

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Запорізька політехніка»

Методичні вказівки

до виконання практичних робіт з дисципліни "Оптимізація
складу та структури порошкових композиційних матеріалів,
покрить" для студентів спеціальності

132 – "Матеріалознавство" за спеціалізацією (освітньою
програмою) "Композиційні та порошкові матеріали, покриття"
денної форми навчання

УДК

Методичні вказівки до виконання практичних робіт з дисципліни "Оптимізація складу та структури порошкових композиційних матеріалів, покриттів" для студентів спеціальності 132 – "Матеріалознавство" за спеціалізацією (освітньою програмою) "Композиційні та порошкові матеріали, покриття" денної форми навчання / Укл.: О.А. Мітяєв. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2021. – 98 с.

Укладачі: О.А. Мітяєв, професор, д.т.н.

Рецензент: І.П. Волчок, професор, д.т.н.

Відповідальний
за випуск: Т.В. Кавурко, ст. лаб.

Затверджено
на засіданні
НМК ФБАД
Протокол № 2
від " 02 " вересня 2021 р.

Затверджено
на засіданні кафедри
"Композиційні матеріали, хімія
та технології"
Протокол № 10
від " 06 " липня 2021 р.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Практична робота 1. Дослідження змін фазового складу порошку Fe від параметрів обробки	5
Практична робота 2. Дослідження змін фазового складу порошку Ti від параметрів ВЕР-обробки.....	11
Практична робота 3. Дослідження змін фазового складу порошку Al від параметрів ВЕР-обробки.....	19
Практична робота 4. Дослідження змін фазового складу сумішей порошків, що містять Al, Fe та Ti, з параметрами ВЕР-обробки.....	22
Практична робота 5. Властивості матеріалів, консолюдованих із оброблених високовольтним електричним розрядом порошкових сумішей.....	31
Практична робота 6. Оптимізація складу двокомпонентного наповнювача для формування адгезійного шару захисного покриття	40
Практична робота 7. Оптимізація складу двокомпонентного наповнювача для формування функціонального шару захисного покриття.....	50
Практична робота 8. Розробка та оптимізація корозійнотривких захисних епоксидних покриттів	68
Практична робота 9. Розробка та оптимізація епоксидних покриттів стійких в умовах гідроабразивного зношування	73
Практична робота 10. Епоксикомпозитні матеріали і покриття на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками	77
Практична робота 11. Дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксидних нанокмполімерів, що наповнені вуглецевими нанотрубками	83

ВСТУП

Методичні вказівки до виконання практичних робіт з дисципліни "Оптимізація складу та структури порошкових композиційних матеріалів, покриттів" для пошукачів вищої освіти за другим (магістерським) рівнем 132 – «Матеріалознавство» за освітньою програмою «Композиційні та порошкові матеріали, покриття» спрямовані на підготовку фахівців, що здатні ефективно виконувати професійну діяльність, та набуття ними компетентностей, що дозволяють розв'язувати складні спеціалізовані та практичні задачі.

Матеріали, що наведено у методичних вказівках, не є науковою працею, спрямовано на ознайомлення та вивчення наукових результатів вчених, на роботи яких надано посилання під кожною практичною роботою. Укладач вважає доцільним, на прикладі вирішення конкретних практичних задач, розібрати алгоритм проведення наукового пошуку та аналізу отриманих результатів.

За мету навчання ставиться задача підготовки висококваліфікованих фахівців з матеріалознавства, котрі здатні до творчого, пошукового та аналітичного мислення, що передбачає розв'язання складних задач і проблем, пов'язаних з розробкою, дослідженням, застосуванням, виробництвом, обробкою та випробуванням сучасних матеріалів та виробів на їх основі.

Практична робота 1.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІН ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПОРОШКУ Fe ВІД ПАРАМЕТРІВ ОБРОБКИ

Мета роботи: ознайомитися з впливом параметрів ВЕР-обробки порошку заліза на його фазовий склад та морфологію.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботі [1].

ВЕР-обробка – це обробка матеріалу за допомогою високовольтного електричного розряду (ВЕР) у певному середовищі.

У вигляді вихідного матеріалу для дослідження обрали порошок Fe марки ПЖР 3.200.26-30 ГОСТ 9849-86 (фракція 60 мкм). Дослідження виконували у вуглеводневій рідині. У вигляді робочої рідини використовували гас марки ТС-1 (ГОСТ 10227-86), а також гас із додаванням ПАР. Використання вуглеводневої рідини замість води дозволяє запобігти окисненню частинок оброблюваного металу. Відмінністю високовольтного електричного розряду (ВЕР) у вуглеводневій рідині є її піроліз (розрив ланцюгів зв'язків) під впливом температури плазмового каналу розряду та імпульсного тиску із утворенням активних наночастинок вуглецю до C_{70} [1, 2], що створює умови для синтезу високомодульних наповнювачів, зокрема, карбідів та МАХ-фаз.

Виходячи з вищенаведених результатів теоретичного аналізу, керування процесами ВЕР-впливу можливе за рахунок варіювання середньою швидкістю зростання струму в каналі розряду, густиною струму в каналі розряду та питомою енергією впливу. Тому для основних досліджень впливу ВЕР на зміну дисперсності та фазового складу порошків було обрано режими, наведені у табл. 1.1.

В режимах № 1, 2 та 4 виконувалось варіювання середньою швидкістю зростання струму за рахунок ємності батареї конденсаторів при збереженні питомої енергії обробки за рахунок зміни кількості розрядів. В режимах № 3 – 6 виконувалось варіювання питомою енергією обробки при однакових значеннях густини струму та швидкості зростання струму за рахунок зміни кількості розрядів.

Дослідження в режимі № 8 виконувались для уточнення мінімальної питомої енергії обробки, яка ще дозволяє диспергувати оброблювані частинки до середнього діаметру менш 1 мкм. Результати дослідження дисперсності та фазового складу порошків після обробки порівнювались між собою та із властивостями вихідних порошків.

Таблиця 1.1 – Заплановані режими ВЕР-обробки порошків [1]

№ режиму	U , кВ	C , мкФ	W_1 , кДж	$W_{\text{пит}}$, МДж/кг	di/dt , ГА/с
1	50	0,2	0,25	20	13
2	50	0,4	0,5	20	19
3	50	0,8	1	10	24
4	50	0,8	1	20	24
5	50	0,8	1	30	24
6	50	0,8	1	40	24
7	50	1,6	2	40	28
8	50	3,2	4	8	31
9	50	3,2	4	40	31
10	25	3,2	1	40	15

Примітка: U – напруга оброблення, кВ;
 C – ємність батареї конденсаторів, мкФ;
 W_1 – одинична енергія обробки, кДж;
 $W_{\text{пит}}$ – питома енергія обробки, МДж/кг;
 di/dt – середня швидкість зростання струму, ГА/с

Аналіз зміни фазового складу порошку Fe виконували після ВЕР-обробки в режимах № 3 – 6 (див. табл. 1.1), для яких одинична енергія обробки була однаковою ($W_1 = 1$ кДж), а кількість розрядів

змінювали від 1000 до 4000. Аналіз дифрактограм вихідного порошку показав, що крім фази α -Fe, в порошку присутні також оксиди заліза FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ (див. рис. 1.1, а).

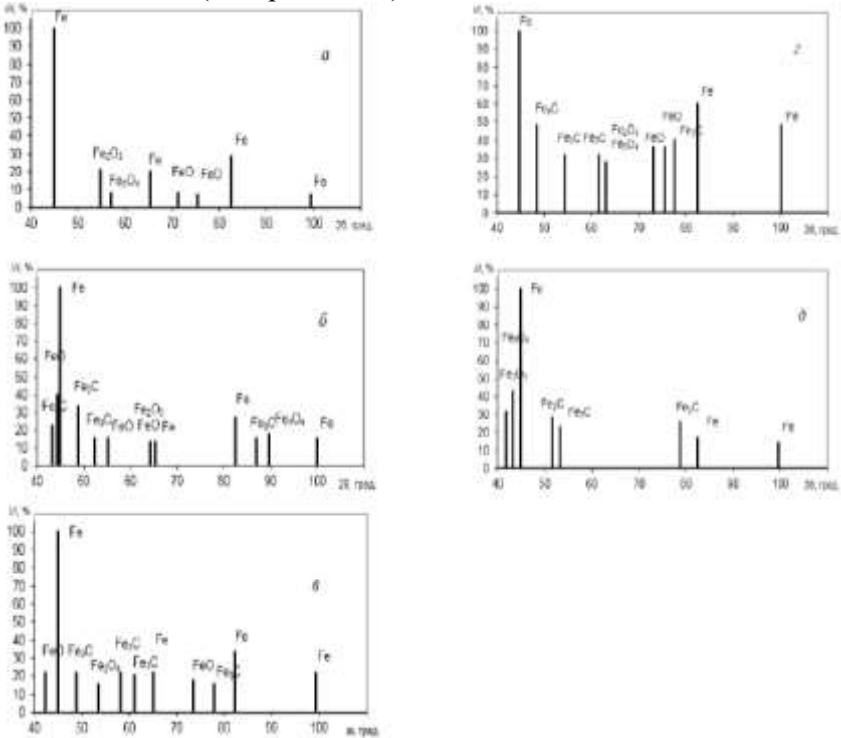


Рисунок 1.1 – Піки дифрактограм порошку Fe: а – вихідний порошок; б – після ВЕР-обробки з $W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг; в – після ВЕР-обробки з $W_{\text{пит}} = 20$ МДж/кг; г – після ВЕР-обробки з $W_{\text{пит}} = 30$ МДж/кг; д – після ВЕР-обробки з $W_{\text{пит}} = 40$ МДж/кг [1].

Після ВЕР-обробки порошку заліза в режимі № 3 при $W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг його склад змінюється: на рентгенограмі присутні основні піки Fe та Fe₃C, в окремих зразках зберігаються сліди оксидів заліза (див. рис. 1.1, б). По мірі збільшення величини питомої енергії обробки до 20, 30 та 40 МДж/кг збільшується інтенсивність піків цементиту, а оксиди заліза поволі зникають (див. рис. 1.1, в, г, д відповідно).

При питомій енергії обробки $W_{\text{пит}} = 40$ МДж/кг основні піки характерні для карбіду заліза та самого заліза. Це пов'язано з тим, що при обробці порошків відбувається зрив окисних плівок з поверхні частинок заліза, розклад оксидів з утворенням вільного газоподібного кисню та заміщення оксидів карбідом.

Встановлено, що при збільшенні питомої енергії впливу від 10 до 40 МДж/кг розмір області когерентного розсіювання (ОКР) заліза зменшується від 25,3 до 7,9 нм (див. рис. 1.2), що свідчить про інтенсивне подрібнення частинок Fe та зміну його мікроструктури з утворенням нових, дрібніших субзерен.

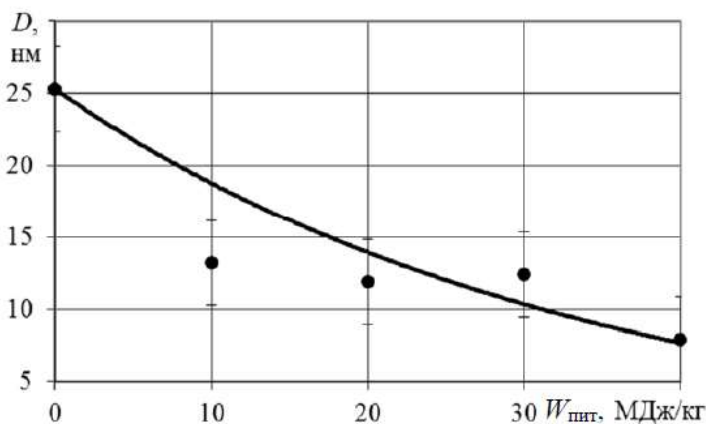


Рисунок 1.2 – Залежність розміру області когерентного розсіювання заліза від питомої енергії впливу [1].

При збільшенні питомої енергії впливу $W_{\text{пит}}$ від 10 до 40 МДж/кг також спостерігається зменшення значення параметру кубічної кристалічної об'ємо-центрованої ґратки заліза з 0,2863 до 0,2855 нм (див. рис. 1.3). На наш погляд, це пов'язано із зростанням напружень внаслідок включення атомів вуглецю в кристалічну ґратку заліза.

Зміна мезоструктури порошку Fe, як і поява після ВЕР-обробки частинок діаметром меншим 200 нм, підтверджує припущення про вплив ефекту абляції на порошки при ВЕР-обробці. Абляція (лат. *ablatio* – відібрання) – багатозначний фізичний термін, що позначає

процес виносу речовини з поверхні твердого тіла під впливом випромінювань і оточуючого потоку гарячого газу.

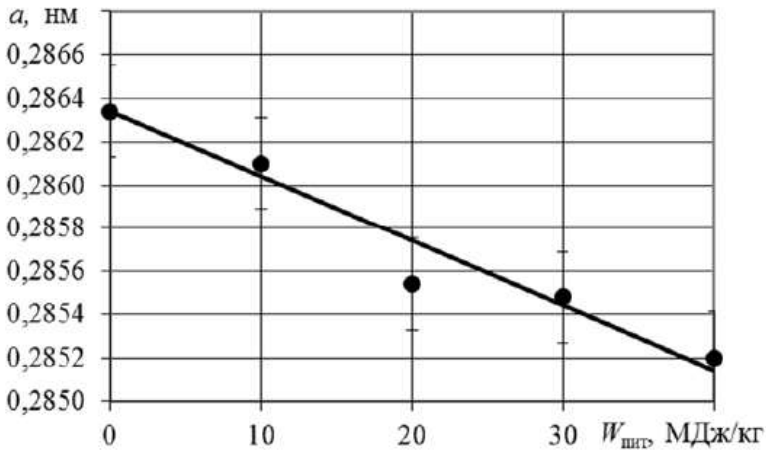


Рисунок 1.3 – Залежність зміни параметру кристалічної ґратки Fe_{α} від питомої енергії ВЕР-впливу

Отже, результати дослідження зміни фазового складу порошку Fe після ВЕР-обробки свідчать про його карбідизацію внаслідок реакцій із частинками нановуглецю, утвореними при розкладі гасу у плазмовому каналі розряду та у мікроплазмових утвореннях між частинками. Сумісний вплив механічних, термічних та електричних факторів ВЕР призводить не лише до зміни морфології і фазового складу частинок порошку Fe, але й до зміни їх мезоструктури, зокрема, ОКР.

Контрольні питання

1. Що являє собою ВЕР-обробка порошків? З якою метою вона проводиться?
2. Що відбувається з фазовим складом при зміні величини питомої енергії обробки?
3. Як залежить розмір області когерентного розсіювання заліза від питомої енергії впливу?
4. Чи змінюються значення параметрів ґратки Fe_{α} при ВЕР-обробці?

5. Що таке абляція?

Література

1. Торпаков А.С. Електродне диспергування та синтез високомодульних наповнювачів для отримання зносостійких металоматричних композитів: дис. канд. техн. наук: спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Торпаков Андрій Сергійович. – Херсон, 2018. – 210с.

Практична робота 2.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІН ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПОРОШКУ Ti ВІД ПАРАМЕТРІВ ВЕР-ОБРОБКИ

Мета роботи: ознайомитися з методикою дослідження змін фазового складу порошку Ti від параметрів ВЕР-обробки; проаналізувати залежності, що описують зміни, котрі відбуваються.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботах [1 - 3].

Порошок титану обробляли за тими самими режимами, що й порошок заліза, а саме за режимами № 3-6 (див. табл. 2.1). Про активацію порошку Ti під час його ВЕР-обробки свідчить зміна параметрів його кристалічної ґратки. По мірі збільшення питомої енергії впливу з 10 до 40 МДж/кг параметр a його гексагональної щільноупакованої кристалічної ґратки стабільно зменшується від 0,2960 до 0,2918 нм (див. рис. 2.1), а параметр c стабільно збільшується від 0,465 до 0,481 нм (див. рис. 2.2).

Отже, кристалічна ґратка титану спотворюється, витягуючись за параметром c та звужуючись за параметром a . Такі зміни можуть свідчити про включення нановуглецю в кристалічну ґратку титану та формування карбіду титану, а також про те, що, як і в випадку ВЕР-обробки порошку Fe, порошок Ti зазнає вплив ефекту абляції, що сприяє появі частинок розміром меншим, ніж 200 нм та змінам мезоструктури.

Встановлено, що вже при обробці Ti з питомою енергією обробки $W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг (режим № 3) фіксується утворення карбіду титану TiC. З метою виявлення кількості TiC, який утворюється за результатами ВЕР-впливу, було виконано порівняльний аналіз рентгенограм із підготованими еталонами суміші Ti та TiC. Випробовували 20 зразків, які відрізнялись кількісним співвідношенням вмісту Ti та TiC із кроком 5 %. Аналіз отриманих результатів показав (див. рис. 2.3), що середня кількість утвореного карбіду титану C_{TiC} при ВЕР-обробці порошку титану при

$W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг складає 14 % (експериментальні значення знаходяться в діапазоні від 5,5 до 22 %).

Таблиця 2.1 – Заплановані режими ВЕР-обробки порошків [1]

№ режиму	U , кВ	C , мкФ	W_I , кДж	$W_{\text{пит}}$, МДж/кг	di/dt , ГА/с
1	50	0,2	0,25	20	13
2	50	0,4	0,5	20	19
3	50	0,8	1	10	24
4	50	0,8	1	20	24
5	50	0,8	1	30	24
6	50	0,8	1	40	24
7	50	1,6	2	40	28
8	50	3,2	4	8	31
9	50	3,2	4	40	31
10	25	3,2	1	40	15

Примітка: U – напруга оброблення, кВ;
 C – ємність батареї конденсаторів, мкФ;
 W_I – одинична енергія обробки, кДж;
 $W_{\text{пит}}$ – питома енергія обробки, МДж/кг;
 di/dt – середня швидкість зростання струму, ГА/с

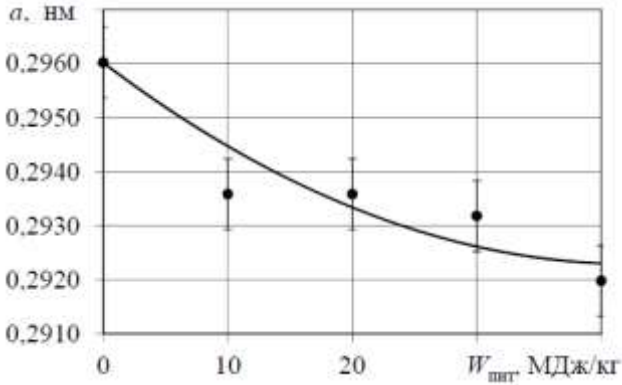


Рисунок 2.1 – Залежність зміни параметру a кристалічної ґратки порошку Ті від питомої енергії ВЕР-впливу при $W_1 = 1 \text{ кДж}$ [1].

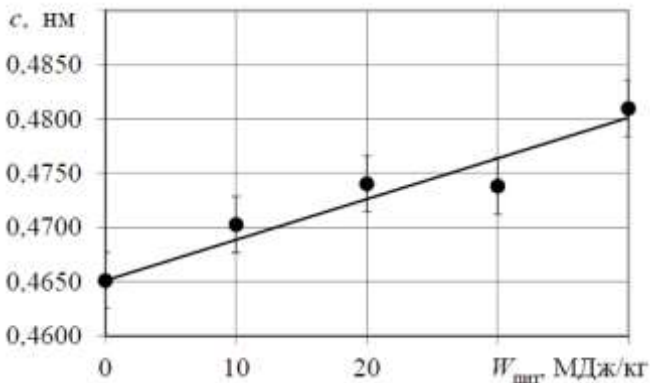


Рисунок 2.2 – Залежність зміни параметру c кристалічної ґратки порошку Ті від питомої енергії ВЕР-впливу при $W_1 = 1 \text{ кДж}$ [1].

При збільшенні питомої енергії ВЕР-обробки до $W_{\text{шт}} = 20 \text{ МДж/кг}$ кількість утвореного карбиду титану зростає до 18 %. Подальше збільшення питомої енергії обробки до $W_{\text{шт}} = 30 \text{ МДж/кг}$ та $W_{\text{шт}} = 40 \text{ МДж/кг}$ призвело до подальшого збільшення кількості утвореного карбиду титану до 28 % та 33 % відповідно.

