

на правах рукописи

Смирнов Владимир Алексеевич

**АКУСТИКО - ЭМИССИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность - 05.23.05. Строительные материалы и изделия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

ПЕНЗА – 2001

Работа выполнена в Пензенской государственной архитектурно -
строительной академии.

Научный руководитель: член-корреспондент РААСН,
заслуженный деятель науки и техники РФ,
доктор технических наук,
профессор Прошин А.П.

Научный консультант: доктор технических наук,
профессор Данилов А.М.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Селяев В.П.
кандидат технических наук,
Кожевников М.А.

Ведущая организация ГУ ОКС МЖКХ, г. Пенза

Автор выражает глубокую признательность доктору технических наук,
профессору Фокину Г.А.

Защита состоится "01" ноября 2001 г. в "10" часов на заседании диссер-
тационного совета Д212.184.01 в Пензенской государственной архитек-
турно-строительной академии по адресу: г. Пенза, ул. Г. Титова, 28,
ПГАСА, 1 корпус, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пензенской госу-
дарственной архитектурно-строительной академии.

Автореферат разослан "28" сентября 2001 г.

Автореферат размещен на сайте: <http://sc.sleepgate.ru/archive/diss>

Отзывы на автореферат диссертации в 2-х экземплярах, заверенные пе-
чатью, просим направлять по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28.
Пензенская государственная архитектурно-строительная академия, дис-
сертационный совет Д212.184.01.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д212.184.01, к.т.н., доцент

Худяков В.А.

Принятые сокращения: АЭ — акустическая эмиссия, ВООП — высокоплотный отход оптической промышленности, ИНС — искусственная нейронная сеть, КМ — композиционный материал, РЗЭКМ — радиационно - защитный эпоксидный композиционный материал, ЭК — эпоксидный компаунд.

Актуальность темы. Проблема защиты биосферы от ионизирующих излучений не является принципиально новой, однако актуальность этой проблемы будет возрастать по мере истощения природных ресурсов, сопровождающегося прекращением работы тепловых электростанций.

Требование достаточной защищенности от радиационного воздействия может быть удовлетворено только в случае применения *композиционных материалов* (КМ), обладающих, с одной стороны, достаточными защитными свойствами, и, с другой стороны — достаточными прочностными характеристиками.

Используемые в настоящее время защитные материалы не лишены недостатков, среди которых — высокая пористость и незначительное сопротивление ударным нагрузкам. Резервы оптимизации КМ следует искать в модификации матричных материалов — одними из наиболее перспективных среди которых являются *полимерные* — а также в применении дисперсных фаз, повышающих как специальные, так и прочностные свойства КМ.

Задачей совершенствования защитных материалов обусловлена актуальность проблемы адаптации к исследованию их свойств физических методов, которые позволяют на основе информации о характере процессов структуро- и дефектообразования, протекающих от момента совмещения компонентов композиции, сделать выводы относительно структуры материала. Совершенствованию защитных материалов, а также адаптации физических методов к исследованию полимерных КМ, посвящена диссертационная работа.

Весьма информативным методом исследования структурообразования является метод *акустической эмиссии* (АЭ). Данный метод в настоящее время успешно применяется для исследования процессов структурообразования металлов и керамики, так как сигналы АЭ, сопровождающей структурные трансформации в указанных материалах, имеют значительные амплитуды, а их частотный диапазон позволяет эффективно подавлять посторонние помехи.

Требования к характеристикам акустического и электронного трактов аппаратуры регистрации сигналов АЭ, а также к алгоритмам анализа сигналов *определяются в зависимости от характеристик исследуемого материала*.

Использование метода АЭ для исследования структурообразования полимерных КМ сдерживается отсутствием электронной аппаратуры, позволяющей уверенно регистрировать низкочастотные сигналы малой амплитуды на фоне посто-

ронных помех, имеющих аналогичный частотный диапазон. Отсутствие отечественных аппаратурных решений придает повышенную актуальность задаче создания устройства, упрощающего накопление и анализ акустико - эмиссионной информации.

Рабочая гипотеза: наличие взаимосвязи между информативными параметрами сигнала акустической эмиссии, возникающей в процессе структурообразования радиационно - защитных эпоксидных композиционных материалов, и свойствами этих материалов.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является разработка рецептуры радиационно - защитных дисперсно - армированных эпоксидных композиционных материалов (РЗЭКМ) с улучшенными физико - механическими свойствами и адаптация акустико - эмиссионного метода к исследованию процессов структурообразования РЗЭКМ.

Для достижения поставленной цели были решены следующие взаимосвязанные задачи:

1. Определить методы параметрического моделирования свойств материалов и произвести программную реализацию выбранных методов.
2. С использованием разработанного программного обеспечения выполнить экспериментальное исследование влияния рецептурных факторов на структуру и основные физико - механические свойства эпоксидного компаунда.
3. Выполнить экспериментальное исследование влияния рецептурных факторов на структуру и основные физико - механические свойства радиационно - защитного эпоксидного композиционного материала.
4. Выполнить оценку акустических и частотных свойств эпоксидного компаунда и радиационно - защитного эпоксидного композиционного материала, определить частотные границы сигналов АЭ и соответствующие требования к экспериментальной установке для регистрации сигналов.
5. Создать прототип экспериментальной установки для регистрации АЭ. Выбрать методы анализа сигналов АЭ и произвести их программную реализацию.
6. С использованием разработанного программного обеспечения произвести исследование взаимосвязи между параметрами сигналов АЭ и выбранными рецептурными факторами.

На защиту выносятся:

- результаты исследования предложенных планов эксперимента, а также результаты программной реализации основных алгоритмов математической теории эксперимента;
- основные положения, на которых основаны предлагаемые методики расчета составов ЭК и РЗЭКМ;
- результаты исследования комплекса физико-механических характеристик ЭК;
- результаты исследования комплекса физико-механических и эксплуатационных характеристик РЗЭКМ;
- основные положения, на которых основаны предлагаемые методики многокритериальной оптимизации РЗЭКМ, а также результаты многокритериальной оптимизации;
- результаты оценки акустических и частотных свойств ЭК и РЗЭКМ;
- результаты разработки системы АЭ - исследования РЗЭКМ;
- результаты АЭ - исследования ЭК и РЗЭКМ.

Научная новизна работы. Разработаны составы дисперсно-армированных радиационно-защитных эпоксидных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Впервые для исследования процессов структурообразования радиационно-защитных эпоксидных композиционных материалов был использован метод акустической эмиссии.

Разработана экспериментальная установка и методика регистрации сигналов акустической эмиссии. Предложен метод анализа сигналов акустической эмиссии, включающий использование локальных полиномиальных фильтров.

Предложен метод прогнозирования физико-механических и эксплуатационных свойств разработанного материала, включающий использование гетероассоциативных искусственных нейронных сетей.

Предложен метод многокритериальной оптимизации, включающий использование автоассоциативных искусственных нейронных сетей.

Предложен расчетно - экспериментальный метод определения общей пористости полимерных композиционных материалов.

