоконтактная задача с приложениями к инженерному расчету износа / И. А. Солдатенков. – Москва : Физматкнига, 2010. – 160 с. – ISBN 978-5-89155-190-9.

69 Крагельский, И. В. Трение и износ / И. В. Крагельский. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Машиностроение, 1968. – 480 с.

70 Авдеев, Д. Т. Исследование предварительного смещения прессовых соединений / Д. Т. Авдеев // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 1962. – № 4. – С. 5–9. – ISSN 0536-1044.

71 Горячева, И. Г. Механика фрикционного взаимодействия / И. Г. Горячева. – Москва : Наука, 2001. – 478 с. – ISBN 5-02-002567-4.

72 Горячева, И. Г. Теоретическое исследование приработки и установившегося режима изнашивания твердых смазочных покрытий / И. Г. Горячева, И. А. Солдатенков // Трение и износ. – 1983. – Т. 4, № 3. – С. 420–431. – ISSN 0202-4977.

73 Горячева, И. Г. Анализ напряженного состояния тел с покрытиями при множественном характере нагружения / И. Г. Горячева, Е. В. Торская // Трение и износ. – 1994. – Т. 15, № 3. – С. 349–357. – ISSN 0202-4977.

74 Солдатенков, И. А. Периодическая контактная задача плоской теории упругости. Учет трения, износа и сцепления / И. А. Солдатенков // Прикладная математика и механика. – 2013. – Т. 77. – Вып. 2. – С. 337–351. – ISSN 0032-8235.

75 Jain, V. K. Material Transfer in Polymer–Polymer Sliding / V. K. Jain, S. Bahadur // Wear. – 1978. – Vol. 46, No. 1. – P. 177–188. – DOI 10.1016/0043-1648(78)90119-9.

76 Белый, В. А. Деформация и адгезия при трении полимеров / В. А. Белый, А. И. Свириденко // Теория трения, износа и проблемы стандартизации : материалы Всесоюзной научной конференции. – Брянск : Приокское книжное издательство, Брянское отделение, 1978. – С. 28–44.

77 Белый, В. А. О регулировании фрикционных свойств композиционных материалов / В. А. Белый, А. И. Свириденко, В. С. Дубровский // Доклады Академии наук СССР. – 1974. – Т. 217, № 3. – С. 624–626. – ISSN 0002-3264.

78 Бутенко, В. И. Управление нанотрибологическими характеристиками поверхностей тяжело нагруженных опор и подшипников скольжения : монография / В. И. Бутенко. – Таганрог : Издательство ТТИ ЮФУ, 2011. – 385 с.

79 Бутенко, В. И. Структура и свойства поверхностного слоя деталей трибосистем / В. И. Бутенко. – Таганрог : Издательство ТТИ ЮФУ, 2012. – 367 с.

80 Машков, Ю. К. Трибофизика металлов и полимеров : монография / Ю. К. Машков. – Омск : Издательство ОмГТУ, 2013. – 240 с.

81 Свириденко, А. И. Исследование молекулярных характеристик продуктов переноса полиэтилена на сталь в период приработки металлополимерного узла трения / А. И. Свириденко, В. В. Невзоров, Ю. Е. Кирпиченко // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, № 3. – С. 417–423. – ISSN 0202-4977.

82 Белый, В. А. О роли и механизме влияния полимерных наполнителей на несущую способность смазочного слоя / В. А. Белый, Н. Н. Михневич, В. А. Смуругов // Трение и износ. – 1986. – Т. 7, № 3. – С. 408–413. – ISSN 0202-4977.

83 Масс-спектрометрические исследования фрикционного переноса при трении металл – полимер / В. С. Дубровский, А. И. Свириденко, В. А. Смуругов [и

др.] // Известия Академии наук БССР. Серия физико-технических наук. – 1975. – № 2. – С. 126–127.

84 Машков, Ю. К. Структурно-энергетическая самоорганизация в процессах синтеза и трения композитов на основе политетрафторэтилена / Ю. К. Машков, О. А. Мамаев, В. И. Суриков // Трение и износ. – 2002. – Т. 23, № 6. – С. 661–665. – ISSN 0202-4977.