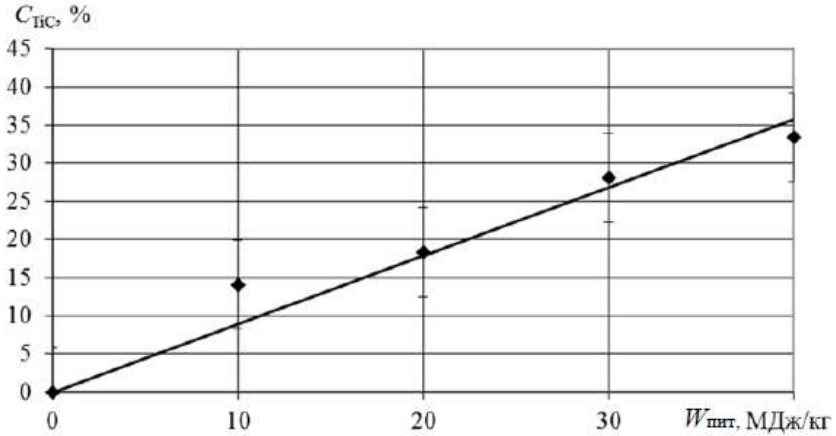


Рисунок 2.3 – Залежність кількості карбіду титану від питомої енергії ВЕР-обробки [1].

Дослідження залежності кількості утвореного карбіду титану від швидкості зростання струму в каналі розряду показали, що при збільшенні швидкості зростання струму від 22,6 до 30,5 ГА/с кількість карбіду титану після ВЕР-обробки збільшується від 5,5 до 22 % (див. рис. 2.4).

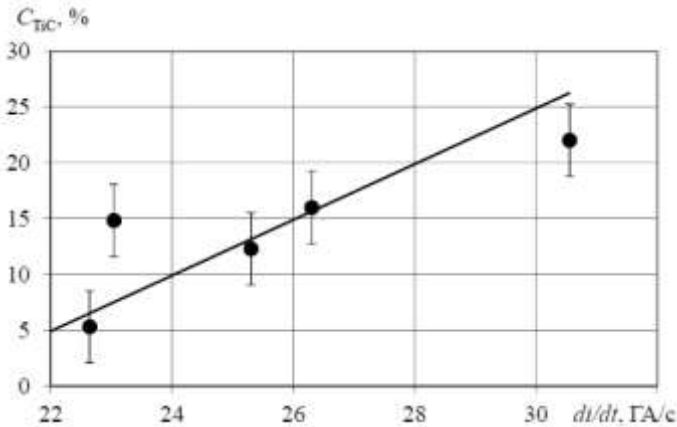


Рисунок 2.4 – Залежність кількості карбіду титану від швидкості зростання струму в каналі розряду при $W_{\text{пир}} = 10 \text{ МДж/кг}$ [1].

З точки зору взаємодії синтезованих нановуглецевих частинок, які виникають під час піролізу газу плазмовим каналом [2], явну перевагу з точки зору утворення нових фаз мають ті частинки, які виникають на контактних межах між частинками оброблюваного порошку (де утворюються мікроплазмові канали).

За результатами рентгеноструктурних досліджень концентрації карбіду титану у зразках обробленого порошку було встановлено залежність C_{TiC} від густини струму в каналі розряду (див. рис. 2.5).

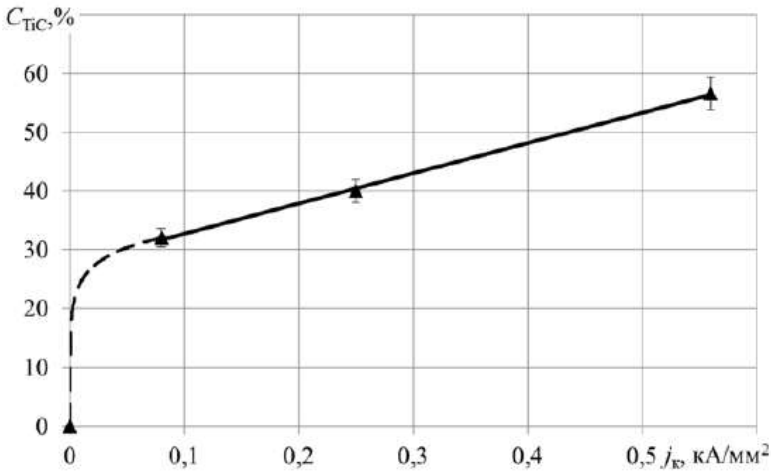


Рисунок 2.5 – Залежність концентрації карбіду титану від густини струму в каналі розряду [1].

Нажаль, залежність концентрації карбіду титану від густини струму в каналі розряду наразі була досліджена лише в діапазоні $j_k \in [0,08; 0,56]$ кА/мм², що не дозволяє достатньо точно апроксимувати функцію отриманої залежності у діапазоні значень $j_k < 0,08$ кА/мм². Однак можна зробити припущення, що у цьому діапазоні вона буде мати вигляд логарифмічної залежності (див. рис. 2.5, пунктирна лінія). Тоді залежність концентрації карбіду титану від густини струму в каналі розряду можна апроксимувати як [1]:

$$C_{TiC} = \begin{cases} 3,5605 \cdot \ln(j_k) + 40,993; & j_k < 0,08 \text{ кА/мм}^2 \\ 51,531 \cdot j_k + 27,579; & j_k \geq 0,08 \text{ кА/мм}^2 \end{cases} \quad (2.1)$$

Рентгенофазові дослідження синтезованого карбіду титану показали, що із збільшенням питомої енергії впливу період кристалічної ґратки a TiC збільшується (див. рис. 2.6).

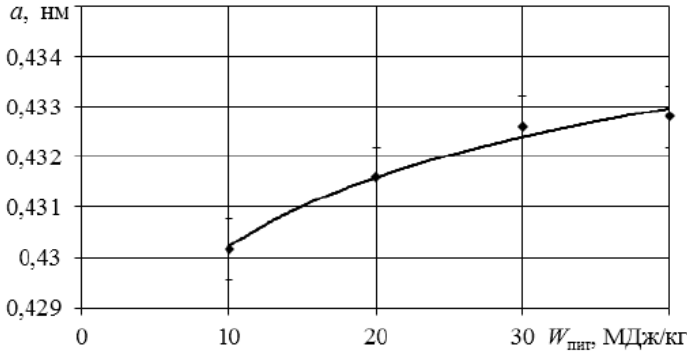


Рисунок 2.6 – Залежність періоду кристалічної ґратки a карбіду титану від питомої енергії ВЕР-обробки при енергії одиничного розряду 1 кДж [1].

Згідно [3] при зміні стехіометричного складу карбіду титану відповідно змінюється період a його кристалічної ґратки. На рис. 2.7 наведено залежність зміни області гомогенності карбіду титану (TiC_x) від питомої енергії впливу при енергії одиничного розряду 1 кДж, з якої видно, що збільшення питомої енергії ВЕР-обробки з 10 до 40 МДж/кг приводить до зміни області гомогенності карбіду титану від $\text{TiC}_{0,48}$ до $\text{TiC}_{0,98}$.

Наведена на рис. 2.7 залежність із точністю $R^2 = 0,98$ апроксимується логарифмічно [1]:

$$\text{TiC}_x = 35,175 \ln(W_{\text{пит}}) - 32,939 \quad (2.2)$$

Отже, змінюючи значення густини струму в каналі розряду та питому енергію обробки, можливо керувати як кількістю, так і стехіометричним складом карбіду титану, синтезованого в результаті ВЕР-обробки.

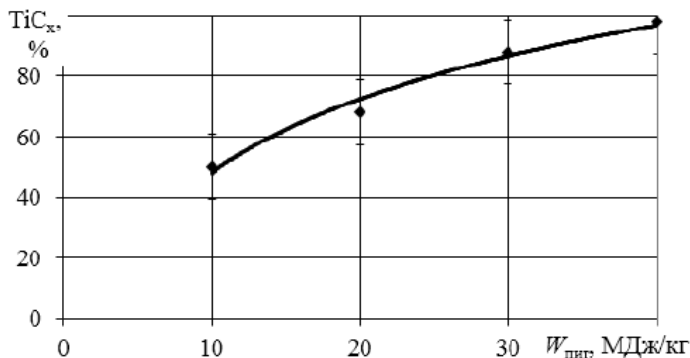


Рисунок 2.7 – Залежність зміни області гомогенності TiC від питомої енергії впливу при енергії одиничного розряду 1 кДж [1].

Контрольні питання

1. Які параметри ВЕР-обробки Вам відомі?
2. Який характер носять зміни параметрів ґратки порошку Ti?
3. Чим пояснюється зміна параметрів ґратки порошку Ti при ВЕР-обробці?
4. Як кількість карбіду титану залежить від питомої енергії ВЕР-обробки?
5. Як швидкість зростання струму при ВЕР-обробці впливає на кількість карбіду титану?
6. Якою залежністю описується концентрація карбіду титану від густини струму в каналі розряду?
7. Як впливає питома енергія ВЕР-обробки на зміни періоду кристалічної ґратки a карбіду титану?
8. Чи залежить область гомогенності TiC від питомої енергії впливу при ВЕР-обробці?

Література

1. Торпаков А.С. Електродне диспергування та синтез високомодульних наповнювачів для отримання зносостійких металоматричних композитів: дис. канд. техн. наук: спец. 05.02.01

«Матеріалознавство» / Торпаков Андрій Сергійович. – Херсон, 2018. – 210с.

2. Кускова Н. И., Ющишина А. Н., Малюшевская А. П. и др. Получение углеродных наноматериалов в процессе электроразрядной обработки органических жидкостей. Электронная обработка материалов. 2010. № 32. С. 72–76.

2. Зуева Л. В., Гусев А. И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. Физика твердого тела. 1999. № 41. С. 1134–1141

Практична робота 3.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІН ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПОРОШКУ Al ВІД ПАРАМЕТРІВ ВЕР-ОБРОБКИ

Мета роботи: ознайомитись з характером впливу ВЕР-обробки на фазовий склад і структуру порошку Al.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботі [1].

Дослідження ВЕР-впливу на порошок алюмінію виконували при енергії одиничного розряду $W_1 = 1$ кДж та питомій енергії обробки $W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг.

У складі вихідного порошку (див. рис. 3.1) крім, власне, алюмінію, присутні піки, відповідні гідрооксидам алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$.

У результаті ВЕР-впливу у фазовому складі порошку алюмінію помітних змін не спостерігали (див. рис. 3.2), утворення нових піків відзначено не було.

Спостерігається невелике розширення піків, викликане зміною розмірів кристалітів порошку.

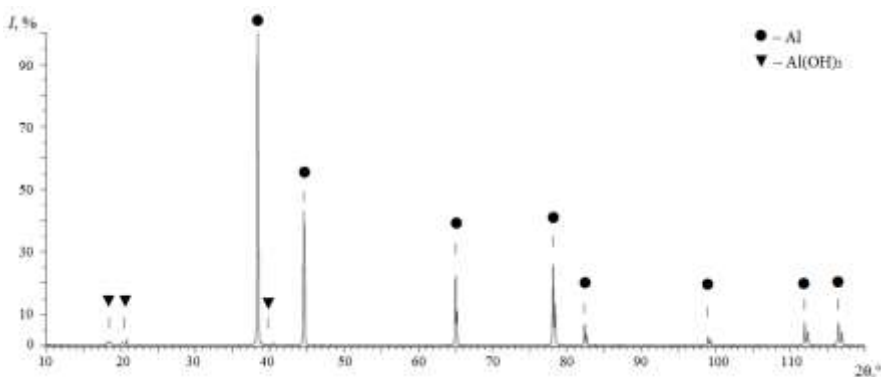


Рисунок 3.1 – Дифрактограма порошку алюмінію у вихідному стані [1].

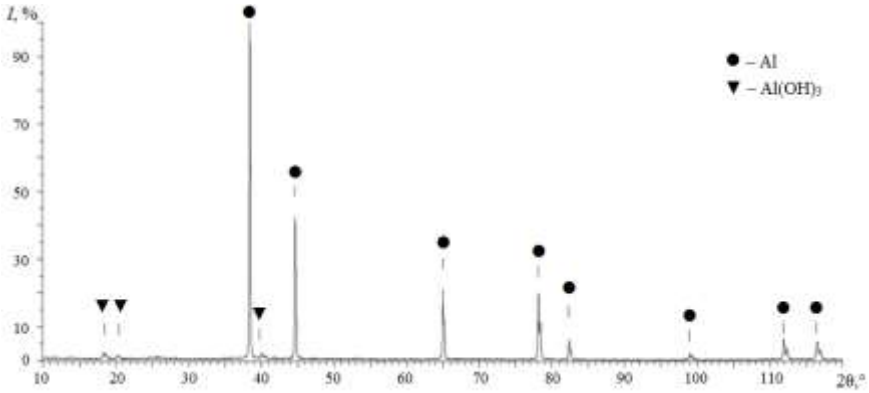


Рисунок 3.2 – Дифрактограма порошку алюмінію після ВЕР-обробки при $W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг, $W_1 = 1$ кДж [1].

Розмір області когерентного розсіювання при цьому знижується з 77 нм до 50 нм. Подальше збільшення питомої енергії сприяє зниженню області когерентного розсіювання до значень від 24 до 40 нм (див. рис. 3.3).

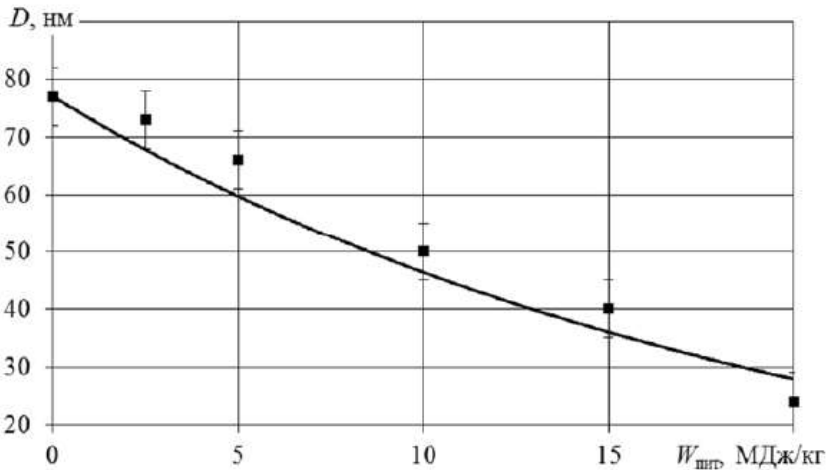


Рисунок 3.3 – Залежність розміру області когерентного розсіювання алюмінію від питомої енергії впливу [1].

Отже, на відміну від випадку обробки порошків Fe та Ti, ВЕР-обробка індивідуального порошку Al не призводить до значних змін його фазового складу. При цьому відбувається помітне зниження значення ОКР, що свідчить про зміну мезоструктури частинок порошку і утворення у них нових субзерен.

Контрольні питання

1. Які фази містить порошок алюмінію у вихідному стані?
2. Як впливає ВЕР-вплив на фазовий склад порошку Al?
3. Який характер має залежність розміру області когерентного розсіювання алюмінію від питомої енергії ВЕР-впливу?
4. Чи змінюється при ВЕР-обробці структура частинок порошку?

Література

1. Торпаков А.С. Електродне диспергування та синтез високомодульних наповнювачів для отримання зносостійких металоматричних композитів: дис. канд. техн. наук: спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Торпаков Андрій Сергійович. – Херсон, 2018. – 210с.

Практична робота 4.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІН ФАЗОВОГО СКЛАДУ СУМІШЕЙ ПОРОШКІВ, ЩО МІСТЯТЬ Al, Fe та Ti, З ПАРАМЕТРАМИ ВЕР-ОБРОБКИ

Мета роботи: ознайомитись з характером впливу ВЕР-обробки на фазовий склад та структуру сумішей порошків.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботі [1].

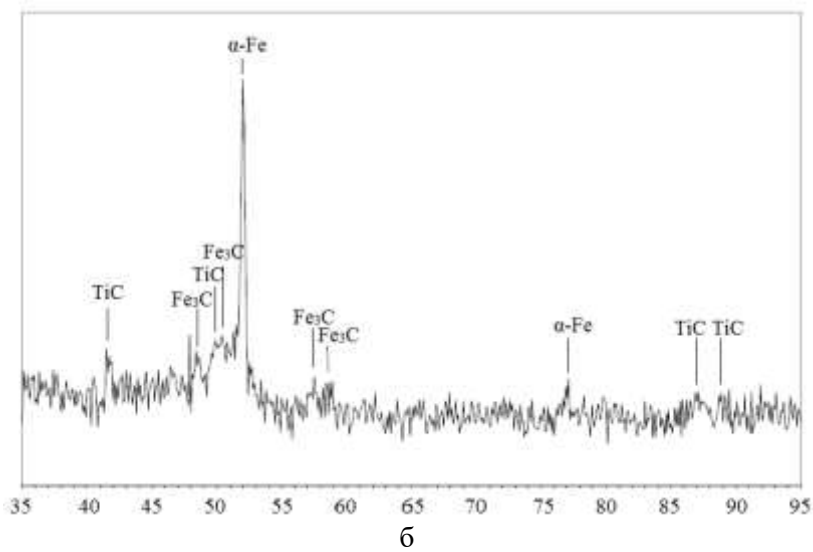
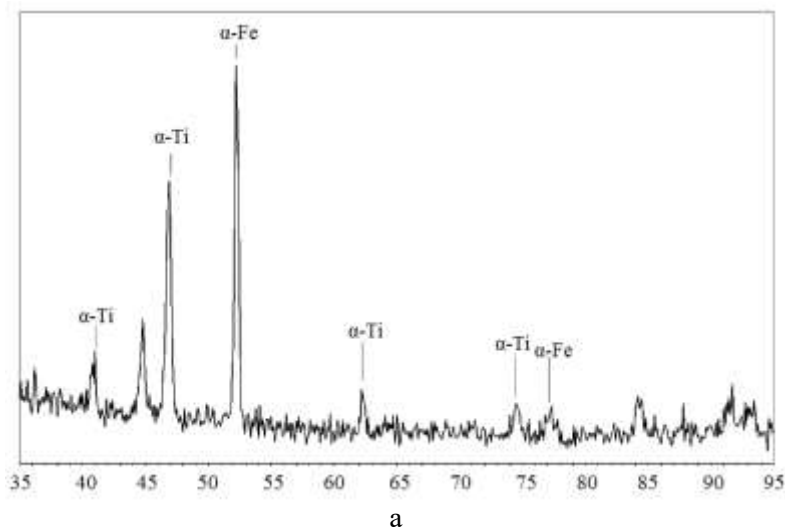
Рентгенофазовий аналіз результатів ВЕР-обробки системи «гас – суміш порошків складу 70 % Fe + 30 % Ti (мас.)» виконували після обробки в режимах № 6, 7 та 9 (див. табл. 4.1). В вихідній суміші складу Fe-Ti встановлено наявність двох фаз – α -Fe та α -Ti (див. рис. 4.1, а), а після ВЕР-обробки на досліджених режимах чітко встановити фазовий склад порошків важко (див. рис. 4.1, б, в, г). Всі фази мають відносно нестехіометричний склад. Це свідчить про те, що процес формування фаз з вираженим стехіометричним складом не проходить до кінця. Спостерігається суттєве зменшення інтенсивності всіх зареєстрованих дифракційних максимумів та значне їх розширення, що може бути пов'язане з диспергуванням частинок порошку, неомогенністю оброблюваних порошків, збільшенням рівнів мікронапружень у частинках, які викликані структурними спотвореннями та дефектами в кристалічних ґратках. Утворення нових фаз спостерігається при впливі із енергією одиничного розряду 1 кДж, питомій енергії впливу 40 МДж/кг та швидкості зростання струму 24 ГА/с (див. рис. 4.1, б). У цьому режимі відбувається утворення карбідних фаз Fe₃C та TiC.

Відомо [65, 66, 137], що під впливом плазми каналу розряду відбувається термічна деструкція та розклад молекул гасу у шарах рідини біля плазмового каналу, що сприяє синтезові нановуглецю в твердій фазі та водню у газоподібній. Поява нових фаз змінює комплекс властивостей гасу, зокрема й оптичні.

Таблиця 4.1 – Заплановані режими ВЕР-обробки порошків [1]

№ режиму	U , кВ	C , мкФ	W_1 , кДж	$W_{пит}$, МДж/кг	di/dt , ГА/с
1	50	0,2	0,25	20	13
2	50	0,4	0,5	20	19
3	50	0,8	1	10	24
4	50	0,8	1	20	24
5	50	0,8	1	30	24
6	50	0,8	1	40	24
7	50	1,6	2	40	28
8	50	3,2	4	8	31
9	50	3,2	4	40	31
10	25	3,2	1	40	15

Примітка: U – напруга оброблення, кВ;
 C – ємність батареї конденсаторів, мкФ;
 W_1 – одинична енергія обробки, кДж;
 $W_{пит}$ – питома енергія обробки, МДж/кг;
 di/dt – середня швидкість зростання струму, ГА/с



З метою виявлення зміни складу газу в результаті деструкції під час ВЕР було виконано дослідження зміни показника заломлення газу n_D за допомогою рефрактометра УРЛ [139]. Було виявлено зміну n_D з 1,4456 до 1,444. Такі незначні зміни свідчать, що при ВЕР в системі «газ – суміш порошків системи Fe-Ti» не відбувається утворення інших рідких вуглеводнів з меншою, ніж у газу, кількістю атомів С у молекулі. Процес деструкції молекул газу на вуглець та водень відбувається згідно рівняння $C_nH_{2n}+2 \rightarrow nC + (n+1)H_2$, тобто відбувається розклад молекул із наступним утворенням твердофазних модифікацій нановуглецю та газоподібного водню. Виконані на раманівському мікроскопі дослідження показали, що в результаті ВЕР впливу на дисперсну систему «порошок титану – газ» синтезуються різні алотропні форми нановуглецю, у тому числі, фулерени (див. рис. 4.2).

