

Використання методу математичного планування експерименту для оцінки адгезійної міцності захисних покриттів, модифікованих енергетичними полями

М. А. Долгов^а, Н. А. Зубрецька^б, А. В. Букетов^в, П. Д. Стухляк^г

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

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

^в Херсонська державна морська академія, Херсон, Україна

^г Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя, Тернопіль, Україна

Досліджено адгезійну міцність при випробуваннях на відрив покриттів залежно від їх фізико-механічних та технологічних параметрів. Встановлено оптимальний вміст двокомпонентного полідисперсного наповнювача та запропоновано раціональну схему його попередньої комплексної обробки енергетичними полями. За результатами повного факторного експерименту побудовано математичну модель дослідження адгезійної міцності композитного покриття, що дозволить визначати раціональні технологічні режими й оптимальний склад композиції, регулювати експлуатаційні характеристики деталей із захисними покриттями на етапі їх проектування та виготовлення, отримувати захисні покриття з прогнозованими властивостями.

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

Вступ. Конструкційна міцність і надійність технічних об'єктів суттєво залежать від вибору матеріалів для їх виготовлення. Однією з основних причин руйнування елементів конструкцій під дією експлуатаційних навантажень є старіння матеріалів, що призводить до утворення мікротріщин. Щоб запобігти виникненню таких дефектів, у більшості випадків використовують зміцнювані покриття, захисні властивості яких залежать від конструкційно-технологічних характеристик, у тому числі й адгезійної міцності. Науковою і практичною задачею дослідження є оцінка впливу сукупності цих характеристик на якість захисних покриттів та оптимізація систем покриття–основа. Ефективне вирішення вказаної задачі можливе на основі використання математичних моделей, які можна отримати при реалізації повного факторного експериментального дослідження адгезійної міцності покриттів під дією фізико-механічних і технологічних чинників.

Постановка задачі. Для підвищення якості й експлуатаційних властивостей епоксикомпозитних покриттів у зв'язуюче додають різні за фізичною природою дисперсні наповнювачі [1, 2]. За результатами проведених досліджень встановлено вплив попередньої магнітної обробки (МО) й ультрафіолетового опромінення (УФО) епоксикомпозицій на адгезійні властивості композитних покриттів [3, 4]. Невирішеною залишається задача визначення впливу комплексної дії МО і УФО композицій на адгезійну міцність покриттів, що

містять двокомпонентний полідисперсний наповнювач. Для вирішення цієї задачі при формуванні покриттів проводять поетапну МО наповнювача і композицій та УФО епоксидної смоли і композицій. Окрім того, встановлено, що максимально властивості покриттів поліпшуються завдяки підбору оптимального складу та дисперсності інгредієнтів [5]. Вміст основного наповнювача визначено на основі результатів попередніх досліджень адгезійної міцності та фізико-механічних властивостей покриттів [6, 7].

Матеріали і методи дослідження. Композитні покриття формували на основі епоксидного діанового олігомера марки ЕД-20 (100 мас.ч) з додаванням твердника поліетиленполіаміну (10 мас.ч). Для поліпшення їх адгезійних властивостей у композицію вводили дисперсні частинки: основний наповнювач – порошок оксиду міді дисперсністю 63 мкм, додатковий наповнювач – порошок фериту дисперсністю 10...20 мкм.

Ультрафіолетове опромінення композиції проводили за допомогою розробленого ультрафіолетового випромінювача з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1, магнітну обробку – на установці, яка описана раніше [6]. Технологічні режими УФО та МО композиції наведено нижче.

УФО:

| | |
|---|----------|
| Довжина хвилі ультрафіолетових променів, нм | 254 |
| Робоча напруга, В | 220 |
| Частота струму, Гц | 50 |
| Потужність, Вт | 15 |
| Тривалість опромінення композицій (без твердника), хв | 20 ± 0,2 |
| Маса опромінених композицій, г | 200 ± 10 |
| Товщина шару опроміненої композиції, мм | 25...30 |

МО:

| | |
|--|-----------|
| Час обробки композицій до введення твердника, хв | 5...7 |
| Оптимальна напруженість магнітного поля, А/м | 500...530 |

Експериментально встановлені режими твердіння покриття наступні:
формування зразків та їх витримка протягом 2 г за температури $T = (293 \pm 2) \text{ K}$;

нагрівання зі швидкістю 3 град/хв до температури $T = 443 \text{ K}$ і витримка протягом 2 г;

повільне охолодження до температури $T = (293 \pm 2) \text{ K}$.