85 Самоорганизация и структурное модифицирование в металлополимерных трибосистемах : монография / Ю. К. Машков, О. В. Кропотин, С. В. Шилько, Ю. М. Плескачевский. – Омск : Издательство ОмГТУ, 2013. – 232 с. – ISBN 978-5-4379-0394-0.

86 Бакли, Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Д. Бакли ; перевод с английского А. В. Белого, Н. К. Мышкина ; под редакцией А. И. Свириденка. – Москва : Машиностроение, 1986. – 359 с.

87 Погосян, А. К. Трение и износ наполненных полимерных материалов / А. К. Погосян. – Москва : Наука, 1977. – 138 с.

88 Химические превращения при трении наполненного полимера фенолформальдегидного типа / В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов [и др.] // Трение и износ. – 1985. – Т. 6, № 5. – С. 784–789. – ISSN 0202-4977.

89 Айнбиндер, С. Б. Антифрикционные свойства композиций на основе полимерных материалов, наполненных относительно твердыми наполнителями / С. Б. Айнбиндер // Трение и износ. – 1982. – Т. 3, № 4. – С. 610–620. – ISSN 0202-4977.

90 Wang, Y. Self-healing composites: A review / Y. Wang, D. T. Pham, C. Ji // Cogent Engineering. – 2015. – Vol. 2, No. 1. – Art. no. 1075686. – DOI 10.1080/23311916.2015.1075686.

91 Патент RU 2841228 С2. Способ получения микрокапсул с биоразлагаемым смазочным материалом и частицами ферромагнетика / В. И. Колесников, А. П. Сычев, И. В. Колесников, О. А. Беляк, А. А. Бичеров, А. М. Ананко, Д. С. Мантуров, Е. С. Новиков ; патентообладатель ФГБОУ ВО «Ростовский

государственный университет путей сообщения». – № 2023131087 ; заявл. 24.11.2023 ; опубл. 04.06.2025.

92 Paluvai, N. R. Synthesis and modifications of epoxy resins and their composites: A review / N. R. Paluvai, S. Mohanty, S. K. Nayak // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2014. – Vol. 53, No. 16. – P. 1723–1758. – DOI 10.1080/03602559.2014.919658.

93 Wetzel, B. Epoxy Nanocomposites with High Mechanical and Tribological Performance / B. Wetzel, F. Hauptert, M. Q. Zhang // Composites Science and Technology. – 2003. – Vol. 63, No. 14. – P. 2055–2067. – DOI 10.1016/S0266-3538(03)00115-5.

94 Ананко А. М. Трибологические свойства полимерных композитов, модифицированные гибридным наполнителем / А. М. Ананко // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2026. – № 3 (103). – С. 8–15. – DOI 10.46973/0201-727X\_2026\_3\_8.

95 Gómez-del Río, T. Compressive properties of nanoparticle modified epoxy resin at different strain rates / T. Gómez-del Río, J. Rodríguez, R. A. Pearson // Composites Part B: Engineering. – 2014. – Vol. 57. – P. 173–179. – DOI 10.1016/j.compositesb.2013.10.002.

96 Nanoindentation in polymer nanocomposites / A. M. Díez-Pascual, M. A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores // Progress in Materials Science. – 2015. – Vol. 67. – P. 1–94. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002.

97 Nanomechanical Properties of a Bicomponent Epoxy Resin via Blending with Polyaryletherketone / H. Hu, Z. Liu, C. Wang [et al.] // Journal of Composites Science. – 2019. – Vol. 3, No. 4. – Art. no. 92. – DOI 10.3390/jcs3040092.

