НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

Наукова робота
на здобуття щорічної премії Президента України
для молодих вчених

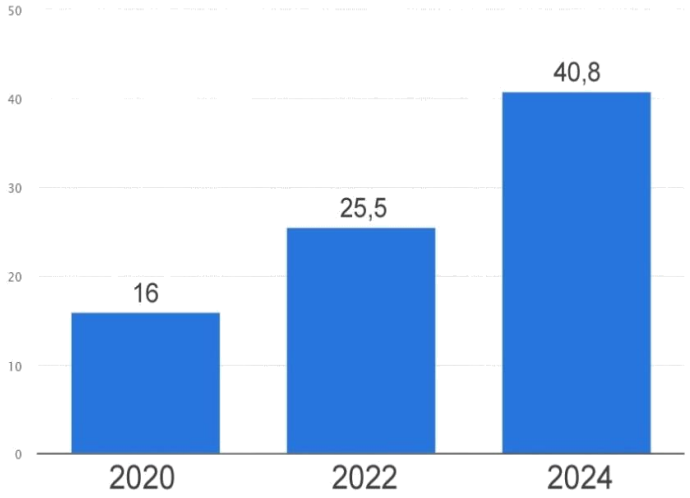
МАТЕРІАЛИ І ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ АДИТИВНОГО ФОРМУВАННЯ І ЗВАРЮВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ВИРОБІВ

Претенденти на здобуття премії:

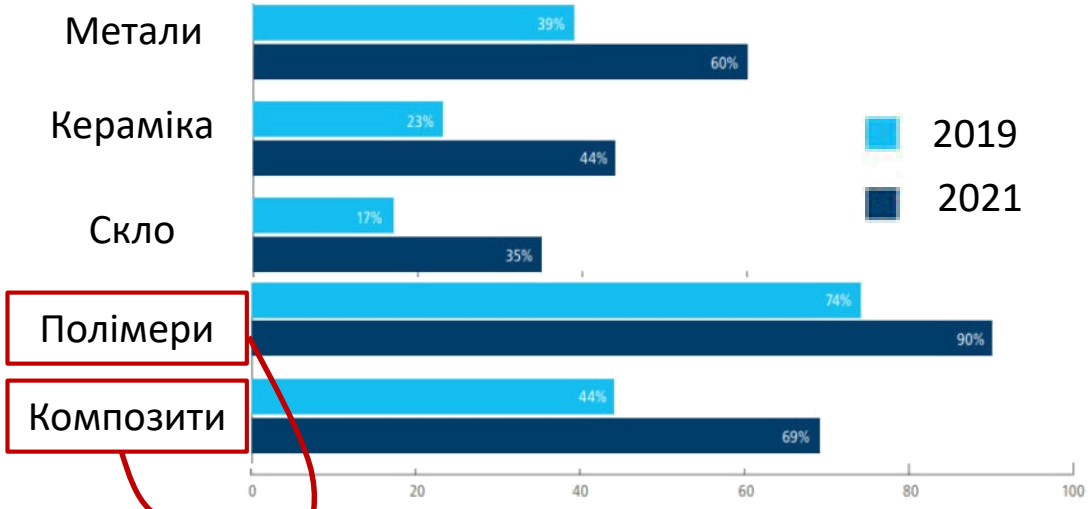
МАСЮЧОК Ольга Павлівна	кандидат технічних наук, науковий співробітник відділу «Зварювання пластмас» Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України
КОЛІСНИК Роман Валерійович	доктор філософії, науковий співробітник відділу «Зварювання пластмас» Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України
МАЛЬЦЕВ Олександр Юрійович	головний технолог ДП «АНТОНОВ»

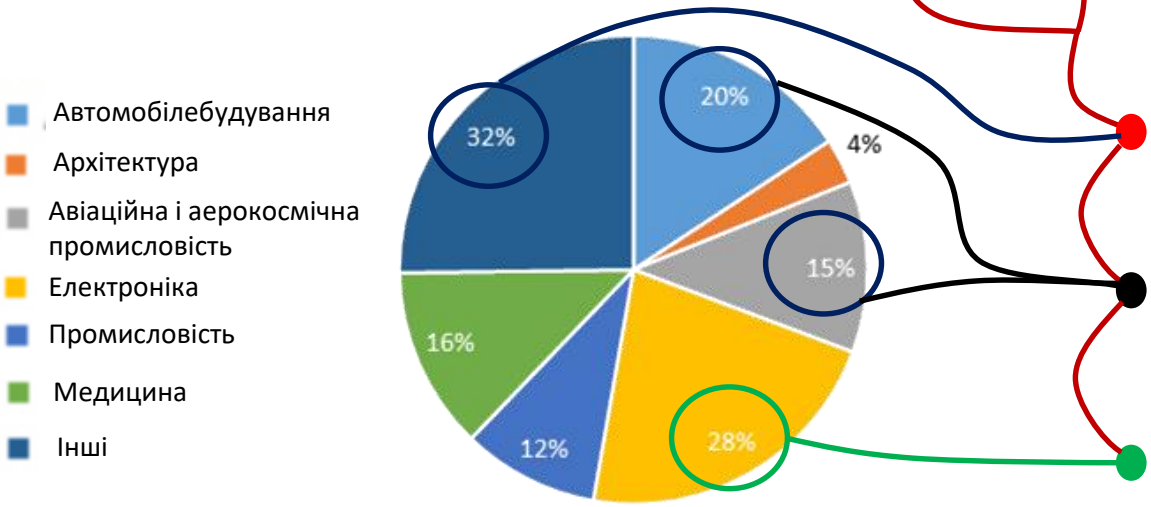
Актуальність наукового напряму досліджень

Зростання ринку продуктів і послуг 3D друку в 2020-2024 в млрд доларів США [1]



Відсоток використання матеріалів на підприємствах, які займаються серійним 3D друком [2]





Структура ринку адитивних технологій в 2025 році за напрямами використання [3]

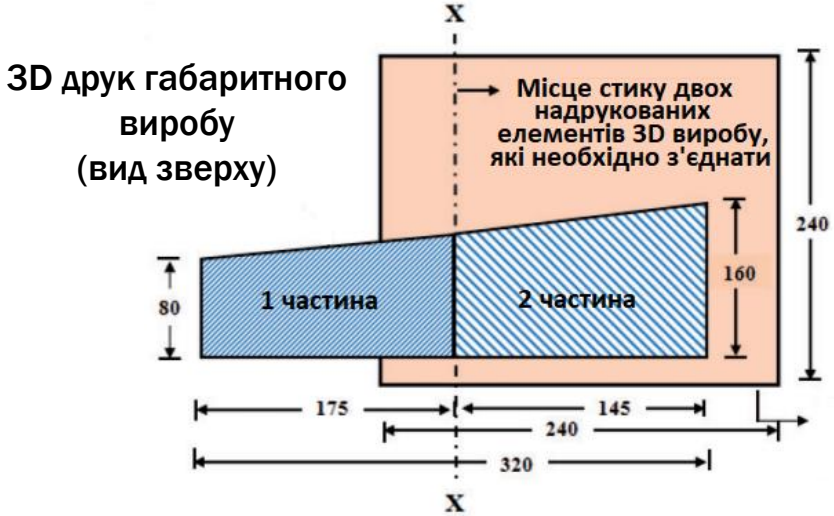
Широке використання функціональних полімерних композитів для створення прототипів на етапі проектування

Галузі промисловості, де потенційно може бути використана технологія зварювання адитивних виробів

Електроніка в майбутній перспективі буде використовувати функціональні полімерні композити для друку електронних плат

[1] Wohlers Associates, Inc.
[2] Jabil report "3D Printing Technology Trends"
[3] Frost & Sullivan: Consulting & Research Firm

Актуальність наукового напряму досліджень



Основною перевагою зварювання закладним нагрівальним елементом є можливість з'єднання деталей складної конфігурацій, що широко використовується в авіаційній галузі. Однак міцність таких зварних з'єднань знижена через різні фізико-механічні властивості нагрівального елементу і матеріалу деталей.

Тому **актуальними** питаннями є:

- *підвищення міцності зварних з'єднань, шляхом покращення адгезії між матеріалом нагрівального елементу і полімерним матеріалом деталей зварного з'єднання.*
- *застосування нагрівальних елементів, які за своїми властивостями максимально близькі до основного матеріалу деталей зварного з'єднання.*

❖M. Dubé, P. Hubert, A. Yousefpour, and J. Denault, "Resistance welding of thermoplastic composites skin/stringer joints," Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 2007, vol. 38, no. 12, pp. 2541–2552, doi: 10.1016/j.compositesa.2007.07.014.

Мета і структура досліджень

Метою роботи було встановлення закономірностей впливу процесу та параметрів FDM (Fusing Deposition Modeling) 3D друку на структуру та властивості 3D виробів, розробка технології та композитних полімерних матеріалів для адитивного формування виробів з функціональними властивостями, удосконалення існуючих та розробка нових полімерних композитних закладних нагрівальних елементів для їх зварювання.

Матеріали і технології для адитивного формування полімерних виробів

Матеріали, вироби →

← *З'єднання*

Матеріали і технології зварювання полімерних виробів

- Математичне моделювання процесу 3D друку
- Закономірності впливу режимів та основних параметрів процесу FDM 3D друку на структуру та властивості отриманих виробів
- Моделювання структури та формування електро-провідних філаментів

Модифікація закладних нагрівальних елементів

- Розвинуті уявлення про модифікацію закладних нагрівальних елементів
- Залежність міцності зварних з`єднань від режиму зварюванні
- Вплив покриттів на міцність зварних з'єднань

Розробка новітніх закладних елементів

- Електричні випробування і визначення ефективного складу полімерних композитів
- Зварювання, механічні випробування і фрактографічний аналіз зварних з'єднань
- Технологічний діапазон режимів зварювання

Адитивне формування композитних нагрівальних елементів

Моделювання теплових полів та напружено-деформованого стану в зразках з полілактиду (PLA), що сформовані FDM (Fusing Deposition Modeling) 3D друком

Математична задача для тіл, що формуються адитивно (наплавляються), вирішувалась із застосуванням методу скінченних елементів та включала наступні співвідношення:

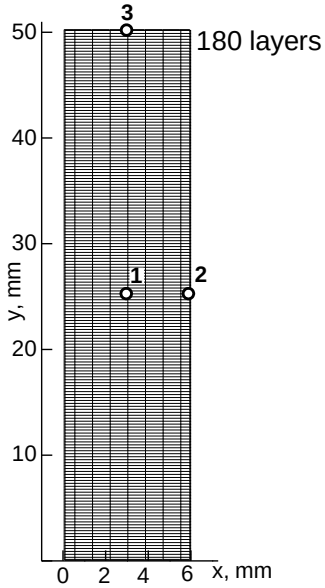
- **рівняння рівноваги і теплопровідності:** $div\underset{\sim}{\sigma} = 0$ та $c_v \dot{\theta} = div(\lambda grad\ \theta) + Q$
- **визначальні рівняння для основного матеріалу:** $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{e} + \varepsilon_{ij}^{\theta}$ $s_{ij} = 2Ge_{ij}$, $\sigma_{kk} = 3K_V(\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^{\theta})$
- **визначальні рівняння для матеріалу, що наплавляється, в компонентній формі:**

$$s_{ij} = 2G\ (e_{ij} - e_{ij}^{*}),\quad \sigma_{kk} = 3K_f(\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^{\theta^*} - \varepsilon_{kk}^{*})\quad \varepsilon_{ij}^{\theta} = \alpha(\theta - \theta_r)\delta_{ij}\quad \varepsilon_{ij}^{\theta^*} = \alpha(\theta - \theta^*)\delta_{ij}$$

