

ПЕНЗЕНСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
АРХИТЕКТУРНО - СТРОИТЕЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ

На правах рукописи

Смирнов Владимир Алексеевич

АКУСТИКО - ЭМИССИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Специальность 05.23.05. «Строительные материалы и изделия»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: член-корреспондент РААСН,  
заслуженный деятель науки и  
техники РФ, д.т.н., профессор  
А.П. Прошин

П Е Н З А — 2001

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ _____	5
ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНО - НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	10
1.1. МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПКМ _____	12
1.2. СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ПКМ _____	15
1.2.1. Эпоксидные смолы _____	17
1.3. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПАУНДА _____	23
1.3.1. Основные положения полиструктурной теории композиционных строительных материалов _____	23
1.3.2. Образование пленочной фазы в полимерном компаунде _____	24
1.3.3. Кластерообразование в полимерном компаунде _____	28
1.3.4. Управление структурообразованием полимерного компаунда _____	32
1.4. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРБЕТОНА _____	37
1.4.1. Основные положения проектирования состава смеси заполнителей _____	37
1.4.2. Свойства радиационно-защитных эпоксидных композиционных материалов _____	38
1.5 ДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	40
1.5.1 Усадочные деформации _____	40
1.5.2. Тепловыделение _____	41
1.6 РОЛЬ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	42
ВЫВОДЫ _____	43
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ _____	45
2.1. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ _____	45
2.2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ _____	46
2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА _____	52
2.4. МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ _____	54
2.5 МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭКСПЕРИМЕНТА _____	55
ГЛАВА 3. СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО КОМПАУНДА _____	57
3.1. КОМПОНЕНТЫ И СОСТАВЫ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ _____	57

3.1.1. Наполнители _____	57
3.1.2. Модифицирующие добавки и аппреты _____	59
3.1.3. Составы композиций _____	60
3.1.4. Технология приготовления композиций _____	63
3.2. СРЕДНЯЯ ПЛОТНОСТЬ КОМПАУНДА _____	64
3.3. ПОРИСТОСТЬ КОМПАУНДА _____	64
3.4. ПРОЧНОСТЬ КОМПАУНДА _____	74
3.5. МОДУЛЬ УПРУГОСТИ КОМПАУНДА _____	79
ВЫВОДЫ _____	84
ГЛАВА 4. СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	86
4.1. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	86
4.1.1. Расчет состава дисперсно - наполненного радиационно - защитного эпоксидного композиционного материала _____	86
4.1.2. Расчет состава дисперсно - армированного радиационно - защитного эпоксидного композиционного материала _____	92
4.1.3. Составы исследованных РЗЭКМ _____	94
4.2. СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	96
4.2.1. Средняя плотность радиационно - защитных эпоксидных композиционных материалов _____	96
4.2.2. Предел прочности при сжатии _____	99
4.2.3. Предел прочности при изгибе _____	103
4.2.4. Модуль упругости _____	106
4.2.5. Сопротивление ударным нагрузкам _____	108
4.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ РЗЭКМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОАССОЦИАТИВНЫХ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ _____	110
4.4. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВЫБОРА ОБОБЩЕННЫХ КРИТЕРИЕВ СООТВЕТСТВИЯ МАТЕРИАЛА ПОСТАВЛЕННЫМ ТРЕБОВАНИЯМ _____	119
ВЫВОДЫ _____	131
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ АЭ - КОНТРОЛЯ. АКУСТИКО - ЭМИССИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	133

5.1. МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ _____	133
5.1.1. Ультразвуковые методы _____	133
5.1.2. Радиационные методы _____	135
5.1.3. Магнитные методы _____	135
5.1.4. Вихретоковые методы _____	135
5.1.5. Капиллярные методы _____	136
5.2. АКУСТИКО - ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ _____	136
5.2.1. Явление акустической эмиссии _____	136
5.2.2. Особенности АЭ - контроля ПКМ _____	138
5.3. АППАРАТНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ _____	139
5.3.1. Дисперсно - наполненный РЗЭКМ как канал передачи сигнала _____	140
5.3.2. Приемные преобразователи АЭ _____	147
5.3.3. Устройства регистрации _____	151
5.3.4. Разработка аппаратуры регистрации АЭ _____	154
5.4. ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ _____	160
5.5. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНФОРМАТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИГНАЛОВ АЭ _____	166
ВЫВОДЫ _____	181
ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	183
6.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	183
6.2. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ И ПРОВЕДЕНИИ РАБОТ С ЭПОКСИДНЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ _____	185
6.3. ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ _____	186
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ _____	187
ЛИТЕРАТУРА _____	190
ПРИЛОЖЕНИЯ _____	201

## ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АЭ	—	акустическая эмиссия
БПФ	—	быстрое преобразование Фурье
ВТ	—	вычислительная техника
ИНС	—	искусственная нейронная сеть
КМ	—	композиционный материал
МТЭ	—	математическая теория эксперимента
НК	—	неразрушающий контроль
ПЭВМ	—	персональная электронно-вычислительная машина
РЗЭКМ	—	радиационно - защитный эпоксидный композиционный материал
ЭК	—	эпоксидный компаунд
ЭКМ	—	эпоксидный композиционный материал
ЭСМ	—	экспериментально-статистическая модель

## ВВЕДЕНИЕ

Энергетический кризис является одной из глобальных проблем современности. Широкое использование альтернативных источников энергии — дело отдаленного будущего; на современном этапе наиболее актуальным является повышение эффективности использования известных источников.

Пути выхода из энергетического кризиса были обозначены в 1954 г, когда в СССР в г. Обнинске была введена в действие первая в мире атомная электростанция (АЭС). Начало практического использования атомной энергии справедливо названо крупнейшим событием в истории естествознания. Не требуя для работы органического топлива, АЭС обладают очевидными преимуществами перед тепловыми электростанциями — они не загрязняют окружающую среду зачастую канцерогенными продуктами сгорания и углекислым газом. Функционирование АЭС не сопровождается столь значительным нарушением экологического баланса в регионе, какое имеет место в случае функционирования гидроэлектростанций.

Атомная энергетика является одним из наиболее перспективных решений, направленных на преодоление ситуации, сложившейся в сфере производства электроэнергии (в частности, во Франции около 70% электроэнергии вырабатывается на

АЭС). Однако к настоящему времени хорошо известны характерные для АЭС опасные факторы влияния на окружающую среду.

Полное исключение аварийных ситуаций невозможно при причине высокой сложности систем, используемых на АЭС. За 40 лет существования атомной энергетики произошли три крупные ядерные катастрофы: в 1957 г в Уиндскейле (Великобритания), в 1979 г на станции "Тримайл Айленд" (США) и в 1986 г на Чернобыльской АЭС. Катастрофы убедительно показали, что риск разрушения активных зон реакторов атомных электростанций остается реальностью.

Многочисленные проблемы возникают в связи с необходимостью захоронения радиоактивных отходов — общее количество которых составляет сотни тысяч тонн в год, а расходы на утилизацию зачастую достигают трети стоимости АЭС — и проведением демонтажа станций, выводимых из эксплуатации. Срок службы АЭС не превышает нескольких десятков лет, после чего восстановление станций из-за многолетнего воздействия радиоактивного облучения на материалы и оборудование невозможно.

*Недооценка урона, наносимого биосфере радиоактивными материалами, недопустима.* Постепенно накапливаясь в организме человека, радиоактивные отходы будут оказывать крайне неблагоприятное влияние не только на его здоровье, но и на здоровье будущих поколений.

Широкое использование технологий, связанных с излучениями высоких энергий — не единственная черта ушедшего века. Двадцатое столетие было отмечено небывалым развитием микроэлектронных технологий. В конце столетия развитие средств вычислительной техники, построенных на сверхбольших интегральных схемах (СБИС), достигло апогея; большая часть «второй природы» неразрывно связывается с электронными вычислительными машинами, которые из инструмента научных исследований превращаются в *неотъемлемый элемент культуры и быта.*

Сложнейшие *микроэлектронные устройства являются одной из основ современного общества.* Ни одно техническое устройство — за исключением, пожалуй, лишь простейших механизмов — не обходится без управляющего элемента, в качестве которого, как правило, выступает СБИС. Однако полупроводниковые приборы чрезвычайно чувствительны к действию ионизирующего излучения.

*Несколько отказов микроэлектронных устройств могут привести к разрушению инфраструктуры регионов.* Утрата техническими устройствами способности к нормальному функционированию способна многократно усугубить последствия радиоактивного загрязнения.

*Требование достаточной защищенности био- и техносферы от радиационного воздействия может быть удовлетворено только в случае применения материалов, обладающих, с одной стороны, высокими защитными свойствами, и, с другой стороны — достаточными прочностными и деформативными характеристиками.*

Используемые в настоящее время защитные материалы на основе минеральных вяжущих и высокоплотных заполнителей, обладая неоспоримыми достоинствами (доступность портландцемента, технологичность бетонной смеси, сравнительно высокая тепло- и огнестойкость), в то же время не лишены недостатков. Среди последних — высокая пористость (как следствие — значительная проницаемость по отношению к жидким и газообразным флюидам), истираемость, незначительное сопротивление ударным нагрузкам. Металлические материалы, будучи высокоплотными и непроницаемыми, зачастую слишком дороги для использования в конструкциях защиты.

Требования к материалам становятся более жесткими вместе с усложнением условий их эксплуатации и возрастающей стоимостью традиционно применяемых компонентов. Поэтому во многих странах *материаловедение причисляется к одним из наиболее приоритетных областей науки*, наряду с информационными технологиями и биотехнологией.

Таким образом, *развитие технологий, связанных с излучениями высоких энергий, ставит задачу создания радиационно - защитных материалов, обладающих улучшенными физико - механическими свойствами. Требования к высоким прочностным и деформативным показателям материалов диктуются новыми областями их применения, среди которых в XXI столетии одно из приоритетных мест будет занимать защита микроэлектронного оборудования.*

Несовершенные зачастую физико - механические свойства применяемых в настоящее время защитных материалов выводят на первый план проблему выбора *методов их исследований и методов оптимизации их структуры и свойств.*

Отсутствие разрушающих воздействий на исследуемый объект и возможность многократного воспроизведения испытаний, характерные для методов неразрушающего контроля, являются причиной значительного внимания к ним со стороны отечественных и зарубежных исследователей.

В настоящее время распространение получили активные методы неразрушающего контроля: ультразвуковые, магнитные, вихретоковые, капиллярные и радиационные. Возможность быстрого проведения испытаний, характерная для активных методов, предполагает создание специальных условий контроля. Поэтому более удобными часто оказываются пассивные методы, среди которых выделяется метод *акустической*

*эмиссии* (АЭ), основанный на регистрации упругих волн, возникающих в результате локальной динамической перестройки внутренней структуры материала.

Метод акустической эмиссии позволяет определять динамические характеристики дефектов в материалах — момент возникновения, положение, скорость и направление развития. Сигналы акустической эмиссии, сопровождающей структурные трансформации металлов и керамики, имеют значительные амплитуды. Частотный диапазон этих сигналов позволяет уверенно отделять их от посторонних помех.

Использование метода АЭ для исследования структурообразования композиционных строительных материалов на полимерных связующих в настоящее время затруднительно из-за отсутствия электронной аппаратуры, позволяющей уверенно регистрировать низкочастотные сигналы малой амплитуды на фоне посторонних помех, имеющих аналогичный частотный диапазон. Отсутствие отечественных аппаратурных решений в указанной области придает повышенную *актуальность разработке устройства, упрощающего накопление и анализ информации, полученной в результате исследований методом акустической эмиссии.*

**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 заполнителя, коэффициента армирования) на плотность, пористость, водопоглощение, прочностные и деформативные свойства предлагаемых материалов. Исследованы закономерности изменения информативных параметров



сигнала акустической эмиссии, возникающей на стадии структурообразования радиационно - защитных ЭКМ.