98 Hay, J. L. Instrumented indentation testing / J. L. Hay, G. M. Pharr // ASM Handbook. Vol. 8 : Mechanical Testing and Evaluation / edited by H. Kuhn, D. Medlin. – Materials Park, OH : ASM International, 2000. – P. 232–243. – DOI 10.31399/asm.hb.v08.a0003273

99 Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver,

G. M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7, № 6. – P. 1564–1583. – DOI 10.1557/JMR.1992.1564.

100 Tribological Properties of Epoxy Nanocomposites: III. Characteristics of Transfer Films / L. Chang, Z. Zhang, L. Ye, K. Friedrich // Wear. – 2007. – Vol. 262, No. 5–6. – P. 699–706. – DOI 10.1016/j.wear.2006.08.002.

101 Tribological Properties of Nanodiamond-Epoxy Composites / I. Neitzel, V. Mochalin, J. A. Bares [et al.] // Tribology Letters. – 2012. – Vol. 47, No. 2. – P. 195–202. – DOI 10.1007/s11249-012-9978-8.

102 Verma, V. Role of filler morphology on friction and dry sliding wear behavior of epoxy alumina nanocomposites / V. Verma, H. Tiwari // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology. – 2021. – Vol. 235, No. 8. – P. 1614–1626. – DOI: 10.1177/1350650120970433.

103 Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). – URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (дата обращения: 01.09.2026).

104 Montgomery, D. C. Design and Analysis of Experiments / D. C. Montgomery. – 10<sup>th</sup> ed. – Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2019. – 688 p. – ISBN 978-1-119-49244-3.

105 Box, G. E. P. Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building / G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter. – New York : John Wiley & Sons, 1978. – XVIII, 653 p. – ISBN 0-471-09315-7.

106 Kuehl, R. O. Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and Analysis / R. O. Kuehl. – 2<sup>nd</sup> ed. – Pacific Grove, CA : Duxbury/Thomson Learning, 2000. – XVI, 666 p. – ISBN 978-0-534-36834-0.

107 Mahapatra, S. S. Study on mechanical and erosion wear behavior of hybrid composites using Taguchi experimental design / S. S. Mahapatra, A. Patnaik // Materials & Design. – 2009. – Vol. 30, No. 8. – P. 2791–2801. – DOI 10.1016/j.matdes.2009.01.037.

108 Zhu, D. Y. Microcapsule-based self-healing materials / D. Y. Zhu, M. Z. Rong, M. Q. Zhang // *Recent Advances in Smart Self-healing Polymers and Composites*. – 2015. – P. 101–127. – DOI 10.1016/B978-1-78242-280-8.00004-2.

109 Oliver, W. C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. C. Oliver, G. M. Pharr // *Journal of Materials Research*. – 2004. – Vol. 19. – P. 3–20. – DOI 10.1557/jmr.2004.19.1.3.

110 Wear Behavior of Epoxy Resin Reinforced with Ceramic Nano- and Microparticles / J. Abenojar, Y. Ballesteros, M. Bahrami [et al.] // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16(7). – P. 878. – DOI 10.3390/polym16070878.

111 Tribological Investigation of Self-Healing Composites Containing Metal/Polymer Microcapsules / D. Sun, J. Yan, X. Ma [et al.] // *ES Materials & Manufacturing*. – 2021. – Vol. 14. – P. 59–72. – DOI 10.30919/esmm5f469.

112 Pandey, S. K. Synthesis, fabrication and tribo-mechanical studies of microcapsules filled and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/glass fibre reinforced UHMWPE based self-lubricating and self-healing composites / S. K. Pandey, R. N. Gupta, M. K. Singh // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part L : Journal of Materials: Design and Applications*. – 2024. – P. 1–10. – DOI 10.1177/14644207241298242.

113 Effect of Transfer Film on Tribological Properties of Anti-Friction PEI- and PI-Based Composites at Elevated Temperatures / S. V. Panin, J. Luo, D. G. Buslovich [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 6. – Art. no. 1215. – DOI 10.3390/polym14061215.

114 ИК спектроскопическое исследование структуры эпоксидной композиции, модифицированной медь/углеродным нанокомпозитом, и процессов, связанных с ее модификацией / М. А. Чашкин, В. В. Тринеева, М. А. Вахрушина [и др.] // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2012. – Т. 14, № 2. – С. 223–230. – ISSN 1727-0227.