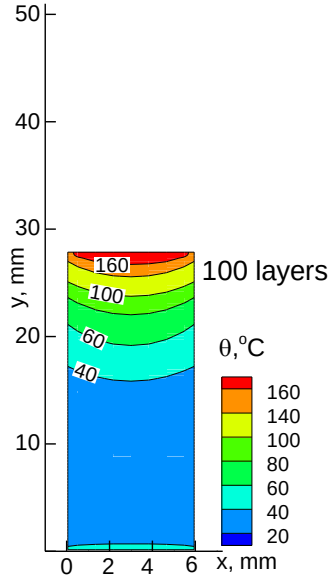
Термомеханічна поведінка матеріалу описувалась за допомогою співвідношень:

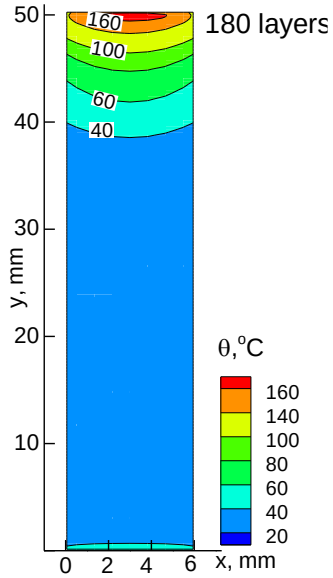
$$\underset{\sim}{s} = 2G_f(\underset{\sim}{e} - \underset{\sim}{e}^*),\quad tr\,\underset{\sim}{\sigma} = 3K_f tr(\underset{\sim}{\varepsilon} - \underset{\sim}{\varepsilon}^* - \alpha_f(\theta - \theta^*)\underset{\sim}{I});$$

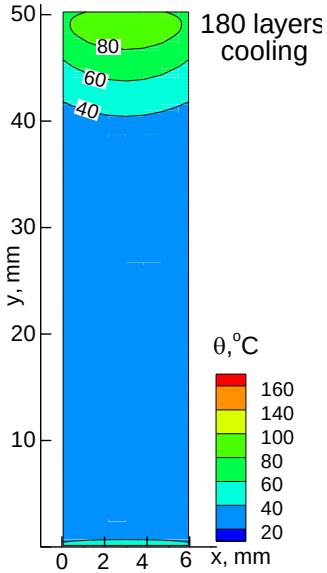
Граничні і початкові умови: $\theta = \theta_0$ $-k\vec{n}\cdot \mathrm{grad}\,\theta = -q + \gamma(\theta - \theta_C)$ $\underset{\sim}{\sigma}\cdot\vec{n} = 0,$



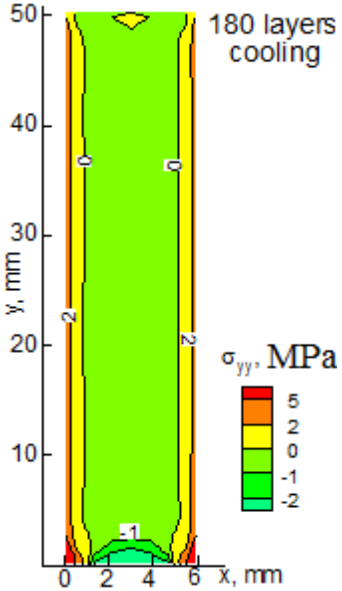
Розбивка області FDM 3D друку на скінченні елементи





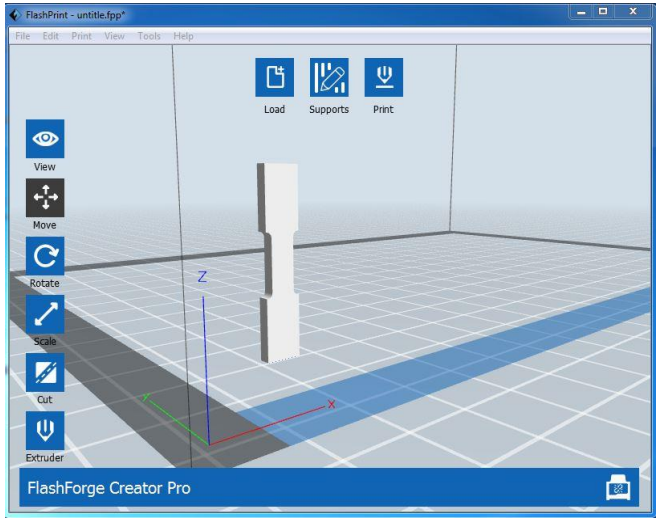


Ізолінії розподілу температури θ в різні моменти адитивного нарощування (3D друку)



Повздовжній розподіл залишкового напруження

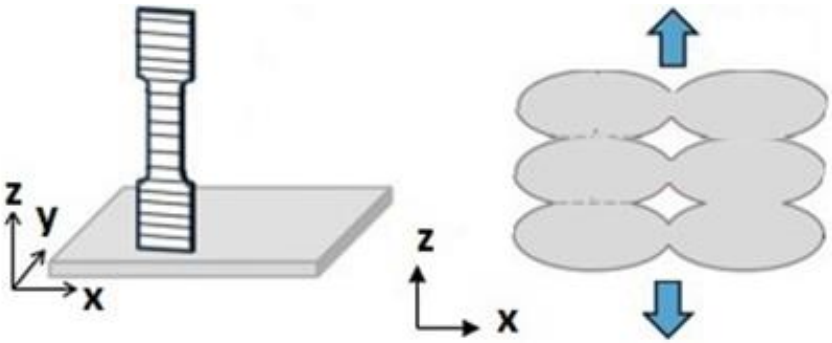
Варіативні параметри FDM 3D друку. Вплив температури на міцність 3D виробів



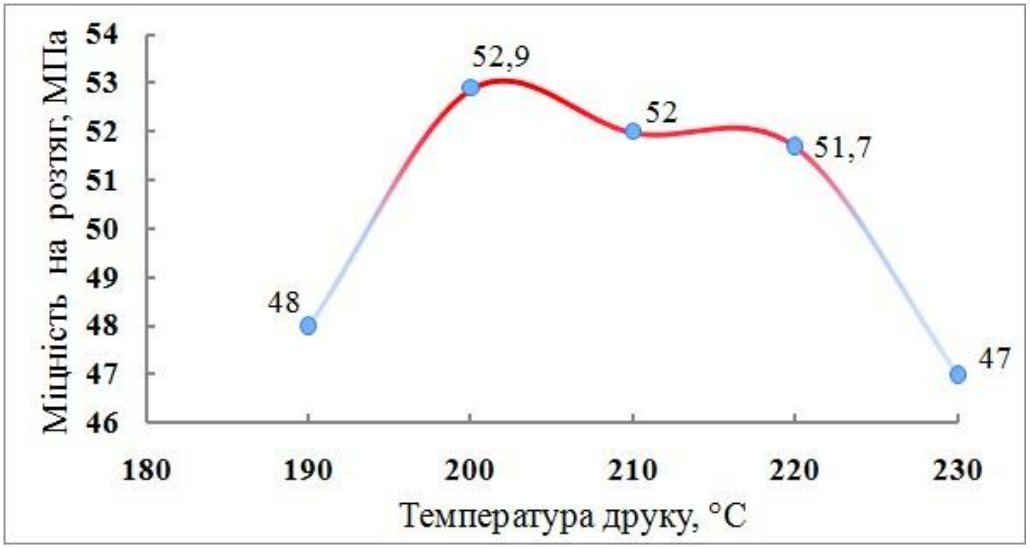
Зображення 3D моделі в програмі-слайсері FlashPrint під час її підготовки до 3D друку.

Згідно отриманих результатів математичного моделювання було визначено, що до основних параметрів процессу FDM 3D друку, які впливають на якість кінцевої продукції та час формування 3D виробів, належать:

- **температура** FDM 3D друку, тобто фільєри екструдера;
- **висота шарів** (в певному сенсі об'єм і маса полімеру), що наносяться при формуванні виробу;
- **швидкість** руху друкуючої головки при формування виробу;
- **кількість виробів**, що формуються за один цикл 3D друку.



Схематичне зображення випробовування зразків у поперечному напрямку на одновісний розтяг

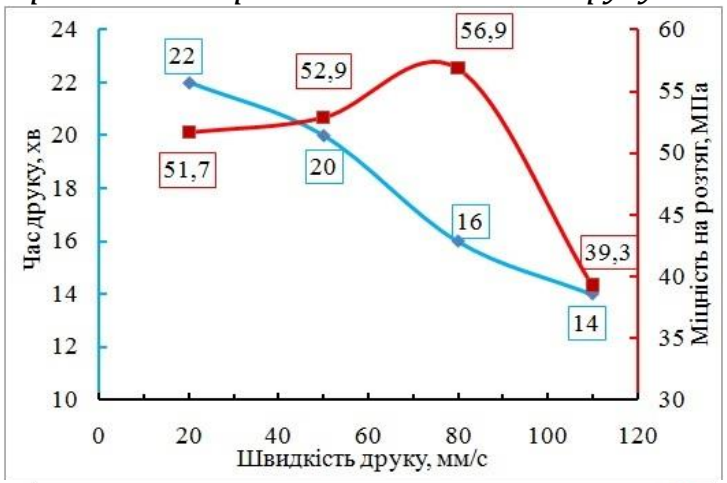


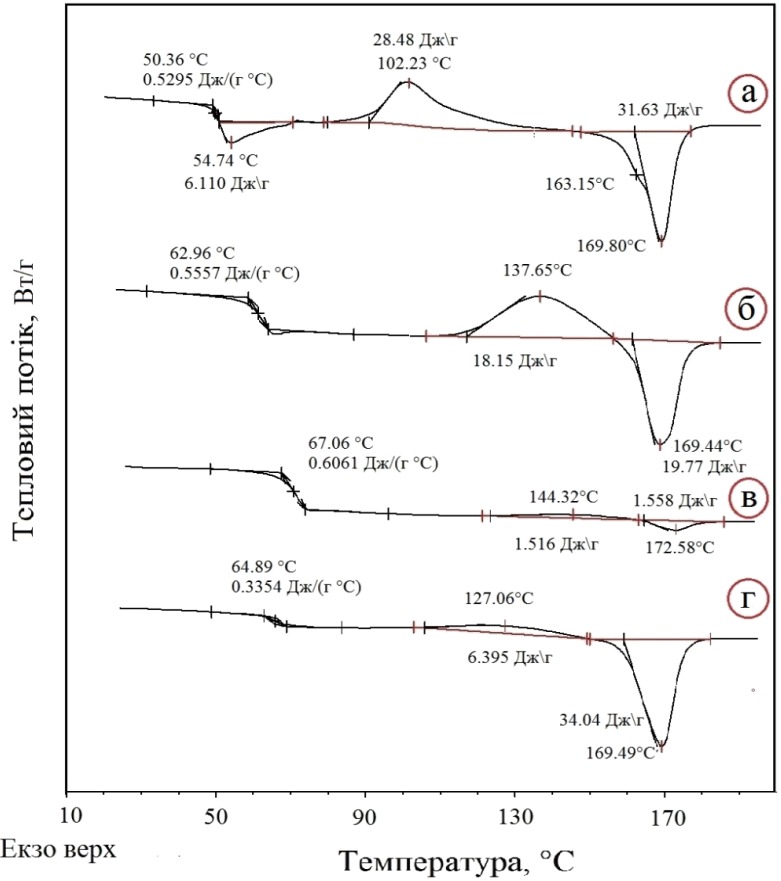
Графік залежності міжшарової міцності зразків з PLA від температури їх 3D друку