Практическая значимость работы. Созданы радиационно-защитные эпоксидные композиционные материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками. Исследовано влияние рецептурных и технологических факторов (концентрации и способа введения модифицирующей добавки, вида и дисперсности наполнителя, объемного содержания наполнителя, коэффициента армирования) на плотность, пористость, водопоглощение, прочностные и деформатив-

ные свойства предлагаемых материалов. Исследованы закономерности изменения информативных параметров сигнала акустической эмиссии, возникающей на стадии структурообразования радиационно - защитных ЭКМ. Разработанные материалы получили опытное внедрение на предприятии Пензенской области.

Апробация работы. По результатам работы сделаны сообщения: на XXX Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы современного строительства» (Пенза, 1999 г.); на Международной научно - технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (Пенза, 2000 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи, 9 тезисов докладов, 1 информационный листок. Поданы заявки на патенты, по некоторым из них получены положительные решения.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка литературы и двух приложений. Основная часть изложена на 201 странице машинописного текста, содержащего 99 рисунков и 27 таблиц. Список литературы включает 157 работ российских и зарубежных авторов.

Структура работы. Во введении раскрывается актуальность темы и определяется цель исследования. Приводятся научная новизна, практическая значимость и апробация работы.

Первая глава содержит аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы, в котором раскрываются современные представления относительно структурообразования и свойств композиционных материалов с термореактивной полимерной матрицей. Проанализированы требования к матричному материалу КМ. Рассмотрены существенные признаки дисперсных фаз и их влияние на физико - механические и специальные свойства материала. Указаны некоторые недостатки известных РЗЭКМ.

Во второй главе сформулированы цель и задачи исследования. Приведены характеристики использованных материалов. Описаны использованные методы экспериментальных исследований.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния выбранных рецептурных факторов на структурные, прочностные и деформативные характеристики эпоксидных компаундов (ЭК).

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния выбранных рецептурных факторов на структурные, прочностные и деформативные характеристики радиационно - защитных эпоксидных композиционных материалов.

Сформулированы положения, позволившие авторам работы сделать вывод о применимости искусственных нейронных сетей (ИНС) к задаче прогнозирования свойств КМ и к задаче многокритериальной оптимизации КМ.

В пятой главе на основании оценки акустических свойств РЗЭКМ сформулированы требования к установке регистрации сигналов АЭ, описана аппаратная и программная реализация созданной экспериментальной установки, приведены результаты акустико - эмиссионного исследования разработанных материалов.

В шестой главе приведены рекомендации по технологии изготовления изделий из разработанных материалов, некоторые правила техники безопасности при изготовлении материалов, а также сведения о практической реализации результатов работы.

В приложении 1 приведены результаты исследования предложенных 36 - точечных планов эксперимента, а также основные теоретические положения и алгоритмические решения, на которых базируется программная реализация аппарата регрессионного анализа для линейных по параметрам экспериментально - статистических моделей.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Известен принцип, диктующий необходимость описания неоднородных гетерогенных систем через описание их структурных уровней. Выражением данного принципа в строительном материаловедении стала *полиструктурная теория*, разрабатываемая школой академика *В. И. Соломатова*. В рамках полиструктурной теории вопросы регулирования свойств КМ решаются для его отдельных структурных уровней, среди которых — *микроструктура* полимерной мастики (*полимерного компаунда*), получаемого совмещением матричного материала (возможно, модифицированного) и тонкодисперсного наполнителя (возможно, аппретированного); *макроструктура* КМ (*полимербетона*), получаемого совмещением компаунда и грубодисперсных фаз (заполнителей и армирующих добавок).

В соответствии с положениями полиструктурной теории задача создания КМ может быть разделена на следующие взаимозависимые подзадачи:

1. Выбор связующего, обеспечивающего необходимые физико - механические и специальные характеристики матрицы.
2. Выбор вида, дисперсности и содержания наполнителя, а также вида, концентрации и способа введения модификатора, обеспечивающего необходимые характеристики *полимерного компаунда*, получаемого совмещением матричного материала и тонкодисперсного наполнителя.

3. Выбор вида, гранулометрического состава и количества заполнителя, а также армирующих добавок, обеспечивающих необходимые прочностные, деформативные и специальные характеристики КМ.

Анализ литературных источников свидетельствует, что продукты отверждения эпоксидных смол в достаточной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым к матричным материалам радиационно - защитных КМ. Малая усадка, высокая прочность и достаточная радиационная стойкость, характерные для эпоксидных матриц, позволили многим исследователям использовать эпоксидные связующие при разработке радиационно - защитных КМ.

Известно, что в качестве наполнителя и заполнителей РЗЭКМ может быть использован высокоплотный отход оптической промышленности (ВООП), большие количества которого имеются на предприятиях Пензенской области. Выбор ВООП как материала дисперсных фаз обусловлен его высокой истинной плотностью, сравнительной доступностью и способностью эффективно ослаблять ионизирующие излучения. При использовании ВООП могут быть получены РЗЭКМ, средняя плотность которых составляет до 4250 кг/м^3 . В то же время следует подчеркнуть, что вопросы оптимизации физико - механических свойств РЗЭКМ на основе ВООП не получили в настоящее время окончательного решения.

Доминирующее влияние на физико - механические свойства материала оказывают свойства эпоксидного компаунда. Специальные требования к наполнителю, обусловленные областью применения материала, часто отходят на второй план — влияние наполнителя на радиационно - защитные свойства ЭКМ оказывается незначительным по причине сравнительно невысокого его содержания.

Известны исследования, цель которых состояла в оптимизации структуры и свойств компаундов, наполненных *диоксидом кремния*. К настоящему времени разработаны многочисленные методы физико - химической модификации поверхности (*аппретирование*) наполнителя данного вида. Эти методы зачастую не позволяют получить аналогичные результаты при использовании ВООП, массовая доля диоксида кремния в котором не превышает 28%.

При заданных исходных компонентах ЭК основными действующими переменными, варьирование которых позволяет управлять свойствами ЭК, являются: объемная доля наполнителя; полная площадь межфазной границы (связанная с объемной долей и удельной поверхностью наполнителя); значения концентраций модифицирующих добавок; толщина слоя аппрета на поверхности дисперсной фазы.

В диссертационной работе были экспериментально исследованы свойства ЭК, изготовленных на основе диановой эпоксидной смолы ЭД-16 (ГОСТ 10587-76), отверждаемой полиэтиленполиамином (ТУ-6-02-594-80). Массовая доля сшивающего агента по отношению к эпоксидной смоле для всех исследованных ЭК составляла 13,5%. В качестве аппрета и модифицирующей добавки был использован кремнийорганический лак КО-922 (ГОСТ 16508-70), являющийся раствором полиметилфенилсилоксана (ПМФС), содержащим около 50% твердого вещества.

Как действующие переменные были приняты:

- вид тонкодисперсного наполнителя (ВООП и молотый кварцевый песок);
- удельная поверхность наполнителя (100 и 200 м²/кг);
- объемная доля наполнителя $v_f = 0,1...0,6$;
- концентрация ПМФС, вводимого в матричный материал (0...7,5%);
- расчетная толщина слоя ПМФС на частицах наполнителя (0...12,5 нм).

Расчет состава ЭК для заданного объема композиции включал последовательное определение объемов наполнителя и связующего; определение масс смолы, сшивающего агента, модификатора и наполнителя.