115 Контроль отверждения эпоксидной смолы по содержанию свободного бисфенола А методом ТСХ / О. Б. Рудаков, Е. А. Хорохордина, С. С. Глазков [и др.]

// Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, № 2. – С. 135–143. – DOI 10.15826/analitika.2017.21.2.004.

116 Исследование структуры полимерного композиционного материала на основе смолы ЭД-20 и нанодисперсии сополимера стирола и акриловой кислоты / Д. М. Мордасов, П. В. Макеев, Д. Л. Полушкин, М. Д. Мордасов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2019. – Т. 25 (1). – С. 136–141. – DOI 10.17277/vestnik.2019.01.pp.136-141.

117 Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения / Б. А. Люкшин, С. В. Шилько, С. В. Панин [и др.]. – Новосибирск : Сибирское отделение РАН, 2017. – 311 с. – ISBN 978-5-7692-1546-9.

118 Feng X., Senin N., Su R., Ramasamy S., Leach R. K. Optical measurement of surface topographies with transparent coatings // Optics and Lasers in Engineering. – 2019. – Vol. 121. – P. 261–270. – DOI: 10.1016/j.optlaseng.2019.04.018.

119 Gao F., Leach R. K., Petzing J., Coupland J. M. Surface measurement errors using commercial scanning white light interferometers // Measurement Science and Technology. – 2008. – Vol. 19, No. 1. – Art. 015303. – DOI: 10.1088/0957-0233/19/1/015303.

120 González González, M. Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake / M. González González, J. C. Cabanelas, J. Baselga // Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology / edited by T. Theophanides. – Rijeka : InTech, 2012. – P. 261–284. – DOI 10.5772/36323.

121 Smith, B. C. Infrared Spectroscopy of Polymers, VIII: Polyesters and the Rule of Three / B. C. Smith // Spectroscopy. – 2022. – Vol. 37, No. 10. – P. 25–28. – DOI 10.56530/spectroscopy.ta9383e3.

122 Пластификация бутадиен-стирольного блок-сополимера радиального строения промышленными маслами / А. А. Алексеев, Т. В. Петухова, В. С. Осипчик, Э. А. Кириченко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, № 6. – С. 99–102. – ISSN 0579-2991.

123 Mineral Oil and Ester Based Oil/Paper Insulation Decaying Assessment by FTIR Measurements / U. Mohan Rao, I. Fofana, R. Kartheek [et al.] // Proceedings of the 21<sup>st</sup> International Symposium on High Voltage Engineering (ISH 2019) / edited by B. Németh. – Cham : Springer, 2020. – Lecture Notes in Electrical Engineering. – Vol. 598. – P. 615–624. – DOI 10.1007/978-3-030-31676-1\_58.

124 Forstmann F. The Concepts of Surface States / F. Forstmann // Progress in Surface Science. – 1993. – Vol. 42, Iss. 1–4. – P. 21–31. – DOI 10.1016/0079-6816(93)90055-Z.

125 Identification of viscoelastic properties of epoxy composites with magnesium oxide and boron carbide additives / O. A. Belyak, T. V. Suvorova, D. S. Manturov, A. M. Ananko // Mechanics of Composite Materials. – 2025. – Vol. 61, No. 2. – P. 257–268. – DOI 10.1007/s11029-025-10274-x.

126 Бемяк, О. А. Учет трения в области контакта при колебаниях жесткого штампа на поверхности полуограниченной среды / О. А. Бемяк, Т. В. Суворова // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2019. – Т. 16, № 3. – С. 33–39. – DOI 10.31429/vestnik-16-3-33-39.

127 Xu Y., Zhao H., Jiang H., Li X. High-accuracy 3D shape measurement of translucent objects by fringe projection profilometry // Optics Express. – 2019. – Vol. 27, No. 13. – P. 18421–18434. – DOI: 10.1364/OE.27.018421.

128 Харрик, Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Н. Харрик ; перевод с английского В. М. Золотарева, В. А. Берштейна ; под редакцией В. А. Никитина. – Москва : Мир, 1970. – 335 с.

