

До питання моделювання адгезійної міцності захисного покриття залежно від складу та режимів отримання композиції

М. А. Долгов^а, Н. М. Букетова^б, Н. А. Зубрецька^в

^а Інститут проблем міцності ім. Г. С. Писаренка НАН України, Київ, Україна

^б Херсонська державна морська академія, Херсон, Україна

^в Київський національний університет технології та дизайну, Київ, Україна

Досліджено адгезійну міцність модифікованих магнітним полем і ультрафіолетовим опроміненням епоксикомпозитних покриттів, наповнених дисперсними частинками різної фізичної природи. Методом математичного планування експерименту оптимізовано склад і режими формування захисних епоксикомпозитних покриттів.

Ключові слова: епоксикомпозитне покриття, адгезійна міцність, випробування адгезійної міцності на відрив, математичне моделювання, планування експерименту, магнітна обробка, ультрафіолетове опромінення.

Постановка проблеми. Досягнення у галузі створення полімерних композитних матеріалів (КМ) дозволяють прогнозувати формувати композити з наперед заданими характеристиками. Прогрес у цьому напрямку пов'язаний з розширенням використання різних методів модифікування олігомерних композицій чи незалежно інгредієнтів матриці на попередній стадії формування покриттів (до введення твердника) зовнішніми енергетичними полями. Відомо, що полімерні композити під дією магнітної обробки (МО) і ультрафіолетового опромінення (УФО) суттєво змінюють свої властивості, що дозволяє розглядати їх як новий клас матеріалів – модифіковані полімерні композити [1–3]. Такі процеси модифікування, порівняно з традиційними, потребують менших енергетичних затрат, є екологічно вигідними та менш матеріалоемними.

Аналіз досліджень. Створення нових матеріалів на основі епоксидних систем потребує глибокого вивчення механізму їх формування в умовах впливу різних зовнішніх чинників, врахування комплексу фізико-механічних явищ, які визначають процеси міжфазної взаємодії та забезпечення технологічних режимів їх формування [3, 4]. У зв'язку зі складними структурними характеристиками і, як наслідок, властивостями КМ у сформованому вигляді, необхідністю врахування швидкості перебігу процесів зшивання під впливом енергетичних полів і дисперсних частинок різної фізичної природи, багатофакторністю процесів формування композитних систем на сьогодні відсутній єдиний науково обґрунтований підхід до оцінки різних методів їх отримання [4, 5].

Мета роботи полягає у дослідженні впливу дисперсних наповнювачів різної фізичної природи і режимів обробки композицій на адгезійну міцність КМ для оптимізації складу і технологічних аспектів формування покриттів із поліпшеними властивостями.

Матеріали і методика дослідження. Покриття формували на основі епоксидного олігомеру марки ЕД-20 (100 мас.ч), який зшивали твердником поліетиленполіаміном (10 мас.ч). Для поліпшення адгезійних властивостей композитних покриттів (КП) у композицію вводили дисперсні частинки. Основним наповнювачем слугував порошок цементу марки 400 дисперсністю 63 мкм, додатковим – газова сажа дисперсністю 10...20 мкм.

Магнітну обробку композиції здійснювали на розробленій раніше [6] установці до введення твердника упродовж 5...7 хв. Напруженість магнітного поля становила 500...530 А/м. Композицію, що мала товщину шару $h = 25...30$ мм, опромінювали за допомогою ультрафіолетового випромінювача з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1 [6]. Тривалість опромінення композицій (без твердника) $t = (20 \pm 0,2)$ хв, їх вага сягала (200 ± 10) г.

Затвердіння КП проводили за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка упродовж 2 годин за температури (293 ± 2) К; нагрівання до температури 443 К і витримка упродовж 2 годин; охолодження до температури (293 ± 2) К. Із метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували упродовж 60 годин на повітрі за температури (293 ± 2) К [6, 7].

Дослідження адгезійної міцності σ_a проводили згідно з ГОСТ 14760-69, вимірюючи опір відриву клейових з'єднань сталейних зразків на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с. Оптимізацію складу компонентів КП і режимів їх обробки енергетичними полями проводили за методом багатофакторного планування експерименту [8].