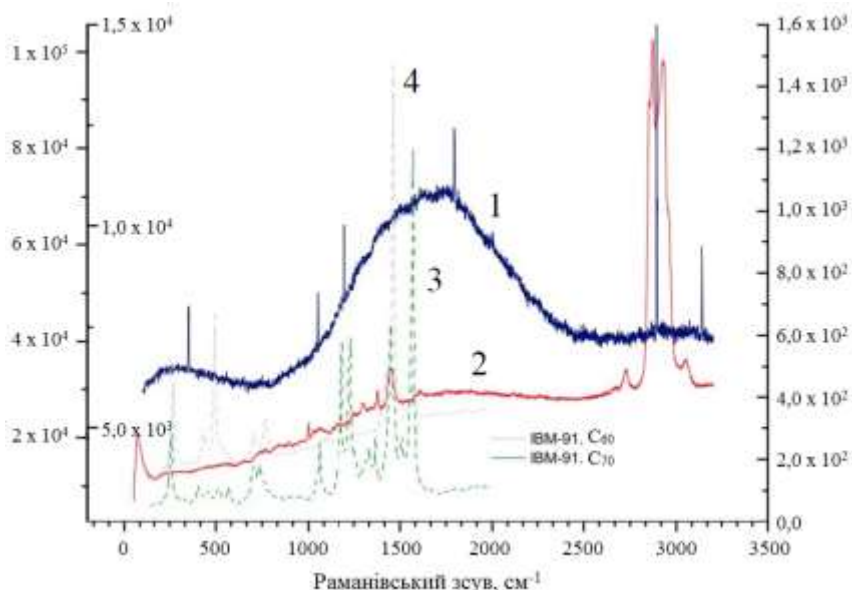


Рисунок 4.2 – Раманівський спектр газу: 1 – газ у вихідному стані; 2 – газ після обробки $W_2 = 4$ МДж, $W_1 = 1$ кДж; 3 – еталонний спектр C_{60} ; 4 – еталонний спектр C_{70} [1].

Зміна фазового складу суміші порошків 70 % Fe + 30 % Ti спричинена тим, що при ВЕР в дисперсній системі формується плазмовий канал, температура якого складає ~ 40000 К, тому фази α -Fe та α -Ti у приканальній зоні нагріваються вище температури плавлення, насичуються вуглецем та кристалізуються. Нановуглець у газовій, рідкій та твердій фазах може вступати в реакції карбідізації із α -Fe та α -Ti.

Із збільшенням енергії одиничного розряду до 4 кДж та швидкості зростання струму до 31 ГА/с, але при одночасному зменшенні питомої енергії впливу до 8 МДж/кг (режим № 6, див. табл. 4.1) відбувається інтенсивне подрібнення порошкової суміші та накопичення мікронапружень, що на дифрактограмах проявляється у зменшенні інтенсивності та розширенні інтерференційних ліній кожного із компонентів. При цьому одночасно із появою карбідів Fe_3C та TiC , що було характерно і для режиму № 4, відбувається синтез інтерметаліду Fe_2Ti (див. рис. 4.1, в). Також на рентгенограмі зберігаються піки фаз α -Fe та α -Ti, що свідчить, що питомої енергії в 8 МДж/кг недостатньо для повної карбідізації оброблюваної суміші.

Збільшення питомої енергії ВЕР-обробки до 40 МДж/кг при збереженні значення енергії одиничного розряду у 4 кДж та відповідно швидкості зростання струму у 31 ГА/с (режим обробки № 9, див. табл. 4.1) приводить до появи на дифрактограмі піків карбідів Fe_3C та TiC та інтерметалідів Fe_2Ti та FeTi (див. рис. 4.1, г). Інтерметалід FeTi є менш стабільним, ніж Fe_2Ti , та розкладається при нижчій температурі. Крім цього, FeTi , реагуючи з залізом, може утворювати Fe_2Ti . Також, обробка в режимі № 9 приводить до утворення значної кількості нановуглецю, що також було зафіксовано на дифрактограмі.

Подібні результати було отримано й при дослідженні результатів ВЕР-обробки порошкових сумішей системи Fe-Ti іншого масового складу. Аналіз фазового складу порошкової композиції 80 % Fe + 20 % Ti свідчить, що обробка в режимах № 3 – № 6 приводить до зміни складу суміші. Після ВЕР-обробки окрім піків вихідних α -Ti та α -Fe, у всіх розглянутих режимах з'являються піки карбідів (TiC , Fe_3C), та інтерметаліду Fe_2Ti (див. рис. 4.3).

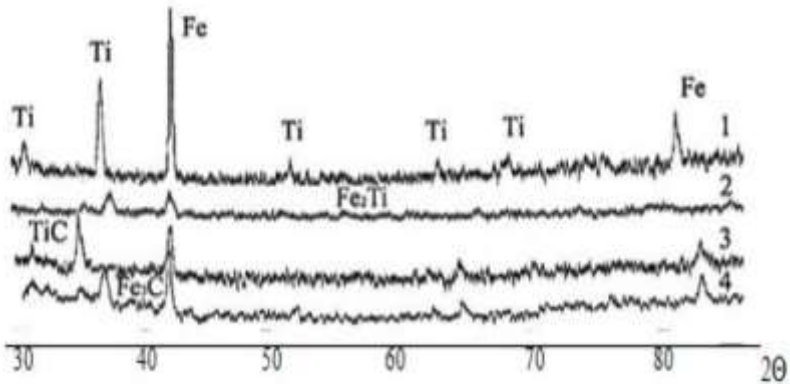


Рисунок 4.3 – Дифрактограми порошкової суміші 80 % Fe + 20 % Ti до і після ВЕР обробки в гасі: 1 – вихідна суміш; 2 – після ВЕР обробки при $W_{\text{пит}} = 10$ МДж/кг; 3 – при $W_{\text{пит}} = 20$ МДж/кг; 4 – при $W_{\text{пит}} = 40$ МДж/кг [1].

Результати раманівської спектроскопії суміші 80 % Fe + 20 % Ti після ВЕР-обробки у режимі № 6, виконаної на приладі Renishaw InVia Micro Raman, наведено на рис. 4.4. На спектрограмі помітні дві чітко виражені лінії при 1400 см^{-1} та 1600 см^{-1} , які свідчать про наявність молекул C_{60} та C_{70} відповідно. Лінії, які спостерігали у області від 2400 см^{-1} до 3000 см^{-1} , відносяться до карбіду титану TiC.

Аналіз рентгенограм суміші порошків складу 50 % Ti + 50 % Al після ВЕР обробки із $W_{\text{пит}} = 3,33$ МДж/кг свідчить про наявність карбіду титану TiC, інтерметалідів алюмінію та титану AlTi_3 , AlTi , Al_2Ti , Al_3Ti та подвійного карбіду Ti_3AlC .

Збільшення питомої енергії ВЕР-впливу на порошкову суміш 50 % Ti + 50 % Al у 2 рази (до 6,67 МДж/кг) приводить до синтезу таких сполук, як AlTi_3 , AlTi , Al_2Ti , Al_3Ti , Ti_3AlC , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC (див. рис. 4.5, б). Піки карбіду титану у цьому випадку дещо більш виражені, ніж у випадку ВЕР-обробки із $W_{\text{пит}} = 3,33$ МДж/кг. Такий фазовий склад дозволяє рекомендувати використання обробленої суміші порошків складу 50 % Ti + 50 % Al у вигляді модифікатору структури жароміцного сплаву.

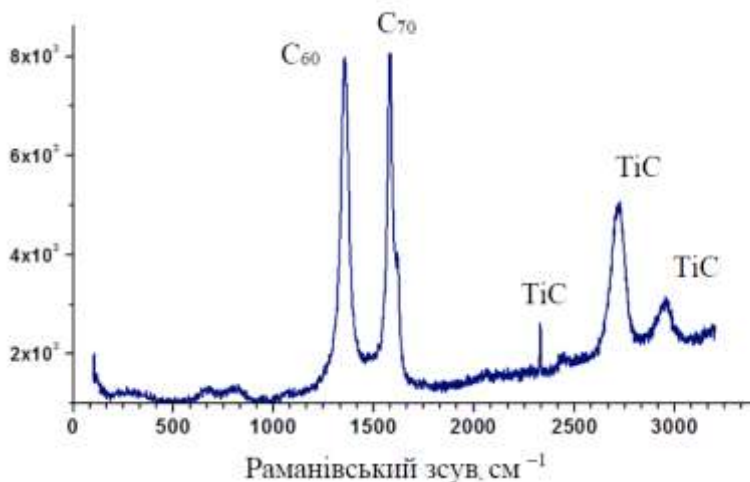


Рисунок 4.4 – Раманівський спектр системи 80 % Fe + 20 % Ti після ВЕР-обробки в газі [1].

Результати раманівської спектроскопії індивідуальних частинок суміші порошків початкового складу 50 % Ti + 50 % Al після ВЕР-обробки наведено на рис. 4.5. На всіх раманівських спектрах цього зразка незалежно від точки, де вони були зняті, присутні дві незмінні лінії на 1400 см^{-1} та 1600 см^{-1} , що свідчить про синтез C_{60} та C_{70} подібно до випадку обробки гасу та суміші 80 % Fe + 20 % Ti.

Отже, встановлені закономірності залежності фазового складу від режиму ВЕР-обробки дозволяють керувати дисперсністю та фазовим складом порошку через підбір параметрів впливу (швидкості зростання та густини струму в каналі розряду, питомої енергії ВЕР-обробки). Це дозволить отримувати вихідну шихту заданої дисперсності та фазового складу.

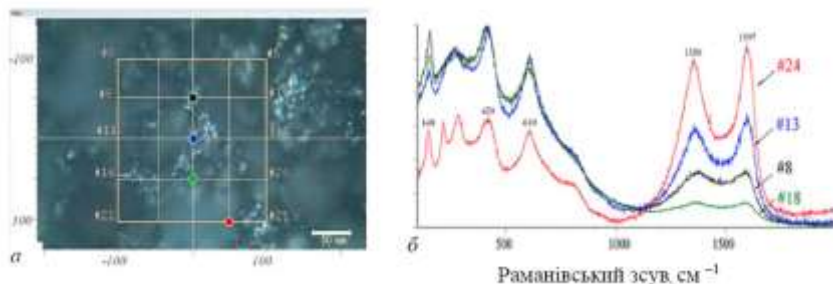


Рисунок 4.5 – Раманівські спектри частинок суміші порошків початкового складу 50 % Ti + 50 % Al після ВЕР-обробки: а – точки зняття спектрів на поверхні порошку; б – раманівські спектри, отримані у вказаних точках [1].

Контрольні питання

1. Як впливає ВЕР-обробка у гасі на фазовий склад суміші порошків системи Fe-Ti?
2. Що таке термічна деструкція, коли відбувається та чим супроводжується?
3. Як змінюється фазовий склад суміші порошків 50%Ti – 50%Al після ВЕР-обробки?
4. В чому полягає сутність механізму змін фазового складу та дисперсності порошків при ВЕР-обробці у гасі?

Література

1. Торпаков А.С. Електродне диспергування та синтез високомодульних наповнювачів для отримання зносостійких металоматричних композитів: дис. канд. техн. наук: спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Торпаков Андрій Сергійович. – Херсон, 2018. – 210с.

Практична робота 5.

ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ, КОНСОЛІДОВАНИХ ІЗ ОБРОБЛЕНИХ ВИСОКОВОЛЬТНИМ ЕЛЕКТРИЧНИМ РОЗРЯДОМ ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ

Мета роботи: ознайомитись зі зміною властивостей, що відбувається при консолідації порошкових сумішей, які попередньо оброблені ВЕР.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботах [1, 2].

Іскро-плазмове спікання (ІПС) суміші 80 % Fe + 20 % Ti після обробки високовольтним електричним розрядом (ВЕР) дозволило отримати метало-матричні композити (ММК) із рівномірною структурою залізної матриці, зміцненої карбідом титану із мікротвердістю до 7 ГПа (див. рис. 5.1, а, сіра фаза). Твердість отриманих зразків ММК системи Fe-Ti-C за Віккерсом складала 14,7 ГПа. Шляхом електронної мікроскопії було встановлено, що розмір частинок зміцнювальної карбідної фази у отриманому ММК знаходиться у діапазоні від 100 нм до 600 нм (див. рис. 5.1, б).

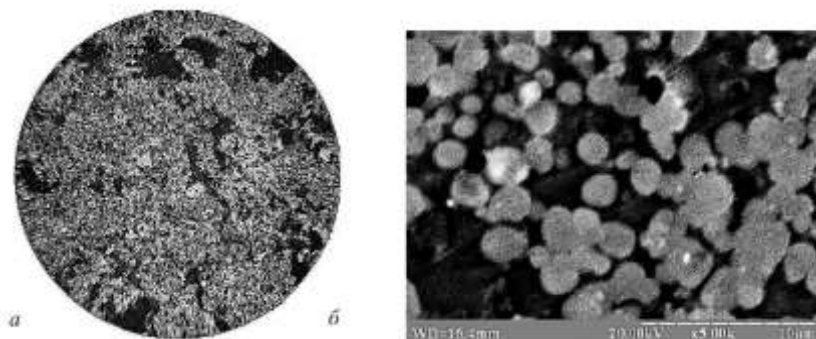


Рисунок 5.1 – Мікроструктура консолідованого зразка ММК системи Fe-Ti-C: а – оптична мікроскопія (збільшення Ч250), б – електронна мікроскопія, збільшення (x5000) [1].

При цьому ПС не призвело до помітних змін фазового складу ММК порівняно із обробленою сумішшю порошків (див. рис. 5.2).

Результати досліджень зносостійкості свідчать, що втрата маси при абразивному зношуванні ММК системи Fe-Ti-C склала 0,035 г (шлях 2,5 км) (див. рис. 5.3, а та рис. 5.4, крива 1), що становить 1,25 %. Це нижче, ніж втрата маси за результатами дослідження зносостійкості інструментальної швидкорізальної сталі Р6М5, яка становить 0,037 г на 2,5 км шляху або 1,57 % (див. рис. 5.3, б та рис. 5.4, крива 2).

При цьому дещо відрізняється і характер зношування зразків. Знос отриманого ММК системи Fe-Ti-C відбувається рівномірно із середньою швидкістю 0,014 г/км або 0,56 %/км. На кривій зносу зразка сталі Р6М5 чітко виділяються дві ділянки усталеного зносу – до 2 км, коли знос відбувається із швидкістю 0,56 %/км, та від 2 км, на якій відбувається рівномірний знос із швидкістю 0,017 г/км або 1,14 %/км.

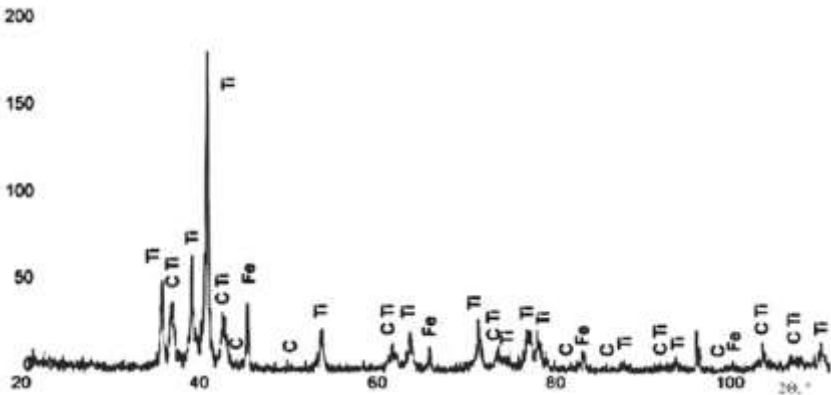


Рисунок 5.2 – Фазовий склад ММК, отриманого з порошку складу 80 % Fe + 20 % Ti після ВЕР-обробки [1].

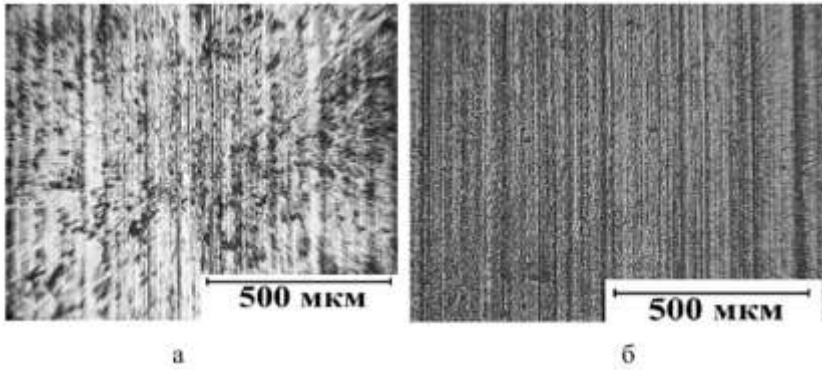


Рисунок 5.3 – Оптичні мікрофотографії ліній тертя консолидованих зразків (збільшення $\times 250$): а – ММК системи Fe-Ti-C; б – сталь Р6М5 [1].

Отриманий після спікання суміші порошків 50 % Al + 50 % Ti після ВЕР обробки при $W_{\text{шт}} = 6,67$ МДж/кг ММК має рівномірну структуру розподілу зміцнювальних фаз за об'ємом (див. рис. 5.5) та твердість за Віккерсом $\sim 8,3$ ГПа. Мікротвердість світлих ділянок матеріалу складає 4,6 ГПа, а темних ~ 8 ГПа. Результати електронної мікроскопії отриманого ММК (див. рис. 5.5, б) свідчать, що розміри зерен зміцнювальної (темної) фази у ньому знаходяться у діапазоні від 1 мкм до 8 мкм.

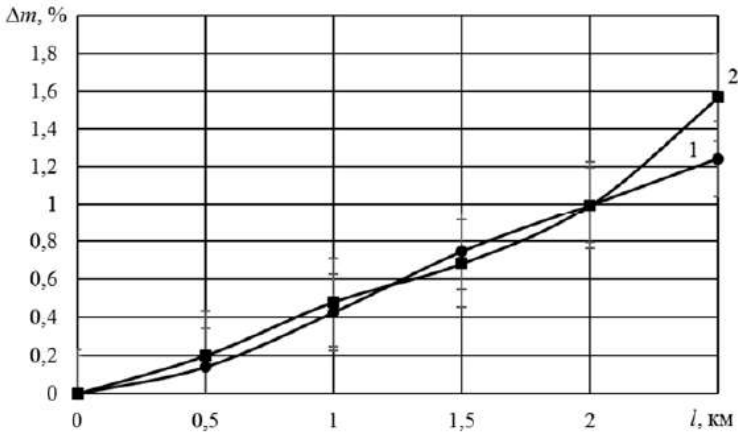


Рисунок 5.4 – Криві зношування зразків залізно-матричних ММК: 1 – ММК системи Fe-Ti-C; 2 – сталь Р6М5 [1].

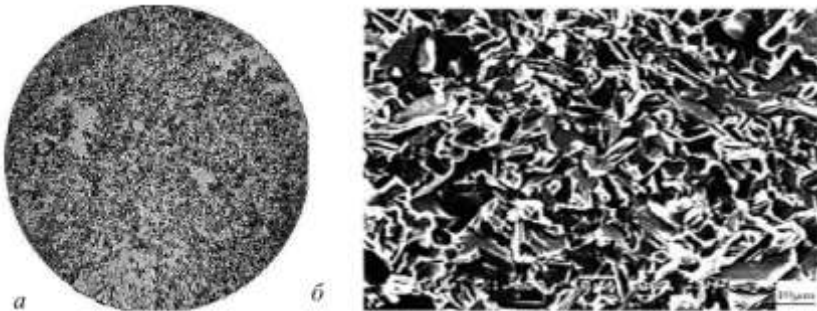


Рисунок 5.5 – Мікроструктура консолідованого зразка ММК системи Al-Ti-C: а – оптична мікроскопія (збільшення Ч250); б – електронна мікроскопія (збільшення x1000) [1].

Рентгенофазовий аналіз консолідованого зразку показав, що пропускання скрізь шихту, отриману шляхом ВЕР обробки суміші 50 % Al + 50 Ti % ($W_{\text{пнт}} = 6,67$ МДж/кг та $W_1 = 1$ кДж), суперпозиції постійного та змінного струму призвело до фазових перетворень у консолідованому матеріалі, внаслідок чого утворюється додатковий TiC ($a = c = 0,4331 \pm 0,0002$ нм) та Ti_3AlC_2 ($a = 0,3068 \pm 0,0009$ нм,

$c = 1,844 \pm 0,011$ (нм) із вивільненням залишкового вуглецю (див. рис. 5.6).