**Апробация работы.** По результатам выполненных исследований опубликовано 14 научных работ, в том числе 4 статьи, 9 тезисов докладов, 1 информационный листок. Поданы заявки на патент, по некоторым из них получены положительные решения. Рекламная информация размещена в Глобальной Сети на узле [www.zodchiy.ru](http://www.zodchiy.ru). 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.). Результаты исследований внедрены на предприятии Пензенской области.

## ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНО - НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Композиционными материалами* (КМ) принято называть гетерофазные системы, в которых составляющие фазы взаимодействуют друг с другом только по межфазной границе, причем межфазные явления играют существенную роль в придании КМ свойств, не присущих исходным компонентам [68].

Подобное определение непосредственно не отражает возможности изготовления КМ на основе различных *связующих* (полимерных, цементных, битумных, серных и т.д.) с включением различного количества и различных видов *дисперсных фаз* (минеральных или полимерных порошков, коротких или непрерывных волокон и т.д.). Высокая степень общности определения является следствием *общих закономерностей структурообразования* КМ [108].

К настоящему времени признано наличие значительных возможностей оптимизации свойств КМ на основе полимерных связующих — *полимерных композиционных материалов* (ПКМ). Подобные материалы обладают рядом ценных эксплуатационных свойств, и конструкции на их основе могут выполнять многочисленные функции. Комплекс присущих ПКМ свойств позволяет применять их в тех областях, где традиционно применялись природные каменные материалы, специальные сплавы и металлокерамика [69]. Поэтому применение полимерных связующих упрощает решение задачи проектирования наиболее рациональных материалов для защитных строительных сооружений и конструкций.

Производство полимеров и КМ на их основе уже превысило  $10^7$  т. Создание новых ПКМ возможно за счет изменения индивидуальных характеристик компонентов композиции, их соотношения; введения модифицирующих добавок, а также управления распределением компонентов [27]. Новые ПКМ создаются в ответ на запросы техники; при создании ПКМ используются различные способы модификации существующих промышленных полимеров (совмещение различных связующих, наполнение, прививка полимера к поверхности наполнителей и армирующих материалов) [86].

Сложная суперпозиция фазовых, агрегатных и релаксационных состояний полимерных материалов придает КМ на основе полимерных связующих весьма ценные свойства и делает их практически универсальными конструкционными материалами [12]. ПКМ во многих случаях не требуют трудоемких отделочных работ, не нуждаются в защите при эксплуатации на открытом воздухе [57].

Высокие эффективность и надежность при эксплуатации изделий и конструкций из ПКМ способствуют широкому распространению их в строительстве и атомной технике. В настоящее время ПКМ используют для изготовления антикоррозионных покрытий, лестничных маршей, труб, коллекторов, травильных и электролизных ванн, емкостей для хранения агрессивных жидкостей, при ремонте и восстановлении строительных конструкций [86].

Обязательным признаком ПКМ является гетерофазность; исходные компоненты в ПКМ сохраняют свои индивидуальные свойства, однако новый материал имеет более сложную структуру и новое сочетание свойств. Структура ПКМ образована непрерывной фазой *полимерной матрицы* и одной или несколькими дисперсными фазами. В зависимости от числа и вида последних различают несколько видов ПКМ [68].

1. Дисперсно - наполненные ПКМ, в матрице которых распределены дисперсные минеральные или органические частицы (мел, тальк, сажа, аэросил, диспергированные частицы других полимеров).
2. Дисперсно - армированные ПКМ, в матрице которых распределены сравнительно короткие неорганические или органические волокна.
3. Армированные ПКМ, в матрице которых расположены ориентированные непрерывные неорганические или органические волокна (стеклянные, борные, металлические, углеродные).
4. Смеси полимеров, неспособных к взаимному растворению друг в друге (т.н. *гибридные связующие* — связующие, при отверждении которых происходит формирование двух взаимопроникающих сеток).

Приведенная классификация построена на существенных признаках отдельных фаз КМ. В зависимости от конкретных требований к материалу может оказаться целесообразным сочетание признаков различных групп. В частности, КМ, армированный непрерывными волокнами, может иметь матрицу на гибридном связующем, и т.д.

Разработка ПКМ предполагает:

1. Выбор полимерного связующего (в т.ч. выбор способов его модификации), обеспечивающего необходимые физико - механические характеристики матрицы.
2. Выбор вида и дисперсности наполнителя (в т.ч. выбор способов модификации поверхности межфазного раздела), обеспечивающего необходимые физико - механические характеристики *полимерного компаунда*.

3. Выбор вида и гранулометрического состава заполнителей (и, возможно, армирующих добавок), обеспечивающих необходимые прочностные, деформативные и специальные характеристики ПКМ.
4. Определение технологических параметров формования и отверждения композиции.

Приведенные подзадачи составляют суть процесса *конструирования КМ* — формирования в материале системы контактов и силовых связей структурных элементов, пространственного размещения этих элементов и связей в объеме КМ по критериям оптимальности свойств [119].

Придание ПКМ специальных свойств наиболее просто достигается при надлежащем подборе материала заполнителя для *дисперсно - наполненных* ПКМ. В связи с этим ПКМ указанного типа явились предметом исследования в настоящей работе.

### 1.1. МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПКМ

Вне зависимости от области применения дисперсно - наполненных ПКМ к матричному материалу (ММ) предъявляются требования в отношении достаточной прочности и необходимого модуля упругости, достаточно высокой адгезии к частицам наполнителя. Специальные требования к связующим — необходимый уровень вязкости, термо-, огне-, и атмосферостойкости, химической стойкости, стойкости к воздействию ионизирующих излучений — определяются технологией изготовления и областью применения ПКМ.

Характерные взаимосвязи свойств ПКМ и свойств матричных материалов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Взаимосвязь свойств ПКМ со свойствами матричного материала [14]

Свойства ПКМ	Свойства полимерной матрицы
1	2
Теплостойкость	Высокая температура стеклования
Водо- и атмосферостойкость	Низкое водопоглощение, слабое изменение свойств при водопоглощении
Прочность при осевом растяжении	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия к армирующему материалу

1	2
Прочность при осевом сжатии	Высокая ударная вязкость, высокий модуль упругости и предел прочности при осевом сжатии, оптимальная адгезия к наполнителю и армирующему материалу
Трансверсальная прочность	Высокая адгезия к наполнителю, оптимальное значение модуля упругости
Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
Технологичность	Низкая вязкость, высокая жизнеспособность композиций, нетоксичность, невысокая температура отверждения

Приведенные в табл. 1.1 свойства образуют три группы:

- прочность, жесткость, теплостойкость;
- пластичность, ударная вязкость;
- технологические свойства.

Как правило, добиться оптимального сочетания свойств, входящих в различные группы, не удастся. Путем модификации и изменения степени сшивки возможно некоторое улучшение свойств в пределах какой-либо одной группы, но при этом чаще всего ухудшаются свойства двух других групп. В частности, увеличение степени сшивки полимеров приводит к увеличению модуля упругости, предела текучести и температуры стеклования; однако при этом снижается вязкость разрушения [14]. Известным способом увеличения степени сшивки является повышение температуры отверждения, однако использование высоких температур усложняет технологию изготовления материала.

В зависимости от строения матричные материалы (ММ) подразделяют на *линейные (термопластичные)*, образованные не связанными между собой макромолекулами, и *сетчатые (терморреактивные)*. Для линейных полимеров малой молекулярной массы характерны неудовлетворительные физико - механические характеристики; повышение прочностных показателей возможно за счет увеличения содержания высокомолекулярных фракций [90]. При этом увеличиваются модуль упругости, твердость и теплостойкость ММ, однако затрудняется его переработка. Поэтому наиболее перспективными связующими для ПКМ являются сетчатые ММ, макромолекулы которых составляют неправильную либо регулярную сетку.

Образование сетчатого полимера происходит в результате протекания реакций *поликонденсации* или *полиприсоединения* — взаимодействия мономеров или зани-

мающих промежуточное положение между мономерами и высокомолекулярными соединениями низкомолекулярных жидких полимеров (*олигомеров*) с полифункциональными *сшивающими агентами* (*отвердителями*), в результате которого смесь необратимо переходит в неплавкое и нерастворимое состояние пространственной сетки — трехмерного полимера [68]. После завершения реакции поликонденсации структура сшитого полимера не может изменяться, что препятствует течению материала при повышении температуры [81].

Переход исходных реагентов в трехмерную сетчатую структуру — *отверждение* — происходит при обычной температуре или в результате тепловой обработки. Отверждение сопровождается резким повышением прочностных свойств и может происходить как при химическом взаимодействии функциональных групп различных макромолекул друг с другом, так и при взаимодействии низкомолекулярных веществ одновременно с несколькими макромолекулами [90].

Весь объем материала, образующегося при реакции поликонденсации можно представить как единственную макромолекулу, так как любые два атома сетчатого полимера соединены ковалентными связями. Молекулярная масса трехмерной сетки чрезвычайно велика [81].

При отверждении по поликонденсационному механизму происходит выделение побочных веществ, поэтому для образующихся материалов характерны высокие значения усадочных деформаций. В ряде случаев материал (в частности, некоторые типы полиимидов [11]) удастся получать только в виде тонких пленок, так как поликонденсация в блоке сопровождается значительным увеличением пористости.

Полиприсоединение (*ступенчатая*, или *миграционная полимеризация*) является процессом образования макромолекул в результате взаимодействия би- и полифункциональных соединений, протекающего без выделения низкомолекулярных побочных веществ. Подобно поликонденсации, полиприсоединение является ступенчатым процессом и подчиняется закономерностям процесса равновесной поликонденсации [94], однако, как и в случае полимеризации, при полиприсоединении элементарные звенья макромолекул соответствуют составу исходным мономеров.

Так как по сравнению с процессом поликонденсации процесс полиприсоединения сопровождается меньшей усадкой, то использование связующих, отверждаемых по данному механизму, позволяет получить менее дефектный материал.

## 1.2. СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ПКМ

Основным показателем, определяющим возможность применения материала в конструкциях защиты от ионизирующего излучения, является *радиационная стойкость* — способность материала сохранять в процессе радиационного воздействия до определенного уровня (*пороговой дозы*) значения характерных показателей в пределах, установленных нормативно - технической документацией.

Вопросы устойчивости полимерных материалов к действию ионизирующих излучений исследовались начиная с 1930 г. Энергия  $\gamma$ -квантов составляет порядка единиц МэВ, что на четыре - пять порядков превышает энергию связей в полимерном материале. Известны два необратимых процесса, индуцируемые в полимерах излучениями высоких энергий [77, 90].

1. *Радиолиз (радиационная деструкция)* — разрыв связей в основной цепи или отрыв боковых радикалов, приводящий к образованию продуктов со значительно меньшей молекулярной массой. Даже тогда, когда образующиеся при ионизации макромолекул радикалы рекомбинируют, процесс сопровождается образованием ядра деструкции.
2. *Радиационная сшивка* — повышение плотности пространственной сетки полимера. На начальных стадиях облучения сшивка приводит к некоторому возрастанию предела прочности при сжатии, однако при этом ухудшаются другие физико-механические показатели (снижается предел прочности при разрыве, уменьшается относительное удлинение при разрыве и стойкость к воздействию ударных нагрузок).

Радиолиз сопровождается усадкой материала, газовыделением, образованием вздутий и часто завершается полным разрушением [7].

Радиационная сшивка материала проявляется в увеличении предела текучести, в образовании на кривых растяжения «зуба текучести» и площадки Чернова - Людерса, что свидетельствует о пластической нестабильности облученного материала — разрушением препятствий (малых кластеров, микропор) движущимися дислокациями и локализацией скольжения в данных объемах материала при последующем деформировании. Выход материала из режима пластической нестабильности осуществляется за счет развития процессов поперечного скольжения винтовых дислокаций [53].

Образование трехмерной пространственной сетки снижает склонность к совместной упаковке макромолекул. Реактопласты, как правило, являются аморфными полимерами. Даже тогда, когда кристаллизация имеет место, области с высокой степе-

ную кристалличности содержат большое количество дефектов. Частично кристаллизованный полимер можно представить как двухфазную систему [81].