Обговорення експериментальних результатів. Відомо, що введення інгредієнтів при оптимальному вмісті і з різною дисперсністю у композицію забезпечує максимальне поліпшення властивостей КМ [5–7]. Тому при формуванні КМ використовували двокомпонентний полідисперсний наповнювач. Вміст основного наповнювача вибирали на основі результатів досліджень адгезійної міцності і фізико-механічних властивостей КМ. Показано, що оптимальний вміст основного наповнювача дисперсністю 63 мкм становить 80 мас.ч на 100 мас.ч епоксидної смоли [6]. Із метою поліпшення міжфазної взаємодії і відповідно підвищення адгезійних та когезійних характеристик матеріалу у КП додатково вводили дрібнодисперсний наповнювач (від 5 до 80 мас.ч на 100 мас.ч епоксидної смоли).

Для опису процесу формування покриттів використовували план повного факторного експерименту 2^3 . Параметром оптимізації слугувала адгезійна міцність захисних покриттів. Незалежні змінні (фактори) формування матеріалів: X_1 , X_2 – вміст основного і додаткового наповнювачів відповідно; X_3 – спосіб комплексної обробки композицій енергетичними полями.

Фактор X_3 вибрано на основі результатів досліджень адгезійної міцності захисних покриттів із двокомпонентним полідисперсним наповнювачем. Для покриття з частинками цементу і газової сажі встановлено два оптимальних варіанти комплексної обробки (табл. 1). Враховуючи результати досліджень адгезійної міцності захисних покриттів при оптимальному вмісті наповнювача, можна стверджувати, що обробка композицій за першим варіантом забезпечує поліпшення адгезійної міцності у 1,072 раза. Відповідно фактор X_3 для другого варіанту прийняли рівним 1,000, для першого – 1,072.

Т а б л и ц я 1

Склад компонентів покриттів та варіанти їх модифікування

Наповнювач (мас.ч на 100 мас.ч епоксидної смоли)		Варіант модифікування	
Цемент (основний)	Газова сажа (додатковий)	Перший	Другий
80	20	УФО смоли ЕД-20 із подальшою МО наповнювача	УФО композиції з її подальшою МО

Т а б л и ц я 2

Кодування вхідних факторів

Рівні варіювання факторів	Натуральні значення вхідних факторів		
	X_1	X_2	X_3
Нульовий рівень X_{0i}	80	20	–
Інтервал варіацій ΔX_i	20	10	–
Верхній рівень ($X_i = +1$)	100	30	1,072
Нижній рівень ($X_i = -1$)	60	10	1,000
Зіркова точка ($+\alpha = +1,215$)	104	32	–
Зіркова точка ($-\alpha = -1,215$)	56	8	–

Кодування факторів незалежних змінних для КП представлено у табл. 2. Відповідно до плану експерименту досліджували 15 комбінацій вхідних факторів формування КП. Розширена матриця планування та результати експерименту наведено у табл. 3.

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена [8]:

$$G_p = \frac{S_{u\max}^2}{\sum_{u=1}^n S_u^2} \leq G_{\tau(0,05; f_n; f_u)}, \quad (1)$$

де S_u^2 – дисперсія розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів для $m=2$, $S_u^2 = \Delta^2/2$; m – кількість паралельних дослідів; $S_{u\max}^2$ – найбільша з дисперсій; $G_{\tau(0,05; f_n; f_u)}$ – табличне значення критерію Кохрена при 5%-ному рівні значущості; f_n – кількість незалежних оцінок дисперсій, $f_n = n$; f_u – кількість ступенів вільності кожної оцінки, $f_u = m - 1$.

Коефіцієнти регресії розраховували за формулами:

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n y_u; \quad (2)$$

Т а б л и ц я 3

Розширена матриця планування та результати досліджень адгезійної міцності покриттів

№ досліду	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1^2 - 11/15$	$X_2^2 - 11/15$	$X_3^2 - 11/15$	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$	σ_a , МПа	
												Y_1	Y_2
1	+1	-1	-1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	-1	+1	64,3	65,4
2	+1	+1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	+1	62,1	63,3
3	+1	-1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	+1	-1	+1	67,2	67,5
4	+1	+1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	+1	+1	65,3	65,8
5	+1	-1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	+1	+1	+1	-1	62,4	63,1
6	+1	+1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	+1	-1	-1	68,4	69,3
7	+1	-1	+1	+1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	+1	-1	69,9	70,5
8	+1	+1	+1	-1	0,27	0,27	0,27	+1	-1	-1	-1	65,2	66,4
9	+1	-1,215	0	0	0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	0	63,9	64,4
10	+1	+1,215	0	0	0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	0	67,2	67,9
11	+1	0	-1,215	0	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	0	68,8	69,5
12	+1	0	+1,215	0	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	0	65,9	66,3
13	+1	0	0	-1,215	-0,73	-0,73	0,74	0	0	0	0	61,8	62,5
14	+1	0	0	+1,215	-0,73	-0,73	0,74	0	0	0	0	68,8	69,4
15	+1	0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	0	64,1	64,7

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n X_{i_u} \overline{y_u}; \quad (3)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n X_{i_u} X_{j_u} \overline{y_u}, \quad (4)$$

де X_{i_u} – значення незалежних змінних; $\overline{y_u}$ – показники властивостей КП.