Вплив швидкості 3D друку на теплофізичні процеси, які відбуваються в матеріалі 3D виробів, механічні характеристики та час формування

Параметри FDM 3D друку	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4
Температура екструдера, ºС	200			
Температура платформи, ºС	50			
Товщина шарів, мм	0,14			
Швидкість друку, мм/с	**20**	**50**	**80**	**110**
Заповнення зразка, %	100			

Графік залежності часу 3D друку та міцності сформованих виробів від швидкості друку





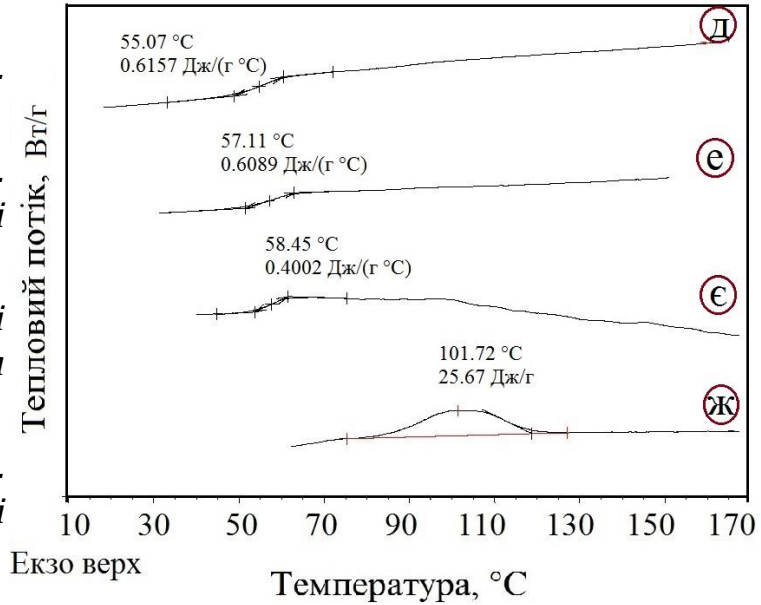
*Криві ДСК **нагріву** 3D виробів з PLA, отримані в наступних умовах:*

***а** - нагрів зі шв. 20°С/хв.;*

***б** - нагрів зі шв. 20°С/хв після охол. зі шв. 20°С/хв.;*

***в** - нагрів зі шв.40°С/хв після охол. зі шв. 20°С/хв.;*

***г** - нагрів зі шв. 20°С/хв після охол. зі шв. 2°С/хв.*



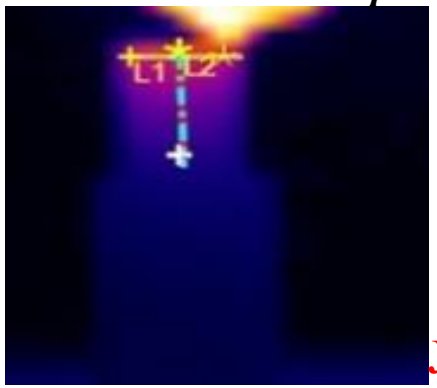
*Криві ДСК **охолодження** 3D виробів з PLA після його плавлення, отримані при охолодженні зі швидкістю:*
***д** - 20°С/хв.; **е** - 10°С/хв.; **є** - 5°С/хв.; **ж** - 2°С/хв.*

Вплив методу адитивного формування 3D виробів на особливості процесу їх виготовлення, структуру та властивості

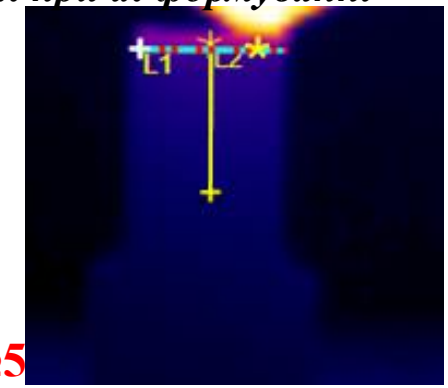
Параметри FDM 3D друку та механічні властивості отриманих зразків	**Зразок №3** (друк по 1 шт)	**Зразок №5** (по 4 шт в межах 1-го циклу)
Температура екструдера, ºС	200	
Температура платформи, ºС	50	
Висота шарів, мм	0,14	
Швидкість друку, мм/с	80	
Час формування 1 зразка, хв	16	8
Міцність, МПа	**56,9**	**25,0**
Міцність філаменту PLA *https://monofilament.com.ua*	51,0	
Міцність PLA, МПа (*дані з літературних джерел*)	57,8	

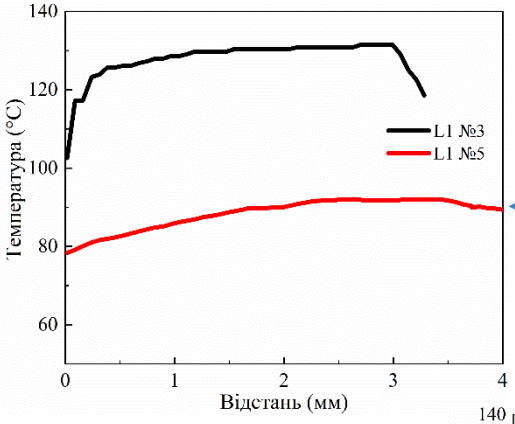
Інфрачервона реєстрація розповсюдження теплового поля в зразках при їх формуванні

№3



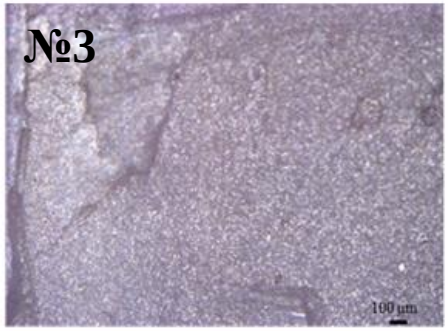
№5

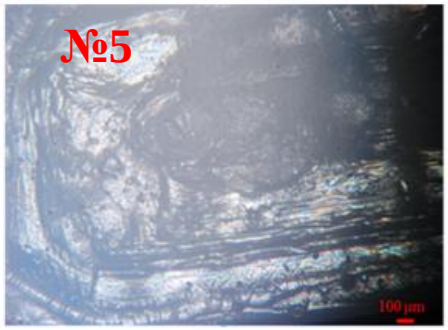




Графік розподілу температури в зразках по лінії L1

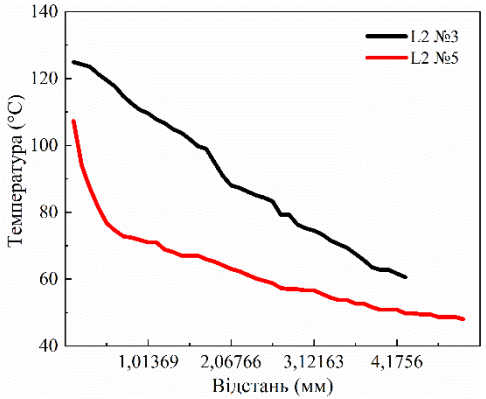
Структура зразків в місцях руйнування після випробувань на одновісний розтяг.



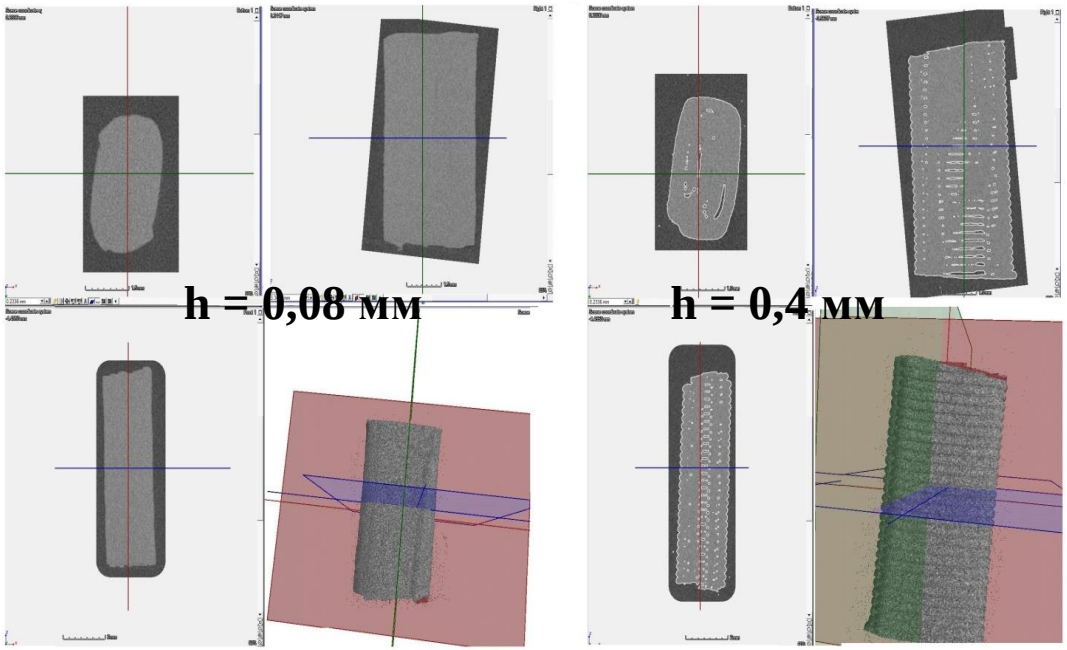


Руйнування зразку №5 відбулося по міжшаровій області, оскільки чітко прослідковується траєкторія руху друкуючої головки екструдера під час нанесення матеріалу попереднього шару, а зразку №3 - в площині шару, що свідчить про більш високу адгезію між шарами

Графіки розподілу температури в зразках по лінії L2



Вплив висоти шарів 3D виробів на особливості їх формування, структуру та механічні показники

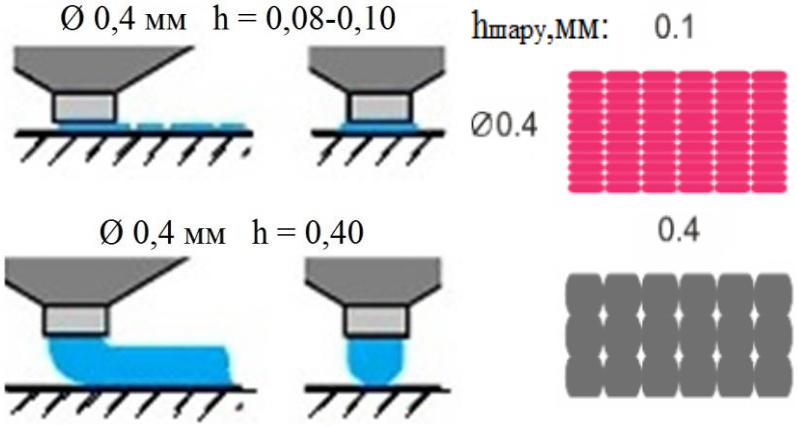


*Зображення внутрішньої структури зразка з **h = 0,4 мм** показали помітне зниження щільності прилягання нанесених шарів в площинах X, Y, Z в порівнянні зі зразком з **h =0,08 мм***

Графік залежності часу 3D друку та міцності сформованих виробів від висоти їх шарів.