129 Прикладная инфракрасная спектроскопия / под редакцией Д. Кендалла ; перевод с английского З. Б. Бариновой, Г. Н. Жижина, Я. М. Кимельфельда ; под редакцией Ю. А. Пентина. – Москва : Мир, 1970. – 376 с.

130 Локальная упругая энергия в полимерных композитах, модифицированных микрокапсулами со смазочным материалом и наночастицами магнетита / В. И. Колесников, В. В. Бардушкин, И. В. Лавров, А. П. Сычев, В. Б. Яковлев, А. М. Ананко // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2023. – № 10. – С. 451–457. – DOI 10.36652/0202-3350-2023-24-10-451-457.

131 Локальные упругие характеристики полимерных композиций, модифицированных микрокапсулами со смазочным материалом и наночастицами магнетита / В. И. Колесников, В. В. Бардушкин, И. В. Лавров, А. П. Сычев, В. Б. Яковлев, А. М. Ананко // Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2023. – № 8. – С. 361–368. – DOI 10.36652/0202-3350-2023-24-8-361-368.

132 Моделирование предельных прочностных показателей полимерных композиций, модифицированных микрокапсулами со смазочным материалом и наночастицами магнетита / В. И. Колесников, В. В. Бардушкин, И. В. Лавров, А. П. Сычев, В. Б. Яковлев, А. М. Ананко // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2023. – Т. 20, № 3. – С. 57–65. – DOI 10.31429/vestnik-20-3-57-65.

133 Operational elastic characteristics of polymer composites modified with microcapsules containing lubricant and magnetite nanoparticles / V. I. Kolesnikov, V. V. Bardushkin, I. V. Kolesnikov, A. P. Sychev, A. M. Ananko // Russian Engineering Research. – 2023. – Vol. 43, No. 11. – P. 1416–1420. – DOI 10.3103/S1068798X23110175.

134 Lutzke P., Kühmstedt P., Notni G. Measuring error compensation on three-dimensional scans of translucent objects // Optical Engineering. – 2011. – Vol. 50, No. 6. – Art. 063601. – DOI: 10.1117/1.3582858.

135 Lutzke, P. Fast error simulation of optical 3D measurements at translucent objects / P. Lutzke, P. Kühmstedt, G. Notni // Proceedings of SPIE. – 2012. – Vol. 8493: Interferometry XVI: Techniques and Analysis. – Art. no. 84930U. – DOI: 10.1117/12.928409.

136 Фрактальный анализ структурно-механических характеристик межфазной области в эпоксидных полимерных нанокompозитах / О. А. Дышин, И. А. Габибов, Д. Н. Асланов, А. Д. Сулейманова // Прикладная механика и техническая физика. – 2020. – Т. 61, № 4. – С. 202–214. – DOI 10.15372/PMTF20200420.

137 Effective Properties of Homogenised Nonlinear Viscoelastic Composites / A. Roque-Piedra, R. Rodríguez-Ramos, R. Penta, A. Ramírez-Torres // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 11. – Art. no. 3974. – DOI 10.3390/ma16113974.

138 Sevostianov, I. Effective Properties of Linear Viscoelastic Microcracked Materials: Application of Maxwell Homogenization Scheme / I. Sevostianov, V. Levin, E. Radi // *Mechanics of Materials*. – 2015. – Vol. 84. – P. 28–43. – DOI 10.1016/j.mechmat.2015.01.004.

139 Швецова, Е. М. Классификация видов разрушения поверхностей деталей машин в условиях сухого и граничного трения / Е. М. Швецова, И. В. Крагельский // *Трение и износ в машинах*. – Вып. 8. – Москва : Издательство АН СССР, 1953. – С. 18–38.

140 Suresha, B. Three-body abrasive wear behavior of filled epoxy composite systems / B. Suresha, G. Chandramohan, M. Abraham Jawahar, S. Mohanraj // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2009. – Vol. 28, No. 2. – P. 225–233. – DOI 10.1177/0731684407084247.