Пониженная степень кристалличности либо совершенная аморфность терморезистивных полимеров делает их весьма перспективными ММ для радиационно - защитных материалов. Сетчатые полимеры — эпоксидные, полиэфирные, фенолоформальдегидные — являются наиболее распространенным классом ММ и находят широкое применение в ядерной и космической технике. Неослабевающий интерес к ПКМ на основе терморезистивных связующих обусловлен многочисленными преимуществами ММ указанного класса, среди которых [14]:

- хорошие технологические свойства;
- невысокая температура отверждения;
- высокая адгезия к многим видам наполнителей;
- возможность широкого варьирования свойств конечного продукта за счет изменения рецептурных и технологических факторов;
- сравнительно невысокая усадка (в особенности — для эпоксидных ММ) и как следствие — стабильность размеров изделий;
- сравнительно высокая теплостойкость;
- химическая стойкость, водо- и атмосферостойкость.

Несмотря на то, что большинство органических материалов обладают меньшей радиационной стойкостью, нежели металлы и керамика, известны полимерные материалы, радиационно-химический выход деструкции которых не превышает 0,02 [77].

Радиационная стойкость полимерных материалов при заданных условиях облучения определяется многими факторами: исходным строением элементарного мономерного звена, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, молекулярной организацией и надмолекулярной структурой. Повышению радиационной стойкости способствует наличие функциональных групп, эффективно преобразующих поглощенную различными участками мономерного звена энергию в тепло — акцепторов энергии электронного возбуждения [77].

Известно [90], что наиболее эффективными акцепторами являются ароматические циклы, которые в электронно - возбужденном состоянии не участвуют в реакциях, приводящих к образованию новых продуктов. Поэтому полимерные материалы, содержащие ароматические циклы, характеризуются наибольшей радиационной стойкостью. Для материалов, образованных алифатическими звеньями, характерна меньшая радиационная стойкость.



Численное значение предельной поглощенной дозы при характеристике радиационной стойкости зависит от выбора показателя (предел прочности при сжатии, растяжении и ударе, твердость, модуль упругости), изменение которого регистрируется в процессе радиационной деградации.

Для защитно - конструкционных ПКМ одной из важнейших характеристик является предел прочности при растяжении. Сравнительные данные о изменении указанного показателя для различных матричных материалов приводятся в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Пороговая доза, соответствующая двукратному уменьшению предела прочности при растяжении для различных полимерных материалов [77]

Материал	Пороговая доза, МГр
Политетрафторэтилен	0.01
Политрифторхлорэтилен	0.03
Полиметилметакрилат	0.3
Поликапролактан	0.6
Полиэтилен высокого давления	1
Полипропилен	1
Поливинилхлорид	1.5
Полиэфирные смолы	0,1...2
Полиэтилентерефталат	2
Полиэтилен низкого давления	3
Полиуретаны	3
Фенолформальдегидные смолы	1...4
Поликарбонат	5
Полистирол	5
Эпоксидные смолы	10...30

Как следует из табл. 1.2, продукты отверждения эпоксидных смол являются одними из наиболее перспективных матричных материалов для радиационно - защитных КМ.

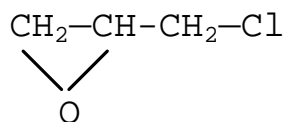
#### 1.2.1. Эпоксидные смолы

Эпоксидные полимеры широко используются в строительной технологии в качестве защитных антикоррозионных покрытий строительных конструкций и оборудования, заливочных компаундов различного назначения [2].

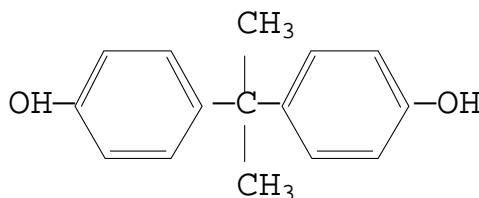
ПКМ на основе эпоксидных смол — *эпоксидные композиционные материалы* (ЭКМ) — отличаются высокой прочностью, низкой проницаемостью, высокой химической стойкостью. Их демпфирующая способность в 5...6 раз выше аналогичного показателя чугуна. Они не требуют дополнительной окраски. Применение различных наполнителей в составе ЭКМ позволяет получить материалы со специальными свойствами [86].

Высокая радиационная стойкость ПКМ на основе эпоксидных связующих и кварцесодержащих наполнителей во многом обусловлена происходящей с достаточно высокой скоростью в интервале поглощенных доз 4...5 МГр сшивкой в результате реакции эпоксидных групп с гидроксильными. Максимальная степень сшивки достигается при поглощенной дозе 10 МГр, при больших дозах начинает проявляться деструкция полимера [77].

Наиболее широко используемыми в промышленности эпоксидными смолами являются *диановые эпоксидные смолы*, синтезируемые конденсацией эпихлоргидрина (3-хлор-1,2-эпоксипропана)



с дигидроксидифенилпропаном (2,2-*бис*-(*n*-гидроксифенилом))



Молекулярная масса образующихся смол находится в пределах 350—3500. Кроме самостоятельного применения, диановые эпоксидные смолы получили распространение для модификации других типов связующих: полиамидных, полиэфирных, карбамидных [38, 86].

Неотвержденные диановые эпоксидные смолы представляют собой термопластичные продукты (для молекулярных масс менее 800 — вязкие жидкости, более 800 — твердые хрупкие вещества), имеющие цвет от желтого до бронзового и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Они хорошо растворяются в кетонах, сложных эфирах, диоксане, хлорбензоле, метилэтилкетоне, метилциклогексаноне, диацетоновом спирте. Растворы и расплавы смол могут храниться длительное время без изменений [85].

Успешное решение задачи разработки ЭКМ невозможно без учета современных требований повышенной экологической безопасности технологии изготовления таких материалов [27]. Результаты санитарно - химических исследований, проведенных рядом авторов, указывают на низкую токсичность продуктов отверждения эпоксидных смол. Последние не влияют на органолептические свойства жидкостей. Токсичность водных вытяжек из эпоксидных покрытий не обнаружена. Миграция эпихлоргидрина и дигидроксидифенилпропана колеблется от нуля до нескольких мг/л. Миграция отвердителя из покрытых эпоксидными составами стальных емкостей в водный раствор этанола не превышает 0,4 мг/л [122].

Большинство авторов выделяет следующие основные достоинства полимеров, получаемых на основе эпоксисоединений:

- высокая адгезия к различным материалам, являющаяся следствием наличия в молекулах эпоксидных олигомеров гидроксильных групп;
- пластичность и морозостойкость;
- отверждение без выделения побочных продуктов, незначительная усадка при отверждении;
- стойкость образующихся полимеров ко многим кислотам (за исключением кислот - окислителей), щелочам и органическим растворителям;
- достаточная теплостойкость;
- хорошие диэлектрические свойства;
- возможность регулирования свойств полимеров выбором отвердителей.

За исключением полиимидных, среди всех терморезистивных смол эпоксидные обладают наиболее низким коэффициентом линейного термического расширения, что облегчает совмещение их с минеральными наполнителями.

Основные связи химической структуры и процесса отверждения с конечными физико - механическими свойствами эпоксидных полимеров к настоящему времени в значительной мере исследованы. В зависимости от типа и функциональности сшивающего агента могут быть получены материалы с широким спектром свойств [14].

Для сшивания могут применяться низкомолекулярные вещества с несколькими функциональными группами, реагирующими с функциональными группами полимера. Высокая реакционная способность этиленоксидного цикла эпоксидных и глицидиловых групп открывает возможность сополимеризации эпоксисоединений с различными веществами, содержащими в молекуле подвижный атом водорода.

Наличие в составе эпоксидных смол двух типов функциональных групп позволяет проводить ее отверждение как веществами, способными взаимодействовать с эпок-

сидной группой, так и веществами, способными взаимодействовать с гидроксильной группой.

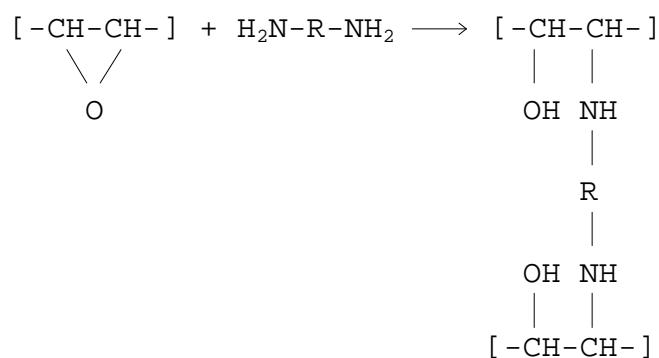
По механизмам поликонденсации и полиприсоединения эпоксидные смолы отверждаются первичными и вторичными ди- и полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, феноло - формальдегидными смолами резольного и новолачного типов, многоатомными спиртами и фенолами в количестве 5...120% от массы смолы. По механизму полимеризации эпоксидные смолы отверждаются третичными аминами, аминафенолами и их солями, кислотами Льюиса и их комплексами с основаниями, взятыми в количестве 5...15% от массы смолы [124]. Окончательное количество отвердителя устанавливается в зависимости от конкретных условий — температуры, вида, количества и влажности наполнителя, типа пластификатора и модификатора [38].

В зависимости от типа сшивающего агента реакция может протекать при комнатной температуре (и сопровождаться значительным выделением тепла) или же требовать нагревания [85].

Характер структурообразования зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия, гибкости и взаимного расположения макромолекул. Для холодного отверждения смол с молекулярной массой менее 1000 в качестве отвердителей применяют алифатические амины, взятые в количестве 5...15% от массы смолы [90], а также смеси аминов с эпихлоргидрином (до 10% по массе). Применение отвердителей последнего типа приводит к значительному улучшению механических характеристик КМ на основе смеси эпоксидных смол и мономера ФА [54].

При взаимодействии аминов с эпоксидными смолами происходит разрыв этиленоксидного цикла и присоединение амина, не сопровождающееся выделением побочных продуктов, поэтому усадка смолы при отверждении минимальна, а поры и вздутия в готовых изделиях не образуются [85].

Реакция полиприсоединения при отверждении алифатическими аминами протекает по схеме:



Жизнеспособность композиций с алифатическими аминами составляет от нескольких минут до трех часов. При комнатной температуре длительность отверждения составляет около 24 ч, однако степень отверждения продолжает увеличиваться в течение 10...30 сут и концу данного периода составляет 65...70%. Для повышения степени отверждения и стабилизации свойств продуктов проводят термообработку (сухой прогрев) при 60...120 °С в течение 2...12 ч [124].

В процессе термообработки происходит увеличение многих физико - механических показателей полимера (в частности, предела прочности при сжатии и модуля упругости).

Известно [14], что предельная для данной химической структуры температура стеклования  $T_c^\infty$  достигается только тогда, когда отверждение происходит при температуре выше  $T_c^\infty$ . В противном случае реакция останавливается из-за резкого повышения вязкости системы; в частности, предельная степень сшивки недостижима для многих полиимидных смол. Поэтому в результате тепловой обработки повышается теплоустойчивость материала (рис. 1.1).

Альтернативой тепловой обработке является применение токов высокой частоты. Полное отверждение эпоксидных смол в электрическом поле напряженностью 150...500 В/см при частоте 27 МГц происходит в течение 2...3 мин [38].