Схематичне зображення процесу нанесення шарів (валиків) розплавленого термопластичного матеріалу та форми екструдованого матеріалу через філь'єру Ø0,4 мм при формуванні 3D моделі з різною висотою h шарів.

Чим ближче показник висоти шарів майбутнього 3D об'єкту до діаметру фільєри екструдера, тим більш округла буде форма шарів (валиків) у сформованого виробу і слабші міжшарові зв'язки між ними.



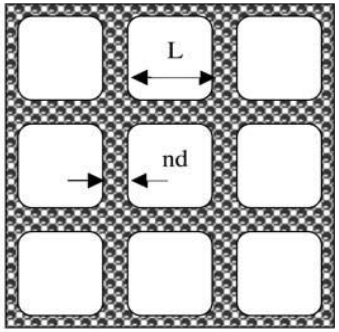
В роботі **розроблено** формулу розрахунку висоти шару, за якої дотримується баланс між часом формування виробу, якістю поверхні та їх механічними властивостями

$$h_{шару} = d_{фільєри} / k$$

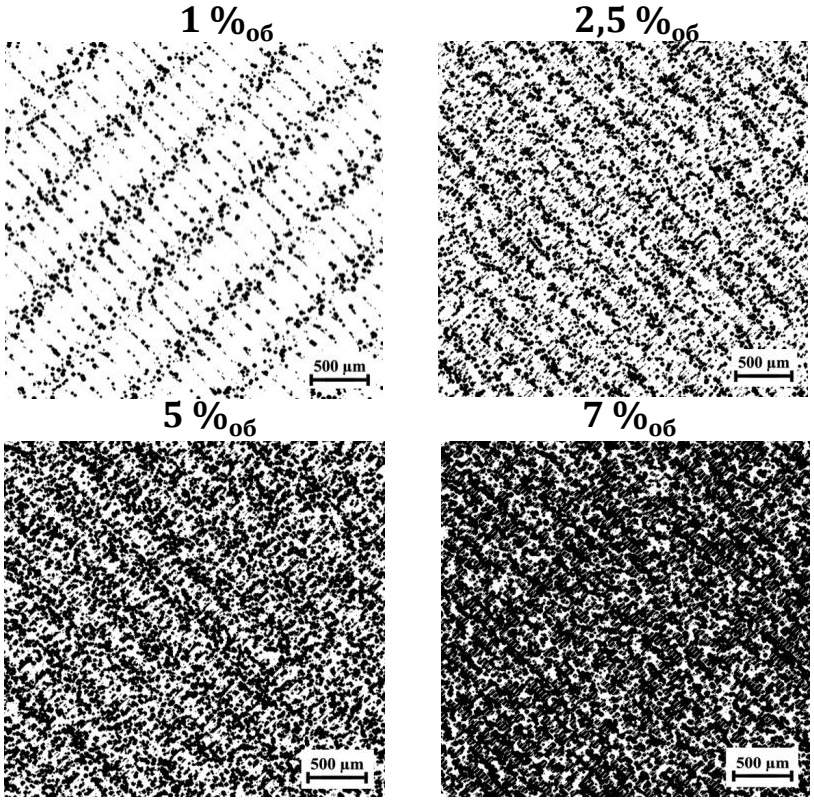
де $h_{шару}$ - висота шару, $d_{фільєри}$ - діаметр філь'єри екструдера, **k** – корегуючий коефіцієнт зі значеннями в межах **2,3…3,7**

Моделювання структури та формування електропровідних філаментів з різним об’ємним вмістом провідного наповнювача

Геометрична модель Матупуа сегрегованої системи:

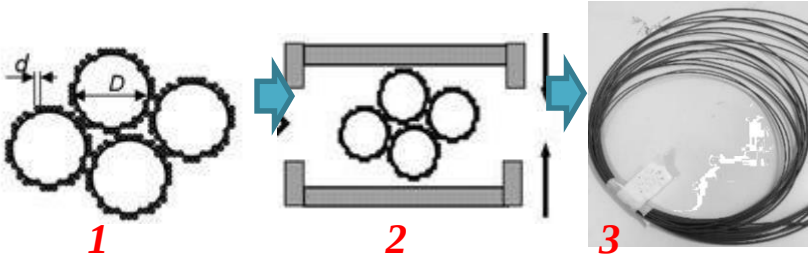


Геометрична модель каркасної структури сегрегованих частинок наповнювача в полімерній матриці. Параметри моделі: $D = L + nd$, де L є розмір виключеного об'єму полімеру, n є число шарів провідних частинок в каркасі, D – розмір частинок полімеру, d – розмір частинок наповнювача.



Модельне зображення еволюції структури сегрегованого композиту зі збільшенням об’ємного вмісту наповнювача

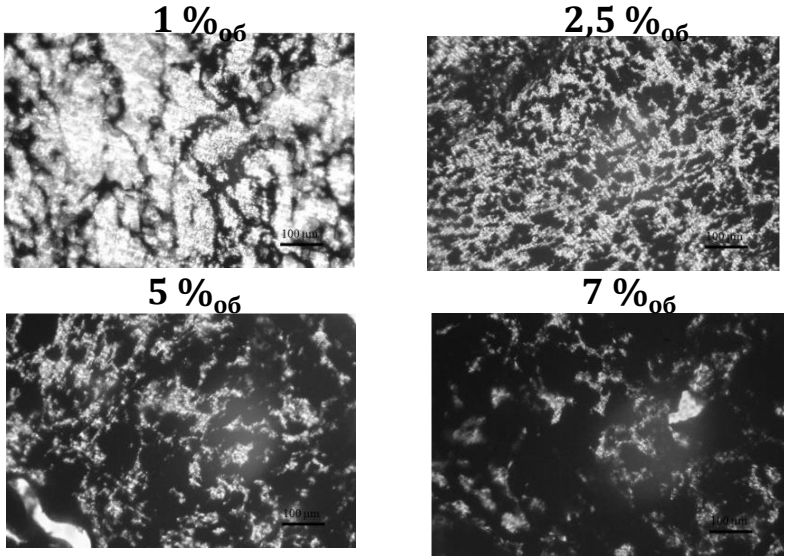
Схема формування електропровідного філаменту



1 – ретельне перемішування порошків полімерної матриці (D) і наповнювача (d), розміри яких суттєво відрізняються між собою;

2 – гаряче компактування суміші;

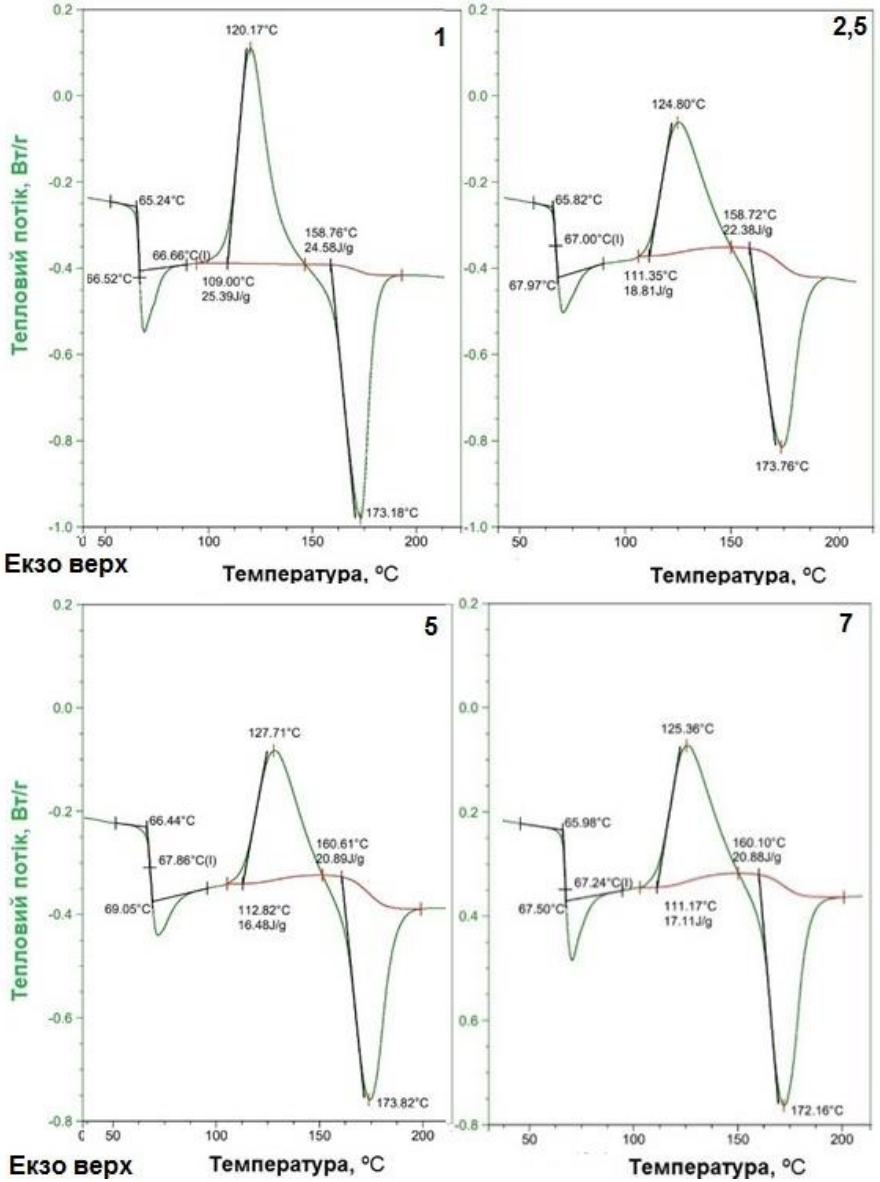
3 – формування філаменту шляхом продавлювання розплаву композиційного матеріалу, отриманого на етапі 2.