В случае использования аппретов параметром, контролирующим физико - механические свойства ЭК, является средняя толщина слоя на частицах наполнителя. Для нахождения массы аппрета было использовано соотношение:

$$m_a = \lambda \rho_a S_f m_f, \quad (1)$$

где m_a — масса аппрета, λ — толщина слоя аппрета на частицах наполнителя, заданная в предположении о полной адсорбции аппрета, ρ_a — плотность аппрета, S_f — удельная поверхность наполнителя, m_f — масса наполнителя.

Приготовление композиций осуществляли следующим образом. В разогретую до температуры 45...50⁰С эпоксидную смолу вводили модифицирующую добавку, после чего производили перемешивание в течение 0,5...1 мин. Затем вводили сшивающий агент и нагретый до 50⁰С мелкодисперсный наполнитель, и производили дополнительное перемешивание в течение 2...5 мин.

Составы с объемной долей наполнителя менее 0,5 заливали в предварительно нагретые формы. Составы с $v_f=0,5...0,6$ укладывали шпателем. Состав с $v_f=0,6$ после укладки в формы уплотняли давлением 100...500 кПа.

Для равномерного распределения аппрета на поверхности частиц наполнителя предварительно готовили его растворы в ацетоне. Концентрации растворов выбирали исходя из полной площади поверхности наполнителя. В отдозированный наполнитель вводили определенный объем раствора, перемешивали и выдерживали на открытом воздухе до полного удаления растворителя.

Параметрическое моделирование свойств ЭК выполняли по результатам экспериментов, поставленных в соответствии с предложенным нецентральный 36 - точечным планом для построения ЭС - моделей высших порядков. Аппарат регрессионного анализа нами был реализован программно для экспериментально - статистических моделей, линейных по параметрам¹.

Для оценки прогностической способности предлагаемого плана были найдены значения информационной функции, определяемой его спектром и видом модели:

$$I_x = \left(\bar{x}'^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \bar{x} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где \bar{x}' — вектор эффектов ЭС - модели, \mathbf{X} — спектр плана.

Зависимости $I_x(x_1, x_2)$ приведены на рис. 1 и 2.

Как следует из приведенных на зависимостей, информационная функция не постоянна на окружностях $|\bar{x}| = const$. Однако ее значение на большей части факторной области для модели третьего порядка остается высоким, что позволяет использовать предложенный план для построения полиномиальных ЭС - моделей до третьего порядка включительно.

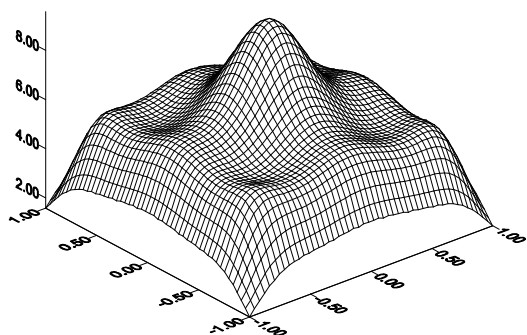


Рис. 1. Информационная функция для ЭС - модели третьего порядка

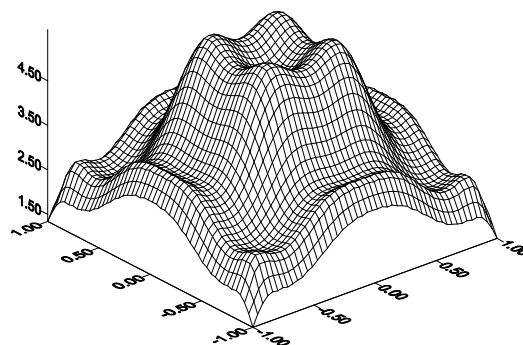


Рис. 2. Информационная функция для ЭС - модели неполного четвертого порядка

В соответствии с предложенным планом были выполнены экспериментальные исследования средней плотности, пористости, предела прочности при сжатии и модуля упругости ЭК. Объемную степень наполнения, концентрацию модификатора и расчетную толщину слоя аппрета на частицах наполнителя варьировали на шести уровнях.

В диссертационной работе определение пористости производили на основании известного соотношения, связывающего пористость, истинную плотность и среднюю плотность. Истинную плотность определяли одновременным прокали-

¹ Исходные тексты ПО регрессионного анализа доступны на сервере автора: <http://dev.sleepgate.ru/gradient>

ванием испытуемого образца и контрольного образца ненаполненного отвержденного эпоксидного связующего. Связующее в испытуемом и контрольном образцах претерпевает термическую деструкцию, сопровождающуюся потерей массы. Массы связующего и наполнителя в испытуемом образце определяли из системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} M = m_f + m_m \\ M_d = m_f + \frac{M_{cd}}{M_c} m_m \end{cases}, \quad (3)$$

где M , M_c — массы испытуемого и контрольного образцов, m_f — масса наполнителя, m_m — масса связующего, M_d , M_{cd} — массы остатков испытуемого и контрольного образцов.

В результате проведенных исследований показано, что объемная степень наполнения является основным фактором, определяющим значение пористости ЭК. Увеличение объемной степени наполнения сопровождается возрастанием пористости на 4...6%. Введение модификатора в матричный материал на этапе совмещения компонентов также оказывает влияние на пористость ЭК: независимо от вида и удельной поверхности наполнителя для составов с объемной долей наполнителя менее 0,3 увеличение концентрации ПМФС линейно связано с пористостью. Поверхностная обработка ВООП не приводит к существенному разуплотнению материала.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что средняя плотность ЭК практически не зависит от удельной поверхности наполнителя и линейно возрастает вместе с увеличением его объемной доли. Отклонения от линейного закона, обусловленные возрастанием пористости, наблюдаются для высоконаполненных составов. Наибольшими значениями средней плотности (до 3500 кг/м³) характеризуются ЭК на основе аппретированного ВООП, что объясняется высокой истинной плотностью данного наполнителя. Введение ПМФС в матричный материал не оказывает существенного влияния на среднюю плотность ЭК.

Среди всех исследованных ЭК наилучшие прочностные показатели имеют составы на основе ВООП и молотого кварцевого песка, измельченных до удельной поверхности 200 м²/кг. Составы, включающие наполнитель с удельной поверхностью 100 м²/кг, характеризуются существенно меньшими значениями прочности. Результаты исследования прочности ЭК на основе аппретированного ВООП и не аппретированного кварцевого песка (удельная поверхность 200 м²/кг) приведены на рис. 3 и 4.