Наиболее распространенным алифатическим аминным отвердителем является полиэтиленполиамин (ПЭПА). Приведенные в работе [60] результаты экспериментальных исследований указывают на то, что использование отвердителей, отличных от ПЭПА, позволяет в лучшем случае получать материалы с аналогичными физико - механическими характеристиками. В частности, предел прочности на сжатие ЭК, из-

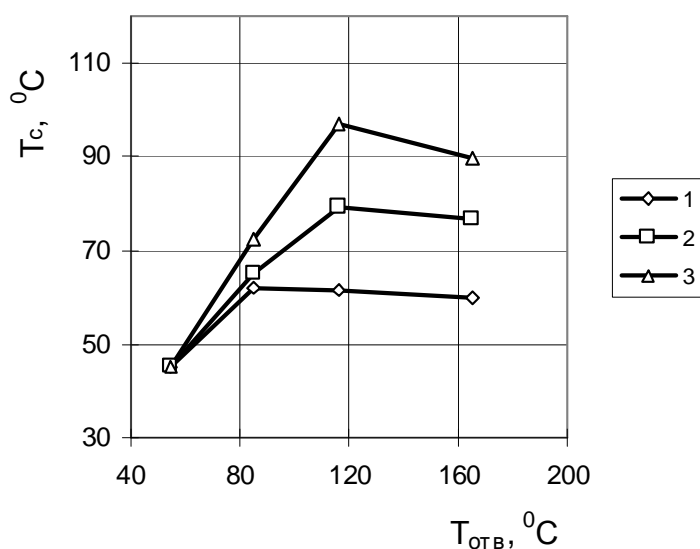


Рис. 1.1. Зависимость температуры стеклования от температуры отверждения и соотношения амино- и эпоксидных групп [14]:

- 1 - соотношение амино- и эпоксидных групп 0,8;
- 2 - соотношение амино- и эпоксидных групп 1;
- 3 - соотношение амино- и эпоксидных групп 1,2;

готовленных с использованием некоторых отвердителей, заметно снижен по сравнению с аналогичным показателем для материалов на основе ПЭПА: в случае продукта конденсации формальдегида с этилендиамином — на 3...5%, в случае низкомолекулярных полиаминоолигоимидов — на 25...30% [60].

Реакция эпоксидных смол с алифатическими аминами сопровождается значительным тепловыделением, поэтому температура даже небольшой навески смолы при отверждении может превысить 200 °С, что приводит к деструкции полимера, возникновению больших внутренних напряжений после охлаждения и растрескиванию изделий. Поэтому отверждение ненаполненных эпоксидных смол проводят в тонких слоях для улучшения теплоотвода [85].

Следует отметить, что тепловая обработка готовых изделий возможна только как вторая стадия процесса отверждения. Совмещение компонентов композиции при высокой температуре неизбежно приводит к автокаталитическому ускорению реакции и разрушению полимера.

Отвержденные аминами эпоксидные смолы имеют плотную микрогетерогенную глобулярную структуру с размером глобул около 100 нм. Размер глобул, зависящий от состава композиции и условий отверждения, увеличивается с повышением температуры. Плотность отвержденных композиций уменьшается с уменьшением размера глобул [124]. Межглобулярное пространство заполнено аморфной фазой с пониженной плотностью.

Если эпоксидные смолы имеют в отвержденном состоянии небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, то сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого для подобных материалов характерны несколько большие значения предела прочности при изгибе и меньшая хрупкость по сравнению с отвержденными феноло - формальдегидными смолами [85].

Использование отвердителей, содержащих ароматические циклы, позволяет получить более теплостойкие материалы. Отверждение ароматическими аминами проводится при повышенной температуре, поэтому (в полном соответствии с зависимостью  $T_c = T_c(T_{oms})$ ) конечный продукт характеризуется более высокой температурой стеклования. Композиции, отверждаемые ароматическими аминами, характеризуются повышенной стойкостью к действию агрессивных сред, высоким модулем упругости и пределом прочности при сжатии. Однако необходимость отверждения при повышенной температуре усложняет процесс изготовления ЭКМ (при комнатной температуре отверждение продолжается 2 .. 3 сут, однако продукты получаются чрезвычайно

хрупкими и имеют низкую температуру размягчения), а высокие прочностные характеристики нивелируются хрупкостью и низкой вязкостью разрушения. Поэтому сшивающие агенты, содержащие ароматические циклы, не получили широкого распространения [14].

### 1.3. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПАУНДА

#### 1.3.1. Основные положения полиструктурной теории композиционных строительных материалов

В рамках *системного анализа* установлен принцип, диктующий необходимость описания неоднородных гетерогенных систем через описание их структурных уровней. Выражением данного принципа в строительном материаловедении стала разрабатываемая школой академика *В. И. Соломатова полиструктурная теория* — единая система научных представлений о закономерностях структурообразования и свойствах композиционных материалов [108].

Вопросы направленного регулирования свойств ПКМ решаются для его отдельных структурных уровней, выделение которых основано на характере доминирующего взаимодействия в системе:

1. *Микроструктура* полимерной мастики (*полимерного компаунда*), получаемой совмещением матричного материала, тонкодисперсного наполнителя и, возможно, модифицирующих, аппретирующих, пластифицирующих и др. добавок.
2. *Мезоструктура* растворной части (*полимерраствора*), представляющей собой двухкомпонентную систему, получаемую совмещением полимерного компаунда (ПК) и мелкого заполнителя.
3. *Макроструктура полимербетона*, получаемого совмещением полимерраствора и крупного заполнителя.

КМ представляются как иерархическое объединение структур от низшего до высшего уровня. Структура и свойства КМ определяются процессами, происходящими при взаимодействиях в пределах каждого отдельного уровня и между различными уровнями [107].

В рамках полиструктурной теории установлены следующие основные принципы технологии КМ [108]:

- приготовление и использование наполнителей требуемой дисперсности и физико - химической активности;
- широкое применение химических добавок полифункционального действия, пластификаторов, ПАВ;
- четкое фракционирование наполнителей и применение их смесей, подобранных по правилам прерывистой гранулометрии;
- оптимальное наполнение связующих с целью обеспечения комплекса требуемых свойств КМ;
- уплотнение смесей и назначение режимов термообработки изделий с учетом обеспечения оптимальных условий структурообразования на всех уровнях структуры КМ.

Следует отметить практически полное совпадение набора основных структурообразующих факторов для мезо- и макроструктур. Поэтому многие авторы выделяют только структурные уровни компаунда и полимербетона.

Разделение дисперсных фаз КМ на *наполнители* и *заполнители* имеет основной различие к характере доминирующих явлений на межфазной границе и не определяется однозначно размерами частиц, хотя и связано с ними.

Переход границы сопровождается качественными изменениями, выражающимися в преобладании поверхностных и капиллярных явлений над гравитационными. В качестве характерных признаков наполнителей, полученных традиционными методами измельчения, часто указываются отсутствие внутренних пор и постоянство пустотности в виброуплотненном состоянии [58].

В работе [107] в качестве основного отличия наполнителей от тонкодисперсных наполнителей принимается создание наполнителями в твердеющей матрице собственных полей деформаций и напряжений.

Следует подчеркнуть, что как в первом, так и во втором случае размер частиц не является критерием, на основании которого проводится разграничение. Для наполнителей определяющими являются поверхностные характеристики, для наполнителей — прочность и плотность упаковки [108].

### 1.3.2. Образование пленочной фазы в полимерном компаунде

Совместное действие основных структурообразующих факторов не может быть представлено простым суммированием парциальных влияний [108].



Свойства ПК, и в частности — эпоксидного компаунда (ЭК), оказывают доминирующее влияние на физико - механические свойства материала. При этом специальные требования к наполнителю, обусловленные областью применения материала, часто отходят на второй план. Следует также отметить возможность самостоятельного использования ЭК при изготовлении химически- и радиационно - стойких покрытий.

Основными факторами, определяющими специфику межфазных явлений в ПК, являются значения поверхностных энергий матрицы и наполнителя, и связанная с размерами и формой дисперсных частиц удельная поверхность границы раздела фаз [68]. Введение тонкодисперсных активных наполнителей — частиц неорганических веществ, характеризующихся значительной поверхностной энергией — преследует в качестве основной цели улучшение комплекса основных физико - механических свойств — *усиление полимера*. Соответственно, подобные наполнители получили название *усиливающих*.

Трактовка термина «усиление» определяется требованиями к полимерному компаунду. Наиболее часто свойствами, подлежащими оптимизации, являются предел прочности при сжатии и модуль упругости. В этом случае усиление может быть достигнуто при условии высокой адгезии матричного материала к поверхности жестких и прочных частиц наполнителя [116].

Минеральные наполнители, не претерпевая в КМ физико - химических изменений, в то же время приводят к возникновению в КМ внутреннего ван-дер-ваальсового поля, вызывающего упорядочение структуры матрицы в зоне действия поверхностного потенциала частиц [105].

На переход полимерной матрицы в состояние тонких пленок (образование т.н. *пленочной фазы*) под влиянием ориентирующего действия наполнителя было указано в работах академика П. А. Ребиндера. Изменению свойств матрицы вблизи поверхности наполнителя способствуют силовые поля, действующие на коротких расстояниях (около 2 нм) [81].

В настоящее время признано, что поверхность межфазного раздела в полимерном компаунде представляет собой не резкую границу, а промежуточную фазу. *Область матрицы, примыкающая к поверхности раздела фаз, значительно отличается по свойствам от полимера в блоке*. В работе [105] подчеркивается ориентационная структурированность, приобретаемая кинетическими единицами вяжущего в поле сил активных центров поверхности дисперсных частиц.

Основные явления, приводящие к образованию промежуточной фазы: затекание прилегающих слоев матричного материала в поры наполнителя; изменение состава

связующего на поверхности раздела в результате селективной адсорбции одного из компонентов (в частности, сшивающего агента); влияние наполнителя на отверждение ММ; наличие аппретов на поверхности наполнителя; эффекты упорядочения [81].

В работе [116] выделены три группы факторов, определяющих изменение структуры и свойств сетчатого полимера в граничных слоях под влиянием твердой поверхности наполнителя.

1. *Энтропийный фактор*, состоящий в геометрическом ограничении конформации цепей полимера. Независимо от химической природы наполнителя, энтропийный фактор ограничивает сегментальную и облегчает групповую подвижность, снижает плотность упаковки. Данный фактор проявляется при любой температуре, убывая вместе с ее ростом и удалением от границы раздела. Вызывает уменьшение плотности, увеличение проницаемости, модуля упругости, температуры стеклования и термостойкости КМ.
2. *Энергетический (адсорбционный) фактор*, связанный с величиной межмолекулярных сил на границе раздела. Энергетический фактор зависит от природы наполнителя, возрастая вместе с увеличением его поверхностной энергии. Данный фактор ограничивает сегментальную и групповую подвижность, вызывая уплотнение и ориентацию цепей в адсорбционном слое. Проявляется снижением проницаемости, увеличением плотности, прочности, модуля упругости, температуры стеклования и термостойкости КМ. Вклад адсорбционного фактора уменьшается с увеличением температуры, снижаясь до предельного значения при температуре стеклования.
3. *Химический фактор*, связанный со снижением степени отверждения в тонких адсорбционных слоях под влиянием поверхности наполнителя. Вызывает увеличение проницаемости, уменьшение плотности, прочности, модуля упругости, температуры стеклования и термостойкости КМ. Вклад химического фактора становится определяющим при высоких степенях наполнения и определяется предысторией адсорбционного взаимодействия наполнителя со связующим (замедление реакции за счет блокирования функциональных групп при адсорбции олигомера; изменение кинетических условий реакции за счет селективной адсорбции; катализ или ингибирование реакции функциональными группами наполнителя).

Совместное действие указанных факторов межфазного взаимодействия приводит к структурной неоднородности граничных слоев и экстремальным зависимостям свойств наполненных систем; суммарный эффект определяется типом связующего,

механизмом отверждения, адсорбционной активностью и дисперсностью наполнителя [116].

Введение в полимерную матрицу дисперсного наполнителя создает условия для одновременной реализации высоких прочностных свойств, присущих наполнителю, и присущей полимерному связующему упругости. Роль матричного материала в ПКМ состоит в обеспечении одновременной работы всех частиц наполнителя [11].

Доля матричного материала, переходящего в связанные с поверхностью наполнителя граничные слои, в работе [66] была определена методом ЯМР. Установлено, что значения толщины граничного слоя в системе полибутилметакрилат - аэросил составляет 10...40 нм, что значительно превышает размер макромолекулярных клубков. На основании полученных данных было сделано заключение о том, что формирование граничного слоя определяется адсорбционным связыванием с твердой поверхностью не только отдельных макромолекул, но и надмолекулярных образований различного уровня.