Із метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували протягом 60 г на повітрі за температури $T = (293 \pm 2) \text{ K}$ [6, 7].

Адгезійну міцність σ_a покриттів досліджували шляхом вимірювання руйнівного напруження при випробуваннях на рівномірний відрив пари склеєних зразків зі сталі Ст. 3 згідно з ГОСТ 14760-69. При цьому на розривній машині Р-5 при швидкості навантаження 10 Н/с визначали силу відривання клейових з'єднань сталейних зразків.

Адгезійну міцність знаходили за формулою

$$\sigma_a = F/S,$$

де F – навантаження, під дією якого відбувається руйнування клейового з'єднання; S – площа клейового з'єднання.

Багатофакторне дослідження адгезійної міцності захисних покриттів залежно від складу і режимів обробки компонентів покриттів енергетичними полями проводили за планом повного факторного експерименту типу 2^3 [8, 9]. Вхідними факторами процесу формування покриттів є: X_1 – вміст основного наповнювача; X_2 – вміст додаткового наповнювача; X_3 – спосіб комплексної обробки композицій енергетичними полями.

Фактор X_3 вибирався на основі попередніх досліджень адгезійної міцності захисних покриттів із двокомпонентним полідисперсним наповнювачем [6]. Зокрема, попередньо встановлено, що для покриттів, які містять частинки оксиду міді й фериту, оптимальними є два варіанти комплексної обробки (модифікування) компонентів покриттів (табл. 1). Кодування вхідних факторів наведено у табл. 2.

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 | |
|---|-----------------------|--|-------------------------------------|
| Оксид міді (основний) | Ферит (додатковий) | Перший | Другий |
| 80 | 40 | УФО смоли ЕД-20 з подальшою МО наповнювача | МО композиції з її подальшим УФО |

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 | 40 | – |
| Інтервал варіації ΔX_i | 20 | 10 | – |
| Верхній рівень ($X_i = +1$) | 100 | 50 | 1,002 |
| Нижній рівень ($X_i = -1$) | 60 | 30 | 1,000 |
| Зіркова точка ($+\alpha = +1,215$) | 104 | 52 | – |
| Зіркова точка ($-\alpha = -1,215$) | 56 | 28 | – |

Обговорення результатів експериментальних досліджень. Для побудови моделі визначення адгезійної міцності відповідно до плану експерименту проводили паралельно дві серії дослідів, в результаті чого отримано значення відгуку Y_{11} та Y_{12} з урахуванням 15 комбінацій вхідних факторів на всіх рівнях їх варіювання (табл. 3).

При проведенні статистичної обробки результатів експерименту перевіряли відтворюваність дослідів за критерієм Кохрена, обчислювали та пере-

Розширена матриця планування та результати досліджень адгезійної міцності покриттів

| № досліджу | X_0 | X_1 | X_2 | X_3 | σ_a , МПа | |
|------------|-------|--------|--------|--------|------------------|----------|
| | | | | | Y_{11} | Y_{12} |
| 1 | +1 | -1 | -1 | -1 | 63,3 | 63,8 |
| 2 | +1 | +1 | -1 | -1 | 65,1 | 66,3 |
| 3 | +1 | -1 | +1 | -1 | 68,2 | 68,5 |
| 4 | +1 | +1 | +1 | -1 | 66,8 | 67,4 |
| 5 | +1 | -1 | -1 | +1 | 70,1 | 70,8 |
| 6 | +1 | +1 | -1 | +1 | 69,2 | 69,5 |
| 7 | +1 | -1 | +1 | +1 | 74,0 | 74,5 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | +1 | 68,2 | 68,9 |
| 9 | +1 | -1,215 | 0 | 0 | 72,1 | 72,9 |
| 10 | +1 | +1,215 | 0 | 0 | 73,3 | 73,8 |
| 11 | +1 | 0 | -1,215 | 0 | 68,4 | 68,9 |
| 12 | +1 | 0 | +1,215 | 0 | 71,1 | 71,5 |
| 13 | +1 | 0 | 0 | -1,215 | 73,5 | 74,3 |
| 14 | +1 | 0 | 0 | +1,215 | 66,2 | 66,8 |
| 15 | +1 | 0 | 0 | 0 | 68,3 | 68,8 |