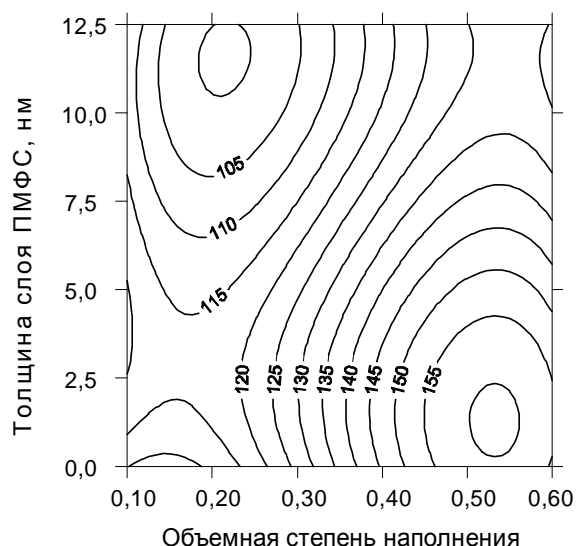


Рис. 3. Прочность ЭК на основе аппретированного ВООП (удельная поверхность наполнителя $200 \text{ м}^2/\text{кг}$)

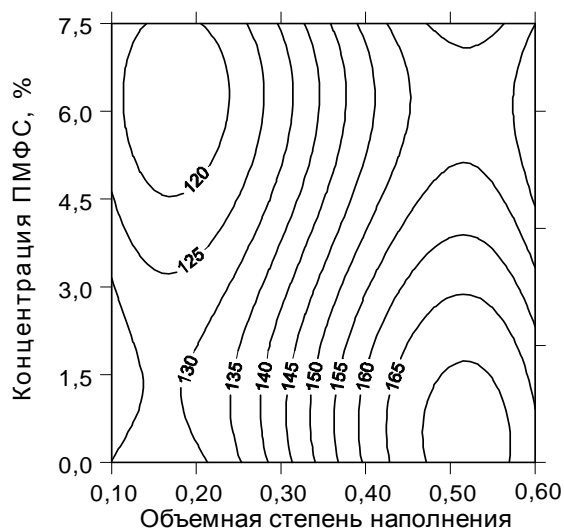


Рис. 4. Прочность ЭК, модифицированного ПМФС (наполнитель — молотый кварцевый песок с удельной поверхностью $200 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Как следует из рис. 4, предел прочности при сжатии для модифицированного ЭК на основе молотого кварцевого песка составляет более 175 МПа. Аналогичный показатель для ЭК на основе ВООП несколько ниже (не более 165 МПа). Оптимальные концентрации ПМФС, вводимого в матричный материал, находятся в пределах 0,5...1%. Оптимальная толщина слоя ПМФС, приведенная к поверхности аппретированного наполнителя, составляет около 1,5...2 нм.

Установлено, что для составов с объемной долей наполнителя, не превышающей 0,45, характерны достаточно высокая прочность при сравнительно невысокой пористости.

Сходный характер изменения предела прочности при сжатии для составов на основе модифицированной матрицы и аппретированного наполнителя позволил сделать вывод о подобии механизмов действия модификатора и аппрета. По видимому, в процессе совмещения компонентов модификатор диффундирует к поверхности наполнителя. У поверхности имеет место селективная адсорбция, эффект которой соответствует применению аппрета.

Роль ПМФС, по всей вероятности, состоит в образовании переходного слоя, отличающегося повышенной деформативностью. Наличие переходного слоя облегчает релаксацию напряжений на межфазной границе и приводит к улучшению комплекса основных физико - механических характеристик ЭК.

Определенным преимуществом последовательной оптимизации является уменьшение числа действующих переменных на всех основных структурных уровнях. При этом приоритетная цель оптимизации может изменяться в зависимости от сравнительной эффективности действия того или иного фактора. В ча-

стности, на структурном уровне эпоксидного компаунда отсутствуют факторы, позволяющие в широких пределах контролировать среднюю плотность материала, что связано с существованием верхнего предела на величину объемной доли наполнителя при выбранной технологии изготовления ЭК.

Известно, что основным способом получения КМ, эффективно экранирующего ионизирующее излучение, является применение заполнителей, содержащих элементы с атомными номерами не менее 47. Линейный коэффициент ослабления μ излучения определяется средней плотностью материала, и наиболее существенное влияние его величину оказывает содержание высокоплотного заполнителя.

Известны положения статистической теории прочности, в рамках которых находит объяснение снижение прочностных показателей при использовании заполнителя. Увеличении размеров зерен сопровождается увеличением вероятности появления в них микротрещин и неоднородностей, являющихся концентраторами напряжений. Поэтому, исходя из задачи создания РЗЭКМ с улучшенными физико - механическими характеристиками, целесообразным представляется такое ограничение числа фракций, которое не приводило бы к существенному снижению плотности материала.

В диссертационной работе была исследована зависимость средней плотности РЗЭКМ от числа фракций заполнителя. Показано, что при исключении фракции крупного заполнителя снижение средней плотности РЗЭКМ, наполненного ВООП, составляет менее 13%. Данное обстоятельство позволило отказаться от применения двух фракций заполнителя.

Основным негативным эффектом, наблюдающимся при введении заполнителей, является охрупчивание материала. Известно, что значения сопротивления ударным нагрузкам РЗЭКМ на основе ВООП, в зависимости от рецептуры состава, находятся в пределах 6...15 МДж/м³. Однако до настоящего времени сопротивление ударным нагрузкам РЗЭКМ на основе ВООП целенаправленно не оптимизировалось.

Известно, что увеличение ударной прочности материала может быть достигнуто введением эластификаторов. В то же время, введение несовместимого с матричным материалом высокомолекулярного эластомера приводит к снижению многих прочностных характеристик материала.

Одним из наиболее перспективных способов увеличения сопротивления удару является включение в состав КМ дисперсно - армирующих добавок. Возможность использования полимерных волокон в качестве армирующих материалов КМ хорошо известна. Как дисперсно - армирующая добавка полимерные волок-

на обладают существенными преимуществами перед стальными волокнами, введение которых сопровождается существенным ухудшением технологических свойств композиции. Однако до настоящего времени отсутствовали сведения, касающиеся физико - механических свойств дисперсно - армированных РЗЭКМ.

В диссертационной работе был исследован комплекс основных физико - механических свойств РЗЭКМ, наполненных ВООП и молотым кварцевым песком. Удельная поверхность наполнителей составляла $200 \text{ м}^2/\text{кг}$, объемная доля наполнителя в компаундах составляла 0,45. В качестве заполнителя РЗЭКМ был использован ВООП. В качестве дисперсно - армирующей добавки было использовано полиэтилентерефталатное волокно диаметром $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ и длиной $(1...2) \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Выбор данного материала был сделан на основании его достаточной радиационной стойкости и сравнительной доступности.

Для параметрического моделирования свойств РЗЭКМ были поставлены эксперименты в соответствии с 6 - точечным планом Шеффе. Исходными данными для проектирования состава РЗЭКМ являлись коэффициент раздвижки зерен заполнителя (варьирование в пределах 1,1...1,3) и коэффициент армирования (варьирование в пределах 0...3%).

Приготовление композиций осуществлялось одновременным совмещением компонентов при температуре $45...50^{\circ}\text{C}$ с последующим перемешиванием в течение 3...5 мин. После укладки в формы производилось уплотнение небольшим (около 50 кПа) давлением. Отверждение производилось в течение 2 ч при температуре 50°C , затем в течение 4 ч при температуре 80°C .

В результате проведенных исследований установлено, что вследствие отличия истинной плотности ВООП от плотности полимерного компаунда и армирующего материала имеет место снижение средней плотности РЗЭКМ на 6...8% при одновременном увеличении коэффициента раздвижки от 1,1 до 1,3 и коэффициента армирования от 0 до 3%. Показано, что вызванное некоторым снижением технологических свойств композиции разуплотнение дисперсно - армированного РЗЭКМ невелико для составов с объемной долей полимерных волокон менее 0,6%.