Прочная адгезионная связь на межфазной границе — одно из условий совместной работы наполнителя и матрицы при нагружении. Если наполнитель не обладает адгезией к матрице, то его частицы не могут нести какой - либо нагрузки, а возникающие при деформации поры служат концентраторами напряжений [81]. При введении инертных наполнителей доминирующим фактором влияния является энтропийный [69], приводящий к разрыхлению поверхностных слоев связующего.

Одна из причин улучшения физико - механических показателей пленочной фазы матрицы, возникающей вблизи частиц с большой поверхностной энергией, следует непосредственно из статистической теории прочности. Число дефектов, приводящих к разрушению материала, уменьшается вместе с уменьшением геометрических размеров; соответственно, тонкие пленки связующего менее дефектны, нежели объемная фаза, а увеличение прочности до некоторой степени пропорционально уменьшению толщины слоя связующего [65].

В системах с плохим смачиванием прочность адгезионной связи может быть повышена приложением внешнего давления. Пустоты в КМ являются слабыми местами, с которых начинается разрушение; внешнее давление уменьшает количество образующихся пустот. Поэтому при давлении порядка нескольких сот атмосфер свойства высокоусиленных приобретают даже КМ с полным отсутствием смачивания компонентов в обычных условиях [81].

Взаимная зависимость между величиной адгезионной связи и эффектом усиления при введении наполнителей подтверждена многочисленными экспериментальными

ми работами отечественных и зарубежных исследователей. В то же время некоторые авторы отмечают неоднозначность влияния величины адгезионной связи на физико-механические свойства КМ; в частности, усиление адгезионного взаимодействия приводит к получению более прочного, но хрупкого материала [92].

Авторы работы [108], отмечая необходимость смачивания наполнителя связующим в процессе образования КМ, в то же время подчеркивают возможность получения КМ без реализации адгезионного взаимодействия в контакте фаз.

Переход связующего в состояние тонких пленок под влиянием поверхности наполнителя — не единственный механизм, обеспечивающий усиление дисперсно-наполненных КМ. Важнейшая роль в усилении принадлежит процессам агрегирования дисперсных частиц.

### 1.3.3. Кластерообразование в полимерном компаунде

Известен универсальный характер двуэкстремальной зависимости прочности компаунда от объемной степени наполнения. Наблюдаемое при малом наполнении снижение прочностных показателей сменяется затем их резким повышением [108, 16].

Характер зависимости предела прочности при сжатии от объемного содержания усиливающего наполнителя свидетельствует о протекании двух конкурирующих процессов — разупрочнения под действием редких разрозненных частиц и упрочнением, связанным с образованием жесткого каркаса из частиц наполнителя, связанных прослойками пленочной фазы матрицы [106].

Экстремальный характер изменения прочности не находит объяснения в рамках концепций, оперирующих с моделями структуры КМ в виде сред с равномерно распределенными дисперсными частицами, покрытыми тонкими пленками связующего. Если бы подобные модели были адекватны структуре ПК, то в действительности вместе с ростом поверхности границы раздела фаз имело бы место монотонное повышение прочности компаунда до максимального значения, соответствующего предельно ориентированному, бимолекулярному [11] слою связующего.

К настоящему времени может считаться установленной значительная неоднородность, присущая микроструктуре компаунда. В синергетическом представлении основной структурной единицей КМ является самопроизвольно возникающее в композиции *кластерное образование* [18], фиксирующееся в структуре компаунда при отверждении матричного материала.

Частицы наполнителя в системе, стремящейся к уменьшению поверхностной энергии, объединяются в агрегаты (*кластеры*), представляющие собой качественно иные включения (псевдофазу) и существующие в вязущем наряду с неагрегированными частицами [108]. Способностью образования специфических структур из частиц наполнителя обусловлена возможность достижения в ПКМ свойств, не присущих отдельным компонентам [17].

Интенсивность кластерообразования определяется реологическими характеристиками композиции, скоростью структурообразования связующего и кинетикой протекания объемных деформационных процессов, скоростью и видом подводимой к системе энергии (интенсивность и вид смещения, способ уплотнения, режим тепловой обработки) [107].

В процессе увеличения объемной степени наполнения протекает ряд процессов структурной организации полимерного компаунда.

При значениях объемной степени наполнения  $v_f < 0,16$  большая часть матрицы находится в блоке и прочность определяется слабыми дефектными зонами матрицы [17]. В отдельных разобщенных кластерных образованиях присутствует пленочная фаза; энергия разрушения малонаполненного компаунда несколько выше, нежели ненаполненного связующего. Однако доминирующее разупрочняющее действие отдельных частиц и повышенная дефектность переходной зоны матрицы приводят к снижению прочности ПК по сравнению с прочностью ненаполненного связующего [105]; в данной области:

$$\frac{dR}{dv_f} < 0, \quad (1.1)$$

где  $R$  — предел прочности при сжатии;  
 $v_f$  — объемная степень наполнения.

С ростом объемной степени наполнения размер изолированных кластеров увеличивается, и при достижении критического объемного содержания  $v_f \approx 0,16$  в ПКМ формируется перколяционный кластер в виде искаженного пространственного каркаса из частиц наполнителя, связанных прослойками полимерной матрицы с пленочной структурой [18, 106]. В диапазоне  $0,16 < v_f < 0,5$  предел прочности при сжатии увеличивается вместе с увеличением объемной степени наполнения:

$$\frac{dR}{dv_f} > 0. \quad (1.2)$$

При повышенных значениях объемного содержания наполнителя дефицит матричного материала, сопровождающийся переходом его в островковое состояние, приводит к образованию закапсулированных в матрице групп частиц, не смоченных связующим и взаимодействующих между собой за счет непосредственного контакта. Такие группы частиц принципиально отличаются от кластеров; являясь псевдопорами, они снижают прочность компаунда [106]. На данном участке увеличение содержания наполнителя сопровождается резким снижением прочности:

$$\frac{dR}{dv_f} < 0. \quad (1.3)$$

В результате проведенного в работе [106] топологически - дифференцированного анализа зависимости предела прочности при сжатии от объемной степени наполнения была показана адекватность представления зависимости  $R = R(v_f)$  в виде кусочно - полиномиальной структурной модели, ветви которой являются многочленами второй степени.

Значение объемной степени наполнения, соответствующее критической концентрации, при которой образуется бесконечный кластер из частиц наполнителя, для всех видов решеток приблизительно постоянно и составляет около 0,16. Однако исследования электропроводности дисперсно - наполненных ПКМ свидетельствуют, что пороговое содержание наполнителя, при котором начинается резкое увеличение проводимости материала, существенно превышает теоретическое значение и находится в пределах 0,215...0,295 [1]. Для объяснения указанного расхождения часто используются основные представления теории структурирования коллоидных частиц; отсутствие перколяционного каркаса при  $v_f = 0,16$  может быть обусловлено образованием в композите устойчивых периодических коллоидных структур [1].

Распределение дисперсного наполнителя в объеме ПКМ крайне неравномерно: зоны, где концентрация частиц сравнительно высока, чередуются с зонами, практически не занятыми наполнителем [18]. Результаты модельного исследования распределения дисперсных частиц в объеме КМ свидетельствуют, что отклонения от стационарных средних значений числа частиц наполнителя и числа изолированных кластеров периодически изменяются с расстоянием от некоторой произвольной точки [18]:

$$y = C \sin \left[ \frac{4\pi\sqrt{a_1 b_2}}{3} r^3 + \beta_y \right]; \quad (1.4)$$

$$z = D \sin \left[ \frac{4\pi \sqrt{a_1 b_2}}{3} r^3 + \beta_z \right],$$

где  $y, z$  — отклонения от стационарных средних значений числа частиц наполнителя и числа изолированных кластеров;  
 $r$  — расстояние от произвольной точки;  
 $a_1, b_2, \beta_y, \beta_z$  — константы.

Периодическое чередование зон с повышенной и пониженной концентрацией частиц соответствует возникновению в ПК двух взаимопроникающих структурных решеток. Одна из них образована частицами наполнителя, входящими в состав кластерных образований и отличается повышенной жесткостью и прочностью; другая, расположенная в свободном пространстве жесткой решетки [105], образована мало-наполненной деформативной полимерной матрицей с присущей ей релаксационной способностью. Подобная структура сочетает достаточную деформативность объемной матрицы с прочностью структурного каркаса из частиц наполнителя и наиболее эффективна при восприятии сжимающих нагрузок [18].

Решеточная структура ПК представляет собой качественно новую фазу, свойства которой отличаются от структуры с равномерно распределенными частицами [17]. Увеличение объемной степени заполнения приводит к инверсии фаз, проявляющейся в экстремальном изменении свойств ПК. В результате формирования жесткой решетки с протяженной пленочной фазой полимера ПК начинает проявлять присущие ему специфические свойства: экстремальное изменение прочности, снижение проницаемости и коэффициента линейного термического расширения [18].

Существование псевдофазы с определенной степенью упорядоченности приводит к возникновению в системе на микроскопическом уровне участков в высоком градиентом модуля упругости, что затрудняет развитие макроскопических трещин; наличие кластерных структур может изменять обычное распространение макроскопической трещины, вызывая ее деление на мелкие, менее опасные трещины [81].

Упрочнение дисперсно - наполненных КМ осуществляется за счет замедления распространения трещин вследствие взаимодействия их с частицами наполнителя, связанными в кластерные образования. В кластерах развиваются значительные радиальные сжимающие напряжения, способствующие торможению трещин [16]. Энергия разрушения затрачивается на деформацию прилегающей к частицам наполнителя полимерной матрицы и увеличение длины траектории трещин при их ветвлении в кластерах.

#### 1.3.4. Управление структурообразованием полимерного компаунда

Известные методы управления процессами структурообразования КМ можно разделить на две группы:

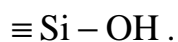
- физические методы (тепловая обработка, воздействие потоками энергии, плазменная обработка, прессование, отверждение при высоком гидростатическом давлении);
- химические методы (введение модифицирующих добавок, поверхностная обработка одной или нескольких дисперсных фаз).

Известны также комбинированные методы, представляющие собой сочетание одного или нескольких методов различных групп [100].

Выбор метода определяется видом связующего, количеством и гранулометрическим составом дисперсных фаз, технологией изготовления и требованиями, предъявляемыми к материалу. Применительно к эпоксидному компаунду на первый план выходят методы физико - химической модификации поверхности тонкодисперсного наполнителя.

Полнота смачивания поверхности наполнителя возрастает при применении материалов с высокой поверхностной энергией, к которым прежде всего относятся *кварцесодержащие наполнители* — молотый кварцевый песок, аэросил, маршалит и др. С другой стороны, на поверхности подобных материалов легко образуется пленка, которая в отдельных случаях может уменьшить свободную поверхностную энергию до значений, меньших поверхностного натяжения жидкого полимерного связующего. При этом активный наполнитель ведет себя подобно материалу с низкой поверхностной энергией [67].

На поверхности кварцесодержащих наполнителей всегда присутствуют силанольные группы поликремневой кислоты:



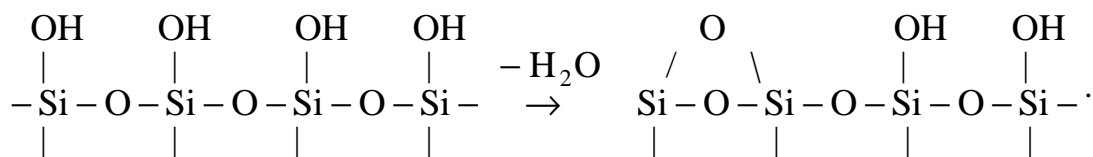
Силанольные группы являются донорами водорода, поэтому поверхность кварцесодержащих наполнителей всегда несет на себе гидроксильный покров, удалить который чрезвычайно трудно.

Обводненность кварцесодержащих наполнителей снижает прочность и водостойкость ПКМ. Улучшение свойств может быть достигнуто путем исключения или химической трансформации поверхностного гидроксильного покрова, для чего в работе [38] рекомендуются следующие способы:



- гидрофобизация наполнителя поверхностно-активными веществами, понижающими поверхностную энергию на границе раздела фаз;
- обработка наполнителя кремнийорганическими соединениями, образующими с кремнеземом прочные связи;
- обработка наполнителя хлоридами металлов (магния, свинца, железа и др.), способными к гидролизу с адсорбированной влагой;
- модификация поверхности наполнителя путем совместного помола с графитом;
- модификация наполнителя фтористыми соединениями.