Мікроструктура філаментів з різним об’ємним вмістом вуглецевої сажі (ВС)

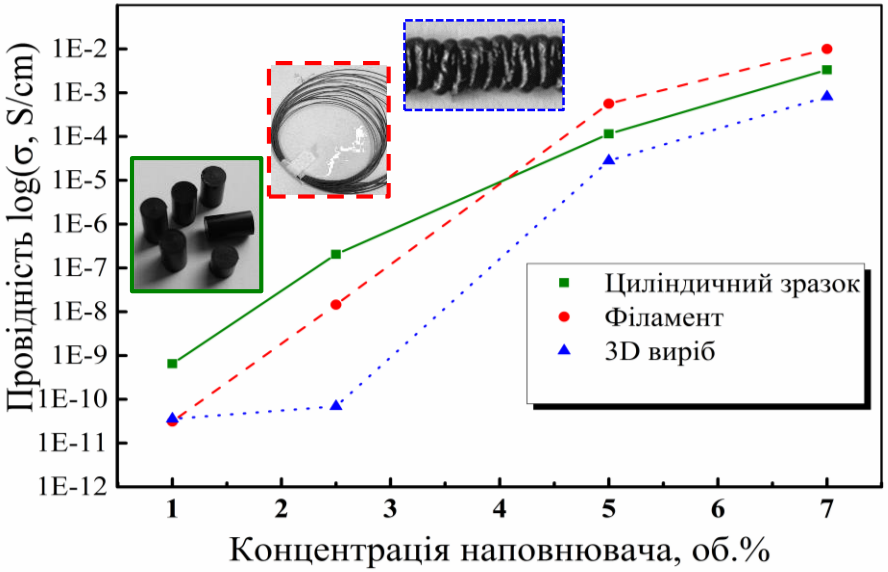
Вплив наповнювача на теплофізичні характеристики та електропровідність композитних філаментів і 3D виробів з них

Криві ДСК нагріву композитних філаментів з вмістом φ (1 %об, 2,5 %об, 5 %об та 7%об) ВС

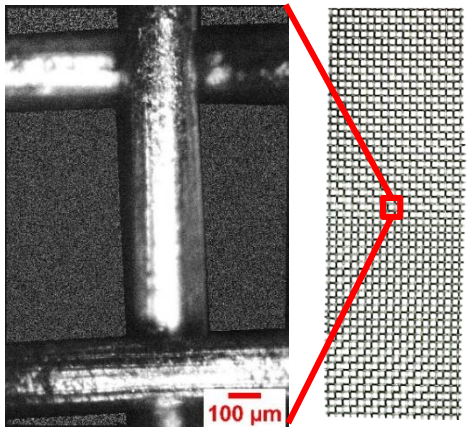


Вміст наповнювача, $\%_{об}$	Тск (°C)	Тхк (°C)	ΔНхк (Дж/г)	$Т_{пл}^{0}$ (°C)	ΔНпл (Дж/г)
0	62,02	114,59	24,49	169,04	24,85
1	66,52	120.17	25.39	173.18	24,58
2,5	67,00	124,80	18,81	173,76	22,38
5	67,86	127,71	16,48	173,82	20,89
7	67,24	125,36	17,11	172,16	20,88

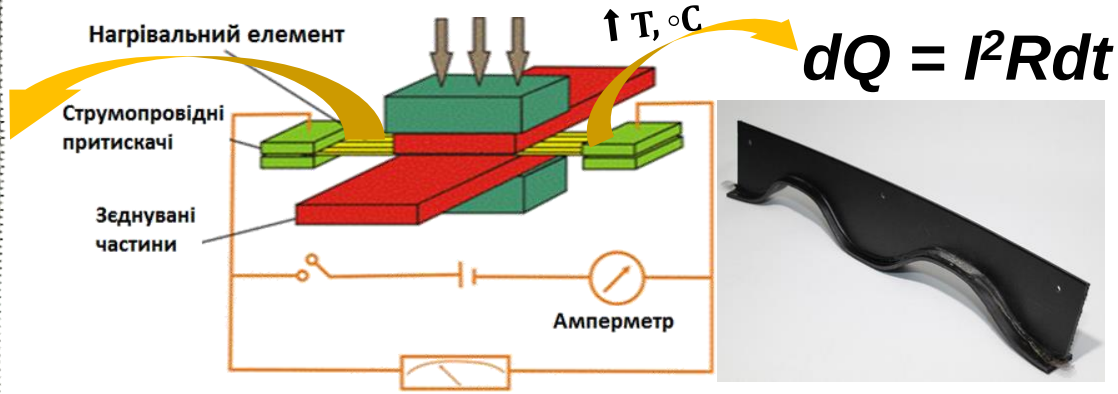
Залежність електропровідності зразків від вмісту ВС



Модифікація закладних нагрівальних елементів на основі металевої сітки для підвищення експлуатаційних характеристик зварних з'єднань полімерів



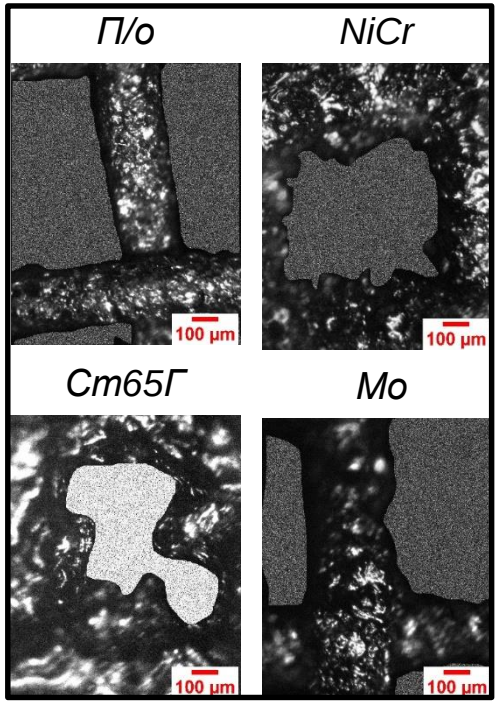
Плетена сітка з корозійностійкої сталі типорозміру с (зразок-свідок)



$$dQ = I^2Rdt$$

Схематичне зображення процесу зварювання закладним нагрівальним елементом та приклад виконання

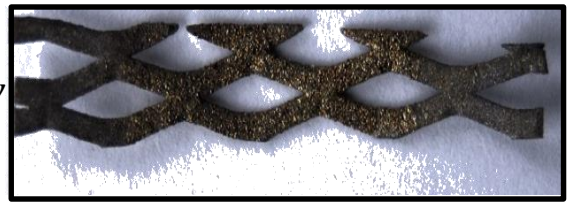
Закон Джоуля-Ленца:
dQ – кількість теплоти, Дж;
I –струм, А;
R – опір провідника, Ом;
dt – час протікання струму, с.



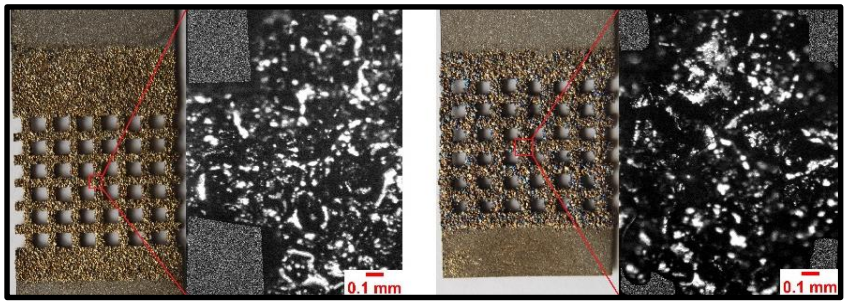
Мікроструктура поверхні модифікованих нагрівальних елементів

Плетена сітка з Сталі 12Х18Н10Т

Промислова сітка з титану ВТ1-00 ($Ti_{зв}$)



Сітка з титану ВТ1-00, виготовлена лазерним різанням (Ti_p)



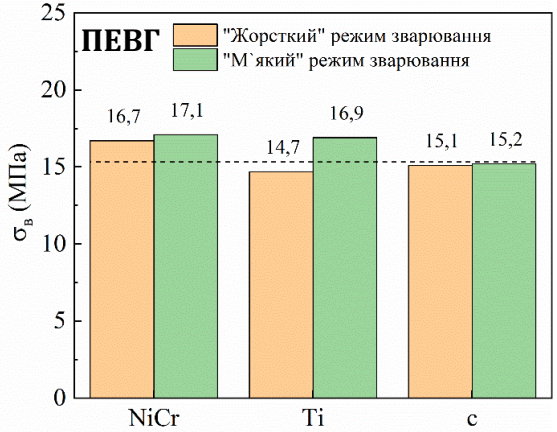
Матеріали зварних з'єднань:

- поліетилен високої густини (ПЕВГ), кристалічна структура, $T_{пл}$=130◦С (модельний, відпрацювання технології)
- поліетерімід (ПЕІ), аморфна структура, $T_{пл}$=326◦С

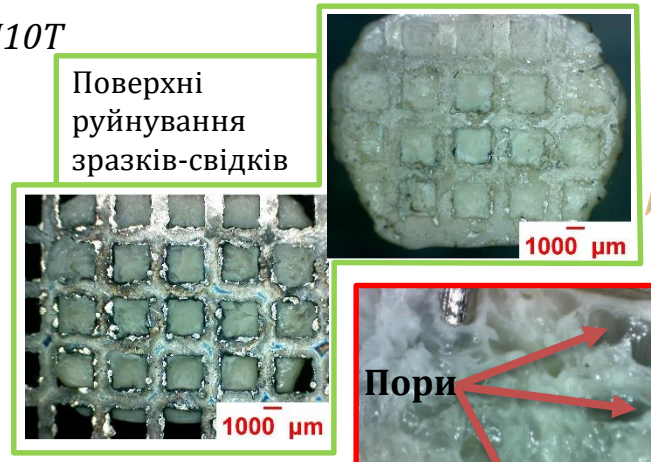
Залежність міцності зварних з`єднань від режиму зварюванні

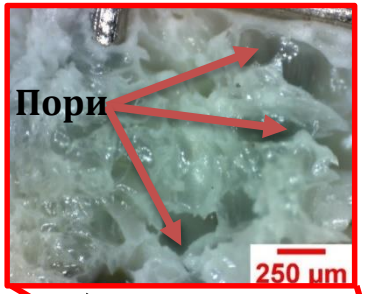
Режими зварювання: ***Жорсткий*** - ↑***P*** Вт/см², ↓***t***, с; ***М'який*** - ↓***P*** Вт/см², ↑***t***, с;