Значущість коефіцієнтів регресії визначали за критерієм Стюдента:

$$|b_i| \geq \Delta b_i = t_{(0,05; f_y)} \frac{S_y}{\sqrt{n}}, \quad (5)$$

де S_y^2 – дисперсія відтворення (помилка досліду), $S_y^2 = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n S_u^2$; $t_{(0,05; f_y)}$ – 5%-на точка розподілу Стюдента з f_y ступенями вільності.

Рівняння регресії з урахуванням значущих факторів та перетворення квадратичної змінної записується у загальному вигляді:

$$Y = b'_0 + \sum_{1 \leq i \leq f \leq k} b_{ij} X_i X_j + \sum_{1 \leq i \leq k} b_{ii} (X_i^2 - \varphi), \quad (6)$$

де φ – коефіцієнт дисперсії відтворення.

Для того щоб перейти до звичайної форми запису рівняння регресії, знаходять величину вільного члена

$$b_0 = b'_0 - \sum_{1 \leq i \leq k} \varphi b_{ii}, \quad (7)$$

яка оцінюється з дисперсією $S_{b'_0}^2 = S_{b'_0}^2 + \sum_{1 \leq i \leq k} \varphi^2 S_{b_{ii}}^2$.

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2} \leq F_{T(0,05; f_{ад}; f_y)}, \quad (8)$$

де $S_{ад}^2$ – розрахункове значення дисперсії адекватності, $S_{ад}^2 = \frac{1}{n-k-1} \times \sum_{u=1}^n (\overline{y_u} - y_u)^2$; $F_{T(0,05; f_{ад}; f_y)}$ – табличне значення критерію Фішера при

5%-ному рівні значущості; $S_{ад}^2 = \frac{0,15}{5} = 0,03$; $f_{ад}$ – кількість ступенів вільнос-

ті дисперсій адекватності, $f_{ад} = n - \frac{(k+2)(k+1)}{2} = 15 - \frac{5 \cdot 4}{2} = 5$; f_y – кількість ступенів вільності дисперсії відтворюваності, $f_y = 4$ [8].

Послідовність статистичного аналізу даних реалізовано у програмі MS Excel. Результати моделювання адгезійної міцності захисного покриття залежно від складу та режимів отримання композиції наведено у табл. 4.

Перевірка даних експерименту за критерієм Кохрена [8] для фіксованої ймовірності $P = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія S_u^2 розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів дорівнює 4,35. Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{p(0,05;15;1)} = 0,17$, табличне значення $G_{T(0,05;15;1)} = 0,47$. Після підтвердження відтворюваності експерименту знаходили коефіцієнти регресії.

Значущість коефіцієнтів регресії визначили за критерієм Стьюдента [8]. Табличне значення коефіцієнта Стьюдента: $t_{(0,05;15)} = 2,13$. Дисперсія відтворення (помилка досліду): $S_y^2 = 0,29$. Розрахункове значення критерію Стьюдента: $\Delta b_i = 0,30$. За отриманими експериментальними даними рівняння регресії (6) з урахуванням відкидання незначущих коефіцієнтів має такий вигляд:

$$Y = 66,04 + 0,55X_2 + 1,42X_3 - 1,27X_1X_2 + 0,71X_1X_3 - 0,35(X_1^2 - 11/15) + 0,85(X_2^2 - 11/15) - 0,5(X_3^2 - 11/15).$$

Величина вільного члена b_0 рівняння регресії буде

$$b_0 = 66,04 - 0,73(-0,35 + 0,85 - 0,5) = 66,04.$$

З урахуванням перетворення квадратичної змінної рівняння регресії має вигляд:

$$Y = 66,04 + 0,55X_2 + 1,42X_3 - 1,27X_1X_2 + 0,71X_1X_3 - 0,35X_1^2 + 0,85X_2^2 - 0,5X_3^2.$$

Адекватність отриманої математичної моделі перевіряли за критерієм Фішера [8]. Розрахункове значення дисперсії адекватності: $S_{ад}^2 = 1,79$. Розрахункове значення критерію Фішера: $F_p = 6,21$, табличне значення при 5%-ному рівні значущості: $F_{T(0,05;f_{ад};f_u)} = F_{T(0,05;5;4)} = 6,26$.