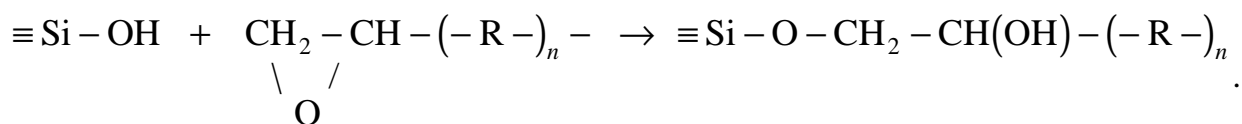
Одним из методов удаления адсорбированной влаги является прогрев до 500 °С [11, 38, 67]. При термической обработке также происходит частичная дегидратация поверхности, сопровождающаяся уменьшением числа гидроксильных групп:



Недостатком термообработки как способа удаления адсорбированной влаги является значительное снижение прочности наполнителя, обусловленное увеличением числа поверхностных дефектов [67]. Известны методы ионообменной гидрофобизации, состоящей в поверхностной обработке тионилхлоридом и магнийорганическими соединениями [11, 67].

Отрицательное влияние влаги, адсорбированной кварцесодержащим наполнителем, может быть снижено поверхностной обработкой хлоридами металлов — хрома, титана и др. Известно [11], что обработка армирующих стеклянных волокон хлоридом титана приводит к увеличению предела прочности при изгибе на 30%.

Атом водорода в силанольной группе обладает достаточной подвижностью для раскрытия этиленоксидного цикла. При повышенных температурах (ок. 150...200 °С) возможна сополимеризация эпоксидных смол с поверхностью кварцесодержащих наполнителей по механизму:



Однако образующаяся связь Si—O—C гидролитически неустойчива [11].

Большинство известных способов модификации связаны с применением веществ, легко адсорбирующихся на поверхности наполнителей. Модифицирующие добавки, роль которых заключается в более полном включении наполнителя в работу,

повышению гидролитической устойчивости адгезионной связи и, в конечном итоге — в улучшении комплекса основных физико - механических характеристик КМ, получили название *аппретов*.

Наибольшее применение для аппретирования поверхности кварцесодержащих наполнителей находят кремнийорганические соединения. Число известных кремнийорганических аппретирующих материалов в настоящее время достаточно велико. Строение наиболее распространенных аппретов данного класса приводится в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Строение основных кремнийорганических аппретов [11, 67]

Марка аппрета или название соединения	Строение аппрета
1	2
(винилтрихлорсилан)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiCl}_3$
ГВС-9	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
ГКЖ-11	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$
ГКЖ-12	$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$
ГКЖ-16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{NH} - \text{Si} -)_n - \\   \\ \text{H} \end{array}$
ГКЖ-94	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ -(\text{O} - \text{Si} -)_n - \\   \\ \text{H} \end{array}$
ВТЭС	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
(дивинилдиэтоксисилан)	$(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
МТЭС	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$

1	2
ПМС	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(-\text{O}-\text{Si}-)_n- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Л-24к	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(-\text{NH}-\text{Si}-)_n- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
—	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

Известны и другие элементоорганические аппретирующие соединения. Одними из наиболее перспективных являются комплексные соединения смешанной хромовой соли метакриловой и соляной кислот с хромосилицидхлоридом — *метакрилатхромхлорид (волан)* и др. [67].

Аппретирование сопровождается образованием слоев, толщина которых значительно больше зоны влияния силовых полей поверхности наполнителя [81], однако природа данных слоев и механизм упрочнения КМ при введении аппретов являются предметом дискуссий.

Согласно *теории химической связи*, реакционноспособные функциональные группы аппрета образуют ковалентные связи с силанольными группами на поверхности кварцесодержащих наполнителей и одновременно сополимеризуются со связующим [92].

Образование химической связи в процессе поверхностной обработки многими низкомолекулярными кремнийорганическими соединениями подтверждено экспериментальными исследованиями, результаты которых приведены в работе [11].

В рамках теории химической связи находят наиболее простое объяснение эффекты увеличения водостойкости и улучшения физико-механических характеристик КМ при наполнении дисперсными частицами, к поверхности которых предварительно привит полимер. Для прививки к поверхности кварцесодержащего наполнителя органических радикалов могут быть использованы чрезвычайно активные металлооргани-

ческие соединения металлов первой группы (цинка, магния), легко реагирующие с веществами, содержащими гидроксильные группы [110].

Химическая прививка полимерного материала к поверхности наполнителя может быть выполнена полимеризацией мономера в растворе, инициируемой с поверхности твердой фазы [41]. Отмечено, что в процессе полимеризационного наполнения имеется возможность достижения высоких степеней наполнения без нарушения сплошности структуры с сохранением высоких прочностных показателей материала.

В то же время известен ряд эффективных аппретирующих соединений, функциональные группы которых не взаимодействуют с матричным материалом.

Согласно теории *деформируемого слоя*, роль аппрета состоит в локальном снятии напряжений сдвига на поверхности раздела, возникающих при усадке и из-за разницы в коэффициентах термического расширения наполнителя и связующего. Аппрет должен обладать достаточной пластичностью и малым временем релаксации для того, чтобы напряжение снижалось без разрушения адгезионной связи [92].

Возникновение переходного слоя, отличающегося повышенной деформативностью, имеет место при использовании некоторых высокомолекулярных аппретирующих веществ и в особенности — эластомеров.

В *теории связанного слоя* роль аппрета сводят к образованию переходного слоя, модуль упругости имеет промежуточное значение между модулями упругости наполнителя матрицы; роль переходного слоя состоит в равномерной передаче напряжения от матрицы к наполнителю [92].

Таким образом, в настоящее время *отсутствует однозначная оценка механизма действия аппретирующих добавок*. Многие авторы отмечают, что как и в случае по-верхностно - активных веществ, роль аппретов состоит в улучшении смачивания на границе раздела связующее - наполнитель. Однако в работе [92] подчеркивается, что загрязнение поверхности кварцесодержащего наполнителя жирными кислотами, ухудшая смачивание эпоксидной смолой, в то же время не оказывает заметного негативного влияния на прочность адгезионной связи; адгезия матрицы к наполнителю не находится в прямой зависимости от контактных углов смачивания, поверхностного натяжения адгезива, морфологии и химии поверхности минеральных наполнителей.

Имеет место также *противоречивость требований к поверхности раздела* полимер - наполнитель — промежуточное значение модуля упругости прилегающего к поверхности раздела слоя связующего способствует лучшей передаче напряжений между наполнителем и матрицей, однако достижение необходимых физико - механических показателей КМ невозможно без снижения локальных внутренних напряжений

до минимального значения, для чего требуется достаточная для релаксации напряжений эластичность переходного слоя.

#### 1.4. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРБЕТОНА

Многие закономерности структурообразования компаунда, наполненного одной фракцией тонкодисперсного наполнителя, имеют место также на структурных уровнях мезо- и макроструктуры.

В ряде случаев при введении наполнителя удастся снизить стоимость материала, улучшить его внешний вид, увеличить теплопроводность, уменьшить коэффициент линейного термического расширения [85].

Традиционными наполнителями для полимербетонов являются кварцевый песок, корунд, карбиды кремния, гранит, андезит, диабаз, графит, карбонатные породы (мел, доломит), гранулы термопластов [38, 99]. Больше значение имеют прочность и специальные свойства наполнителя, нежели его природа. Роль наполнителя во взаимодействии со связующим и структурообразовании КМ относительно невелика, поскольку его поверхность составляет незначительную долю полной поверхности границы раздела фаз [108, 38].

##### 1.4.1. Основные положения проектирования состава смеси наполнителей

Применительно к КМ функционального назначения, на первый план выходит проблема оптимального наполнения материалами со специальными свойствами. Для радиационно - защитных КМ такими наполнителями будут материалы, содержащие значительное количество элементов с атомными номерами не менее 47 [111].

Вопросы проектирования составов смесей наполнителей с минимальной пустотностью получили освещение в многочисленных работах отечественных и зарубежных исследователей.

Объемное содержание наполнителей зависит от числа применяемых фракций, соотношения между количеством крупного и мелкого наполнителей, крупности наполнителей, соотношения диаметров зерен [61].

Уменьшение пустотности смеси наполнителей достигается за счет размещения зерен меньших размеров в пустотах предыдущей фракции. Уплотнение структуры особенно эффективно при прерывистой гранулометрии наполнителей и сопровождается упрочнением КМ. Эффект упрочнения реализуется при использовании смесей с числом фракций не более 4...5, при дальнейшем увеличении числа фракций требуе-

мое распределение зерен заполнителей затруднительно и прочность КМ снижается [108].

В работе [61] для характеристики оптимальности заполнения введено понятие *коэффициента эффективности зернового состава*:

$$k_{эф} = \left( 1 - \frac{\ln[N_k]}{N} \right) \cdot 100\% , \quad (1.5)$$

где  $N$  — число частиц в системе;  
 $N_k$  — число различных размещений частиц.

Расчетная схема определения коэффициента эффективности (1.5) включает: нахождение объемов, занимаемых зернами каждой фракции; нахождение количества частиц каждой фракции и полного количества частиц; нахождение коэффициента эффективности зернового состава.

Показано, что в случае применения смеси заполнителей, отношение размеров зерен в которой составляет 1/2, коэффициент эффективности резко уменьшается и для четырехфракционных смесей составляет 0,19.

Эффективность зернового состава может быть увеличена посредством изменения отношения размеров зерен последующих фракций к размерам зерен предыдущих. При значении отношения размеров 1/8 коэффициенты эффективности зернового состава для двух- и трехфракционных смесей имеют одинаковые значения [61]; оптимальной является зерновая смесь, содержащая не более двух фракций заполнителя. Данные положения были подтверждены результатами экспериментальных исследований.

#### 1.4.2. Свойства радиационно-защитных эпоксидных композиционных материалов

Физико - механические свойства эпоксидных композиционных материалов (ЭКМ) определяются свойствами заполнителя, а также адгезионными и когезионными свойствами компаунда [91].

При надлежащем выборе гранулометрического состава и материала заполнителя могут быть получены высокоплотные ЭКМ [99, 118, 13]. Влияние вида заполнителя на защитные свойства ЭКМ было исследовано в работе [99]. Было установлено, что при использовании в качестве наполнителя и заполнителя отхода производства оптического стекла (ОПОС), имеющегося в большом количестве на предприятиях Пензенской области, могут быть получены материалы, средняя плотность которых составляет до 3460 кг/м<sup>3</sup>.

Влияние гранулометрического состава ОПОС на среднюю плотность РЗЭКМ было подробно исследовано в работе [118]. Было показано, что при использовании зерновой смеси, подбираемой по правилам непрерывной гранулометрии (фракции от 0...0,14 мм до 2,5...5 мм включительно) возможно получение РЗЭКМ, средняя плотность которых, в зависимости от способа уплотнения, составляет до 3850 и 4250 кг/м<sup>3</sup>. В последнем случае композиции уплотнялись значительным (до 700 МПа) давлением, что привело к существенному усложнению технологии изготовления.

Для ПКМ на основе эпоксидных смол характерны высокие прочностные показатели. Прочность ЭКМ может достигать: при сжатии — 90...160 МПа [91]; при растяжении — 5...10 МПа; при изгибе — 20...30 МПа [38]. При наполнении ОПОС предел прочности при сжатии РЗЭКМ несколько ниже и не превосходит 120...135 МПа [118].

Основным негативным эффектом, наблюдающимся при введении наполнителей, является *охрупчивание и падение ударной прочности*, что существенно ограничивает область применения дисперсно - наполненных ЭКМ. Значения сопротивления ударным нагрузкам РЗЭКМ на основе ОПОС, в зависимости от рецептуры состава, находятся в пределах 5,8...13 МДж/м<sup>3</sup> [118]. Однако данный показатель в известных работах [99, 118, 13] целенаправленно не оптимизировался.