Модифікований нагрівальний елемент на основі сітки з 12Х18Н10Т

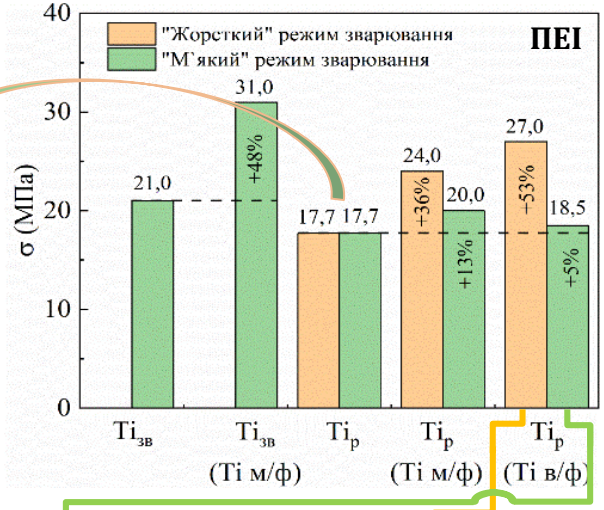


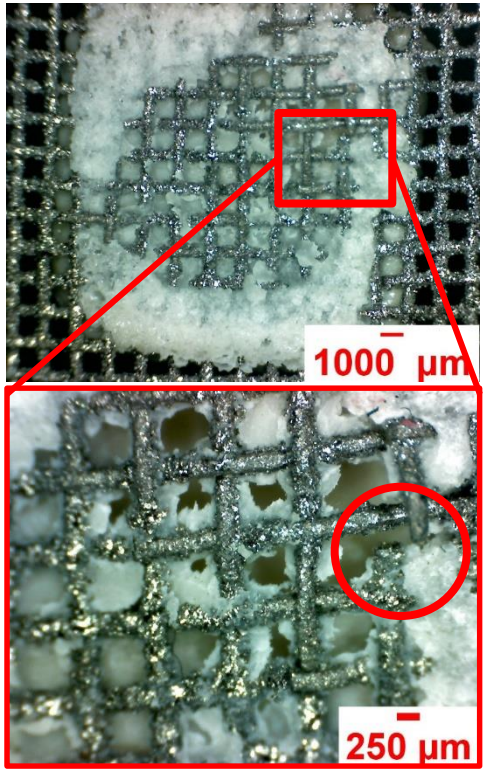
Поверхні руйнування зразків-свідків



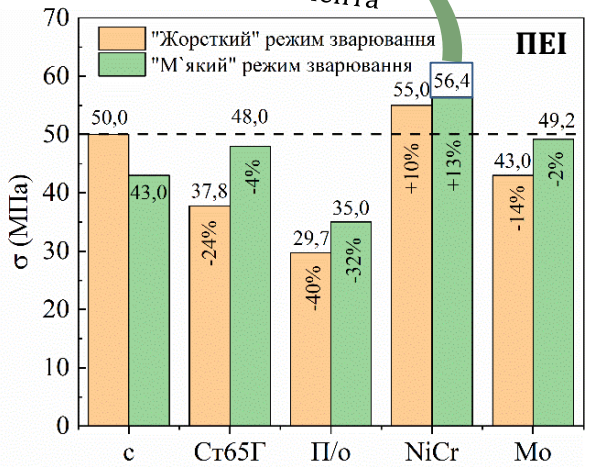


Модифікований нагрівальний елемент на основі сітки з титану ВТ1-00



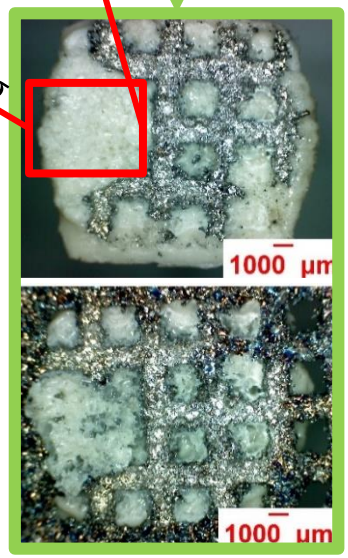


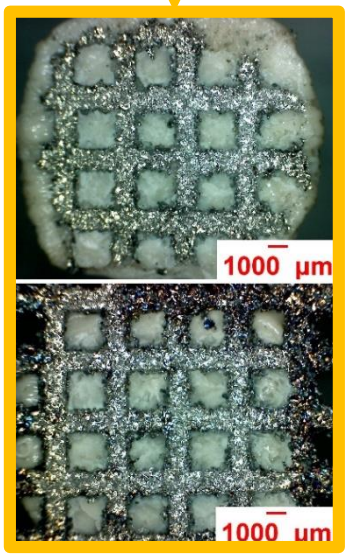
Когезивне руйнування нагрівального елемента



Модифікований нагрівальний елемент на основі сітки з 12Х18Н10Т

дефекти⇒ ↓σ

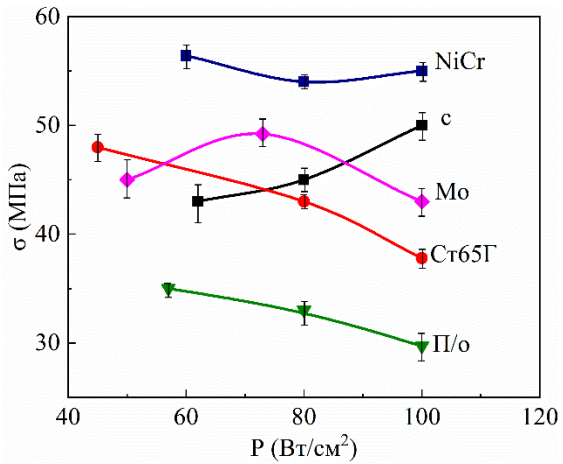




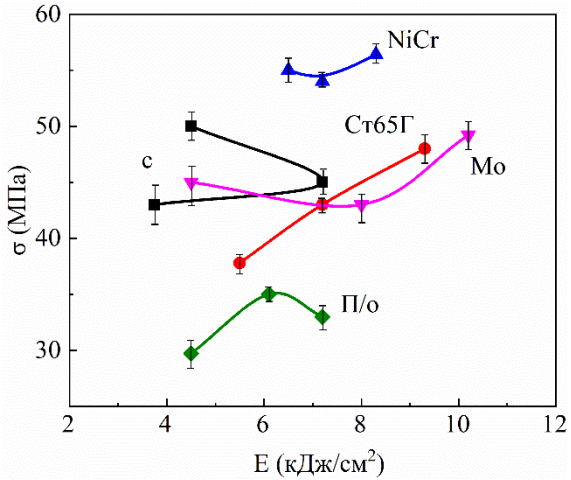
Поверхні руйнування зварних з'єднань після механічних випробувань

Вплив покриттів та режиму зварювання на міцність зварних з'єднань

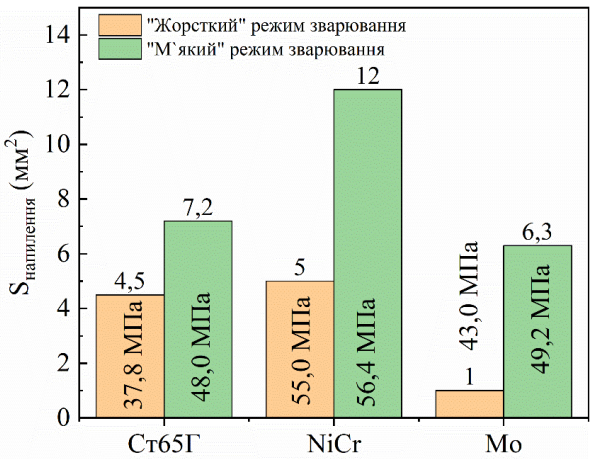
Залежність міцності від потужності



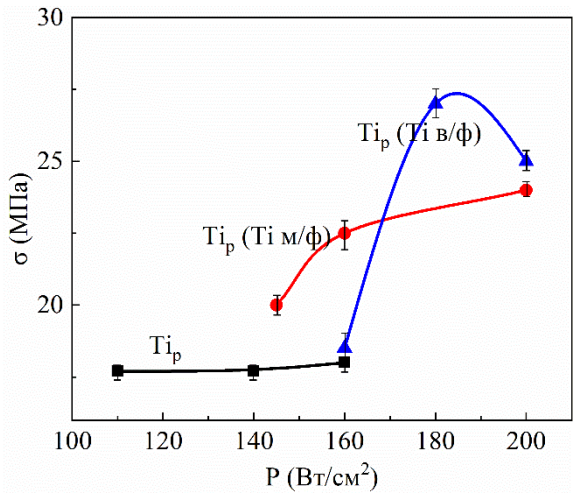
Залежність міцності від введеної енергії

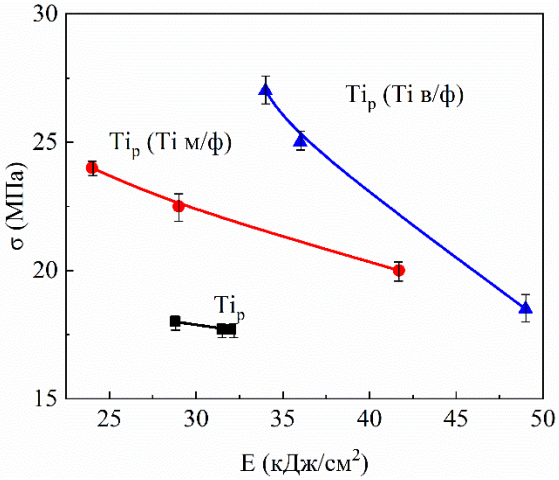


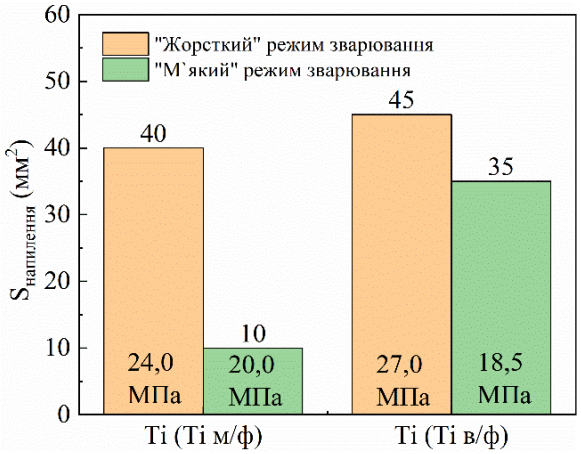
Площа покриття, яка залишилась на контактній поверхні



Модифікований нагрівальний елемент з корозійностійкої сталі 12Х18Н10Т







Модифікований нагрівальний елемент з титану ВТ1-00

Розробка новітніх закладних елементів на основі полімерних композитів для зварювання виробів з пластмас

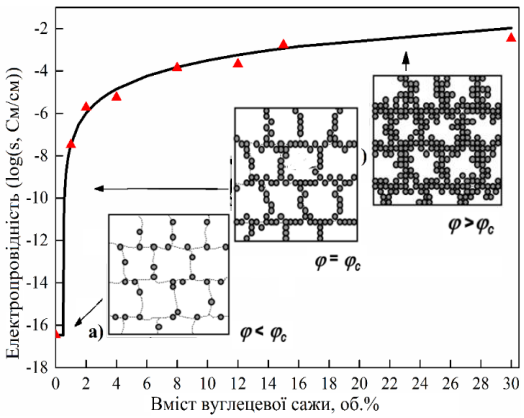
Рівняння перколяції:

$$\sigma_e = \sigma_m(\varphi - \varphi_c)^t,$$

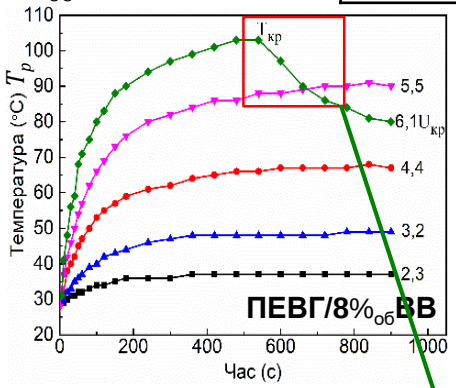
де σ_m – провідність наповнювача, φ_c - частка наповнювача при порозі перколяції, t – показник розмірності системи. Кореляція для параметрів рівняння: σ_m = 0,47 С/см, φ_c = 0,5 $\%_{об}$ і t = 2,3

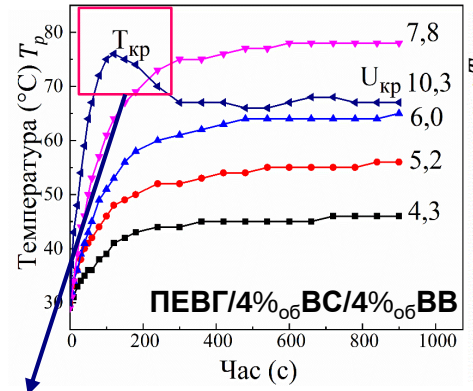
Вихідні характеристики полімерної матриці і наповнювачів