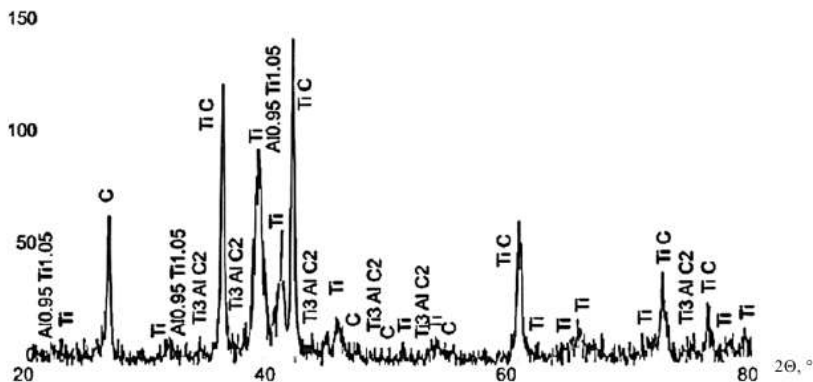


Рисунок 5.6 – Фазовий склад ММК, отриманого з порошку складу 50 % Ti + 50 % Al [1].

Згідно результатів кількісного аналізу методом RIR [140], фазовий склад отриманого ММК наступний: 0,8 % Ti, 25 % TiC, 44 % C, 23 % Ti_3AlC_2 (МАХ-фаза).

Дослідження зносостійкості ММК системи Al-Ti-C показали, що втрата маси при зношуванні ММК системи Fe-Ti-C склала 0,013 г (шлях 5 км) (див. рис. 5.7, а), що становить 0,9 %. Це нижче, ніж у аналогічних алюмоматричних композитів, отриманих методом гарячого екструзування (0,017 г, або 1,2 %, при нижчій швидкості обертання сталевого ролик – 230 об./хв [2]).



Рисунок 5.7 – Оптична мікрофотографія ліній тертя консолідованого зразку ММК системи Al-Ti-C (збільшення $\times 250$) [1].

При цьому крива зносу зразка по мірі збільшення пройденого шляху, наведена на рис. 5.8, якісно збігається із характерними для зміцнених зносостійких алюмоматричних композитів, досліджених у роботі [2]. На кривій зносу виділяються три ділянки – ділянка додаткового притирання (від 0 до 1 км), усталена ділянка, де знос майже відсутній (від 1 до 3 км), та ділянка усталеного зносу (від 3 км), на якій швидкість зношування майже не змінюється. Тому можна прогнозувати, що подальше зношування зразку буде відбуватись із середньою швидкістю 0,003 г/км (або 0,21 %/км).

Характерні діаграми напруги, швидкості та густини енергії деформації зразку, виготовленого ПС з шихти 50 % Al + 50 % Ti, підготовленої ВЕР при $W_{\text{пит}} = 6,67$ МДж/кг, наведено на рис.5.9. Відповідно до кривої 1 на рис. 5.9 динамічна напруга в зразку сягнула позначки 620 МПа, при цьому швидкість деформації склала близько 370 с⁻¹ (див. рис. 5.9, крива 2), а густина енергії склала 40 МДж/см³ (див. рис. 5.9, крива 3). Модуль Юнга матеріалу склав 15 ГПа.

Дослідження жаростійкості показали, що після перебування впродовж 105 годин при підвищеній температурі (з них 25 годин – при 600 °С) відносна зміна маси зразків ММК системи Al-Ti-C складає 0,004.

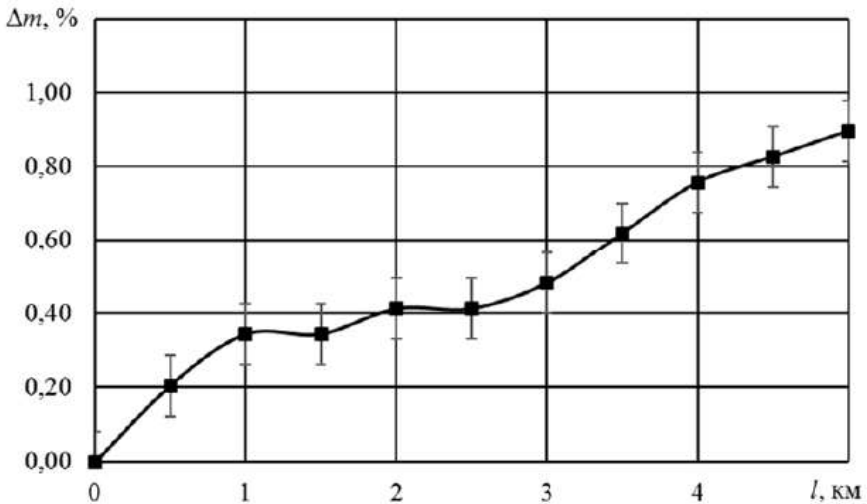


Рисунок 5.8 – Крива зношування зразка ММК системи Al-Ti-C [1].

Отриманий ММК системи Al-Ti-C поєднує високу жаростійкість, твердість за Віккерсом 8 ГПа, динамічну межу міцності на стиск у 620 МПа та модуль Юнга у 15 ГПа. Така комбінація властивостей дозволяє рекомендувати його як заміну сплаву на основі інтерметаліду Ti_3Al (57% Ti + 25% Al + + 17% Nb + 1% Mo), який має твердість у 2 ГПа та динамічну межу міцності на стиск у 600 МПа.

Отже, результати виконаної консолідації підтверджують, що електророзрядна підготовка вихідних порошків дозволяє отримати якісну шихту для різних типів ММК. При цьому ВЕР-обробка приводить до суттєвого подрібнення порошків а також до синтезу в них карбідних та інтерметалідних дисперсних зміцнювачів та МАХ-фаз, які приводять до збільшення твердості та зносостійкості консолідованого із таких порошків ММК. Доведено, що використанні методу ПС дозволяє зберегти синтезовані при ВЕР-обробці високомодульні наповнювачі.

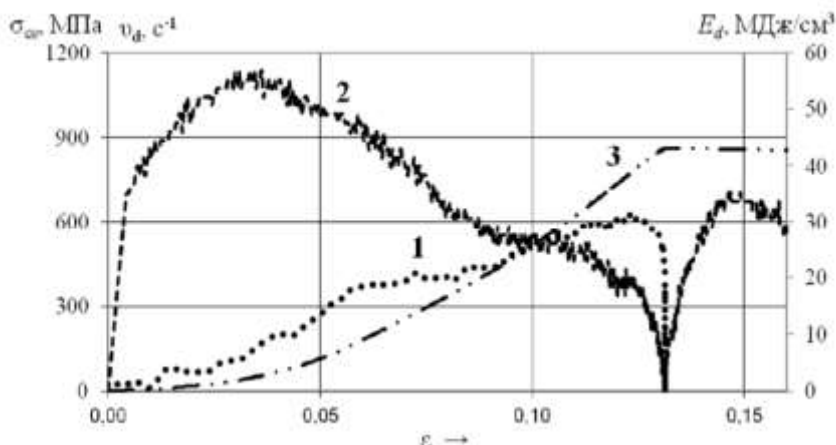


Рисунок 5.9 – Характеристики зразку, виготовленого ІПС з шихти 50 % Al + 50 % Ti після ВЕР-обробки при $W_{\text{пнт}} = 6,67$ МДж/кг: 1 – діаграма напруги стискання; 2 – діаграма швидкості деформації; 3 – діаграма густини енергії деформації [1].

Контрольні питання

1. Як впливає консолідація іскрово-плазмовим спіканням (ІПС) на структуру та розмір частинок метало-матричного композиту (ММК)?
2. Чим характеризується процес зношування ММК системи Fe-Ti-C?
3. Якими параметрами характеризується ММК, що отримано після спікання суміші порошків 50%Al + 50%Ti?
4. Що демонструють дослідження жаростійкості ММК системи Al-Ti-C?
5. Чи перспективний метод консолідації ІПС по відношенню до порошків, що піддані ВЕР-обробці?

Література

1. Торпаков А.С. Електродне диспергування та синтез високомодульних наповнювачів для отримання зносостійких метало-матричних композитів: дис. канд. техн. наук: спец. 05.02.01

«Матеріалознавство» / Торпаков Андрій Сергійович. – Херсон, 2018. – 210с.

2. Pramanic, A. Effects of reinforcement on wear resistance of aluminum matrix composites. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. Vol. 26. P. 348 – 358.

Практична робота 6. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ДВОКОМПОНЕНТНОГО НАПОВНЮВАЧА ДЛЯ ФОРМУВАННЯ АДГЕЗІЙНОГО ШАРУ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ

Мета роботи: отримати практичні навички оптимізації складу двокомпонентного матеріалу за адгезійною міцністю при формуванні захисного покриття.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботі [1].

При оптимізації вмісту наповнювачів для формування адгезійного шару покриття використовували ортогональне центральне композиційне планування. Вміст основного та додаткового наповнювачів вибирали на основі результатів дослідження адгезійних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей КМ. Виходячи з результатів дослідження адгезійної міцності КМ, у табл. 6.1 наведено основні рівні зміни вмісту інгредієнтів вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і стеарату кальцію (СК). Розширена матриця планування повного факторного експерименту та його результати наведено у табл. 6.2. За формулами (6.1) визначали коефіцієнти регресії (табл. 6.3):

$$b_0 = \frac{\sum x_0 y}{9}; b_1 = \frac{\sum x_1 y}{6}; b_2 = \frac{\sum x_2 y}{6}; b_{11} = \frac{\sum (x_1)^2 y}{2}; b_{22} = \frac{\sum (x_2)^2 y}{2}; b_{12} = \frac{\sum x_1 x_2 y}{4}. \quad (6.1)$$

У результаті отримали наступне рівняння регресії [1]:

$$y = 58,87 - 2,97x_1 - 1,07x_2 - 5,70x_1^2 + 0,50x_2^2 + 0,28x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 6.2):

$$G = \frac{S_{u_{\max}}^2}{N \sum_{u=1} S_u^2} \leq G_{(0,05; f_n; f_u)}, \quad (6.2)$$

Значення абсолютного відхилення, дисперсій адекватності і відтворення наведено у табл. 6.4.

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (6.3), після чого порівнювали з табличним:

$$G_{розр} = \frac{S_{u_{\max}}^2}{N \sum_{i=1} S_{ui}^2}. \quad (6.3)$$

Таблиця 6.2 – Результати дослідження адгезійної міцності ПКМ [1]

№ досліджу	Вміст компонентів, q, мас.ч.		Адгезійна міцність при відриві (σ_a), МПа	Адгезійна міцність при зсуві (τ), МПа
	x_1	x_2	y_1	y_2
1	0,025	10	59,8	12,0
2	0,075	10	49,8	8,9
3	0,025	30	58,3	11,2
4	0,075	30	49,4	8,3
5	0,050	20	61,5	12,7
6	0,075	20	52,4	9,9
7	0,025	20	51,3	9,6
8	0,050	30	55,8	10,8
9	0,050	10	60,3	12,3

Таблиця 6.3 – Коефіцієнти рівняння регресії [1]

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
58,87	-2,97	-1,07	-5,70	0,50	0,28

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{max}^2 = 0,03$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,273$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова: $G_{розр} = 0,273 \leq G_{табл} = 0,48$.

Таблиця 6.4 – Значення дисперсій адекватності (S_{ui}^2) і дисперсій відтворення ($\sigma^2\{y\}_i$) [1]

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умове позначення	Значення	Умове позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,023	$\sigma^2\{y\}_1$	0,047
2	S_{u2}^2	0,013	$\sigma^2\{y\}_2$	0,027
3	S_{u3}^2	0,013	$\sigma^2\{y\}_3$	0,027
4	S_{u4}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_4$	0,020
5	S_{u5}^2	0,003	$\sigma^2\{y\}_5$	0,007
6	S_{u6}^2	0,003	$\sigma^2\{y\}_6$	0,007
7	S_{u7}^2	0,003	$\sigma^2\{y\}_7$	0,007
8	S_{u8}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_8$	0,020

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 6.5). Залежно від ступенів вільності: $f = N(n - 1) = 9(5 - 1) = 36$ визначали табличне значення критерію Стюдента, яке становить $t_r = 2,028$. Надалі

визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (6.4) і розрахункові значення критерію Стюдента (6.5) (табл. 6.6).

Таблиця 6.5 – Експериментальні результати дослідження адгезійної міцності КМ [1]

№ досліджу	Адгезійна міцність при відриві (σ_a), МПа					Середнє значення, (σ_a), МПа
	1	2	3	4	5	
1	59,8	59,6	59,7	59,9	60,0	59,8
2	49,5	50,0	49,9	49,9	49,7	49,8
3	58,5	58,0	58,4	58,2	58,4	58,3
4	49,2	49,3	49,5	49,4	49,6	49,4
5	61,2	61,4	61,7	61,6	61,6	61,5
6	52,2	52,1	52,5	52,6	52,6	52,4
7	51,0	51,2	51,5	51,4	51,4	51,3
8	56,0	55,9	55,7	55,6	55,8	55,8
9	60,2	60,1	60,5	60,5	60,2	60,3

$$S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}; S_{b_1}^2 = S_0^2 / \Sigma (x_1^2); S_{b_2}^2 = S_0^2 / \Sigma (x_2^2); S_{b_{11}}^2 = S_0^2 / \Sigma (x_1^2);$$

$$S_{b_{22}}^2 = S_0^2 / \Sigma (x_2^2); S_{b_{12}}^2 = S_0^2 / \Sigma (x_1 x_2); \quad (6.4)$$

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}^2}; t_{ijp} = \frac{|b_{ij}|}{S_{b_{ij}}^2}; t_{iip} = \frac{|b_{ii}|}{S_{b_{ii}}^2}. \quad (6.5)$$

Розрахункові значення критерію Стюдента t_{0p} , t_{lp} , t_{2p} , t_{11p} , t_{22p} , t_{12p} є більшими від t_T , тому вважали, що всі коефіцієнти рівняння регресії є значущими.

Таблиця 6.6 – Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стюдента (t_p) [1]

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,001	t_{0p}	1544,53
2	$S_{b_1}^2$	0,002	t_{1p}	65,73
3	$S_{b_2}^2$	0,002	t_{2p}	23,63
4	$S_{b_{11}}^2$	0,006	t_{11p}	72,91
5	$S_{b_{22}}^2$	0,006	t_{22p}	6,40
6	$S_{b_{12}}^2$	0,003	t_{12p}	5,0

Перевіривши значущість коефіцієнтів t_{0p} , t_{1p} , t_{2p} , t_{11p} , t_{22p} , $t_{12p} > t_T$, отримали кінцевий вигляд рівняння регресії [1]:

$$y = 58,87 - 2,97x_1 - 1,07x_2 - 5,70x_1^2 + 0,50x_2^2 + 0,28x_1x_2.$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (6.6, 6.7), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення:

$$F_p = \frac{S_{u\max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{a0}; f_y)}; \quad (6.6)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N}. \quad (6.7)$$

Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 2,455$) є меншим від табличного, яке при 5 %-ному рівні значущості становить $F_{(t)} = 3,25$. Тобто, виконується умова (6.6). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Процес інтерпретації отриманої математичної моделі, як правило, не зводиться тільки до визначення впливу факторів. Просте порівняння за абсолютною величиною лінійних коефіцієнтів не визначає відносну ступінь впливу факторів, оскільки при цьому присутні ще й квадратичні члени та парні взаємодії. При детальному аналізі отриманої адекватної моделі потрібно враховувати і те, що для квадратичної моделі ступінь впливу фактора на зміну вихідної величини не є постійним.

Залежності, що пов'язують нормалізовані і натуральні значення змінних факторів, мають наступний вигляд:

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i}, \quad (6.8)$$

де: q_i – значення i -го фактора експерименту, q_{i0} – значення нульового рівня, Δq_i – інтервал варіювання.

Підставивши дані значення згідно формули (6.8) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів [1]:

$$\sigma_a = 70,069 - 141,196q_1 - 0,363q_2 - 0,036q_1^2 + 0,005q_2^2 + 1,12q_1q_2.$$

Аналогічно до вищенаведеної схеми розрахунків оптимізували склад КМ за показниками адгезійної міцності при зсуві. Кодування натуральних значень компонентів та схема планування експерименту вибрані згідно з табл. 6.1 і табл. 6.2.

У процесі аналізу результатів дослідження адгезійної міцності при зсуві композитів отримали наступні значення коефіцієнтів регресії (табл.6.7).

Таблиця 6.7 – Коефіцієнти рівняння регресії для адгезійної міцності при зсуві [1]

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
12,03	-0,95	-0,48	-1,95	-0,15	0,05

У результаті отримали наступне рівняння регресії [1]:

$$y = 12,03 - 0,95x_1 - 0,48x_2 - 1,95x_1^2 - 0,15x_2^2 + 0,05x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 6.2). Значення дисперсій, наведено у табл. 6.8.

Таблиця 6.8 – Значення дисперсії адекватності (S_u^2) і дисперсії відтворення ($\sigma^2(y)$) [1]

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умове позначення	Значення	Умове позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_1$	0,020
2	S_{u2}^2	0,023	$\sigma^2\{y\}_2$	0,047
3	S_{u3}^2	0,043	$\sigma^2\{y\}_3$	0,087
4	S_{u4}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_4$	0,020
5	S_{u5}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_5$	0,020
6	S_{u6}^2	0,043	$\sigma^2\{y\}_6$	0,087
7	S_{u7}^2	0,023	$\sigma^2\{y\}_7$	0,047
8	S_{u8}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_8$	0,020
9	S_{u9}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_9$	0,020

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (6.3), після чого порівнювали з табличним. Перевірка

результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{i\max}^2 = 0,043$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,236$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (6.2): $G_{розр} = 0,236 \leq G_{табл} = 0,48$.

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 6.9). Визначали табличне значення критерію Стюдента, яке становить $t_T = 2,028$. Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (6.4) і розрахункові значення критерію Стюдента (6.5) (табл. 6.10).

Таблиця 6.9 – Експериментальні результати дослідження адгезійної міцності при зсуві КМ [1]

№ досліду	Адгезійна міцність при зсуві (τ), МПа					Середнє значення, (τ), МПа
	1	2	3	4	5	
1	12,2	12,1	11,8	11,9	12,0	12,0
2	8,9	8,8	8,8	9,1	8,9	8,9
3	11,0	11,2	11,2	11,1	11,5	11,2
4	8,2	8,1	8,4	8,3	8,5	8,3
5	12,5	12,6	12,8	12,9	12,7	12,7
6	10,1	9,8	9,7	9,8	10,1	9,9
7	9,8	9,8	9,5	9,6	9,3	9,6
8	10,9	10,7	10,7	10,9	10,8	10,8
9	12,5	12,4	12,2	12,1	12,3	12,3

Таблиця 6.10 – Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стюдента (t_p) [1]

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,002	t_{0p}	239,06
2	$S_{b_1}^2$	0,003	t_{1p}	16,30
3	$S_{b_2}^2$	0,003	t_{2p}	8,30
4	$S_{b_{11}}^2$	0,010	t_{11p}	19,32
5	$S_{b_{22}}^2$	0,010	t_{22p}	1,49
6	$S_{b_{12}}^2$	0,005	t_{12p}	0,7

Розрахункові значення критерію Стюдента t_{0p} , t_{1p} , t_{2p} , t_{11p} є більшими від t_T , тому вважали, що коефіцієнти b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} рівняння регресії є значущими. Розрахункові значення t_{22p} , t_{12p} є меншими від t_T , тому коефіцієнти b_{22} , b_{12} не є значущими. В результаті отримали наступне рівняння регресії [1]:

$$y = 12,03 - 0,95x_1 - 0,48x_2 - 1,95x_1^2.$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (6.6, 6.7), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення. Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 2,127$) є меншим від табличного, яке при 5 %-ному рівні значущості становить $F_{(4)} = 2,64$. Тобто, виконується умова (6.6). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Провівши перетворення згідно формули (6.8), отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів [1]:

$$\tau = 7,09 + 274q_1 - 0,048q_2 - 3120q_1^2.$$

Отже, на основі результатів експериментальних досліджень (табл. 6.5 і 6.9) доведено, що максимальними показниками адгезійної міцності КМ характеризується композит наступного складу: ЕД-20 – 100 мас.ч., твердник – 10 мас.ч., основний наповнювач (ВНТ) ($d = 5 \dots 8$ нм) – 0,050 мас.ч; додатковий наповнювач – (СК) ($d = 8 \dots 12$ мкм) – 20 мас.ч. Такий склад композиції доцільно використовувати для формування захисних покриттів з поліпшеними адгезійними властивостями.