Увеличение ударной прочности ПКМ может быть достигнуто введением в композицию на основе эпоксидной смолы *эластификаторов* — тиоколов [85], или каучуков [68, 14] в количестве 5...20%. При введении несовместимого с эпоксидной смолой каучука он распределяется в виде частиц различного размера. В этом случае матрица представляет собой двухфазную систему, образованную непрерывной сравнительно высокомолекулярной фазой и диспергированной низкомолекулярной. Роль последней состоит в поглощении энергии при разрушении за счет инициирования крейзов (микротрещин, плоскости которых соединены фибриллами ориентированного полимера) и полос сдвига [14].

Для увеличения ударной прочности продуктов отверждения эпоксидной смолы последняя может быть также модифицирована введением термопластов. Основным требованием, как и в случае модификации каучуками, является несовместимость термопласта с эпоксидной смолой; увеличение вязкости разрушения достигается только тогда, когда термопласт образует в матрице отдельную фазу. Обычно для достижения несовместимости достаточно выбрать модификатор с высокой молекулярной массой [14].

Однако добавки каучука и термопластов снижают теплостойкость, химическую стойкость и, в некоторых случаях — отдельные прочностные характеристики ЭКМ. Кроме этого, введение эластификаторов сопровождается снижением средней плотности материала.

Поэтому весьма актуальным является использование таких методов повышения ударной прочности, для которых не характерны перечисленные недостатки.

## 1.5 ДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 1.5.1 Усадочные деформации

При отверждении эпоксидного олигомера происходит сокращение межмолекулярных расстояний от 0,3...0,4 нм до 0,15 нм [11]. Вызванное сокращением межмолекулярных расстояний изменение объема проявляется в усадочных деформациях, приводящих к возникновению внутренних напряжений и отрицательно сказывающихся на физико - механических характеристиках материала.

Усадочные деформации ПКМ на основе эпоксидных смол определяются видом сшивающего агента, видом, количеством и поверхностной активностью дисперсных фаз.

Известно [139], что скорость роста усадочных деформаций в ПКМ максимальна в первые часы отверждения. Через 14 суток величины усадочных деформаций стабилизируются и, в зависимости от степени наполнения, типов и количеств модифицирующих добавок, могут составлять 0,02%...0,15%. Определяющее влияние на их величину имеет степень наполнения, однако использование некоторых добавок также позволяет уменьшить усадку. В частности, введение в полимербетонную смесь фторхлоруглеродных жидкостей в количестве до 1% от массы связующего способствует снижению величины усадочных деформаций в 4 раза — с 0,08% до 0,02%.

В работе [38] также отмечено наиболее интенсивное проявление усадочных деформаций ПКМ в первые сутки отверждения. В возрасте 1...3 сут развитие усадочных процессов замедляется и после трех суток ими практически можно пренебречь. Для снижения усадочных деформаций до величины 0,02...0,04% рекомендовано использование каменноугольной смолы [38].

Возникающие при контракционном сжатии значительные внутренние напряжения могут вызвать нарушения сплошности КМ (трещинообразование в матрице, появ-



ление зародышевых трещин на межкластерных поверхностях и отслаивание матрицы от дисперсных частиц) [108].

Величина усадочных деформаций снижается при наполнении. Отмечено [108], что введение оптимального количества наполнителя ведет к уменьшению собственных деформаций кластеров, снижению вероятности зарождения трещин и упрочнению структуры КМ.

В качестве верхней границы величины внутренних напряжений может быть принято произведение относительной деформации  $\delta$  при усадке на модуль упругости  $E$  материала:

$$\sigma_k = \delta E . \quad (1.6)$$

Модуль упругости наполнителей обычно как минимум на порядок превышает модуль упругости матрицы, и наполнение сопровождается резким ростом модуля. Поэтому, как следует из соотношения (1.6), уменьшение величины усадочных деформаций при наполнении КМ не всегда приводит к снижению внутренних напряжений.

### 1.5.2. Тепловыделение

Одной из причин дефектообразования при отверждении наполненных эпоксидных систем является экзотермия реакции полиприсоединения.

Известно [97], что наибольший саморазогрев наблюдается в ненаполненных полимерах, отверждение которых происходит по механизму радиально - фронтальной полимеризации, если отверждение массивных образцов происходит при температуре окружающей среды выше некоторого критического значения. Распространение реакции происходит сферически - симметрично от нескольких активных центров. Выделяющаяся тепловая энергия увеличивает скорость реакции; происходящий ускоренный саморазогрев приводит к термической деструкции внутренних областей изделия [97].

Присутствие наполнителя в КМ исключает радиально - фронтальный механизм протекания полимеризации вследствие дробления и торможения фронта полимеризации отдельными частицами наполнителя, что приводит к снижению тепловыделения [97]. Снижение величины экзотермического эффекта при введении наполнителя может быть обусловлено уменьшением глубины отверждения в граничных слоях полимера [116].

Нелинейность процесса саморазогрева при отверждении композиции периодически создает условия для локализации энергии и распада вновь образованных связей [109].

## 1.6 РОЛЬ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Совершенствование рецептуры и технологии РЗЭКМ предполагает использование физических методов исследований. Однако многие методы исследования непосредственно не фиксируют возникновения в материале напряженных состояний на отдельных этапах структурообразования [63].

Структурообразование, так же как и процесс разрушения материала под действием механических нагрузок, сопровождается *эмиссией акустических сигналов*. Тип эмиссионного излучения определяется характером развивающихся дефектов. Известно, что упругие деформации сопровождаются всплесковой эмиссией малой интенсивности, вызванной разрушением отдельных частиц наполнителя и объединением пустот. Пластическая деформация сопровождается непрерывным эмиссионным излучением средней интенсивности, обусловленным образованием микротрещин. Развитие магистральных трещин сопровождается импульсами с высокой амплитудой и энергией, которые резко выделяются на фоне помех и постороннего шума [143].

Позволяя выявить изменения структуры, метод акустической эмиссии во многих случаях дает возможность предсказать изменение эксплуатационных свойств материала.

Необходимо отметить, что требования к характеристикам акустического и электронного трактов аппаратуры, а также к алгоритмам анализа сигналов АЭ определяются в зависимости от физико - механических характеристик исследуемого материала. Знание последних оказывается совершенно необходимым при разработке аппаратуры АЭ - исследований.

Существующая аппаратура и методики акустико - эмиссионного контроля в основном разрабатывались применительно к испытаниям металлических материалов. Многие приборы, ранее выпускавшиеся серийно, неизбежно выполняют усреднение сигнала, так как рассчитаны на использование совместно и с регистрирующим устройством высокой инерционности (цифropечатающее устройство, самописец и др.).

Поэтому такие приборы не пригодны для АЭ - исследования процессов структурообразования РЗЭКМ.

Достижения в технологии цифровых схем и разработка специализированных цифровых процессоров, обусловленные успехами полупроводниковой технологии, являются основной причиной широкого применения для обработки сигнала цифровой вычислительной техники.

Использование некоторых возможностей существующих средств вычислительной техники позволяет устранить ограничение на скорость ввода информации, сложность алгоритмов обработки данных и длительность эксперимента. Таким образом, *задача сводится к разработке устройства сопряжения электронно - вычислительной машины с приемным преобразователем сигналов акустической эмиссии.*

## ВЫВОДЫ

1. Анализ литературных данных свидетельствует о перспективности использования эпоксидных матриц при разработке дисперсно - наполненных композиционных материалов специального назначения, в особенности — материалов, к которым предъявляются повышенные требования в отношении прочностных и деформативных показателей. Высокое качество эпоксидных композиционных материалов делают их конкурентно способными по отношению к особо тяжелым бетонам на основе минеральных вяжущих. Однако в настоящее время вопросы оптимизации физико - механических свойств радиационно - защитных ЭКМ не получили окончательного решения.

2. Прямая связь между смачиваемостью наполнителя и прочностными характеристиками КМ не имеет места. Механизм действия аппретирующих веществ и причины повышения физико - механических характеристик ЭК при аппретировании окончательно не выяснены, поэтому выбор оптимальных режимов обработки поверхности наполнителя должен проводиться с использованием результатов, полученных эмпирическим путем.

3. Одним из наиболее перспективных способов увеличения ударной вязкости является включение в состав КМ дисперсно - армирующих добавок. Возможность использования синтетических волокон в качестве армирующих материалов для полимерных композитов хорошо известна [67]. Однако в настоящее время отсутствуют сведения, касающиеся физико - механических свойств дисперсно - армированных радиационно - защитных ЭКМ.

5. Величина усадочных деформаций не может служить исчерпывающей характеристикой внутренних напряжений и степени дефектности КМ. Методы исследования, основанные на регистрации усадочных деформаций, во многих случаях не несут достаточной информации о кинетике дефектообразования.

6. Метод АЭ позволяет непрерывно фиксировать динамику дефектообразования и на этой основе сделать вывод о степени дефектности КМ [63]. Использование метода АЭ для исследования процессов структурообразования радиационно - защитных ЭКМ сдерживается недостаточным количеством методик регистрации и анализа эмиссионного излучения, а также отсутствием необходимых аппаратных реализаций в области контроля методом акустической эмиссии.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

**Цель работы:** разработка рецептуры радиационно - защитных дисперсно - армированных эпоксидных композиционных материалов с улучшенными физико - механическими свойствами и адаптация акустико - эмиссионного метода к исследованию разработанных материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие взаимосвязанные задачи:

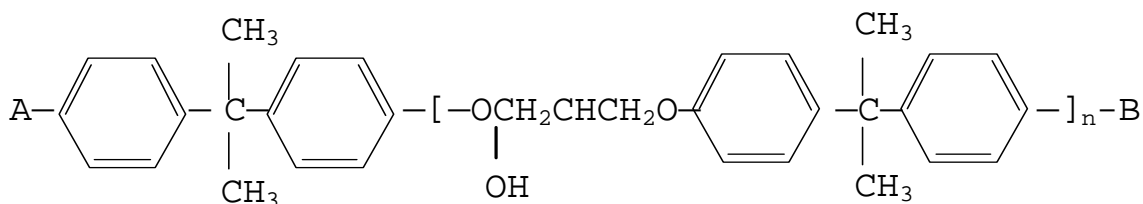
1. Определены методы параметрического моделирования свойств материалов и произведена программная реализация выбранных методов.
2. С использованием разработанного программного обеспечения исследовано влияние рецептурных факторов на структуру и основные физико - механические свойства эпоксидного компаунда.
3. Исследовано влияние рецептурных факторов на структуру и основные физико - механические свойства радиационно - защитного эпоксидного композиционного материала.
4. Выполнена оценка акустических и частотных свойств эпоксидного компаунда и радиационно - защитного эпоксидного композиционного материала, определены частотные границы сигналов АЭ и соответствующие требования к экспериментальной установке для регистрации сигналов.
5. Создан прототип экспериментальной установки для регистрации АЭ. Выбраны методы анализа сигналов АЭ и произведена их программная реализация.
6. С использованием разработанного программного обеспечения произведено исследование зависимостей между параметрами сигналов АЭ и выбранными рецептурными факторами.

## 2.2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Для изготовления радиационно - защитных полимерных композиционных материалов были использованы:

- диановая эпоксидная смола;
- полиэтиленполиамин;
- полисилоксан;
- кварцевый песок;
- отход производства оптического стекла ТФ-110;
- полимерные волокна.

В качестве *связующего* была использована диановая эпоксидная смола ЭД-16 по ГОСТ 10587-76, представляющая собой олигомер следующего строения:



где А, В — глицидиловые группы.

При комнатной температуре смола ЭД-16 является высоковязкой жидкостью золотисто - коричневого цвета, растворимой в толуоле, ксилоле, кетонах, смесях кетонов со спиртами, ледяной уксусной кислоте. Основные свойства смолы приведены в табл. 2.1.