Оскільки $F_p < F_T$, можна вважати, що рівняння адекватно описує вплив складу та режимів отримання композиції на експлуатаційні характеристики покриття. Графічну інтерпретацію отриманого рівняння регресії відносно експериментальних значень адгезійної міцності захисного покриття наведено на рисунку.

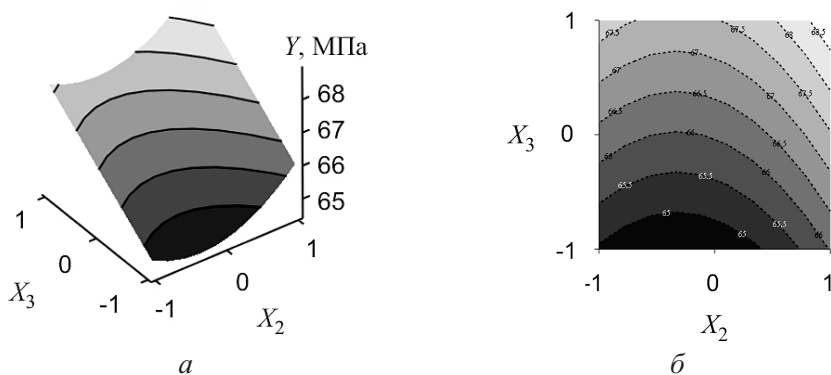
Найбільш значущими факторами є співвідношення між вмістом основного і додаткового наповнювачів та спосіб обробки композиції. Виходячи з цього, вміст наповнювачів необхідно залишити у вибраному співвідношенні. Не менш важливим є також спосіб модифікування епоксидних композицій енергетичними полями, оскільки значення коефіцієнта регресії при факторі

Т а б л и ц я 4
Результати моделювання адгезійної міцності захисного покриття залежно від складу та режимів отримання композиції

№ досліду	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1^2 - 0,73$	$X_2^2 - 0,73$	$X_3^2 - 0,73$	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	X_1	X_2	Y	S_u^2	Y_p
1	1	-1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	1	1	1	64,3	65,4	64,85	0,61	63,22
2	1	1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	1	62,1	63,3	62,70	0,72	64,68
3	1	-1	1	-1	0,27	0,27	0,27	-1	1	-1	67,2	67,5	67,35	0,04	67,10
4	1	1	1	-1	0,27	0,27	0,27	1	-1	-1	65,3	65,8	65,55	0,13	63,49
5	1	-1	-1	1	0,27	0,27	0,27	1	-1	-1	62,4	63,1	62,75	0,25	64,89
6	1	1	-1	1	0,27	0,27	0,27	-1	1	-1	68,4	69,3	68,85	0,40	67,77
7	1	-1	1	1	0,27	0,27	0,27	-1	-1	1	69,9	70,5	70,20	0,18	68,29
8	1	1	1	1	0,27	0,27	0,27	1	1	1	65,2	66,4	65,80	0,72	67,51
9	1	-1,215	0	0	0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	63,9	64,4	64,15	0,13	65,33
10	1	1,215	0	0	0,74	-0,73	-0,73	0	0	0	67,2	67,9	67,55	0,25	65,74
11	1	0	0	0	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	68,8	69,5	69,15	0,25	66,62
12	1	0	0	0	-0,73	0,74	-0,73	0	0	0	65,9	66,3	66,10	0,08	67,96
13	1	0	-1,215	-1,215	-0,73	-0,73	0,74	0	0	0	61,8	62,5	62,15	0,25	63,58
14	1	0	1,215	1,215	-0,73	-0,73	0,74	0	0	0	68,8	69,4	69,10	0,18	67,04
15	1	0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0	0	0	64,1	64,7	64,40	0,18	66,05
													990,65		4,35