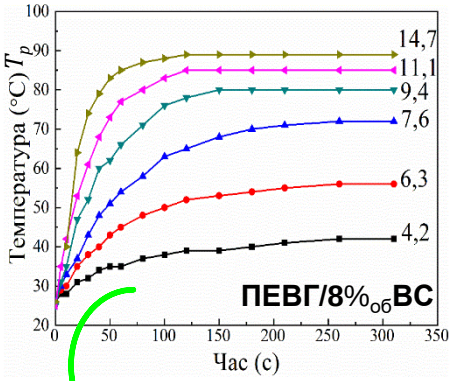
	ρ г/см^3	Розмір: l, $\varnothing$, мкм	
Поліетилен ПЕВГ	0,95	100-300	
Вуглецева сажа (ВС)	1,7	<45	
Вуглецеві волокна (ВВ)	1,9	70-150	10-20



Залежність провідності композиту від вмісту сажі







Вплив температурного коефіцієнту опору (ПТК)

$$\uparrow U \Rightarrow \uparrow T_p \Rightarrow \uparrow R \Rightarrow \downarrow T_p$$

≠

ПТК ефект

$$\uparrow U \Rightarrow \uparrow T_p \Rightarrow \uparrow R \not\Rightarrow \downarrow T_p$$

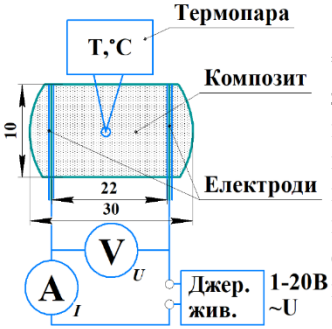
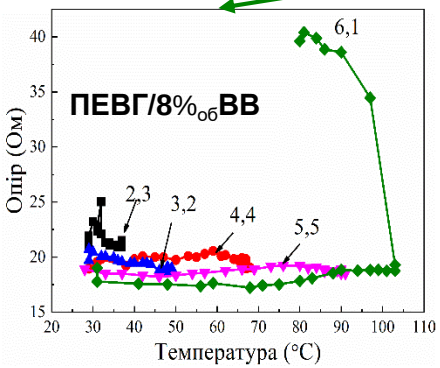
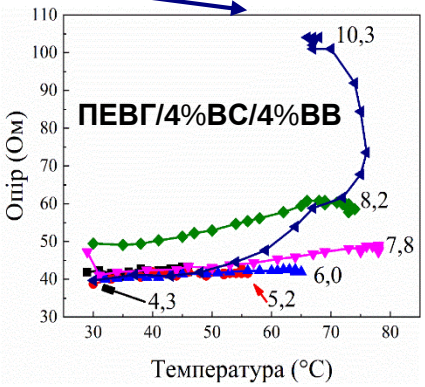
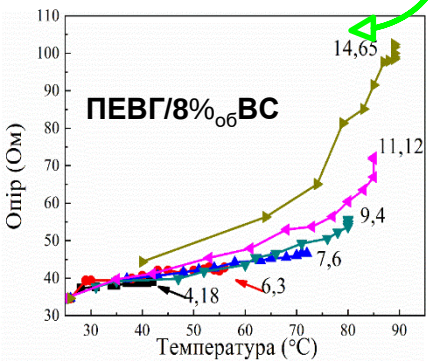


Схема вимірювань електротермічних властивостей

*Тут і далі значення біля кривих вказують на **напругу**, яка прикладається до композиту при електротермічних вимірюваннях



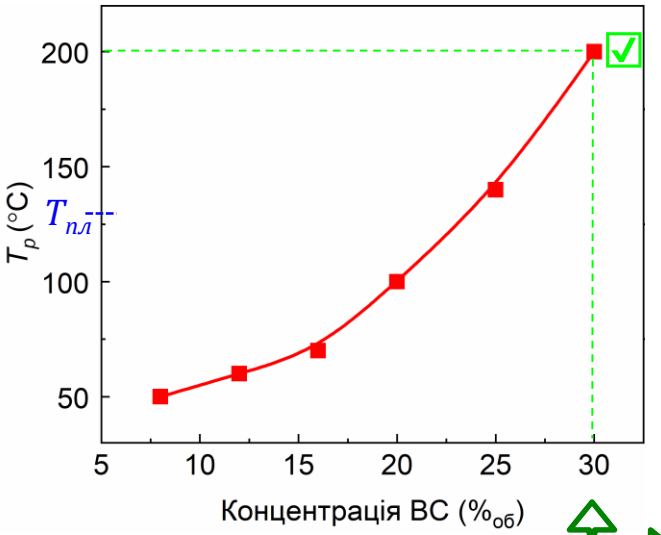




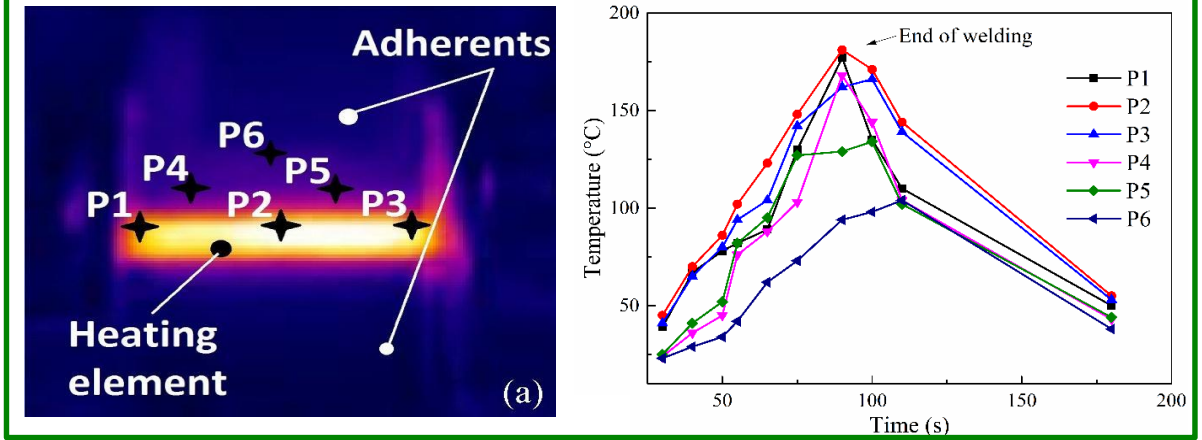
Залежності зміни опору з ростом температури від прикладеної напруги для композитів з різними наповнювачами

Зварювання нагрівальним елементом на основі полімерного композиту системи ПЕВГ/ВС

Залежність рівноважної температури композитів від концентрації ВС (U = 5 В)

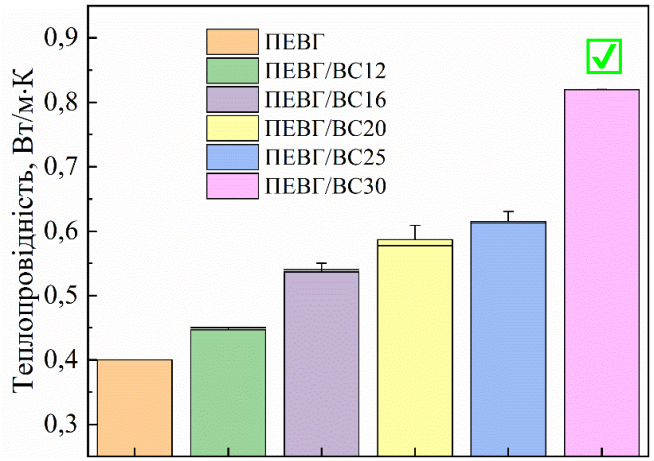


*Температурний розподіл при зварюванні **напусткового** з'єднання*

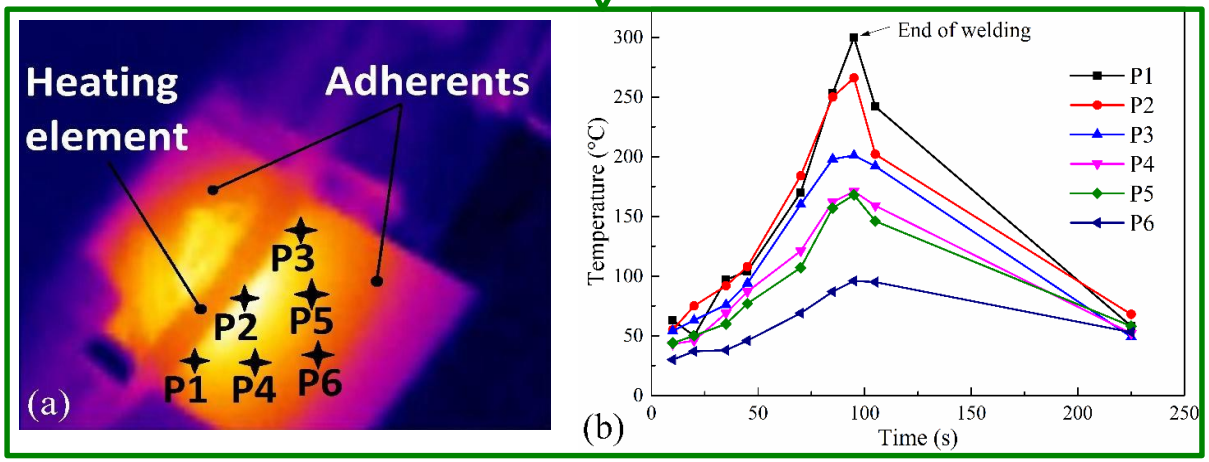


$$\uparrow \varphi(BC) \Rightarrow \uparrow T_p(\downarrow U) \gg T_{пл}, \uparrow \lambda \Rightarrow$$

Успішне використання як закладних нагрівальних елементів для зварювання полімерів



Залежність теплопровідності від концентрації ВС

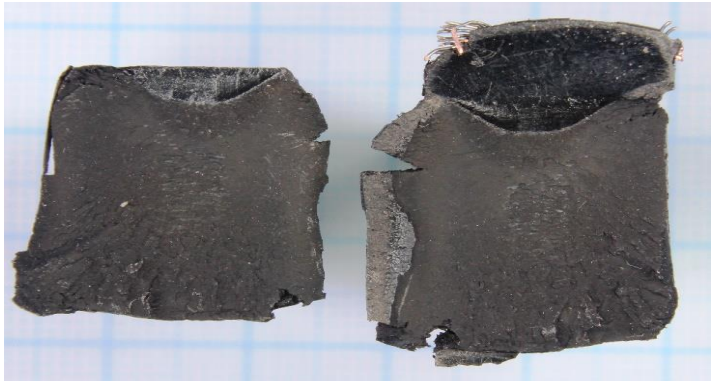


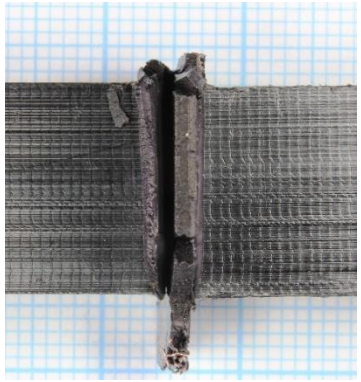
*Температурний розподіл при зварюванні **стикового** з'єднання*