Выполненные экспериментальные исследования свидетельствуют, что введение заполнителя приводит к существенному снижению прочности РЗЭКМ по сравнению с прочностью компаунда, что объясняется малой прочностью частиц заполнителя. Уменьшение объемной доли ЭК при уменьшении коэффициента раздвижки сопровождается разупрочнением РЗЭКМ на 11...12%.

Выявлена сравнительная слабость адгезионной связи волокон и эпоксидного компаунда: разрушение образцов носит когезионный характер (по границе ком-

паунд - армирующие волокна), а распространение магистральной трещины сопровождается разрывами волокон на некотором расстоянии от ее плоскости (5...10 мм). Слабость адгезионной связи является закономерным следствием малой поверхностной энергии армирующего материала.

Введение полимерных армирующих волокон сопровождается снижением предела прочности при сжатии на 14%. Предел прочности при изгибе увеличивается, однако это увеличение незначительно (16...22%).

Установлено, что объемной доле волокон, не превышающей 3%, их введение не оказывает заметного влияния на модуль упругости РЗЭКМ. Последнее может быть объяснено отсутствием в объеме материала непрерывной структуры, образованной полимерными волокнами.

Несмотря на слабую адгезию полимерного волокна к компаунду, основная цель введения армирующего материала — увеличение сопротивления ударным нагрузкам — была достигнута. Увеличение сопротивления удару при введении полимерных волокон составляет 181 и 91% для составов РЗЭКМ на основе ЭК, наполненных ВООП и молотым кварцевым песком, соответственно. Повышенное сопротивление удару армированных РЗЭКМ связано, по всей видимости, с поглощением упругой энергии и превращением ее в тепло за счет пластических деформаций и трения на границе раздела волокна с ЭК, образующейся при разрыве слабой адгезионной связи волокно - компаунд.

Известно, что параметрическое моделирование кинетических процессов требует привлечения ЭС - моделей, нелинейных по параметрам. В диссертационной работе преодоление вычислительной сложности нелинейной оптимизации было выполнено за счет отказа от ЭС - модели и переходу к искусственной нейронной сети (ИНС) — распределенному параллельному процессору, образованному функционирующими одновременно простыми обрабатываемыми элементами (узлами), весовые коэффициенты связей между которыми определяются в процессе обучения ИНС. Существенным преимуществом ИНС перед ЭС - моделями является значительное число разработанных методов численной оптимизации, ориентированных как на аппаратную, так и на программную реализацию. При моделировании кинетических процессов к ИНС не предъявляются требования в отношении производительности, поэтому в диссертационной работе ИНС была реализована программно на последовательной ЭВМ.

В диссертационной работе была исследована возможность применения ИНС с различной топологией для прогнозирования кинетики водопоглощения РЗЭКМ (рис. 5 и 6). Все использованные ИНС являлись аналогами трехслойного персеп-

трона. Различным реализациям ИНС соответствовало различное число узлов скрытого слоя и различные функции активации.

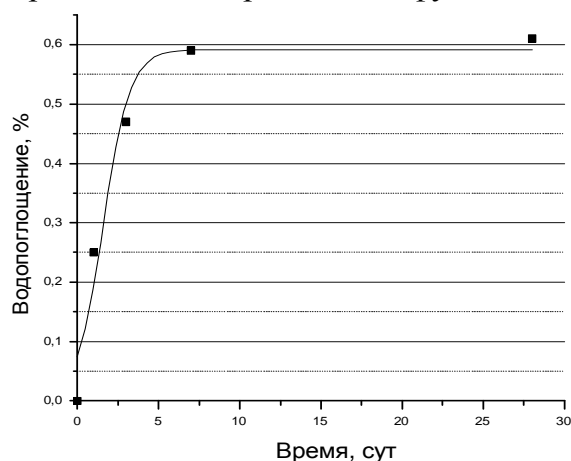


Рис. 5. Прогнозирование водопоглощения РЗЭКМ при помощи ИНС, узлы которой имеют логистическую активацию

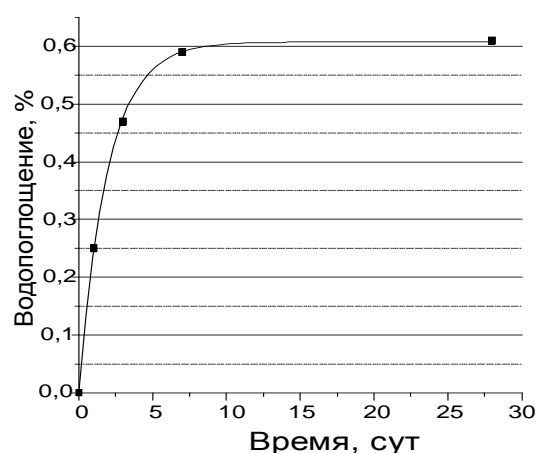


Рис. 6. Прогнозирование водопоглощения РЗЭКМ при помощи ИНС, узлы которой имеют активацию специального вида

Установлено, что использование скрытого слоя, образованного узлами с функциями активации специального вида (рис. 6), позволяет существенно повысить точность прогнозирования. Другим преимуществом ИНС, включающей узлы с функциями активации специального вида, является высокая скорость обучения сети.

Для задачи разработки РЗЭКМ характерна множественность критериев оптимизации. Значения показателей РЗЭКМ, которые могут быть приняты как оптимальные, определяются областью применения материала и известны заранее; однако это не устраняет неопределенности цели. Результаты выполненных экспериментальных исследований демонстрирует неприменимость правила створа к группам *непосредственно не связанных между собой свойств*. Именно, увеличение объемной доли заполнителя приводит к возрастанию средней плотности материала при одновременном снижении сопротивления удару и пределов прочности при сжатии и изгибе; увеличение объемной доли армирующих волокон сопровождается снижением средней плотности и предела прочности при сжатии при одновременном увеличении сопротивления удару и предела прочности при изгибе. Поэтому формулировка цели оптимизации как одновременного достижения наилучших специальных и прочностных показателей приводит к задаче, заведомо не имеющей решения.

Аппарат поиска экстремальных значений сохраняет применимость в случае построения *целевой функции* — обобщенного количественного критерия оптимальности РЗЭКМ. Известны многочисленные аналитические выражения для целевой функции — в виде частного, линейной комбинации, произведения и т.д.

В диссертационной работе были выделены общие моменты всех известных аналитических выражений целевой функции и на этой основе предложено новое представление в виде автоассоциативной ИНС, все узлы скрытого слоя которой имеют сигмоидальную активацию, а весовые коэффициенты формируются на основании значений, определенных заранее в результате неформальных операций.

После формулировки примерных требований к РЗЭКМ (средняя плотность — 3800...3900 кг/м³, предел прочности при сжатии — 110...130 МПа, сопротивление удару — 50...100 МДж/м³) с использованием предлагаемой целевой функции были найдены области равных оценок качества материала, соответствующие как равным предпочтениям свойств, так и выделению одного из свойств как приоритетного. Линии равного качества приведены на рис. 7...10.