Продовження табл. 4

№ дослідю	X_0Y	X_1Y	X_2Y	X_3Y	$(X_1^2 - 0,73)Y$	$(X_2^2 - 0,73)Y$	$(X_3^2 - 0,73)Y$	X_1X_2Y	X_1X_3Y	X_2X_3Y
1	64,85	-64,85	-64,85	-64,85	17,51	17,51	17,51	64,85	64,85	64,85
2	62,70	62,70	-62,70	-62,70	16,93	16,93	16,93	-62,70	-62,70	62,70
3	67,35	-67,35	67,35	-67,35	18,18	18,18	18,18	-67,35	67,35	-67,35
4	65,55	65,55	65,55	-65,55	17,70	17,70	17,70	65,55	-65,55	-65,55
5	62,75	-62,75	-62,75	62,75	16,94	16,94	16,94	62,75	-62,75	-62,75
6	68,85	68,85	-68,85	68,85	18,59	18,59	18,59	-68,85	68,85	-68,85
7	70,20	-70,20	70,20	70,20	18,95	18,95	18,95	-70,20	-70,20	70,20
8	65,80	65,80	65,80	65,80	17,77	17,77	17,77	65,8	65,8	65,8
9	64,15	-77,94	0	0,00	47,47	-46,83	-46,83	0	0	0
10	67,35	82,07	0	0,00	49,99	-49,31	-49,31	0	0	0
11	69,15	0	-84,02	0,00	-50,48	51,17	-50,48	0	0	0
12	66,10	0	80,31	0,00	-48,25	48,91	-48,25	0	0	0
13	62,15	0	0	-75,51	-45,37	-45,37	45,99	0	0	0
14	69,10	0	0	83,96	-50,44	-50,44	51,13	0	0	0
15	64,40	0	0	0	-47,01	47,01	-47,01	0	0	0
	990,65	1,88	6,04	15,59	-1,5255	3,693	-2,187	-10,15	5,65	-0,95



Поверхня відгуку (а) і лінії рівнів (б) адгезійної міцності покриття при $X_1 = 0$.

X_3 є максимальним за абсолютною величиною. Тому доцільним є такий спосіб обробки: УФО смоли ЕД-20 із подальшою МО наповнювача.

Висновки

1. Методом математичного планування експерименту визначено оптимальні технологічні режими та вміст інгредієнтів композиції, що дає можливість отримати захисні покриття з прогнозованими властивостями.

2. Розроблено способи модифікування епоксидних композицій і матеріали для захисних покриттів, сформованих за запропонованими технологіями.

3. Встановлено оптимальний вміст двокомпонентного полідисперсного наповнювача і розроблено схему попередньої комплексної обробки композицій енергетичними полями, що дозволяє регулювати експлуатаційні характеристики матеріалів.

Резюме

Исследована адгезионная прочность модифицированных магнитным полем и ультрафиолетовым облучением эпоксикомпозитных покрытий, наполненных дисперсными частицами различной физической природы. Методом математического планирования эксперимента оптимизированы состав и режимы формирования защитных эпоксикомпозитных покрытий.

1. Radhakrishnan S., Sonawane N., and Siju C. R. Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection // Progress Organic Coat. – 2009. – **64**, No. 4. – P. 383 – 386.
2. Shao Y., Huang H., Zhang T., et al. Corrosion protection of Mg–5Li alloy with epoxy coatings containing polyaniline // Corrosion Sci. – 2009. – **51**, No. 12. – P. 2906 – 2915.
3. Букетов А. В., Стухляк П. Д., Добротвор І. Г. та ін. Вплив природи наповнювачів і ультрафіолетового опромінення на механічні властивості епоксикомпозитних покриттів // Пробл. прочности. – 2009. – № 4. – С. 117 – 123.

4. Долгов М. А., Зубрецька Н. А., Букетов А. В., Стухляк П. Д. Використання методу математичного планування експерименту для оцінки адгезійної міцності захисних покриттів, модифікованих енергетичними полями // Пробл. прочності. – 2012. – № 1. – С. 111 – 118.
5. Buketov A. V. Improvement of the accuracy of evaluation of the dynamic characteristics of epoxy composites // Mater. Sci. – 2006. – **42**, No. 4. – P. 569 – 571.
6. Букетов А. В., Стухляк П. Д., Левицький В. В. и др. Дослідження повзучості в агресивних середовищах епоксидних композитів із безперервними волокнами і модифікованим дисперсним наповнювачем // Пробл. прочності. – 2011. – № 3. – С. 141 – 153.
7. Dobrotvor I. H., Stukhlyak P. D., and Buketov A. V. Determination of the ranges of the optimal content of a dispersed filler in epoxy composites // Mater. Sci. – 2009. – **45**, No. 6. – P. 790 – 797.
8. Винарский М. С., Лурье М. В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. – Киев: Техніка, 1975. – 168 с.

Поступила 24. 11. 2010