віряли значущість коефіцієнтів регресії. Рівняння регресії з урахуванням значущих факторів і перетворення квадратичної змінної має такий загальний вигляд [8]:

$$y = b'_0 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} b_{ij} X_i X_j + \sum_{1 \leq i \leq k} b_{ii} (X_i^2 - \varphi). \tag{1}$$

Щоб перейти до звичайної форми запису рівняння (1), необхідно визначити величину вільного члена b_0 :

$$b_0 = b'_0 - \sum_{1 \leq i \leq k} \varphi b_{ii}. \tag{2}$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{ад}; f_y)}, \tag{3}$$

де $S_{ад}^2$ – розрахункове значення дисперсії адекватності,

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{u=1}^n (\bar{y}_u - y_u)^2}{n - k - 1};$$

\bar{y}_u, y_u – середнє і поточне значення адгезійної міцності; $F_{(0,05; f_{ад}; f_y)}$ – табличне значення критерію Фішера при 5%-ному рівні значущості; $f_{ад}$ – кількість ступенів вільності дисперсії 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].

Описану послідовність статистичного аналізу експериментальних даних реалізовано в програмі MS Excel. Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої імовірності $\alpha = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіяння результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів, буде $S_u^2 = 3,01$. Розрахункове значення критерію Кохрена $G_{p(0,05;15;1)} = 0,24$, його табличне значення $G_{т(0,05;15;1)} = 0,47$. Значущість визначених коефіцієнтів регресії підтверджується за критерієм Стюдента.

За отриманими експериментальними даними та результатами статистичного аналізу побудовано математичну модель:

$$Y = 69,48 - 0,42X_1 + 1,13X_2 + 0,81X_3 - X_1X_2 - 0,96X_1X_3 - 0,40X_2X_3 + 0,26(X_1^2 - 11/15) - 1,79(X_2^2 - 11/15) - 1,64(X_3^2 - 11/15).$$

Величина вільного члена b_0 рівняння регресії (1) згідно з (2) визначається так:

$$b_0 = 69,48 - 0,73(0,26 - 1,79 - 1,64) = 71,79.$$

З урахуванням перетворення квадратичної змінної рівняння регресії (1) для визначення адгезійної міцності покриття має вигляд

$$Y = 71,79 - 0,42X_1 + 1,13X_2 + 0,81X_3 - X_1X_2 - 0,96X_1X_3 - 0,40X_2X_3 + 0,26X_1^2 - 1,79X_2^2 - 1,64X_3^2. \quad (4)$$

Результати статистичного аналізу експериментальних даних і перевірки адекватності розробленої моделі адгезійної міцності захисного покриття наведено нижче:

| | |
|---|------|
| Розрахункове значення критерію Кохрена $G_{p(0,05;15;1)}$ | 0,24 |
| Табличне значення критерію Кохрена $G_{т(0,05;15;1)}$ | 0,47 |

| | |
|--|-------|
| Табличне значення коефіцієнта Стьюдента $t_{(0,05;15)}$ | 2,13 |
| Розрахункове значення критерію Стьюдента Δb_i | 0,25 |
| Дисперсія відтворюваності (помилка досліду) S_y^2 | 0,2 |
| Розрахункове значення дисперсії адекватності $S_{ад}^2$ | 0,334 |
| Число ступенів вільності дисперсії адекватності $f_{ад}$ | 5 |
| Розрахункове значення критерію Фішера $F_p(F_{5,4})$ | 1,67 |
| Табличне значення критерію Фішера F_T | 6,26 |

Оскільки під час статистичної перевірки адекватності побудованої моделі доведено, що $F_p < F_T$, можна вважати, що рівняння регресії адекватно описує вплив складу та режимів отримання композиції на адгезійну міцність покриття. Відповідність отриманої моделі експериментальним значенням наведено на рис. 1. Побудованій моделі (4) у факторному просторі відповідає гіперповерхня відгуку (рис. 2).