Контрольні питання

1. З якою метою застосовують ортогональне центральне композиційне планування експерименту?
2. Для чого проводиться перевірка результатів експериментів за критерієм Кохрена?
3. Як визначається значущість коефіцієнтів у рівнянні регресії?
4. За яким критерієм перевіряють адекватність отриманої моделі?
5. За якими остаточними показниками проводять оптимізацію?

Література

1. Лещенко О.В. Розробка нановуглецевомісних епоксикомпозитів, наповнених неорганічними і органічними сполуками, для підвищення експлуатаційних характеристик деталей транспорту: дис. канд. техн. наук : спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Лещенко Олександр Валерійович. – Херсон, 2018. – 189с.

Практична робота 7. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ДВОКОМПОНЕНТНОГО НАПОВНЮВАЧА ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ШАРУ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ

Мета роботи: ознайомитись з основними етапами та отримати практичні навички з оптимізації складу матеріалу, що застосовується при формуванні захисного покриття.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботі [1].

Виходячи з результатів дослідження руйнівних напружень, модуля пружності при згинанні, у табл. 7.1 наведено основні рівні зміни вмісту інгредієнтів стеарату кальцію (СК) і гранульованого шлаку (ГШ). Розширена матриця планування повного факторного експерименту та його результати наведено у табл. 7.2. За формулами коефіцієнтів регресії (7.1) визначали коефіцієнти регресії (табл. 7.3):

$$b_0 = \frac{\sum x_0 y}{9}; b_1 = \frac{\sum x_1 y}{6}; b_2 = \frac{\sum x_2 y}{6}; b_{11} = \frac{\sum (x_1)^2 y}{2}; b_{22} = \frac{\sum (x_2)^2 y}{2}; b_{12} = \frac{\sum x_1 x_2 y}{4}. \quad (7.1)$$

У результаті отримали наступне рівняння регресії [1]:

$$y = 77,51 - 3,12x_1 - 2,95x_2 - 0,92x_1^2 - 6,92x_2^2 + 2,10x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 7.2).

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \leq G_{(0,05; f_n; f_u)}. \quad (7.2)$$

Значення абсолютного відхилення, дисперсій адекватності і відтворення наведено у табл. 7.4.

Таблиця 7.1 – Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах [1]

Компоненти	Фактор	Середній рівень, q , мас.ч.	Крок варіювання, Δq , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
Стеарат кальцію (СК)	x_1	20	10	10	20	30
Гранульований шлак (ГШ)	x_2	40	20	20	40	60

Таблиця 7.2 – Результати дослідження когезійної міцності КМ [1]

№ досліджу	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$, ГПа	Модуль пружності E , ГПа	Ударна в'язкість КС, кДж/м ²
	x_1	x_2			
1	10	20	78,3	5,0	10,8
2	30	20	70,2	4,9	9,0
3	10	60	67,0	5,1	10,4
4	30	60	67,3	5,5	10,4
5	20	40	81,6	5,6	10,8
6	30	40	69,1	4,8	10,7
7	10	40	80,0	5,4	11,3
8	20	60	66,8	4,4	8,9
9	20	20	70,3	4,6	9,0

Таблиця 7.3 – Коефіцієнти рівняння регресії [1]

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
77,51	-3,12	-2,95	-0,92	-6,92	2,10

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (7.3), після чого порівнювали з табличним:

$$G_{розр} = \frac{S_{u_{max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2} . \quad (7.3)$$

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u_{max}}^2 = 0,07$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,241$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (2.6): $G_{розр} = 0,241 \leq G_{табл} = 0,478$.

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 7.5). Залежно від ступенів вільності: $f = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$ визначали табличне значення критерію Стюдента, яке становить $t_T = 2,11$. Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (7.4) і розрахункові значення критерію Стюдента (7.5) (табл. 7.6).

$$S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}; \quad S_{b_1}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1^2); \quad S_{b_2}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_2^2); \quad S_{b_{11}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1^2);$$

$$S_{b_{22}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_2^2); \quad S_{b_{12}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1 x_2); \quad (7.4)$$

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}^2}; \quad t_{ijp} = \frac{|b_{ij}|}{S_{b_{ij}}^2}; \quad t_{iip} = \frac{|b_{ii}|}{S_{b_{ii}}^2} . \quad (7.5)$$

Таблиця 7.4 – Значення дисперсій адекватності (S_{ui}^2) і дисперсій відтворення ($\sigma^2\{y\}_i$) [1]

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,070	$\sigma^2\{y\}_1$	0,140
2	S_{u2}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_2$	0,020
3	S_{u3}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_3$	0,020
4	S_{u4}^2	0,040	$\sigma^2\{y\}_4$	0,080
5	S_{u5}^2	0,040	$\sigma^2\{y\}_5$	0,080
6	S_{u6}^2	0,040	$\sigma^2\{y\}_6$	0,080
7	S_{u7}^2	0,040	$\sigma^2\{y\}_7$	0,080
8	S_{u8}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_8$	0,020
9	S_{u9}^2	0,030	$\sigma^2\{y\}_9$	0,060

Таблиця 7.5 – Експериментальні результати дослідження руйнівних напружень [1]

№ досліджу	Руйнівні напруження при згинанні (σ_{3z}), ГПа			Середнє значення, (σ_{3z}), ГПа
	1	2	3	
1	78,2	78,1	78,6	78,3
2	70,3	70,1	70,2	70,2
3	67,1	67,0	66,9	67,0
4	67,5	67,3	67,1	67,3
5	81,8	81,4	81,6	81,6
6	69,3	68,9	69,1	69,1
7	79,8	80,2	80,0	80,0
8	66,8	66,9	66,7	66,8
9	70,2	70,2	70,5	70,3

Розрахункові значення критерію Стюдента $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p}$ є більшими від t_T , тому вважали, що всі коефіцієнти рівняння регресії є значущими.

Перевіряючи значущість коефіцієнтів $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T$, отримали кінцевий вигляд рівняння регресії:

$$y = 77,51 - 3,12x_1 - 2,95x_2 - 0,92x_1^2 - 6,92x_2^2 + 2,10x_1x_2.$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (7.6, 7.7), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення:

$$F_p = \frac{S_{u \max}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ad}; f_y)}; \quad (7.6)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N}. \quad (7.7)$$

Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 2,172$) є меншим від табличного, яке при 5 %-ному рівні значущості ($f_1 = N - (k + 1) = 9 - (6 + 1) = 2$, $f_2 = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$) становить $F_{(0)} = 3,55$. Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Таблиця 7.6 – Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стюдента (t_p) [1]

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_b^2	0,004	t_{0p}	1254,27
2	$S_{b_1}^2$	0,005	t_{1p}	42,53
3	$S_{b_2}^2$	0,005	t_{2p}	40,26
4	$S_{b_{11}}^2$	0,016	t_{11p}	7,22
5	$S_{b_{22}}^2$	0,016	t_{22p}	54,49
6	$S_{b_{12}}^2$	0,008	t_{12p}	23,4

Процес інтерпретації отриманої математичної моделі, як правило, не зводиться тільки до визначення впливу факторів. Просте порівняння за абсолютною величиною лінійних коефіцієнтів не визначає відносну ступінь впливу факторів, оскільки при цьому присутні ще й квадратичні члени та парні взаємодії. При детальному аналізі отриманої адекватної моделі потрібно враховувати і те, що для квадратичної моделі ступінь впливу фактора на зміну вихідної величини не є постійним.

Залежності, що пов'язують нормалізовані і натуральні значення змінних факторів, мають наступний вигляд:

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i}, \quad (7.8)$$

де: q_i – значення i -го фактора експерименту, q_{i0} – значення нульового рівня, Δq_i – інтервал варіювання.

Підставивши дані значення згідно формули (7.8) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів [1]:

$$\sigma_{руїн} = 66,69 - 0,364q_1 + 1,0265q_2 - 0,0092q_1^2 - 0,0173q_2^2 + 0,0105q_1q_2.$$

Наведене рівняння в натуральних значеннях дозволяє лише передбачити значення вихідної величини для будь-якої точки в середині області варіювання факторів. Однак, з його допомогою можна побудувати графіки залежності вихідної величини (руйнівних напружень при згинанні композитів) від будь-якого фактору (чи двох факторів). Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 7.1-7.3.

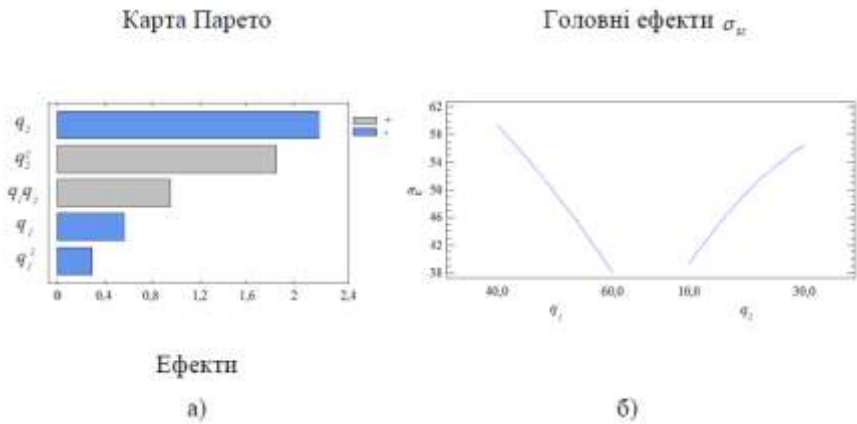


Рисунок 7.1 – Карта Паретто (а) і головні ефекти у (б) [1].

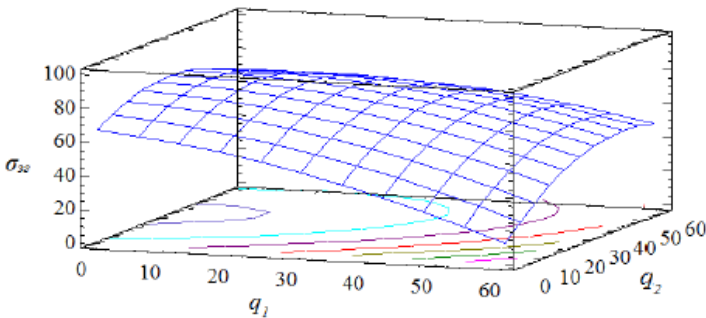


Рисунок 7.2 – Розрахункова поверхня відгуку $\sigma_{32} = f(q_1, q_2)$ [1].

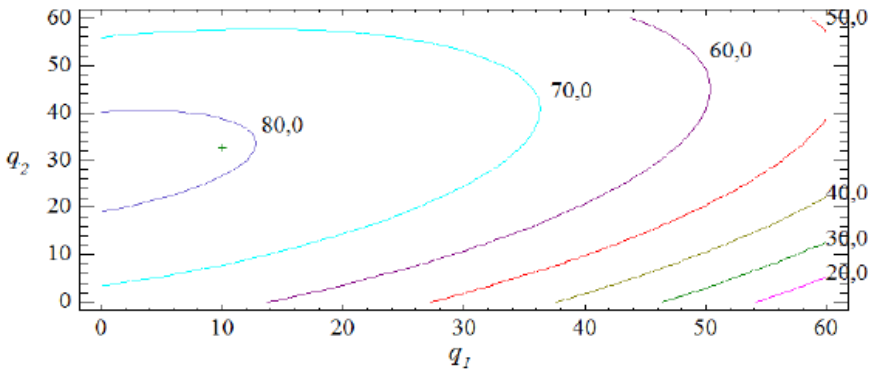


Рисунок 7.3 – Конттури розрахункової поверхні відгуку [1].

На основі експериментальних досліджень встановлено, що обидва фактори є значущими. Слід зазначити, що вплив вмісту додаткового наповнювача на показники руйнівних напружень при згинанні є вищим порівняно з основним (згідно з картою Парето). Аналізуючи розраховану поверхню відгуку визначено, що оптимальні показники руйнівних напружень при згинанні має розроблений епоксидний композит з двокомпонентним полідисперсним наповнювачем за наступного вмісту часток: стеарат кальцію – 20 мас.ч., гранульований шлак – 40 мас.ч. ($\sigma_{3z} = 81,6$ МПа).

Аналогічно до вищенаведеної схеми розрахунків оптимізували склад КМ за показниками модуля пружності при згинанні. Кодування натуральних значень компонентів та схема планування експерименту вибрані згідно з табл. 7.1 і табл. 7.2.

У процесі аналізу результатів дослідження модуля пружності композитів отримали наступні значення коефіцієнтів регресії (табл. 7.7).

Таблиця 7.7 – Коефіцієнти рівняння регресії для модуля пружності [1]

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
5,10	-0,05	0,08	0,25	-0,35	0,13

У результаті отримали наступне рівняння регресії [1]:

$$y = 5,10 - 0,05x_1 + 0,08x_2 + 0,25x_1^2 - 0,35x_2^2 + 0,13x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 7.2).

Значення дисперсій наведено у табл. 7.8.

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (7.3), після чого порівнювали з табличним. Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{i\max}^2 = 0,03$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,273$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (2.6): $G_{розр} = 0,273 \leq G_{табл} = 0,478$.

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 7.9). Визначали табличне значення критерію Стюдента, яке становить $t_T = 2,11$.

Таблиця 7.8 – Значення дисперсії адекватності (S_u^2) і дисперсії відтворення ($\sigma^2(y)$) [1]

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_1$	0,020
2	S_{u2}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_2$	0,020
3	S_{u3}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_3$	0,020
4	S_{u4}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_4$	0,020
5	S_{u5}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_5$	0,020
6	S_{u6}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_6$	0,020
7	S_{u7}^2	0,030	$\sigma^2\{y\}_7$	0,060
8	S_{u8}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_8$	0,020
9	S_{u9}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_9$	0,020

Таблиця 7.9 – Експериментальні результати дослідження модуля пружності КМ [1]

№ дослідів	Модуль пружності, E , ГПа			Модуль пружності, E , ГПа
	1	2	3	
1	5,1	4,9	5,0	5,0
2	5,0	4,8	4,9	4,9
3	5,1	5,2	5,0	5,1
4	5,5	5,4	5,6	5,5
5	5,5	5,7	5,6	5,6
6	4,8	4,9	4,7	4,8
7	5,3	5,3	5,6	5,4
8	4,5	4,3	4,4	4,4
9	4,7	4,5	4,6	4,6

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (7.4) і розрахункові значення критерію Стюдента (7.5) (табл. 7.10).

Розрахункові значення критерію Стюдента t_{0p} , t_{11p} , t_{22p} , t_{12p} , є більшими від t_T , тому вважали, що коефіцієнти b_0 , b_1 , b_2 рівняння регресії є значущими. Розрахункові значення t_{1p} , t_{2p} , є меншими від t_T , тому коефіцієнти b_1 , b_2 , не є значущими. В результаті отримали наступне рівняння регресії [1]:

$$y = 5,10 + 0,25x_1^2 - 0,35x_2^2 + 0,13x_1x_2 .$$

Таблиця 7.10 – Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стюдента (t_p) [1]

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,001	t_{0p}	133,28
2	$S_{b_1}^2$	0,002	t_{1p}	1,11
3	$S_{b_2}^2$	0,002	t_{2p}	1,85
4	$S_{b_{11}}^2$	0,006	t_{11p}	3,20
5	$S_{b_{22}}^2$	0,006	t_{22p}	4,48
6	$S_{b_{12}}^2$	0,003	t_{12p}	2,3

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (7.6, 7.7), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення.

Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 2,455$) є меншим від табличного, яке при 5 %-ному рівні значущості становить $F_{(i)} = 2,93$. Тобто, виконується умова (7.6). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Провівши перетворення згідно формули (7.8), отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів [1]:

$$E = 5,22 - 0,126q_1 + 0,057q_2 + 0,0025q_1^2 - 0,000875q_2^2 + 0,00065q_1q_2 .$$

Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 7.4-7.6.

Отримані результати свідчать, що обидва фактори рівняння регресії є значущими. Проте, на вихідні параметри композиту впливають лише лінійні залежності цих факторів.

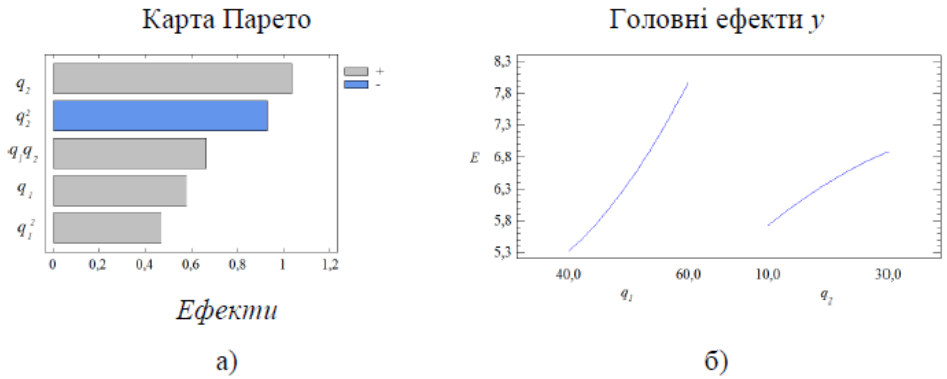


Рисунок 7.4 – Карта Парето (а) і головні ефекти у (б) [1].

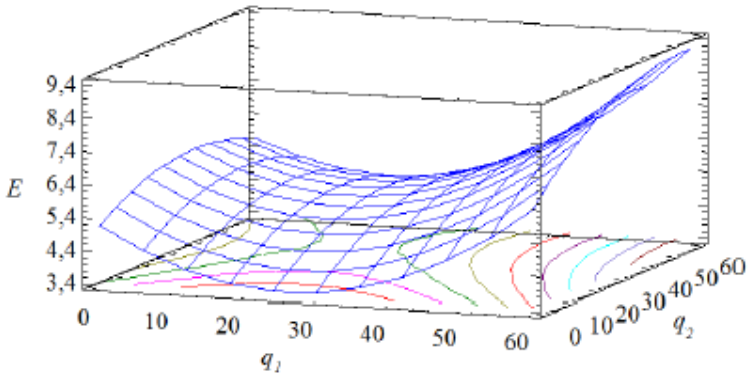


Рисунок 7.5 – Розрахункова поверхня відгуку $E = f(q_1, q_2)$ [1].

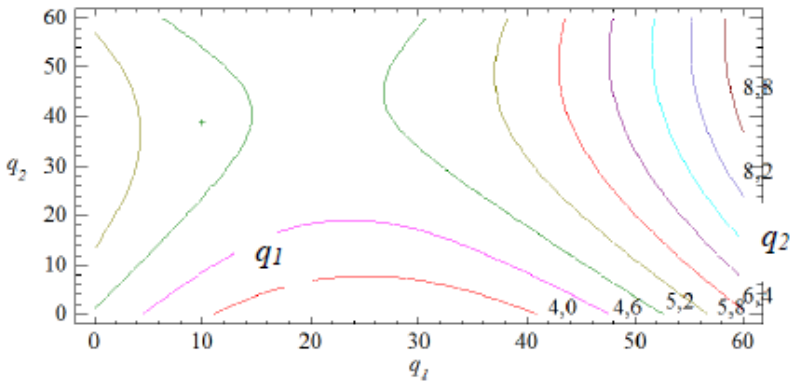


Рисунок 7.6 – Конттури розрахункової поверхні відгуку [1].

У процесі аналізу встановлено, що показники модуля пружності при згинанні приймають максимальних значень при вмісті наповнювачів:

СК – 20 мас.ч., ГШ – 40 мас.ч. ($E = 5,6$ ГПа).

Аналогічно до вищенаведеної схеми розрахунків оптимізували склад КМ за показниками ударної в'язкості. Кодування натуральних значень компонентів та схема планування експерименту вибрані згідно з табл. 7.1 і табл. 7.2. У процесі аналізу результатів дослідження ударної в'язкості композитів отримали наступні значення коефіцієнтів регресії (табл. 7.11).

Таблиця 7.11 – Коефіцієнти рівняння регресії для ударної в'язкості [1].

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
10,36	-0,40	0,15	0,87	-1,18	0,45

У результаті отримали наступне рівняння регресії [1]:

$$y = 10,36 - 0,40x_1 + 0,15x_2 + 0,87x_1^2 - 1,18x_2^2 + 0,45x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 7.2). Значення дисперсій наведено у табл. 7.12.

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (7.3), після чого порівнювали з табличним. Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u\max}^2 = 0,04$. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,200$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (2.6): $G_{розр} = 0,200 \leq G_{табл} = 0,478$.