141 Qi, H. Exploring the influence of counterpart materials on tribological behaviors of epoxy composites / H. Qi, G. Zhang, B. Wetzel [et al.] // *Tribology International*. – 2016. – Vol. 103. – P. 566–573. – DOI 10.1016/j.triboint.2016.08.015.

142 Buyaev, D. I. Tribochemical processes in epoxyorganic textolite–steel friction pair / D. I. Buyaev, A. V. Naumkin, A. S. Yudin [et al.] // *Journal of Friction and Wear*. – 2016. – Vol. 37, No. 1. – P. 15–22. – DOI 10.3103/S1068366616010049.

143 Gao, J. T. Tribochemical effects in formation of polymer transfer film / J. T. Gao // *Wear*. – 2000. – Vol. 245, No. 1–2. – P. 100–106. – DOI 10.1016/S0043-1648(00)00470-1.

144 Spherical-Tip Indentation of Viscoelastic Material / L. Cheng, X. Xia, L. E. Scriven, W. W. Gerberich // *Mechanics of Materials*. – 2005. – Vol. 37, No. 1. – P. 213–226. – DOI 10.1016/j.mechmat.2004.03.002.

145 Flat-Punch Indentation of Viscoelastic Material / L. Cheng, X. Xia, W. Yu [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2000. – Vol. 38, No. 1. –

P. 10–22. – DOI 10.1002/(SICI)1099-0488(20000101)38:1<10::AID-POLB2>3.0.CO;2-6.

146 Measurement of Creep Compliance of Solid Polymers by Nanoindentation / H. Lu, B. Wang, J. Ma [et al.] // *Mechanics of Time-Dependent Materials*. – 2003. – Vol. 7, No. 3–4. – P. 189–207. – DOI 10.1023/B:MTDM.0000007217.07156.9b.

147 Viscoelastic Characterization of Polymers Using Instrumented Indentation. I. Quasi-Static Testing / M. R. VanLandingham, N.-K. Chang, P. L. Drzal [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2005. – Vol. 43, No. 14. – P. 1794–1811. – DOI 10.1002/polb.20454.

148 Huang, G. Measurement of Young's Relaxation Modulus Using Nanoindentation / G. Huang, H. Lu // *Mechanics of Time-Dependent Materials*. – 2006. – Vol. 10. – P. 229–243. – DOI 10.1007/s11043-006-9020-3.

149 Fischer-Cripps, A. C. A Simple Phenomenological Approach to Nanoindentation Creep / A. C. Fischer-Cripps // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – Vol. 385, Iss. 1–2. – P. 74–82. – DOI 10.1016/j.msea.2004.04.070.

150 Spherical Indentation Load-Relaxation of Soft Biological Tissues / J. M. Mattice, A. G. Lau, M. L. Oyen, R. W. Kent // *Journal of Materials Research*. – 2006. – Vol. 21, No. 8. – P. 2003–2100. – DOI 10.1557/jmr.2006.0243.

151 Oyen, M. L. Spherical Indentation Creep Following Ramp Loading / M. L. Oyen // *Journal of Materials Research*. – 2005. – Vol. 20, No. 8. – P. 2094–2100. – DOI 10.1557/JMR.2005.0259.

152 Победря, Б. Е. Модели линейной теории вязкоупругости / Б. Е. Победря // *Известия Российской академии наук. Механика твердого тела*. – 2003. – № 3. – С. 120–134. – ISSN 1026-3519.

153 Chiesa A., Kružík M., Stefanelli U. Finite-strain Poynting–Thomson model: Existence and linearization // *Mathematics and Mechanics of Solids*. 2025. Vol. 30, no. 4. P. 979–1013. DOI: 10.1177/10812865241263788.

154 Transient longitudinal waves on impact excited viscoelastic rods with lateral inertia // *The Journal of the Acoustical Society of America*. 2023. Vol. 153, no. 2. P. 1147–1162. DOI: 10.1121/10.0017140.