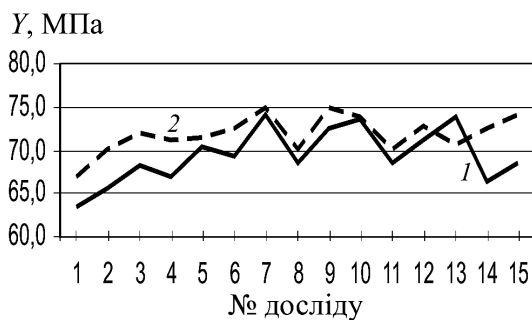


Рис. 1. Адгезійна міцність композитного покриття: 1 – експериментальні значення відгуку; 2 – розрахункові значення відгуку.

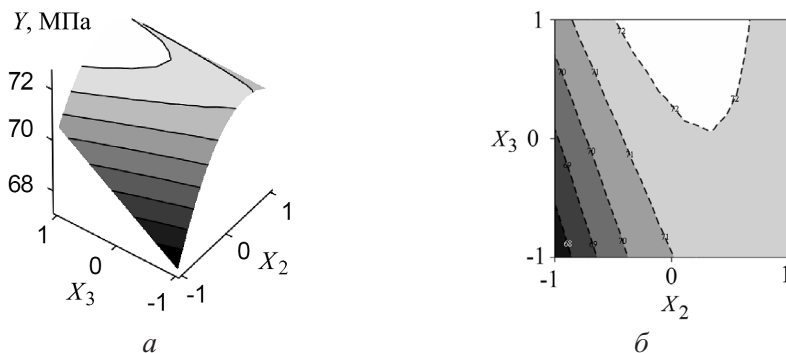


Рис. 2. Гіперповерхня відгуку (а) та ізолінії рівнів (б) адгезійної міцності композитного покриття залежно від дії найбільш значущих факторів: X_2 – вміст додаткового наповнювача; X_3 – комплексна обробка композиції енергетичними полями.

Висновки

1. Проведено багатофакторне експериментальне дослідження щодо оцінки впливу вмісту наповнювачів і технологічних режимів обробки композиції на адгезійну міцність композитних покриттів, модифікованих енергетичними полями.

2. Побудовано регресійну модель другого порядку, яка дозволяє визначати раціональні технологічні режими й оптимальний склад композиції, регулювати експлуатаційні характеристики деталей із захисними покриттями на етапі проектування і виготовлення.

3. Установлено оптимальний вміст двокомпонентного полідисперсного наповнювача та запропоновано раціональну схему попередньої комплексної обробки енергетичними полями.

4. Показано, що найбільш значущими факторами, що впливають на адгезійну міцність, є вміст додаткового наповнювача і спосіб комплексної обробки композиції енергетичними полями.

Резюме

Исследована адгезионная прочность при испытаниях на отрыв покрытий в зависимости от их физико-механических и технологических параметров. Установлена оптимальная концентрация двухкомпонентного полидисперсного наполнителя и предложена рациональная схема его предварительной комплексной обработки энергетическими полями. По результатам полного факторного эксперимента построена математическая модель исследования адгезионной прочности композитного покрытия, которая позволит определять рациональные технологические режимы и оптимальный состав композиции, регулировать эксплуатационные характеристики деталей с защитными покрытиями на этапе их проектирования и изготовления, получать защитные покрытия с прогнозируемыми свойствами.

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 Mg5Li 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. и др.* Вплив природи наповнювачів і ультрафіолетового опромінення на механічні властивості епоксикомпозитних покриттів // *Пробл. прочности.* – 2009. – № 4. – С. 117 – 123.
4. *Букетов А. В., Стухляк П. Д., Кальба Є. М.* Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
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. *Стухляк П. Д., Букетов А. В., Добротвор І. Г.* Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
7. *Стухляк П. Д., Букетов А. В.* Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. – Тернопіль: Збруч, 2009. – 237 с.

8. *Винарский М. С., Лурье М. В.* Планирование эксперимента в технологических исследованиях. – Киев: Техніка, 1975. – 168 с.
9. *Pierlot C., Pawlowski L., Bigan M., et al.* Design of experiments in thermal spraying: A review // *Surface Coat. Technol.* – 2008. – **202**, No. 18. – P. 4483 – 4490.

Поступила 28. 09. 2010