Характер руйнування зварних з'єднань в залежності від режиму зварювання

№	Параметри процесу зварювання						Міцність σ, МПа			
	t, с	***U***, В	***P***, Вт/см^2 , СЗ/НЗ		***E***, кДж/см^2, СЗ/НЗ		СЗ	$\Delta\sigma$	НЗ	$\Delta\sigma$
1	30	20	46	37	1,39	1,11	15,3	0.103	16,0	0,170
9	120	10(40с)-5(60с)-20(20с)	28	22,5	2,95	2,36	**17,8**	0,047	**>18**	0

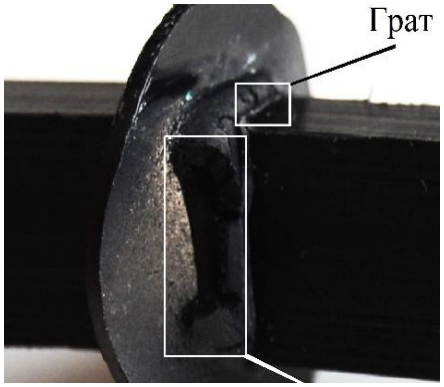
* Притискне зварювальне зусилля становило **1 МПа;** ** *t* – час зварювання; *U* – напруга при зварюванні; *P* – питома потужність процесу зварювання; *E* – введена енергія при зварюванні; *Δσ* - стандартне відхилення трьох вимірювань міцності зварного з'єднання; СЗ – стикове з'єднання, НЗ – напусткове з'єднання





Стикове з'єднання на «жорсткому» режимі (експеримент №1)

Напусткове з'єднання на «м'якому» режимі (експеримент №9)



Стикове з'єднання на «м'якому» режимі (експеримент №9)

Фрактографічний аналіз свідчить про те, що характер руйнування подібний до крихкого внаслідок короткого часу нагрівання

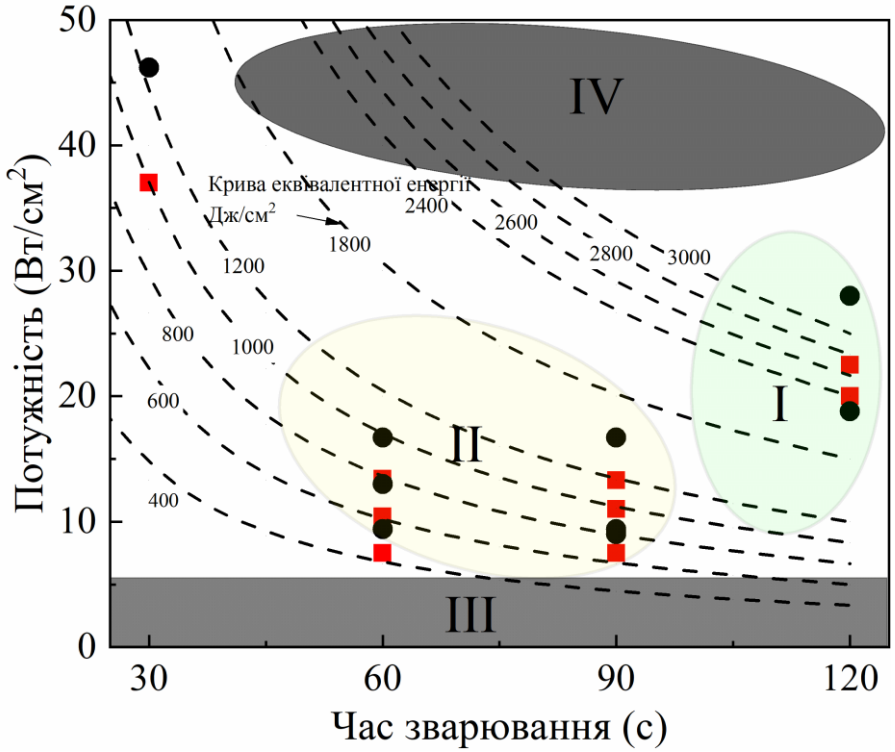
Характер руйнування подібний до пластичного, разом утворення валиків грату, що свідчить про достатнє розплавлення в зоні контакту

Технологічний діапазон режимів зварювання закладними нагрівальними елементами на основі полімерних композитів

Питома потужність процесу зварювання:

$$P(t) = \frac{I^2 R(t)}{lw} \qquad (1)$$

де, P потужність на одиницю площі (Вт/см^2), t час (с), I електричний струм (А) , R електричний опір НЕ (Ом), l (см) і w (см) – довжина і ширина зони зварювання, відповідно.



Енергія (E, Дж/см^2), яка вводиться в зварне з'єднання при часі зварювання t, розраховується за формулою:

$$E = P \times t \qquad (2)$$

Область I – технологічний діапазон рекомендованих параметрів за критерієм 95…100% міцності ПЕВГ. Параметри зварювання з **області II** забезпечують утворення зварного з'єднання, але їх міцність складає 75…80% міцності ПЕВГ. **Область III** і **IV** поза межами рекомендованих. В зв'язку з низькою потужності (**область III**) відбуваються надмірні втрати тепла в об'єм зварювальних деталей, в той час як зависокі значення потужності призводять до деградації полімерної матриці нагрівального елементу і відповідно втрати теплової ефективності (**область IV**).

Висновки

1. Аналіз літературних даних показав широке використання в високотехнологічних галузях промисловості деталей з полімерних композиційних матеріалів, в тому числі адитивно сформованих. Найпоширенішим методом з'єднання складальних одиниць складної геометрії є зварювання закладним нагрівальним елементом. Тому актуальними є комплексні дослідження закономірностей зміни властивостей виробів при FDM 3D друці та удосконалення технологічних підходів щодо їх зварювання.

2. Встановлено, що процес 3D друку за технологією FDM суттєвим чином впливає на фазову структуру полімеру, зокрема, полілактид в аморфному стані у філаменті перетворюється на напівкристалічний у кінцевому виробі. Методами математичного моделювання, теоретичними та емпіричними дослідженнями визначено, що варіюванням значеннями основних параметрів процесу FDM 3D друку (температура фільєри екструдера, висота шарів, швидкість руху друкуючої головки, кількість виробів, що формуються за один цикл 3D друку) можливо направлено регулювати структуру і характеристики полімерного матеріалу та створювати з нього вироби із прогнозованими властивостями. Розроблено технологічні режими FDM 3D друку виробів, при яких забезпечується їх міжшарова міцність на рівні 98% від міцності вихідного матеріалу і невеликі часові витрати на формування(14хв).

3. Виведена формула розрахунку висоти шару у відповідності до діаметру фільєри екструдера, при якій дотримується баланс між часом формування виробу, якістю поверхні та механічними властивостями отриманих виробів: висота шару = діаметр фільєри / 2,3…3,7.

4. Встановлено, що модифікація ніхромом поверхні закладного нагрівального елемента з сітки з корозійностійкої сталі при питомій потужності процесу зварювання P = 60…100 Вт/см^2 забезпечує збільшення міцності зварних з'єднань на 10…13 %. У випадку модифікування поверхні закладного нагрівального елементу з титанової сітки дисперсним титаном при питомій потужності зварювання P = 180…200 Вт/см^2 спостерігається збільшення міцності зварних з'єднань до 36 і 53% зі збільшення розміру товщини напиленого шару з 150 до 250 мкм.

5. Розроблено закладні нагрівальні елементи на основі електропровідних полімерних композитів. Встановлено, що залежність рівноважної температури нагрівального елемента T_p від прикладеної напруги U. Визначено, що при нагріванні композитів, наповнених вуглецевим волокном і сумішшю вуглецевих волокон і сажі виявляється наявність ефекту позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТК), який виникає внаслідок збільшення електричного опору зразка при підвищенні температури і викликаний тепловим розширенням полімеру.

6. Визначено, що у композитних нагрівальних елементів концентрація вуглецевої сажі, яка забезпечує рівномірне нагрівання по всій поверхні, повинна знаходитися на рівні 30 %об.

7. Розроблені технологічні рекомендації щодо зварювання стикових і напусткових зварних з'єднань. Запропоновано концепцію, що дозволяє уніфікувати параметри нагріву при різних режимах і дає можливість визначити діапазон технологічних режимів, за критерієм найвищої міцності зварних з'єднань.

8. На основі полімерних композитів розроблено електропровідні філаменти та створено 3D вироби з них. Виявлено, що електропровідність філаментів і композитів зростає з збільшенням вмісту вуглецевої сажі, зростаючи в межах σ_{DC}=3,12×10^{-11}…9,98×10^{-3} См/см для філаментів та σ_{DC}=3,57 ×10^{-11}…8,12 ×10^{-4} См/см для кінцевих 3D виробів. Визначено, що зі зростанням вмісту ВС у композитах відбувається зміна їх структури та теплофізичних властивостей. Встановлено, що за формування філаментів та 3D виробів відбувається реорганізація сегрегованої фази вуглецевої сажі, що впливає на значення електропровідності. Електричні випробування 3D виробів показали їх достатню здатність для генерації тепла, при пропусканні змінного струму, що робить спосіб адитивного формування 3D виробів з функціональних полімерних композитів перспективним для формування закладних нагрівальних елементів для зварювання пластмас.

Практичне впровадження результатів роботи в промисловість та наукові публікації колективу авторів за темою проєкту

- ***9 актів впровадження, використання, апробації***

*Як результат спільної роботи між **ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України** та **ДП «АНТОНОВ»** підписані протокол про науково-технічне співробітництво в галузі авіації та договір про використання спільних НДДКР.*

- ***1 розділ в монографії***

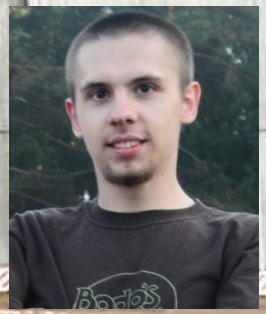
Kolisnyk R., Korab M., Iurzhenko M., Masiuchok O., Shadrin A., Mamunya Ye., Pruvost S., Demchenko V. Conductive Polymer Nanocomposites for Novel Heating Elements. Chapter in the book „Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings“, *Lecture Notes in Mechanical Engineering* / Ed. A.D. Pogrebnjak, V. Novosad. *Springer Nature* Singapore Pte Ltd, 2018.

- ***9 наукових статтей, зокрема:***

Kolisnyk R., Korab M. , Iurzhenko M., Masiuchok O., Mamunya Y. Development of heating elements based on conductive polymer composites for electrofusion welding of plastics. *J. Appl Polym Sci*. 2021. Vol. 138. Issue 20, art№50418.https://doi.org/10.1002/app.50418. (**IF=3.125, Q1**).

Iurzhenko M., Demchenko V., Korab M., Galchun A., Kondratenko V., Anistratenko V., Litvinenko Yu., Kolisnyk R. Welding and welded joints of the heat-resistant plastics *2017 IEEE Applied Physics and Engineering*, 2017, IEEE Catalog Number: CFP17YSF-ART, ISBN: 978-1-5386-2994-9. – P. 163-166.

Sikorska W., Zięba M., Musioł M., Kowalczuk M., Janeczek H., Chaber P., Masiuchok O., Demchenko V., Talanyuk V., Iurzhenko M., Puskas J.E., Adamus G.. Forensic Engineering of Advanced Polymeric Materials - Part VII: Degradation of Biopolymer Welded Joints. *Polymers*. 2020. V.12. p. 1167-1182. https://doi.org/10.3390/polym12051167. (**IF=4.3, Q1**).

- ***1 патент на винахід***

- ***25 тез доповідей на міжнародних конференціях***