155 Shitikova M. V. Fractional Operator Viscoelastic Models in Dynamic Problems of Mechanics of Solids: A Review // *Mechanics of Solids*. 2022. Vol. 57, no. 1. P. 1–33. DOI: 10.3103/S0025654422010022.

156 Christensen, R. M. *Theory of Viscoelasticity: An Introduction* / R. M. Christensen. – New York : Academic Press, 1982. – 364 p.

157 Tschoegl, N. W. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior* / N. W. Tschoegl. – Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 1989. – 769 p.

158 Hristov, J. Linear Viscoelastic Responses: The Prony Decomposition Naturally Leads into the Caputo–Fabrizio Fractional Operator / J. Hristov // *Frontiers in Physics*. – 2018. – Vol. 6. – Art. no. 135. – DOI 10.3389/fphy.2018.00135.

159 Popov V. L. (2017), *Contact Mechanics and Friction: Physical Principles and Applications*. 2nd ed.

160 Галин, Л. А. *Контактные задачи теории упругости и вязкоупругости* / Л. А. Галин. – Москва : Наука, 1980. – 304 с.

161 Джонсон, К. Л. *Механика контактного взаимодействия* / К. Л. Джонсон ; перевод с английского В. Э. Наумова, А. А. Спектора. – Москва : Мир, 1989. – 510 с. – ISBN 5-03-000994-9.

162 Flügge, W. *Viscoelasticity* / W. Flügge. – 2<sup>nd</sup> ed. – Berlin ; Heidelberg ; New York : Springer-Verlag, 1975. – 194 p. – DOI 10.1007/978-3-662-02276-4.

163 Findley, W. N. *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials* / W. N. Findley, J. S. Lai, K. Onaran. – New York : Dover Publications, 1989. – 380 p.

164 Lee, E. H. The Contact Problem for Viscoelastic Bodies / E. H. Lee, J. R. M. Radok // *Journal of Applied Mechanics*. – 1960. – Vol. 27, No. 3. – P. 438–444. – DOI 10.1115/1.3644020.

165 Design of Double Layer Protective Coatings: Finite Element Modeling and Machine Learning Approximations / V. I. Kolesnikov, D. M. Pashkov, O. A. Belyak [et al.] // *Acta Astronautica*. – 2023. – Vol. 204. – P. 869–877. – DOI 10.1016/j.actaastro.2022.11.007.

166 Modeling of the Viscoelastic Properties of Thermoset Vinyl Ester Nanocomposite Using Artificial Neural Network / M. A. Omari, A. Almagableh,

I. Sevostianov [et al.] // International Journal of Engineering Science. – 2020. – Vol. 150. – Art. no. 103242. – DOI 10.1016/j.ijengsci.2020.103242.

167 Luo, R. Development of Prony Series Models Based on Continuous Relaxation Spectrums for Relaxation Moduli Determined Using Creep Tests / R. Luo, H. Lv, H. Liu // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 168. – P. 758–770. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.036.

168 Effective Viscoelastic Properties of Particle-Reinforced Composites with Inhomogeneous Interphases, Irregularly Shaped and Non-Uniformly Sized Particles: A Micromechanical Model / X. Su, L. Xie, Y. Wu, W. Xu // European Journal of Mechanics – A/Solids. – 2026. – Vol. 116, Part A. – Art. no. 105929. – DOI 10.1016/j.euromechsol.2025.105929.

169 Lee, S. A Note on the Determination of Relaxation and Creep Data from Ramp Tests / S. Lee, W. G. Knauss // Mechanics of Time-Dependent Materials. – 2000. – Vol. 4, No. 1. – P. 1–7. – DOI 10.1023/A:1009827622426.

170 Математическое моделирование эволюции трибосистемы в процессе формирования равновесной шероховатости фрикционного контакта / И. В. Колесников, П. А. Коропец, Д. С. Мантуров, Е. В. Шахматов // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. – 2022. – Т. 21, № 3. – С. 96–107. – DOI 10.18287/2541-7533-2022-21-3-96-107.