Сходный характер расположения границ областей равных оценок на рис. 7...10 свидетельствует о малой величине области, в которой одновременно достигаются высокие значения средней плотности и предела прочности при сжатии. Области равных оценок качества РЗЭКМ при выборе сопротивления удару как приоритетного показателя (рис. 10) также смещаются от исходного положения (рис. 7) незначительно, что свидетельствует о возможности получения РЗЭКМ, характеризующегося как высокими защитными и прочностными характеристиками, так и достаточным сопротивлением ударным нагрузкам.

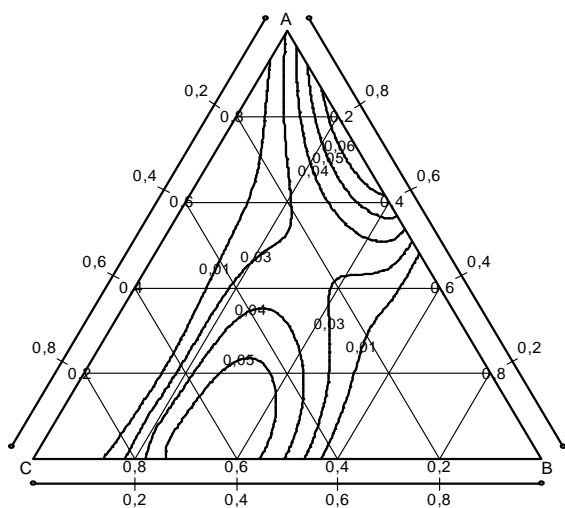


Рис. 7. Области равных оценок качества, соответствующие равным приоритетам

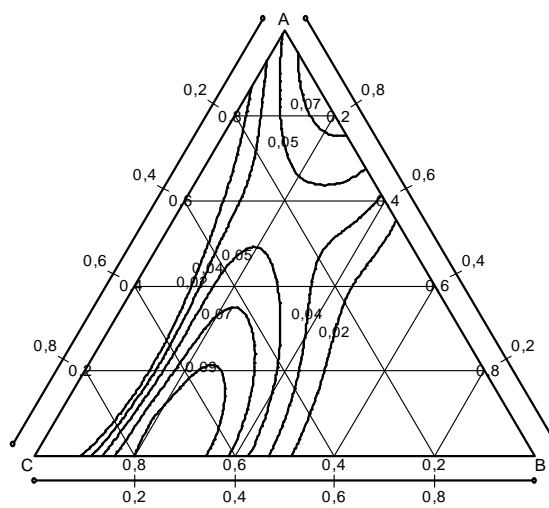


Рис. 8. Области равных оценок качества, соответствующие приоритету средней плотности

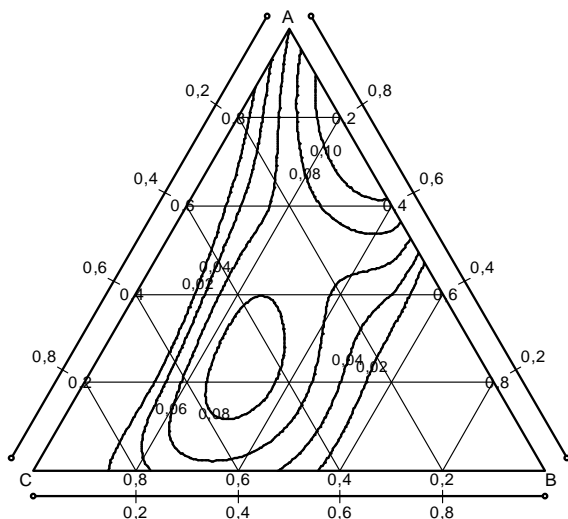


Рис. 9. Области равных оценок качества, соответствующие приоритету предела прочности при сжатии

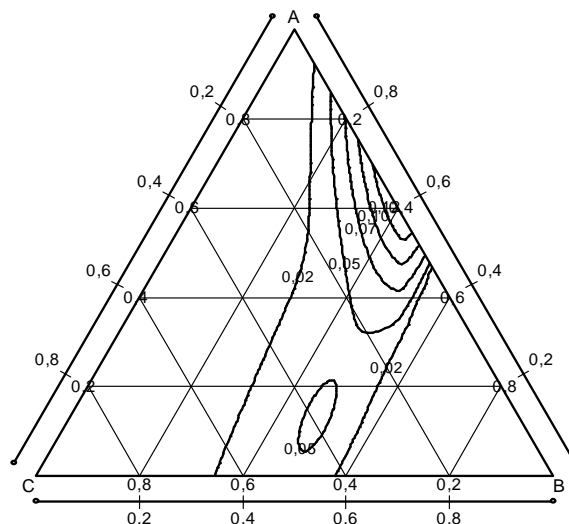


Рис. 10. Области равных оценок качества, соответствующие приоритету сопротивления ударным нагрузкам

Таким образом, наличие трех распределенных дисперсных фаз — тонкодисперсного наполнителя, заполнителя и армирующих волокон — придает РЗЭКМ высокие значения предела прочности при сжатии, средней плотности и сопротивления ударным нагрузкам. Однако гетерогенная структура РЗЭКМ оказывает существенное влияние на его акустические свойства и передаточные характеристики.

Исследование РЗЭКМ методом АЭ встречает ряд серьезных затруднений, преодоление которых возможно при условии использования специализированных аппаратных решений и методик анализа.

В диссертационной работе на основании известных упругих свойств матрицы и дисперсных фаз получена оценка нижнего предела частотного диапазона акустических сигналов. Показано, что при контроле объекта с линейными размерами 0,05 м возникающий δ -импульс АЭ регистрируется приемным преобразователем как импульс длительностью 19 мкс. Установлено, что резонансные свойства дисперсных фаз в принятых условиях исследований не проявляются. На основании анализа передаточных характеристик объекта исследования выявлено, что непосредственное применение методов спектрального анализа малоинформативно.

Для выполнения АЭ - исследования разработанных материалов была разработана система, включающая экспериментальную установку регистрации АЭ и программное обеспечение анализа АЭ. Аппаратная часть системы включала: первичный и ключевой приемные преобразователи, предварительный усилитель,

фильтр верхних частот, двухканальный основной усилитель и детектор. Обработка сигнала АЭ включала: амплитудную дискриминацию (на основании уровней сигналов основного и ключевого приемных преобразователей); цифровую фильтрацию с использованием локального полиномиального фильтра (окно фильтра составляло 11 выборок); счет событий АЭ и усреднение амплитуд; нахождение условной средней энергии АЭ как квадрата усредненной амплитуды. После завершения эксперимента для серии усредненных амплитуд осуществлялся переход в частотную область.

В диссертационной работе было выполнено исследование кинетики информативных параметров сигнала АЭ, возникающей на стадии структурообразования ЭК и РЗЭКМ. Некоторые результаты представлены на рис. 11 и 12.

Общие закономерности кинетики информативных параметров АЭ могут получить объяснение в рамках концепции, принимающей в качестве ключевого момента *наличие активной среды с большим запасом распределенной химической энергии*. Формы взаимного превращения энергии лимитируются структурой образующегося материала; при определенных условиях создается возможность для возникновения акустического излучения. Значительное энерговыделение, наряду с различием в коэффициентах линейного термического расширения дисперсных фаз и образующейся трехмерной сетки полимера, приводит к появлению локальных микрообластей высоких механических напряжений. Превышение локальным перенапряжением определенного уровня приводит к разрыву связи, который сопровождается эмиссионным излучением.