Таблиця 7.12 – Значення дисперсії адекватності (S_u^2) і дисперсії відтворення ($\sigma^2(y)$) [1]

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_1$	0,020
2	S_{u2}^2	0,030	$\sigma^2\{y\}_2$	0,060
3	S_{u3}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_3$	0,020
4	S_{u4}^2	0,040	$\sigma^2\{y\}_4$	0,080
5	S_{u5}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_5$	0,020
6	S_{u6}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_6$	0,020
7	S_{u7}^2	0,040	$\sigma^2\{y\}_7$	0,080
8	S_{u8}^2	0,010	$\sigma^2\{y\}_8$	0,020
9	S_{u9}^2	0,040	$\sigma^2\{y\}_9$	0,080

Надалі визначали значущість коефіцієнтів рівняння регресії, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 7.13). Визначали табличне значення критерію Стюдента, яке становить $t_T = 2,11$.

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (7.4) і розрахункові значення критерію Стюдента (6.5) (табл. 7.14).

Розрахункові значення критерію Стюдента t_{0p} , t_{1p} , t_{2p} , t_{11p} , t_{22p} , t_{12p} є більшими від t_T , тому вважали, що всі коефіцієнти рівняння регресії є значущими. В результаті відкидання незначущих коефіцієнтів отримали наступне рівняння регресії [1]:

$$y = 10,36 - 0,40x_1 + 0,15x_2 + 0,87x_1^2 - 1,18x_2^2 + 0,45x_1x_2.$$

Таблиця 7.13 – Експериментальні результати дослідження ударної в'язкості [1]

№ досліджу	Ударна в'язкість КС, кДж/м ²			Ударна в'язкість КС, кДж/м ²
	1	2	3	
1	10,7	10,9	10,8	10,8
2	8,8	9,1	9,1	9,0
3	10,5	10,3	10,4	10,4
4	10,4	10,2	10,6	10,4
5	10,9	10,7	10,8	10,8
6	10,8	10,6	10,7	10,7
7	11,5	11,3	11,1	11,3
8	8,8	9,0	8,9	8,9
9	9,2	8,8	9,0	9,0

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (7.6, 7.7), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення. Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 1,8$) є меншим від табличного, яке при 5 %-ному рівні значущості становить $F_{(t)} = 3,55$. Тобто, виконується умова (7.6). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Провівши перетворення згідно формули (7.8), отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів [1]:

$$KC = 11,42 - 0,478q_1 + 0,1985q_2 + 0,0087q_1^2 - 0,00295q_2^2 + 0,00225q_1q_2.$$

Таблиця 7.14 – Дисперсії коефіцієнтів регресії (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стюдента (t_p) [1]

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_b^2	0,002	t_{0p}	195,44
2	$S_{b_1}^2$	0,004	t_{1p}	6,57
3	$S_{b_2}^2$	0,004	t_{2p}	2,46
4	$S_{b_{11}}^2$	0,011	t_{11p}	8,22
5	$S_{b_{22}}^2$	0,011	t_{22p}	11,23
6	$S_{b_{12}}^2$	0,006	t_{12p}	6,00

Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 7.7-7.9.

У процесі аналізу встановлено, що показники ударної в'язкості приймають максимальних значень при вмісті наповнювачів: СК – 10 мас.ч., ГШ – 40 мас.ч. ($KC = 11,3$ кДж/м²).

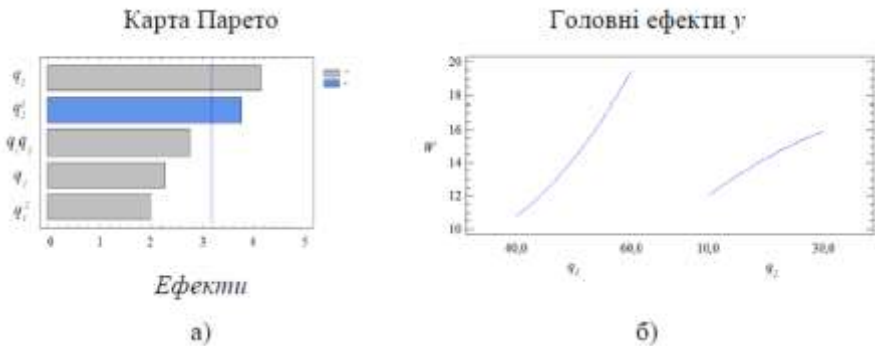


Рисунок 7.7 – Карта Парето (а) і головні ефекти у (б) [1].

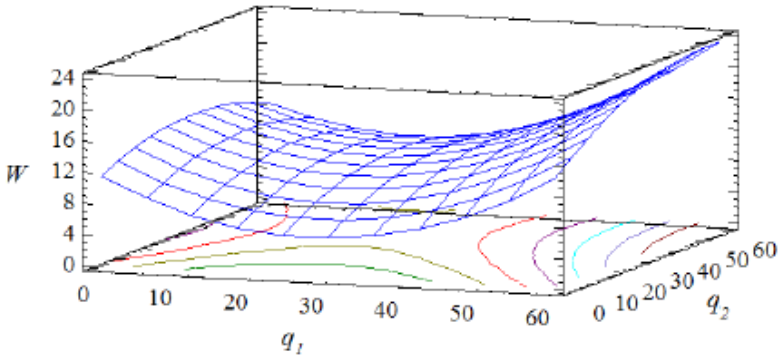


Рисунок 7.8 – Розрахункова поверхня відгуку $KC = f(q_1, q_2)$ [1].

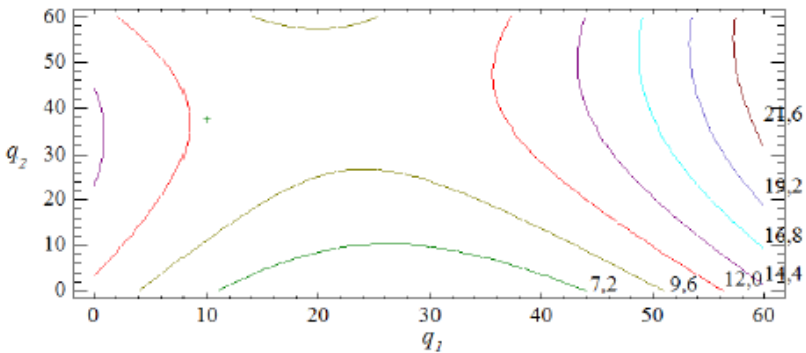


Рисунок 7.9 – Контури розрахункової поверхні відліку [1].

Контрольні питання

1. Для чого потрібна матриця експерименту?
2. Яким чином будується матриця планування експерименту?
3. Як визначаються коефіцієнти регресії?
4. Для чого проводиться статистичне оброблення результатів експерименту?
5. За якими критеріями перевіряють результати експерименту?

6. За яким критерієм перевіряють відтворюваність результатів дослідів?

7. Який критерій визначає значущість коефіцієнтів рівняння регресії?

8. Яким чином оцінюють адекватність отриманої моделі?

Література

1. Лещенко О.В. Розробка нановуглецевовмісних епоксикомпозитів, наповнених неорганічними і органічними сполуками, для підвищення експлуатаційних характеристик деталей транспорту: дис. канд. техн. наук : спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Лещенко Олександр Валерійович. – Херсон, 2018. – 189с.

Практична робота 8.

РОЗРОБКА ТА ОПТИМІЗАЦІЯ КОРОЗІЙНОТРИВКИХ ЗАХИСНИХ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ

Мета роботи: ознайомитись з етапами розробки та отримати практичні навички оптимізації захисних епоксидних покриттів за корозійною тривкістю.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботі [1].

Враховуючи, що розроблені матеріали передбачено експлуатувати у різних агресивних середовищах, однією із вагомих експлуатаційних характеристик є корозійна тривкість. При визначенні корозійної тривкості розроблених матеріалів, необхідно враховувати здатність розроблених матеріалів зберігати адгезійну та когезійну міцність під дією зовнішніх факторів (вологість, температура) та часу. Окрім того, важливою характеристикою корозійнотривкого покриття є швидкість проникнення агресивного середовища через полімер до основи, що свідчить про технологічність при нанесенні, а отже і надійність в умовах експлуатації.

Для антикорозійного захисту деталей, технологічного устаткування, що експлуатуються у агресивних середовищах, досліджували розроблені матеріали для поверхневого шару захисних покриттів на основі епоксидного зв'язувача з двокомпонентним бідисперсним наповнювачем, вміст якого попередньо визначали методом математичного планування експерименту. Випробовували чотири варіанти антикорозійного епоксикомпозитного покриття (ЕКП) [1]:

- ЕКП 1 – матриця (контрольний зразок);
- ЕКП 2 (СК (10 мас.ч.) + ГШ (20 мас.ч.)).
- ЕКП 3 (СК (10 мас.ч.) + ГШ (40 мас.ч.));
- ЕКП 4 (СК (20 мас.ч.) + ГШ (40 мас.ч.));

де СК – стеарат кальцію, ГШ – гранульований шлак.

Доведено, що найменшою корозійною тривкістю у досліджуваних середовищах характеризується епоксидна матриця

(рис. 8.1), чії показники опору впродовж 30 діб дослідження становлять найменшого значення, а саме:

- у середовищі сірчаної кислоти – $R = 16,0...18,0 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ (до 10 діб) і $R = 15,0...16,0 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ (після 10 діб);

- у середовищі морської води – $R = 18,0...20,0 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ (до 5 діб) і $R = 18,0 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ (після 5 діб);

- у середовищі річкової води – $R = 27,0...28,0 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ (до 5 діб) і $R = 27,0 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ (після 5 діб).

Враховуючи наведені вище результати дослідження можна стверджувати, що найбільш агресивним середовищем є сірчана кислота. При цьому зменшення опору, що переважно приймає лінійний характер (зменшується впродовж дослідження), може свідчити про інтенсифікацію процесу дифузії внаслідок проникнення корозійно активних іонів і молекул води, до основи.

Паралельно аналізували значення ємності покриттів. Встановлено, що найвищими значенням ємності характеризується епоксидна матриця у розчині сірчаної кислоти – $C = 40...42 \text{ пФ/см}^2$, що добре узгоджується із результатами дослідження опору.

Надалі аналізували особливості зміни опору і ємності для захисних покриттів із частками бідисперсного наповнювача. Доведено, що у найбільш агресивному середовищі (сірчана кислота) максимальним значенням опору характеризується ЕКП-4 ($R = 27 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$). Зростання значення опору на 40 % (відносно епоксидної матриці) свідчить про суттєве сповільнення електрохімічних реакцій на поверхні основи, внаслідок утворення дифузійного бар'єру в об'ємі полімерного покриття. Це забезпечується максимальним ущільненням бідисперсної складової в об'ємі матриці з утворенням гідрофобної структури полімеру внаслідок оптимального вмісту стеарату кальцію. Отримані результати експериментальних досліджень корозійної тривкості таких матеріалів (ЕКП-4) у середовищі морської і річкової води додатково підтверджують високу хімічну стійкість розроблених матеріалів

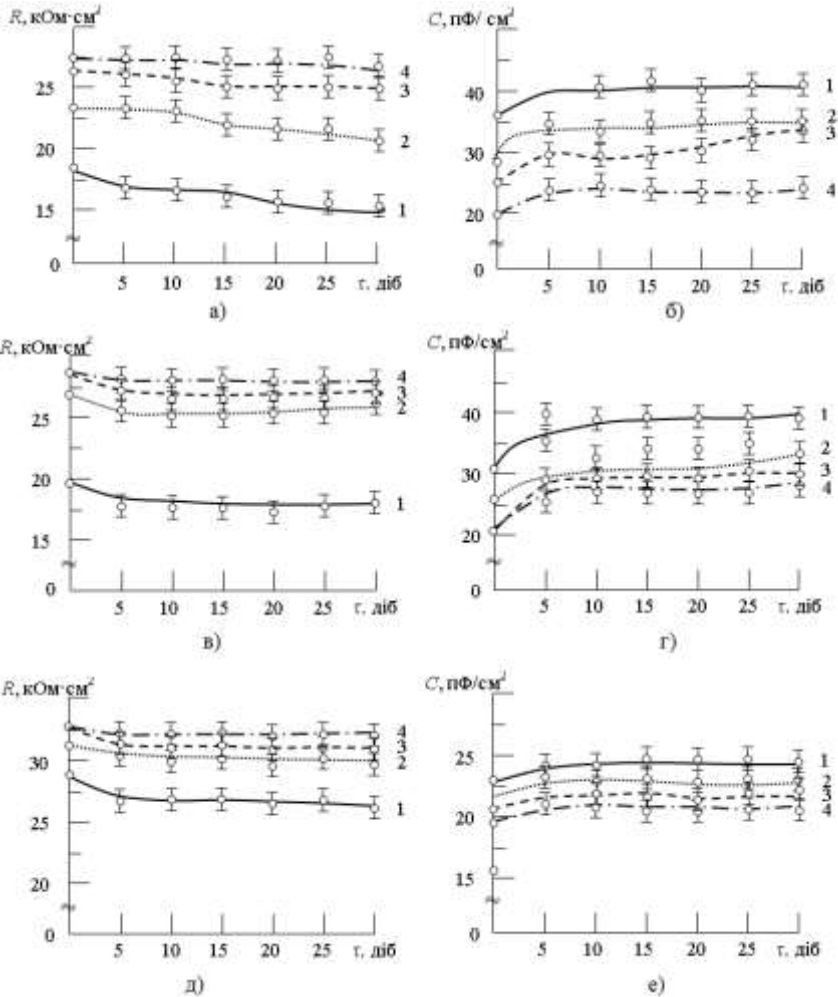


Рисунок 8.1 – Часова зміна опору (а, в, д) та ємності (б, г, е) епоксидних захисних покриттів при частоті 1 кГц у агресивних середовищах [1]:

а, б) 20 %-ий розчин сірчаної кислоти (ГОСТ 4204-77); в, г) морська вода (середня солоність 35 %); д, е) річкова вода (р. Дніпро);

1 – матриця (контрольний зразок); 2 – ЕКП 2 (СК (10 мас.ч.) + ГШ (20 мас.ч.)); 3 – ЕКП 3 (СК (10 мас.ч.) + ГШ (40 мас.ч.)); 4 – ЕКП 4 (СК (20 мас.ч.) + ГШ (40 мас.ч.)).

(рис. 8.1). Додатково встановлено, що достатньо високими показниками корозійної тривкості характеризується розроблений матеріал ЕКП-3, позаяк значення опору у середовищі сірчаної кислоти становить ($R = 25...26 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$). Водночас, заслуговує уваги значення ємності таких матеріалів (рис. 8.1, б, крива 3). Показано, що значення ємності хоча не є максимальним, серед досліджуваних зразків, але зростає після 15 діб витримки у агресивному середовищі до $C = 34 \text{ пФ/см}^2$. Вважали, що це вказує на процес сорбції полімером молекул агресивного середовища, внаслідок чого руйнуються нестійкі зв'язки.

Аналогічне явище спостерігали при витримці ЕКП-2 у середовищі морської води. Значення ємності зростає після 15 діб витримки у агресивному середовищі до $C = 34 \text{ пФ/см}^2$, при достатньо високому значенні опору $R = 26,0...27,0 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$. Водночас, максимальне значення опору ($R = 27,0...28,0 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) і найменше значення ємності ($C = 20,0...29,0 \text{ пФ/см}^2$) у середовищі морської води встановлено для розроблених матеріалів ЕКП-3 і ЕКП-4. Це свідчить про високий ступінь зшивання та формування гідрофобної структури полімеру, внаслідок чого зростає корозійна тривкість розроблених матеріалів.

Найменшу інтенсивність зміни параметрів R і C спостерігали при витримці розроблених матеріалів у середовищі річкової води (рис. 8.1, д, е), що свідчить про рівноважний процес дифузії впродовж всього дослідження (30 діб). При цьому, високими значеннями опору ($R = 32,0...35,0 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) і незначними значення ємності ($C = 20,0...23,0 \text{ пФ/см}^2$) у середовищі річкової води характеризуються всі розроблені композитні покриття (ЕКП-2, ЕКП-3, ЕКП-4).

На основі проведених досліджень, встановлено, що найбільш корозійнотривким покриттям у агресивному середовищі (кислота, морська і річкова вода) є матеріал, що містить: епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.), бідисперсний наповнювач – (СК (20 мас.ч.) + ГШ (40 мас.ч.)), твердник поліетиленполіамін ПЕПА (10 мас.ч.). Отримані результати опору таких матеріалів становлять максимального значення, а ємності – мінімального та є стабільними впродовж заданого часу дослідження.

Контрольні питання

1. З якою метою проводять вимірювання опору R та ємності C захисних покриттів?
2. Про що свідчать зміни значень опору R покриттів?
3. Яким чином значення опору R покриттів пов'язані з їх корозійною тривкістю?
4. Про що свідчить значення ємності C покриття?
5. Якими показниками R і C характеризуються найбільш корозійнотривкі покриття?

Література

1. Лещенко О.В. Розробка нановуглецевовмісних епоксикомпозитів, наповнених неорганічними і органічними сполуками, для підвищення експлуатаційних характеристик деталей транспорту: дис. канд. техн. наук : спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Лещенко Олександр Валерійович. – Херсон, 2018. – 189с.

Практична робота 9.

РОЗРОБКА ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ СТІЙКИХ В УМОВАХ ГІДРОАБРАЗИВНОГО ЗНОШУВАННЯ

Мета роботи: ознайомитися з етапами розробки епоксидних покриттів стійких в умовах гідроабразивного зношування та отримати практичні навички їх оптимізації.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботах [1 - 3].

Розроблені епоксидні композити і покриття на їх основі повинні характеризуватися поліпшеними фізико-механічними властивостями, що дозволить підвищити надійність їх експлуатації в умовах гідроабразивного зношування. Тому, випробовували чотири варіанти покриттів, які характеризуються максимальними значеннями фізико-механічних характеристик (табл. 9.1).

Кут атаки гідроабразивної суміші ($\alpha = 75^\circ$), при дослідженні гідроабразивної зносостійкості розроблених матеріалів, вибирали на основі результатів дослідження, що висвітлено у працях [1, 2], де домінують високі значення тангенційних і нормальних напружень удару гідроабразивної суміші, а отже, можливий максимальний знос полімеру, виражений пластичним деформуванням чи крихким руйнуванням.

Аналіз результатів дослідження гідроабразивної зносостійкості розроблених матеріалів, дозволив встановити, що максимальна інтенсивність зношування характерна для епоксидної матриці, позаяк її значення становить – $I = 0,80 \%$ (рис. 9.1). Аналіз поверхні матеріалу після випробовування дозволив виявити дефекти у вигляді заглиблень, викликаних багатократним пластичним деформуванням і вимиванням водо-абразивною сумішшю.

Таблиця 9.1 – Фізико-механічні властивості розроблених матеріалів [3]

Матеріал наповнювача	Кількість полідисперсного наповнювача, q , мас.ч.	Руйнівні напруження при згинанні, σ_{32} , МПа	Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	Ударна в'язкість, W , кДж/м ²
ЕКП 1	-	48,0	2,9	7,0
ЕКП2	СК (10 мас.ч.) ГШ (20 мас.ч.)	78,3	5,0	10,8
ЕКП 3	СК (10 мас.ч.) ГШ (40 мас.ч.)	80,0	5,4	11,3
ЕКП 4	СК (20 мас.ч.) ГШ (40 мас.ч.)	81,6	5,6	10,8

Примітка: СК-стеарат кальцію;
ГШ – гранульований шлак.

Найменшу інтенсивність зношування, яка становить $I = 0,23$ %, виявлено для композиту ЕКП 3 із вмістом часток стеарату кальцію (10 мас.ч.) і гранульованого шлаку (40 мас.ч.). Механізм зношування таких композитів зумовлений фізико-механічними процесами мікрорізання поверхневого шару під дією абразивних часток за визначеного кута атаки гідроабразивної суміші ($\alpha = 75^\circ$). Це свідчить про незначний вплив тангенційних і нормальних напружень удару гідроабразивної суміші, а, отже, й підвищену стійкість розроблених матеріалів до зношування у процесі експлуатації. Внаслідок цього формується матеріал із жорсткою поверхнею, що попереджує утворення мікротріщин при ударі гідроабразивної суміші. Слід зауважити, що інтенсивність зношування ЕКП2 і ЕКП4 на 55...65 % ($I = 0,27...0,36$) є меншою порівняно із епоксидною матрицею, що дозволяє також використовувати розроблені матеріали для захисту поверхонь деталей від гідроабразивного зношування.

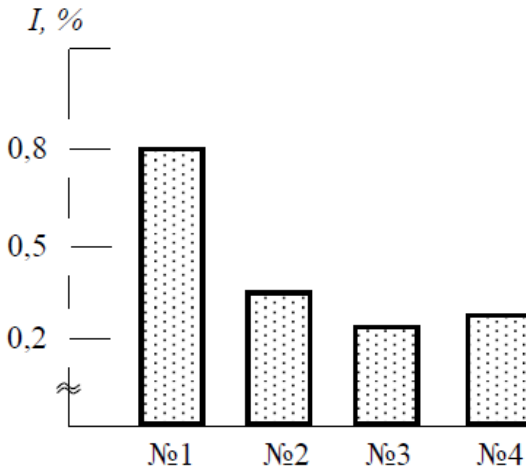


Рисунок 9.1 – Залежність інтенсивності зношування (I , %) при куті атаки гідроабразиву $\alpha = 75^\circ$ від вмісту інгредієнтів у композитах: №1 – ЕКП 1 (матриця, контрольний зразок); №2 – ЕКП 2; №3 – ЕКП 3; №4 – ЕКП 4 [3].