171 Станки горизонтально-расточные моделей 2А622-1, 2А620-1, 2А622Ф2-1, 2А620Ф2-1, 2А622Ф1-1, 2А620Ф1-1, 2А622ПФ1-1 : руководство по эксплуатации 2А622-1.000.000 РЭ. – Москва : Станкоимпорт, 1976. – URL: [https://stanki-katalog.ru/sprav\\_2a622.htm](https://stanki-katalog.ru/sprav_2a622.htm) (дата обращения: 09.09.2026).

172 Bilkay, O. Computer Simulation of Stick-Slip Motion in Machine Tool Slideways / O. Bilkay, O. Anlagan // Tribology International. – 2004. – Vol. 37, No. 4. – P. 347–351. – DOI 10.1016/j.triboint.2003.11.006.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А****Технический акт промышленных испытаний композиционных накладок  
направляющих станка 2А620**

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

ООО «РостИнТех», к.т.н.

Щебет В.В.

  
«23» 04 2016**ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ИСПЫТАНИЙ**

Комиссия в составе:

- зам. генерального директора по производству ООО «РостИнТех»  
А.Е. Кузнецов;
- гл. конструктор ООО «РостИнТех» О.А. Соколова;
- начальника производства ООО «РостИнТех» Д.А. Злобина;
- профессора кафедры «Теоретическая механика» ФГБОУ ВО РГУПС,  
д.ф-м.н. доц. О.А. Беляк;
- заведующего лабораторией кафедры «Теоретическая механика»  
ФГБОУ ВО РГУПС, к.т.н. Д.С. Мантурова;
- младший научный сотрудник НИЛ ФП НИЦ НТ НИЧ ФГБОУ ВО РГУПС  
А.М. Ананко

составила настоящий акт в том, что в результате совместных научно-исследовательских работ разработаны и прошли промышленные испытания накладки направляющих сформированные на основе ЭД-20 + 1% MgO + 1% A237 в соответствии с разработанной технологической методикой. Накладки композиционного материала устанавливались взамен штатных элементов в узле направляющих горизонтально-расточного станка модели 2А620. Геометрические размеры накладок соответствовали конструкторской документации станка, допуски по геометрии выдерживались в установленных нормах.

Результаты испытания показали, что накладки направляющих с применением полимерного композиционного материала на основе эпоксифенольной смолы марки ЭД-20 с добавлением неорганического наполнителя и микрокапсул со смазочным материалом, разработанного А.М. Ананко под руководством доктора физико-математических наук, доцента О.А. Беляк, подтвердили работоспособность и конкурентоспособность разработанного состава.

В результате проверки установлено следующее:

1. Рабочие поверхности испытуемого образца имеют равномерный матовый блеск, риски и следы приработки расположены в направлении рабочего перемещения, выраженных участков задиров не выявлено.
2. Локальных зон интенсивного износа, раковин и сколов композиционного материала не обнаружено; толщина образца в контрольных сечениях соответствует проектным значениям с учетом допуска на приработку.
3. На сопряженных стальных направляющих станины фиксируется тонкая пленка темно серого цвета без разрывов и без характерных следов сухого трения.
4. Следов коррозионного поражения в зоне контакта, а также трещин, вздутий и других признаков деградации полимерной матрицы визуально не установлено.

Наблюдается уменьшение износа опорных поверхностей, направляющих на 11-15%.

Разработанный материал рекомендуется к внедрению при модернизации горизонтально-расточного станка модели 2А620.

Профессор кафедры  
«Теоретическая механика»  
ФГБОУ ВО РГУПС

д.ф.-м.н., доцент

 О.А. Беляк

Заведующий лабораторией  
кафедры «Теоретическая механика»  
ФГБОУ ВО РГУПС

 Д.С. Мантуров

Младший научный сотрудник  
НИЛ ФП НИИ ИТ НИЧ  
ФГБОУ ВО РГУПС

 А.М. Ананко

Заместитель генерального директора  
по производству ООО «РостИнТех»

 А.Е. Кузнецов

Главный конструктор  
ООО «РостИнТех»

 О.А. Соколова

Начальника производства  
ООО «РостИнТех»

 Д.А. Злобина