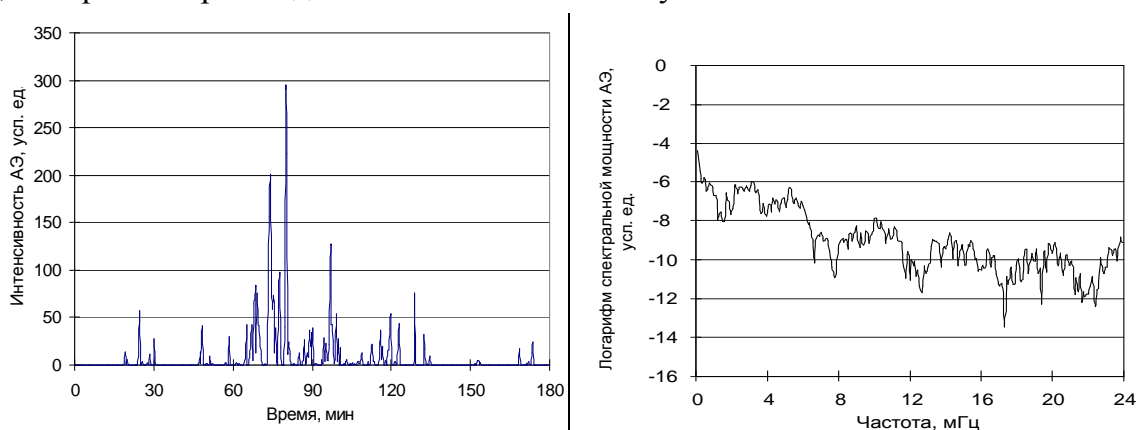


Рис. 11. Кинетика интенсивности и спектральная мощность АЭ, возникающей при структурообразовании эпоксидного компаунда, содержащего 50 об. % ВООП

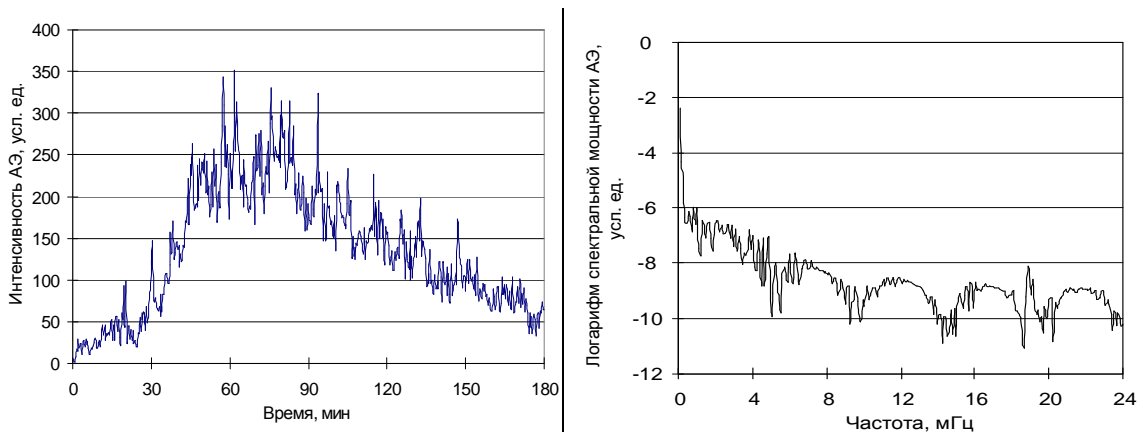


Рис. 12. Кинетика интенсивности и спектральная мощность АЭ, возникающей при структурообразовании дисперсно - армированного РЗЭКМ

Отдельные элементы временных зависимостей изменяются при варьировании рецептуры материала, однако характерные особенности кинетики АЭ неизменны и отличаются выраженной *aperиодичностью*, что, в частности, позволяет сделать вывод о развитии в исследуемой системе *автоволновых процессов*. Последовательность проходящих по материалу автоволн выражается максимумами логарифма спектральной мощности АЭ, соответствующими частотам от 2 до 20 мГц.

Увеличение объемной доли дисперсных фаз сопровождается переходом матрицы в состояние тонких пленок, что вызывает резкое увеличение кривизны фронта автоволны. Поэтому характерные частоты процесса уменьшаются вместе с уменьшением объемной доли связующего. Образование непрерывного перколяционного каркаса из частиц наполнителя приводит к снижению затухания акустических сигналов. Последнее наблюдается как сравнительно высокий уровень средней амплитуды АЭ.

Наибольшим запасом распределенной химической энергии обладают составы ЭК с незначительной объемной долей ОПОС. В то же время эмпирические результаты свидетельствуют, что абсолютные значения суммы амплитуд АЭ, средней энергии АЭ и числа событий в единицу времени для данного состава незначительны. Последнее можно объяснить высоким затуханием в материале, в котором тонкодисперсный наполнитель распределен в виде отдельных, не связанных между собой кластерных образований.

Общие выводы

1. Созданы дисперсно - армированные радиационно - защитные эпоксидные композиционные материалы, характеризующиеся следующими показателями: средняя плотность — $3900...4000 \text{ кг/м}^3$, предел прочности при сжатии — $125...135 \text{ МПа}$, сопротивление ударным нагрузкам — $140...150 \text{ МДж/м}^3$.

2. Предложены методы параметрического моделирования свойств композиционных материалов. Показана высокая прогностическая способность предлагаемых планов эксперимента при использовании их совместно с полиномиальными моделями второго и третьего порядков. С использованием современных средств произведена программная реализация выбранных методов. Разработанное программное обеспечение использовано для параметрического моделирования физико - механических свойств эпоксидных компаундов и дисперсно - армированных радиационно - защитных эпоксидных композиционных материалов.

3. С использованием разработанного расчетно - экспериментального метода определения общей пористости полимерных композиционных материалов исследовано влияние вида, количества и удельной поверхности наполнителя, а также способа введения и концентрации модификатора на пористость эпоксидных компаундов. Показано, что оптимальные составы эпоксидных компаундов характеризуются пористостью менее 2%.

4. Исследовано влияние основных рецептурных факторов на прочность эпоксидных компаундов. Выявлено, что аппретирование наполнителя позволяет повысить прочность эпоксидного компаунда на $7...10\%$. Установлено, что оптимальная толщина слоя аппрета, приведенная к поверхности наполнителя, составляет $1,5...2 \text{ нм}$.

5. Исследована зависимость модуля упругости эпоксидного компаунда от объемной доли наполнителя, а также концентрации и способа введения модификатора. Выявлено, что аппретирование не оказывает существенного влияния на модуль упругости эпоксидных компаундов, объемная доля наполнителя в которых не превышает $0,45...0,5$.

6. Показано, что вид и объемная доля наполнителя существенно влияют на среднюю плотность эпоксидного компаунда. Концентрация и способ введения модификатора, а также значение удельной поверхности наполнителя не оказывают заметного влияния на среднюю плотность. Выяв-

лено, что максимальную среднюю плотность (до 3400 кг/м³) имеют эпоксидные компаунды, наполненные ВООП.