Контрольні питання:

1. На які фізико-механічні властивості покриттів звертається особлива увага для підвищення надійності їх експлуатації в умовах гідроабразивного зношування?
2. Чим керувались при виборі кута атаки гідроабразивної суміші?
3. Як оцінювали гідраабразивну стійкість розроблених матеріалів?
4. Чим зумовлений механізм зношування композитів?
5. Які показники слід враховувати при визначенні оптимального варіанту покриття?

Література

1. Букетов А.В. Дослідження гідроабразивного зношування градієнтних епоксикомпозитів / А. Букетов, П. Стухляк, І. Чихіра // Вісник ТНТУ, 2011. – Том 16. - №1. – с.33 – 42.
2. Голотенко С.М. Розробка нових матеріалів на основі епоксиполімерів і металовуглецевої композиції: Дис. канд. техн. наук. Луцьк, 2005. 157 с.
3. Лещенко О.В. Розробка нановуглецевовмісних епоксикомпозитів, наповнених неорганічними і органічними сполуками, для підвищення експлуатаційних характеристик деталей транспорту: дис. канд. техн. наук : спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Лещенко Олександр Валерійович. – Херсон, 2018. – 189с.

Практична робота 10. ЕПОКСИКОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ І ПОКРИТТЯ НА ЇХ ОСНОВІ З ПІДВИЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Мета роботи: ознайомитись з сучасними епоксикомпозитними матеріалами і покриттями на їх основі та галузями їх застосування.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботі [1].

На основі проведених комплексних досліджень розроблено матеріали для покриттів функціонального призначення, а саме: епоксидний адгезив з нанодисперсною добавкою і полідисперсною, антикорозійне захисне покриття, покриття стійке до гідроабразивного зношування [1].

ЕКП-1. Епоксидний адгезив із нановуглецевою добавкою. Основне призначення: використання полімерного матеріалу із нановуглецевою добавкою заплановано для ремонту нерухомих з'єднань механізмів, обладнання та пристроїв; доцільним є використання розробленого матеріалу також для ремонту корпусних конструкцій, склеювання деталей (сталей, кольорових, чавунів і неметалів за наявності армуючих тканин).

Основні компоненти при формуванні адгезиву:

- | | |
|-----------------------------------|----------------|
| - епоксидна діанова смола (ЕД-20) | 100 мас.ч. |
| - твердник (ПЕПА) | 10...12 мас.ч. |
| - вуглецеві нанотрубки | 0,05 мас.ч. |

За температури зшивання $T = 393 \pm 2 \text{ K}$ і режимів ультразвукової обробки такі адгезиви характеризуються наступними властивостями:

- адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 56,9 \text{ МПа}$;
- адгезійна міцність при зсуві – $\tau = 11,3 \text{ МПа}$;
- залишкові напруження – $\sigma_z = 0,9 \text{ МПа}$.

Технологія формування ЕКП-1 складається з таких операцій:

- підготовка поверхні до відновлення, при цьому аналізують дефекти поверхні;

- знімання шару металу на глибину пошкодження (операцію можливо виконувати на токарному верстаті).

- приготування композицій. Дозування компонентів і підготовка наповнювачів (нанопорошок просушують у сушильній шафі при температурі 323...353 К упродовж 2 год). До епоксидної смоли додають нанонаповнювач у відповідному співвідношенні і проводять ультразвукове диспергування (за встановлених режимів). Надалі вводять твердник безпосередньо перед нанесенням композиції на сталеву поверхню;

- нанесення композицій (пульверизаційним методом, або механічним). Товщина адгезиву становить – 0,1...0,5 мм;

- полімеризація адгезиву (полімеризація адгезиву при температурі $T = 293...323$ К впродовж часу $\tau = 30...120$ хв.). Для релаксації залишкових напружень і підвищення експлуатаційних характеристик повний час полімеризації становить 72 год.

ЕКП-2. Епоксидний адгезив із полідисперсною добавкою.

Основне призначення: використання як адгезійного шару для довговимірних поверхонь складного профілю. Розроблений матеріал має високі показники адгезійних властивостей, а термін його експлуатації – 3...5 років. За рахунок оптимізації вмісту нанодисперсної і дисперсної добавок (методом математичного планування експерименту) забезпечується синдиментаційна стійкість покриття. Це дозволяє наносити рівномірний шар покриття, а отже і забезпечувати максимальну адгезійну міцність до металевої основи, що у процесі експлуатації попереджує утворення підплівкової корозії. Використання стеарату кальцію у якості наповнювача додатково забезпечує гідрофобність адгезійного шару.

Технологія формування ЕКП-2 складається з таких операцій:

- підготовка поверхні (видалення різних забруднень, окалини, іржі методом піскоструминної обробки та знежирювання);

- приготування композицій (попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20, підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і її витримка при даній температурі впродовж часу $\tau = 20 \pm 0,1$ хв; дозування нано- і дисперсного наповнювачів і введення їх у епоксидний олігомер (у послідовності нанодисперсний порошок УЗО → дисперсний порошок УЗО); охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу $\tau = 60 \pm 5$ хв; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу

$\tau = 5 \pm 0,1$ хв.; - нанесення адгезійного шару (пulверизаційним методом, або механічним). Товщина адгезиву становить $- 0,1 \dots 0,5$ мм;
 - полімеризація композиту (полімеризація адгезійного шару при температурі $T = 293 \dots 323$ К впродовж часу $\tau = 30 \dots 120$ хв, що забезпечує високий ступінь зшивання макромолекул з утворенням просторової сітки полімеру, подальше нанесення поверхневого шару).

Основні компоненти при формуванні адгезиву:

- епоксидна діанова смола (ЕД-20) 100 мас.ч.
- твердник (ПЕПА) 10...12 мас.ч.
- вуглецеві нанотрубки 0,05 мас.ч.
- стеарат кальцію 20 мас.ч.

За температури зшивання $T = 393 \pm 2$ К і режимів ультразвукової обробки такі адгезиви характеризуються наступними властивостями:

- адгезійна міцність при відриві $-\sigma_a = 61,5$ МПа;
- адгезійна міцність при зсуві $-\tau = 12,7$ МПа;

ЕКП-3. Антикорозійне захисне покриття. Основне призначення: поліпшення антикорозійних властивостей поверхонь технологічного устаткування, зокрема морського та річкового транспорту (палубні механізми, елементи палуби, надбудов, корпус судна). Розроблений матеріал містить адгезійний шар, що забезпечує підвищення адгезійної міцності композиту до основи, та поверхневий шар, що наносять на частково полімеризований епоксикомпозит з метою поліпшення корозійної тривкості деталей технологічного устаткування.

Розроблений матеріал має високі показники фізико-механічних, теплофізичних властивостей і корозійної тривкості, а термін його експлуатації $- 4 \dots 6$ років. Низька вартість інгредієнтів полімерної композиції (за рахунок використання відходів від промислового виробництва), порівняно з відомими матеріалами, та високі показники механічної міцності і корозійної тривкості дозволяють підвищити термін експлуатації, а також міжремонтних періодів роботи.

Технологія формування ЕКП-3 складається з операцій, які використовують для формування ЕКМ-2.

Адгезійний шар складається з наступних компонентів, мас.ч.:

- епоксидна діанова смола (ЕД-20) 100 мас.ч.
- твердник (ПЕПА) 10...12 мас.ч.
- вуглецеві нанотрубки 0,05 мас.ч.

- стеарат кальцію 20 мас.ч.

Поверхневий шар складається з наступних компонентів, мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20 100 мас.ч.

- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) 10 мас.ч.

- стеарат кальцію 20 мас.ч.

- гранульований шлак 40 мас.ч.

Адгезійний та поверхневий шари наносять традиційними способами. Найбільш продуктивним і технологічним є метод пневматичного розпилення, який дозволяє наносити рівномірні за товщиною шари матеріалу на поверхні складної конфігурації. Для релаксації залишкових напружень і підвищення експлуатаційних характеристик повний час полімеризації становить 72 год.

ЕКП-4 Епоксидне покриття стійке до гідроабразивного зношування. Основне призначення – забезпечення гідроабразивної зносостійкості елементів гідравлічних систем (міжфланцеві ущільнення, суднова арматура, елементи трубопроводів). Доцільним є використання розробленого матеріалу для формування ущільнень, у тому числі для морського і річкового транспорту. Розроблений матеріал містить адгезійний шар, що забезпечує підвищення адгезійної міцності композиту до основи, та функціональний шар, що наносять на частково полімеризований епоксикомпозит з метою підвищення гідроабразивної зносостійкості.

Технологія формування ЕКП-4 складається з операцій, які використовують для формування ЕКМ-2.

Адгезійний шар складається з наступних компонентів: мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20 100 мас.ч.

- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) 10 мас.ч.

- нанопаповнювач ВНТ 0,05 мас.ч.

Поверхневий шар складається з наступних компонентів, мас.ч.:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20 100 мас.ч.

- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) 10 мас.ч.

- стеарат кальцію 10 мас.ч.

- гранульований шлак 40 мас.ч.

Результати порівняльних випробувань фізико-механічних, теплофізичних властивостей і зносостійкості розроблених і відомих матеріалів свідчать про високі експлуатаційні характеристики і доцільність використання нових композитів (табл. 10.1).

Розроблені антикорозійні покриття, технології їх формування та нанесення впроваджено на ПП «Інженерне бюро «Корвет»» (Україна, м. Херсон), що дозволяє відмовитись від використання традиційних ґрунтовок і покриттів. Розроблені покриття і технології їх формування та нанесення впроваджено на підприємстві LECH-POL DYSTRYBUCJA (Польща), що дозволяє підвищити адгезійні і фізико-механічні властивості захисних покриттів кузовів вантажних автомобілів.

Таблиця 10.1 – Порівняльні показники властивостей розроблених і відомих композитних матеріалів та покриттів на їх основі [1]

Показник	ЕКП-1	ЕКП-2	ЕКП-3	ЕКП-4	ЕКП-5	ЕКП-6
Адгезійна міцність, σ_a , МПа,	56,9	61,5	45,7	45,0	24,0	-
Руйнівні напруження при згинанні, σ_z , МПа	89,6	62,3	81,6	80,0	68,0	32,0
Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	3,3	4,1	5,6	5,4	2,2	2,0
Теплостійкість, T , К	344	344	352	356	343	343
Відносна інтенсивність зношування, I , %	-	-	0,27	0,23	-	0,16
Корозійна тривкість (опір покриття впродовж 30 діб витримки у морській воді), R , $\text{кОм} \cdot \text{см}^2$	-	-	28,0	26,0	21,3	18,4
Товщина плівки, мкм	до 0,1	до 0,25	до 1,0	до 1,0	0,1...0,2	0,2...0,5
Час повної полімеризації, год	72...85	72...85	72...92	72...92	168	240
Вартість покриття, у.о./кг	8,0	7,5	6,5	6,5	12,4	14,1

Примітка: ЕКП-1, ЕКП-2, ЕКП-3 – розроблені нові епоксидні покриття; ЕКП-4 – Kronapur (Великобританія); ЕКП-5 – Hempel (Фінляндія).

Контрольні питання:

1. Які компоненти та в якій кількості входять до складу епоксидного адгезиву ЕКП-1?
2. З яких операцій складається технологія формування ЕКП-1?
3. Поясніть призначення епоксидного адгезиву ЕКП-2 та які його складові компоненти?
4. З яких операцій складається технологія формування ЕКП-2?
5. З яких компонентів складається епоксикомпозит ЕКП-3 та його основне призначення?
6. З яких операцій складається технологія формування ЕКП-3?
7. Охарактеризуйте призначення та склад покриття ЕКП-4.

Література

1. Лещенко О.В. Розробка нановуглецевомісних епоксикомпозитів, наповнених неорганічними і органічними сполуками, для підвищення експлуатаційних характеристик деталей транспорту: дис. канд. техн. наук : спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Лещенко Олександр Валерійович. – Херсон, 2018. – 189с.

Практична робота 11. ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНИХ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ, ЩО НАПОВНЕНІ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Мета роботи: ознайомитись з методикою дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксидних нанокompозитів.

Основна частина

Основна частина до практичної роботи присвячена ознайомленню з науковими результатами та їх аналізом, що викладено в роботах [1 - 10].

11.1. Дослідження адгезійної міцності. Відомо, що адгезійна міцність – одна з важливих експлуатаційних характеристик захисних покриттів. Досліджували вплив вмісту наповнювачів різної природи і дисперсності на адгезійні властивості покриттів до металевої основи, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно з ГОСТ 14760-69 (рис. 11.1). Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно з ГОСТ 14759-69 (рис. 11.2), аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталених зразків при відриві становив – $d = 25$ мм. Площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

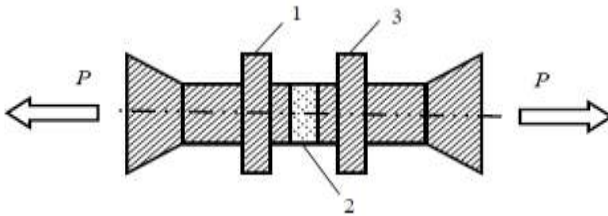


Рисунок 11.1 – Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів при відриві: 1, 3 – основа; 2 – композиція [1].

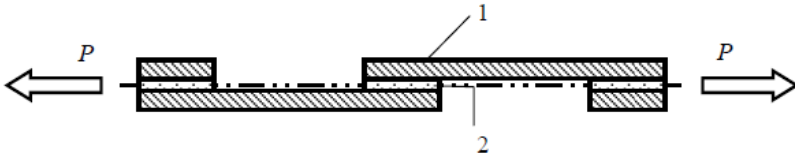


Рисунок 11.2 – Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів при зсуві: 1 – основа; 2 – композиція [1].

11.2. Дослідження залишкових напружень. Залишкові напруження у КМ визначали консольним методом [121]. Величину σ_z визначали за формулою [1]:

$$\sigma_z = \frac{HE \delta^3}{3L^3 (\delta + \delta^*) \delta^*}, \quad (11.1)$$

де: H – відхилення основи від початкового положення, м;

E – модуль пружності основи ($E = 2,1 \times 10^8$ Па);

L – довжина основи з покриттям, м;

δ – товщина основи, м;

δ^* – товщина покриття, м.

Покриття товщиною $\delta = 0,1 \dots 0,2$ мм формували на сталій основі (рис. 11.3). Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм; товщина – $\delta = 0,2$ мм. У процесі зшивання на межі поділу фаз «захисне покриття – металева основа» утворюються фізичні і хімічні зв'язки, що зумовлює виникнення залишкових напружень розтягу та відхилення консолі (у вигляді основи з покриттям), абсолютне значення якого (H) визначали у кінці дослідження (після полімеризації матеріалу упродовж часу $\tau = 72$ год).

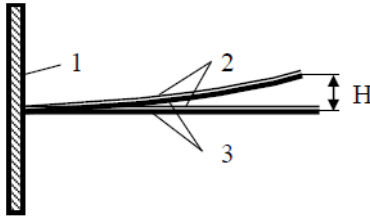


Рисунок 11.3 – Прогин зразка з покриттям після виникнення у останньому залишкових напружень: 1 – несуча опора, до якої кріпиться зразок з покриттям; 2 – покриття; 3 – пластина-підкладка зі сталі Ст. 3 (у вихідному стані і деформована після зшивання покриття) [1].

11.3. Методи фізико-механічних досліджень. Руйнівне напруження і модуль пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм (рис. 11.4).

Ударну в'язкість визначали двома методами:

Перший метод. Ударну в'язкість (W') визначали за методом Шарпі відповідно до ГОСТ 4647-80 на маятниковому копрі МК-30 при температурі $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Використовували зразки з такими параметрами без надрізу: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $40 \pm 0,5$ мм. Другий метод. Ударну в'язкість (W'') визначали на зразках з розмірами $10 \times 15 \times 75$ мм без надрізу. Випробування проводили на копрі RKP-300 для високошвидкісного навантаження (5,2 м/с) і реєстрацією діаграми деформування в координатах «навантаження – час» і «навантаження – згин зразка». Загальну роботу ударного руйнування матеріалу A розглядали як сукупність роботи зародження A_z і роботи поширення тріщини A_p .

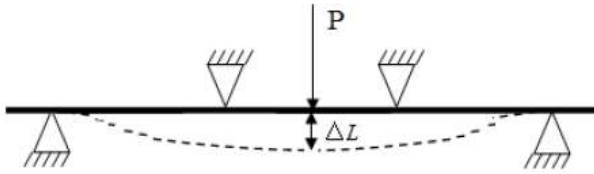


Рисунок 11.4 – Схема установки для дослідження руйнівного напруження та модуля пружності: P – сила навантаження; ΔL – прогин зразка [1].

11.4. Дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксидних нанокompозитів, наповнених вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Епоксидний композит, наповнений ВНТ, формували за технологією описаною у працях [3-6], що передбачає використання ультразвукового диспергування композицій і виконання наперед заданого температурно-часового режиму затвердження.

Дослідження проводили у два етапи. На початковому етапі досліджували вплив вмісту ВНТ на адгезійну міцність при відриві (σ_a), зсуві (τ) і залишкові напруження (σ_z) у нанокompозитних матеріалах (НКМ).

Введення у епоксидний олігомер часток ВНТ за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас.ч. призводить до підвищення показників адгезійної міцності при відриві НКМ до $\sigma_a = 34,8 \dots 48,3$ МПа (рис. 11.5, крива 1), що характерно для початкової взаємодії активних центрів наповнювача з гідроксильними та епоксидними групами зв'язувача. Збільшення вмісту добавки до $q = 0,050$ мас.ч. приводить до появи максимуму на кривій залежності адгезійної міцності НКМ від вмісту ВНТ. При цьому, адгезійна міцність НКМ становить $\sigma_a = 56,9$ МПа. Вважали, підвищення адгезійних характеристик НКМ за такого вмісту ВНТ зумовлено перебігом фізико-хімічних процесів, які значною мірою посилюються при впливі УЗО. При цьому сегменти епоксидного олігомеру активуються до міжфазової взаємодії з активними центрами наповнювача, що під час подальшого зшивання забезпечує упорядкованість їх структури.

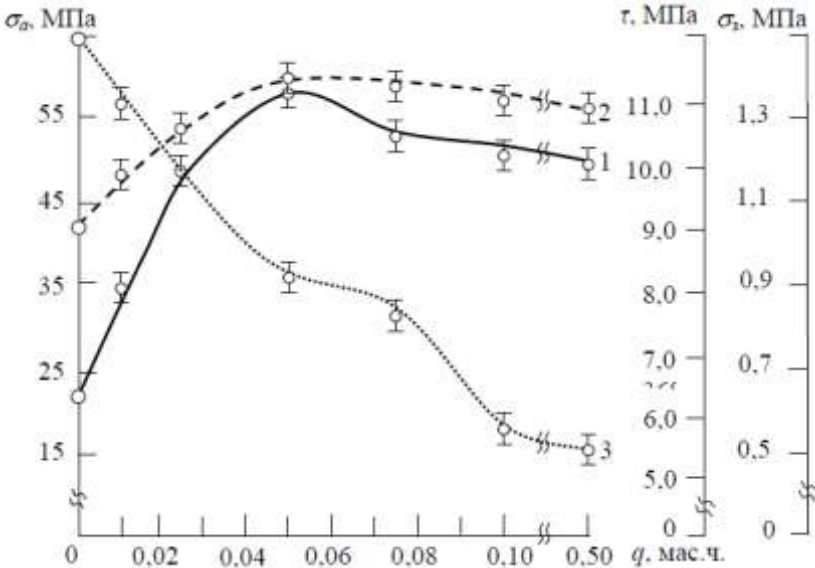


Рисунок 11.5 – Залежність адгезійних властивостей і залишкових напружень у НКМ від вмісту ВНТ: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – адгезійна міцність при зсуві (τ); 3 – залишкові напруження (σ_z) [1].

Водночас слід зазначити, що збільшення вмісту наночастинок до $q = 0,075 \dots 0,500$ мас.ч. призводить до незначного зменшення адгезійної міцності НКМ до металевої основи. Доведено (рис. 11.5), що за такого наповнення адгезійна міцність матеріалів становить $\sigma_a = 48,7 \dots 53,6$ МПа. Тому слід зазначити, що наповнення композитів нанотрубками за вмісту понад $q = 0,050$ мас.ч., з умовою використання матеріалу як адгезиву, не рентабельно з економічної і практичної точки зору. Отримані результати можна пояснити формуванням концентраторів напружень, які виникають при перенасиченні ВНТ, що супроводжується підвищенням в'язкості системи. За рахунок цього формується адгезив з більш жорсткою структурою. Враховуючи при цьому товщину адгезиву ($\delta = 80 \dots 100$ мкм), можна стверджувати, що цей фактор негативно впливає на експлуатаційні характеристики розроблених матеріалів.