7. Предложены методики расчета составов дисперсно - наполненных и дисперсно - армированных радиационно - защитных эпоксидных композиционных материалов. Показана возможность сокращения числа фракций крупного заполнителя без существенного снижения средней плотности радиационно - защитного эпоксидного композиционного материала при условии использования ВООП в качестве тонкодисперсного наполнителя. Показано, что негативный эффект разуплотнения материала при введении армирующих волокон может быть компенсирован увеличением объемной доли заполнителя.

8. Установлено, что радиационно - защитные эпоксидные композиционные материалы, в качестве тонкодисперсного наполнителя которых использован молотый кварцевый песок, характеризуются повышенными физико - механическими показателями при сохранении достаточно высокого значения средней плотности (3200...3400 кг/м³).

9. Изучено влияние содержания эпоксидного компаунда и армирующих волокон на предел прочности при изгибе и сопротивление удару радиационно-защитных эпоксидных композиционных материалов. Выявлено, что повышение предела прочности при изгибе может быть достигнуто как увеличением объемной доли эпоксидного компаунда, наполненного молотым кварцевым песком, так и введением полимерных армирующих волокон. В последнем случае упрочнение составляет 16...22%. Установлено, что при одновременном увеличении объемной доли компаунда и объемной доли армирующих волокон сопротивление ударным нагрузкам может быть увеличено на 225...280%.

10. Предложен метод прогнозирования физико - механических и эксплуатационных свойств материала, основанный на использовании гетероассоциативных искусственных нейронных сетей. Сформулированы требования к топологии сетей и функциям активации узлов скрытого слоя. Показана эффективность предложенного метода при прогнозировании водопоглощения разработанного материала. Предложен метод многокритериальной оптимизации, основанный на использовании автоассоциативных искусственных нейронных сетей. Определены взаимосвязи между характером требований к оптимизируемым параметрам и топологией сетей. По-

казана эффективность предложенного метода при оптимизации разработанного материала по четырем свойствам: средней плотности, пределу прочности при сжатии, сопротивлению ударным нагрузкам и модулю упругости. С использованием предлагаемого метода установлены области равных оценок качества разработанного материала.

11. Определены акустические характеристики дисперсно - наполненных радиационно - защитных эпоксидных композиционных материалов, необходимые для разработки системы акустико - эмиссионного контроля. Определена совокупность требований к системе контроля. Создана экспериментальная установка для регистрации сигналов акустической эмиссии. Предложена аппаратно - программная схема амплитудной дискриминации сигналов акустической эмиссии, снижающая возможное влияние посторонних источников на процесс регистрации информативных сигналов. Рассмотрены эффективные алгоритмы обработки сигнала акустической эмиссии и произведена их программная реализация. Разработанная экспериментальная установка и программное обеспечение были использованы для исследования кинетики информативных сигналов акустической эмиссии, возникающей при структурообразовании эпоксидных компаундов и радиационно - защитных эпоксидных композиционных материалов.

12. Установлено наличие взаимосвязи между информативными параметрами сигналов акустической эмиссии, возникающей на стадии структурообразования разработанных материалов, и их структурой.

13. С использованием спектральных методов анализа выявлен автоволновой характер процесса структурообразования эпоксидных компаундов и радиационно-защитных эпоксидных композиционных материалов.

14. Предложена технологическая схема изготовления изделий из радиационно - защитных эпоксидных композиционных материалов. Результаты исследований внедрены на предприятии Пензенской области.

**Основные положения диссертационной работы изложены
в следующих публикациях**

1. Smirnov V.A., Fokin G.A., Proshin A.P., Ignatjev V.A. Monitoring of polymeric composites structure by acoustic-emission method. // Program, report and information at the international scientific and technical conference: «Problems and prospects in ecological engineering», Tenerife, Spain 2001. — P. 105.

2. Смирнов В.А. Прочность полимерного связующего для радиационно-защитных композиционных материалов. // Сборник научных трудов международной НТК: «Композиционные строительные материалы. Теория и практика», Часть II, Пенза, 2000, С. 97 ... 100.

3. Смирнов В.А. Пути повышения эффективности акустико - эмиссионного контроля строительных материалов. // Сборник научных трудов международной НТК: «Композиционные строительные материалы. Теория и практика», Часть II, Пенза, 2000, С. 100 ... 102.

4. Прошин А.П., Смирнов В.А. Плотность наполненного полимерного связующего. // Program, report and information at the International scientific and technical conference: «Ecological problems in civil engineering», Iraklion, Greece, 2000, PP. 73...74.

5. Фокин Г.А., Божьев Н.В., Смирнов В.А. Современные методы исследования эпоксидных композиций. // Материалы XXX всероссийской научно-технической конференции: «Актуальные проблемы современного строительства», Пенза, ПГАСА, 1999, С. 67 ... 69.

6. Фокин Г.А., Прошин А.П., Божьев Н.В., Смирнов В.А. Неразрушающий контроль радиационно-защитных материалов методом акустической эмиссии. // Доклады четвертой Всероссийской конференции с международным участием: «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности», Том 1, Санкт-Петербург, 1999, С. 258 ... 259.

7. Фокин Г.А., Прошин А.П., Смирнов В.А. Планирование эксперимента в задачах строительного материаловедения. // Тезисы докладов научно-технической конференции: «Создание высококачественных строительных материалов и изделий, разработка ресурсосберегающих, экологически безопасных технологий в строительной индустрии», 1999, Томск, С. 66.

8. Фокин Г.А., Прошин А.П., Божьев Н.В., Смирнов В.А. Акустико - эмиссионные методы исследования композиционных строительных материалов. // Материалы международной научно-технической конференции: «Проблемы научно-технического прогресса в строительстве в преддверии нового тысячелетия», Пенза, 1999, С. 154 ... 156.

9. Смирнов В.А., Фокин Г.А., Прошин А.П., Соломатов В.И. Перспективы акустико - эмиссионного контроля строительных материалов. // Материалы международной научно-технической конференции, VI Академи-

ческие чтения РААСН «Современные проблемы строительного материаловедения», Иваново, 2000, С. 97...100.

10.Смирнов В.А., Прошин А.П., Данилов А.М. Оптимизация свойств наполненного эпоксидного связующего. // Материалы международной научно-технической конференции, VI Академические чтения РААСН «Современные проблемы строительного материаловедения», Иваново, 2000, С. 100 ... 102.

11.Фокин Г.А., Прошин А.П., Божьев Н.В., Смирнов В.А. Измерительная установка. // Пензенский ЦНТИ, информационный листок №157-00, Пенза, 2000.

12.Фокин Г.А., Прошин А.П., Смирнов В.А. Совершенствование методик акустико-эмиссионного контроля полимерных композиций специального назначения. // Материалы Всероссийской XXXI НТК: «Актуальные проблемы современного строительства. 4.1. Строительные материалы и изделия. Экология, инженерные системы, сооружения и технологии», Пенза, 2001, С. 73.

Смирнов Владимир Алексеевич

Акустико - эмиссионное исследование эпоксидных композиционных материалов специального назначения

05.23.05 — Строительные материалы и изделия
Автореферат

Лицензия ЛР № 020454 от 25.04.97

Подписано к печати 03.09.2001 г. Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная №2. Печать офсетная. Объем 1 усл. печ. л.

Тираж 100 экз. Заказ № 695. Бесплатно.