Надалі, під час аналізу результатів дослідження впливу вмісту ВНТ на адгезійну міцність при зсуві НКМ (рис. 11.5, крива 2) спостерігали подібну тенденцію. Доведено, що при введенні наночастинок за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас.ч. адгезійна міцність НКМ підвищується відносно обробленої УЗО матриці ($\tau = 9,0$ МПа) і становить $\tau = 9,8 \dots 10,5$ МПа. Збільшення вмісту добавки до $q = 0,050$ мас.ч. приводить до появи максимуму на кривій залежності адгезійної міцності від кількості ВНТ ($\tau = 11,3$ МПа). При введенні ВНТ за вмісту $q = 0,075$ мас.ч. значення дотичних напружень знаходяться в межах $\tau = 11,1$ МПа. При введенні наночастинок за вмісту $q = 0,100 \dots 0,500$ мас.ч. встановлено незначне зниження величини дотичних напружень $\tau = 10,9 \dots 11,0$ МПа.

У процесі експериментальних досліджень виявлено, що крива залежності адгезійної міцності при зсуві корелює з динамікою адгезійних властивостей НКМ при відриві, залежно від вмісту ВНТ. Особливу увагу слід звернути на те, що за вмісту наночастинок $q = 0,050$ мас.ч. встановлено максимальні значення адгезійної міцності при відриві (σ_a) і зсуві (τ). Отримані результати дослідження дозволяють констатувати, що наповнення зв'язувача частками ВНТ за оптимального вмісту ($q = 0,050$ мас.ч.) зумовлює формування ізотропної епоксидної системи. Такі адгезиви доцільно використовувати як захисні покриття на довговимірні поверхні складного профілю, а також як матеріал для відновлення поверхонь різного функціонального призначення.

Експериментально встановлено, що при введенні ВНТ за вмісту $q = 0,010 \dots 0,025$ мас.ч. залишкові напруження зменшуються (відносно епоксидної матриці) і становлять $\sigma_z = 1,2 \dots 1,3$ МПа. Введення ВНТ за вмісту $q = 0,050$ мас.ч. забезпечує формування матеріалу із залишковими напруженнями $\sigma_z = 0,9$ МПа. Надалі збільшення вмісту ВНТ до $q = 0,075 \dots 0,500$ мас.ч. зумовлює монотонне зниження залишкових напружень у НКМ. Отримані результати і порівняльний аналіз залежності адгезійної міцності та залишкових напружень у НКМ від вмісту ВНТ свідчать про складний механізм перебігу фізико-хімічних процесів під час полімеризації матеріалів та релаксаційних процесів при подальшій експлуатації розроблених композитів.

На наступному етапі досліджено вплив вмісту ВНТ на модуль пружності при згинанні (E) і руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}) НКМ.

Аналіз кривої залежності модуля пружності при згинанні від вмісту ВНТ (рис. 11.6, крива 1) дозволяє стверджувати, що введення добавки за вмісту $q = 0,010 \dots 0,050$ мас.ч. сприяє підвищенню показників міцності композитів до $E = 3,00 \dots 3,23$ ГПа.

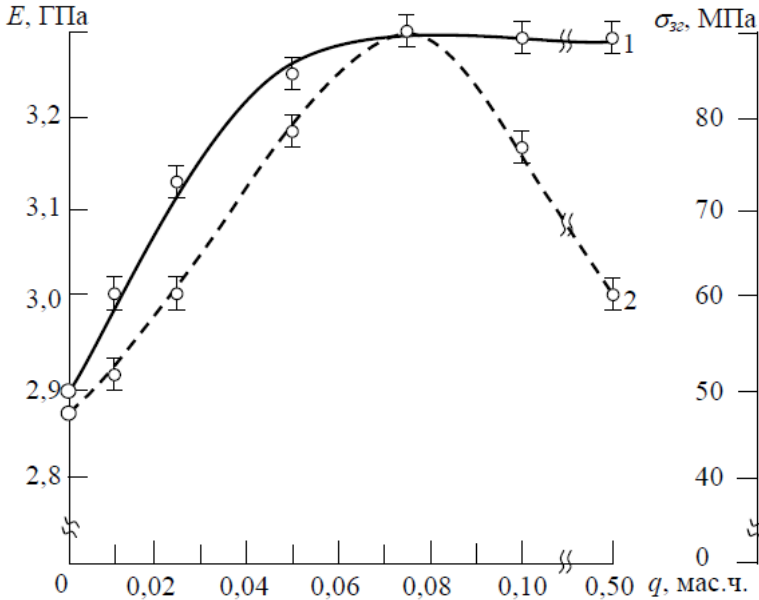


Рисунок 11.6 – Залежність модуля пружності при згинанні (E) і руйнівних напружень при згинанні (σ_{32}) НКМ від вмісту ВНТ: 1 – модуль пружності при згинанні (E); 2 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}) [1] .

Надалі збільшення вмісту наночасток до $q = 0,075 \dots 0,500$ мас.ч. зумовлює формування матеріалу із значенням модуля пружності при згинанні $E = 3,25 \dots 3,30$ ГПа. При цьому слід зауважити, що доцільним є використання матеріалу із вмістом ВНТ $q = 0,075$ мас.ч., позаяк показники модуля пружності такого НКМ є максимально високими. Додатково встановлено збільшення руйнівних напружень при згинанні НКМ до $\sigma_{32} = 51,0 \dots 79,0$ МПа відносно матриці, яке спостерігали при введенні ВНТ за вмісту $q = 0,01 \dots 0,050$ мас.ч.

(рис. 11.6, крива 2). Вважали, що це зумовлено рівномірним розподілом часток за об'ємом епоксидного зв'язувача, а також інтенсивним перебігом фізико-хімічних процесів взаємодії на межі поділу фаз «полімер – нанонаповнювач».

Збільшення вмісту добавки до $q = 0,075$ мас.ч. приводить до утворенням сіткової структури НКМ (внаслідок значної хімічної між фазової взаємодії) і появи максимуму на кривій залежності руйнівних напружень при згинанні від вмісту ВНТ. При цьому руйнівні напруження при згинанні НКМ становлять $\sigma_{32} = 89,6$ МПа.

Надалі введення наночасток за вмісту $q = 0,100 \dots 0,500$ мас.ч. призводить до зменшення руйнівних напружень при згинанні НКМ до $\sigma_{32} = 60,0 \dots 76,3$ МПа.

Для забезпечення стійкості до ударних навантажень, які виникають у процесі експлуатації передбачено використання вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Так як ВНТ характеризуються високою механічною міцністю, стійкі до критичних деформацій згинання, розтягування, стискання, наповнені реактопласти здатні змінювати структуру полімеру, а отже і протидіяти навантаженням ударного характеру. Попередньо порівнювали показники ударної в'язкості епоксидних композитів з різним вмістом часток ВНТ. Встановлено, що значення ударної в'язкості епоксидної матриці становить $W = 0,7$ Дж/см² (рис. 11.7, крива 1). При введенні часток ВНТ у епоксидний зв'язувач за вмісту $q = 0,010$ мас.ч. спостерігали стрімке зростання значення ударної в'язкості КМ до $W = 1,60$ Дж/см². Враховуючи умови формування (ультразвукове диспергування) і структуру наночасток (кожен атом sp^2 гібридизований і зв'язаний з трьома сусідніми атомами гексагональної решітки, що утворюють циліндричні структури з різною кількістю концентричних циліндрів) доцільно припустити, що стрімке зростання ударної в'язкості пов'язано із значною адсорбційною взаємодією полімеру й наповнювача, коли сили взаємодії на межі поділу фаз «полімер-наночастка» дають можливість розгорнути полімерну молекулу. Тим самим забезпечується фізико-хімічна взаємодія, а отже і зростання ударної в'язкості. Відповідно, енергія, що витрачена на руйнування композиту при ударному навантаженні досягає максимального значення $E = 2,4$ Дж. Введення часток ВНТ в межах $q = 0,025 \dots 0,500$ мас.ч. забезпечує монотонне зменшення показників ударної в'язкості КМ ($W = 1,20 \dots 0,7$ Дж/см²) і, відповідно, енергії

($E = 1,5 \dots 0,9$ Дж), затраченої на руйнування композитів (рис. 11.7, крива 1, 2). Аналіз праць [2 - 10] дозволяє констатувати, що висока поверхнева енергія та нано розмір часток ВНТ зумовлюють їх до схильності утворення агломератів (розміром від десятків до сотень мікрметрів), що перешкоджає рівномірному розподілу ВНТ в матриці та досягненню максимальної ефективності модифікування полімеру. Очевидно цим можна пояснити зменшення показників ударної в'язкості і відповідно енергії, яка витрачена на удар.

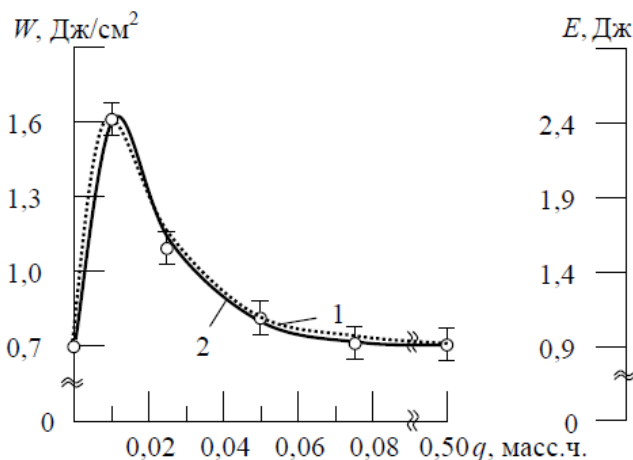


Рисунок 11.7 – Залежність ударної в'язкості (W) і енергії (E), що витрачена на руйнування матеріалів, від вмісту ВНТ: 1 – ударна в'язкість; 2 – енергія [1].

Для оцінки особливостей зародження і поширення тріщин при ударному навантаженні вважали за доцільне провести аналіз зміни навантаження (P) у часі (рис. 11.8, а) та залежності деформації КМ (Δl) від навантаження (P) (рис. 11.8, б). Руйнування епоксидних композитів при ударному навантаженні відбувається у декілька етапів: процес зародження тріщини (I), її поширення (II) та безпосередньо руйнування матеріалів (III).

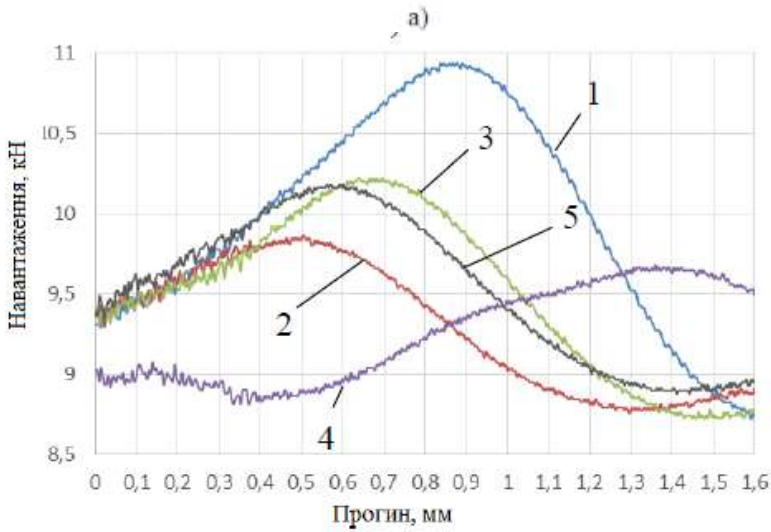
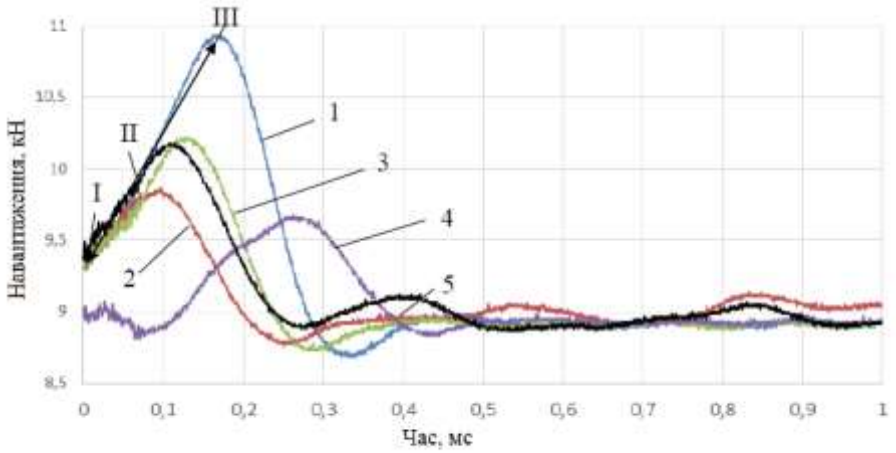
Аналіз залежності навантаження від тривалості удару КМ з частками ВНТ за вмісту $q = 0,010$ мас.ч. свідчить, що для НКМ,

порівняно з полімерною матрицею, максимальне значення навантаження в момент руйнування зразка збільшується на $\Delta P = 0,8$ кН, а час поширення тріщини зміщується праворуч по осі абсцис на $\Delta \tau = 0,07$ мс (порівняно із епоксидною матрицею) (рис. 11.8, а, табл. 11.1). Отже, перебіг фізико-хімічних процесів у епоксидному олігомері за присутності нанодисперсної складової оптимального вмісту зумовлює формування нанокompозиту із максимальною стійкістю до критичних деформацій згинання та удару.

Додатково, поверхня зламу матеріалу із частками ВНТ ($q = 0,010$ мас.ч.) характеризується наявністю перехідного (в'язкого і крихкого) хаотичного руйнування задіяного по всьому периметру композиту (рис. 11.9, а). Аналіз праць [2 - 10] свідчить, що параметри ВНТ в полімерній матриці значно відрізняються від параметрів нанотрубок у вільному стані. Персистентна довжина зменшується вдвічі, а фрактальна розмірність збільшується при впливі ультразвукового диспергування. У свою чергу, зменшення персистентної довжини гнучкої ВНТ свідчить про зростання гнучкості нанокompозиту в цілому. Додатковим підтвердженням наведених положень є отримане значення критичної деформації. Отже, максимальне значення критичної деформації серед досліджуваних НКМ становить $l = 0,90$ мм (для НКМ із вмістом ВНТ $q = 0,010$ мас.ч.), що на $\Delta l = 0,35$ мм, більше у порівнянні із епоксидною матрицею.

Тобто перехідний характер руйнування спостерігається коли при достатній пружності полімеру (за рахунок гнучкості нанодисперсної складової) переважають критичні навантаження у момент руйнування. У такому випадку частки ВНТ у сформованій сітці полімеру виступають бар'єром поширення тріщин.

При введенні у епоксидний зв'язувач часток ВНТ у кількості $q = 0,025...0,050$ мас.ч. спостерігали зменшення значення навантаження в момент руйнування КМ до $P = 9,8...10,3$ кН і часу поширення тріщини до $\Delta \tau = 0,50...0,70$ мс (рис. 11.8, а, табл. 11.1). Враховуючи можливість формування агломератів у зв'язувачі за присутності ВНТ із значною поверхневою енергією, спостерігали погіршення досліджуваних показників (P, τ).



б)

Рисунок 11.8 – Залежність часу поширення тріщини від навантаження (а) і прогину від навантаження (б) КМ з різним вмістом часток ВНТ, q , мас.ч.: 1 – 0,010; 2 – 0,025; 3 – 0,050; 4 – 0,075; 5 – 0,100 [1].

Додатковим підтвердженням наведених положень є фрактограми зламу даних НКМ. Для КМ із вмістом $q = 0,025$ мас.ч. ВНТ спостерігали в'язкий характер руйнування, який у більшості випадків свідчить про пружні властивості матеріалу (рис. 11.9, б). Однак, за даного вмісту ВНТ спостерігали зниження показників ударної в'язкості і параметрів (P , τ), що може свідчити про наявність мікропор у структурі полімеру, які виступають концентраторами напружень.

Таблиця 11.1 – Характеристика параметрів P , P' , τ , l при руйнуванні нанокомпозитів [1].

Вміст нанонаповнювача (ВНТ), q , мас.ч.	Навантаження, при якому починається поширення тріщин, P , кН	Максимальне навантаження руйнування, P' , кН	Час поширення тріщини, τ , мс	Значення критичної деформації, l , мм
Матриця	9,4	10,0	0,10	0,55
0,010	9,4	10,8	0,18	0,90
0,025	9,4	9,8	0,10	0,50
0,050	9,4	10,3	0,13	0,70
0,075	9,0	9,6	0,25	1,4
0,100	9,4	10,2	0,11	0,60

Водночас, при вмісту ВНТ $q = 0,050$ мас.ч. спостерігали присутність включень (рис. 11.9, в), які призводять до зменшення значення навантаження в момент руйнування, що, у свою чергу, зумовлює зменшення часу поширення тріщини, а отже і зниження ударної в'язкості. Відповідно такі НКМ характеризуються незначними значеннями критичної деформації $l = 0,50 \dots 0,70$ мм.



a)



б)



в)



г)



д)

Рисунок 11.9 – Вид макроруйнування епоксидних композитів, наповнених частками нанотрубок, q , мас.ч.: а) $-0,010$; б) $-0,025$; в) $-0,050$; г) $-0,075$; д) $-0,100$ [1].

Подальше збільшення вмісту ВНТ ($q = 0,075 \dots 0,100$ мас.ч.) призводить до зменшення показників P , τ , l (рис. 11.8, табл. 11.1) за рахунок формування дефектної структури (рис. 11.9, г, д) у об'ємі полімеру, відповідно при поширенні тріщини з великою швидкістю під час удару такі НКМ легко руйнуються.

Тобто такі матеріали характеризуються кінетично невірноваженим станом гетерогенної полімерної системи. Особливої уваги заслуговують значення навантаження в момент руйнування матеріалу і час поширення тріщини для КМ із вмістом ВНТ за $q = 0,075$ мас.ч. (табл. 11.1). Очевидно, що в момент руйнування матеріалу попередньо виник надкол (через дефекти структури) із подальшим руйнуванням КМ.

Контрольні питання:

1. Що являє собою адгезій на міцність?
2. Які методи дослідження адгезійної міцності Вам відомі? В чому їх сутність?
3. Яким методом визначають рівень залишкових напружень у КМ і в чому його сутність?
4. Які методи фізико-механічних досліджень Вам відомі?
5. Як впливає вміст вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у епоксидному олігомері на показники адгезійної міцності при відриві? Чим це можна пояснити?
6. Опишіть вплив вмісту ВНТ на адгезійну міцність при зсуві.

7. Яку залежність має модуль пружності при згинанні (E) і рівень руйнівних напружень при згинанні ($\sigma_{зг}$) НМК від вмісту ВНТ?
8. Якими показниками характеризуються ВНТ?
9. Охарактеризуйте вплив ВНТ на показники ударної в'язкості епоксикомпозитів.
10. Які етапи руйнування епоксидних композитів при ударному навантаженні Вам відомі?

Література

1. Лещенко О.В. Розробка нановуглецевовмісних епоксикомпозитів, наповнених неорганічними і органічними сполуками, для підвищення експлуатаційних характеристик деталей транспорту: дис. канд. техн. наук : спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Лещенко Олександр Валерійович. – Херсон, 2018. – 189с.
2. Brooker, R. D., Kinloch, A. J., and Taylor, A. C. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers, J. Adhesion, 86, 2010. pp. 726-741.
3. Yu.V. Suvorova, S.I. Alekseeva, M.A. Fronya, I.V. Viktorova. Investigations of physical and mechanical properties of polymeric nanocomposites (review), Diagnostika Materialov. 2013. 78(7). P. 1357-1368.
4. Atovmyan E.G., Badamshina E.R., Estrin Ya.I. et al. Polyfunctional CrossLinking Agents on the Fullerene C60 Base for Polyurethane Nanocomposites, European Polymer Congress 2005. Moscow, Abstracts, P.56.
5. M.M. Shokrieh, R. Rafiee, A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites, Mechanics of Composite Materials. 2010. 46(2). P. 155-172
6. J. P. Salvétat-Delmotte and A. Rubio, Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. Carbon 40, 2002. 1729-1734.
7. E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, Compos. Sci. Technol., 2001. 61, 1899-1912.
8. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. Москва: Машиностроение, 2008. 320 с.

9. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Куницький Ю.А. Структура багатошарових карбонанотрубок та нанокомпозитів на їх основі. Фізика і хімія твердого тіла. 2010. Т. 11, №2. С. 361-366.

10. Бородулин А. С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов. Энциклопедический справочник. 2012. Т. 6. С. 51-57.