В качестве *сшивающего агента* был использован полиэтиленполиамин по ТУ-6-02-594-80, являющийся непостоянной по составу технической смесью аминов, включающей примерно 25 соединений (брутто-формула ок.  $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{18}$ ). Основными составляющими ПЭПА являются:

- триэтилентетрамин (до 90%):  $\text{NH}_2 - [(\text{CH}_2)_2 - \text{NH}]_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$ ;
- диэтилентриамин:  $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$ .

Основные свойства ПЭПА приведены в табл. 2.2.

Продукты отверждения диановых эпоксидных смол полиэтиленполиамином стойки к воздействию кислот, солей и щелочей, радиоактивного излучения [124]. Они противостоят действию большинства растворителей за исключением кетонов, ароматических углеводородов и сложных эфиров (90...95<sup>0</sup>С) [85]. Основные свойства продуктов отверждения диановых эпоксидных смол приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.1

## Основные свойства смолы ЭД-16

№ п/п	Показатели	Величины, нормируемые по ГОСТ 10587-76
1	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1160...1250
2	Молекулярная масса	400...600
3	Содержание эпоксидных групп, %	14...18
4	Содержание гидроксильных групп, %	0,8...2,5
5	Температура размягчения, °С	10
6	Динамическая вязкость, при 40 °С, Па·с	20...60
7	Условная вязкость по ВЗ-1 при температуре 100 °С, с, не более	20
8	Содержание, % общего хлора, не более ионов хлора, не более летучих, не более	0,75 0,016 1
9	Время желатинизации с малеиновым ангидридом при 100 °С, ч, не более	4

Таблица 2.2

## Основные свойства полиэтиленполиамина

Показатели	Величины, нормируемые по ТУ - 6-02-594-80
Динамическая вязкость при 800 °С, не более, Па·с	1,5
Содержание азота, титруемого кислотой, %	20,0...22,0
Содержание: — азота, %, не более — хлора, %, не более — воды, %, не более — минеральных примесей, %, не более	29,0 — 2,0 0,2
Стехиометрический коэффициент	0,65
Температура совмещения с эпоксидной смолой, °С	20...40

Таблица 2.3

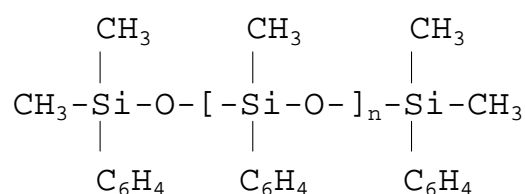
## Основные свойства продуктов отверждения диановых эпоксидных смол

Показатели	Величины
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1160...1250
Температура стеклования, °С	60...180
Теплостойкость по Мартенсу, °С	55...170
Температура разложения, °С	340...350
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01...0,1
Предел прочности: при сжатии, МПа при растяжении, МПа	100...240* 40...90
Ударная вязкость, МДж/м <sup>3</sup>	5...25

\*Примечание: — при использовании четырехфункциональных сшивающих агентов горячего отверждения.

В качестве *анпрета* и *модифицирующей добавки* был использован кремнийорганический электроизоляционный лак КО-922, являющийся раствором полиметилфенилсилоксана (ПМФС) в ароматическом растворителе.

ПМФС представляет собой полимер линейной структуры, содержащий силоксановую связь в основной цепи и боковые органические радикалы. Строение полимера выражается формулой:



Фенильные группы придают кремнийорганическим соединениям ряд ценных свойств, в том числе — термостойкость, масло- и бензостойкость, радиационную стойкость [23].

ПМФС не токсичен и не обладает коррозионной активностью. Благодаря относительно низкому молекулярному весу он растворяется в большинстве органических растворителей, за исключением метилового спирта и гликолей.

ПМФС не изменяется в присутствии кислорода воздуха и металлов при температурах до 250°С, а в отсутствии кислорода воздуха — и при более высоких температу-



рах. Разрушение ПМФС происходит только при воздействии концентрированных кислот и щелочей.

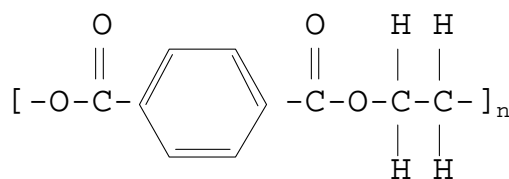
Лак КО-922 представляет собой жидкость светло-желтого цвета, содержащую около 50% твердого вещества. Лак устойчив к действию кислот и щелочей, сохраняет эластичные свойства при 180<sup>0</sup>С в течение 2000 часов, а при 220<sup>0</sup>С - 150 часов. Основные характеристики лака приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Основные характеристики лака КО-922

Показатели	Величины, нормируемые по ГОСТ 16508-70
Цвет лака по йодометрической шкале, мг йода	0,25
Массовая доля летучих веществ, %	48...52
Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с	17...27
Время высыхания лаковой пленки до степени 3 не более, мин	60
Массовая доля водорода, связанного с кремнием, не более, %	0,001

В качестве дисперсно - армирующей добавки было использовано *полиэтилентерефталатное волокно*. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) представляет собой регулярный блок - сополимер следующего строения:



Данный полимер нерастворим в органических растворителях, устойчив к действию концентрированной соляной кислоты, минеральных масел, жиров, кетонов, эфиров, слабых растворов щелочей. Полиэтилентерефталат разрушается при длительном воздействии концентрированных щелочей, азотной и серной кислот. При нагревании растворяется в феноле, крезоле, дихлор- и нитробензоле [86]. Основные характеристики ПЭТФ приведены в табл. 2.5.

Геометрические размеры волокон, использованных для дисперсного армирования РЗЭКМ составляли:

Диаметр —  $5 \cdot 10^{-4}$  м;  
 Длина —  $1 \dots 2 \cdot 10^{-2}$  м.

Таблица 2.5

## Основные характеристики полиэтилентерефталата

Показатель	Величина
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1340...1530
Теплостойкость, °С	160...190
Предел прочности при растяжении, МПа	60...70
Предел прочности при сжатии, МПа	80...100
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3
Относительное удлинение при разрыве, %	2 .. 4
Ударная вязкость, МДж/м <sup>3</sup>	15...30
Коэффициент линейного расширения, °С <sup>-1</sup>	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,32
Радиационно - химический выход деструкции, не более	0,4

В качестве заполнителя был использован отход производства оптического стекла ТФ-110 (ОПОС), характеризующийся высокой истинной плотностью (5100 кг/м<sup>3</sup>). Будучи отходом промышленности, указанный материал характеризуется низкой стоимостью. На территории Пензенской области он имеется в достаточном количестве.

Значения коэффициента линейного ослабления  $\mu$  излучения различных энергий для использованного заполнителя приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Линейные коэффициенты ослабления  $\mu$  излучения стеклом ТФ-110 [5]

	Энергия $\gamma$ - излучения, МэВ			
	0,5	1	3	6
Линейный коэффициент ослабления, см <sup>-1</sup>	0,663	0,419	0,202	0,196

Химический состав ОПОС приведен в табл. 2.7.

Значения насыпной плотности и пустотности различных фракций ОПОС приведены на рис 2.1 и 2.2 (фракция 0...0,14 мм имеет удельную поверхность 200 м<sup>2</sup>/кг).

В качестве тонкодисперсных наполнителей были использованы:

1. ОПОС, измельченный до значений удельной поверхности 100 и 200 м<sup>2</sup>/кг.

2. Кварцевый песок с истинной плотностью  $2650 \text{ кг/м}^3$ , измельченный до аналогичных значений удельной поверхности.

Таблица 2.7

## Химический состав ОПОС

Оксид	Содержание, % по массе
$\text{As}_2\text{O}_3$	0,30
$\text{Na}_2\text{O}$	0,50
$\text{K}_2\text{O}$	1,27
$\text{SiO}_2$	27,27
$\text{PbO}$	70,93

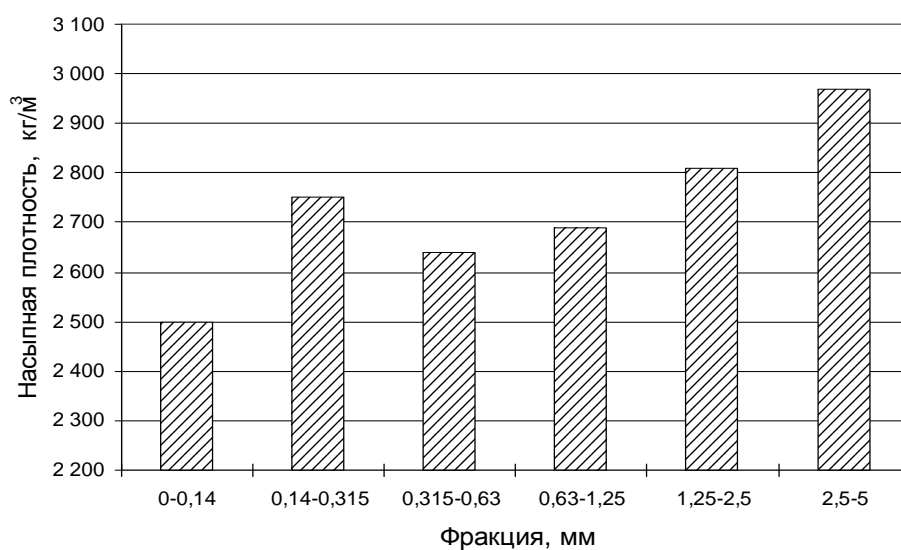


Рис. 2.1. Насыпная плотность различных фракций ОПОС

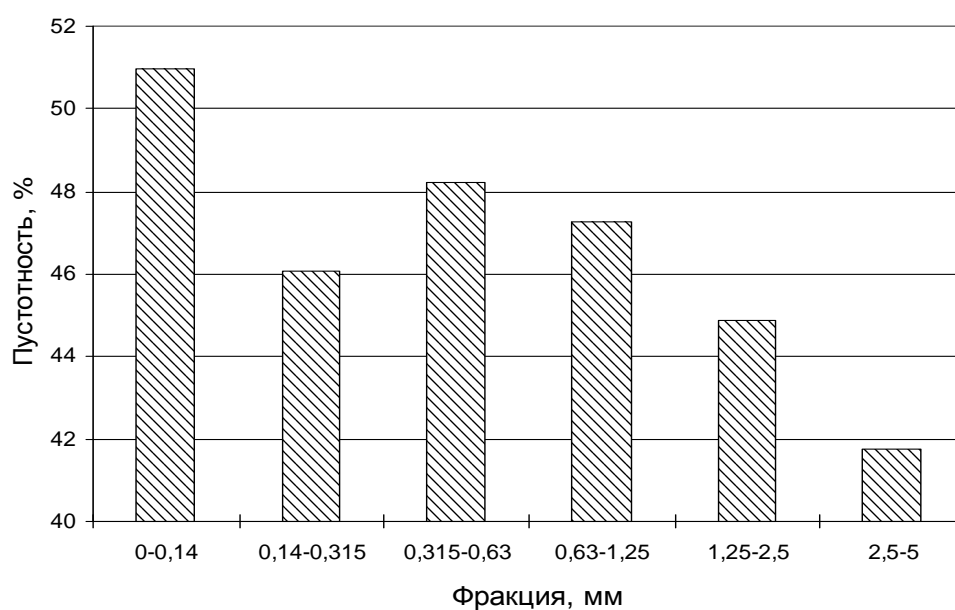


Рис. 2.2. Пустотность различных фракций ОПОС

### 2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА

*Линейные размеры* образцов эпоксидных композиционных материалов определяли с точностью 0,1 мм.

*Массу* образцов ЭК и РЗЭКМ, в зависимости от требуемой точности измерений, определяли на лабораторных весах Т-200 (с точностью  $10^{-5}$  кг) и весах WD 200 (с точностью  $10^{-6}$  кг).

*Удельную поверхность* определяли на приборе ПСХ-2. Принцип действия прибора основан на соотношении Козани - Кармана, устанавливающем зависимость между дисперсностью частиц, пористостью слоя и его проницаемостью.

*Истинную плотность* эпоксидных компаундов определяли по разработанной нами методике, применение которой включает одновременное прокалывание испытуемого образца и образца аналогичных размеров, изготовленного из ненаполненной эпоксидной смолы.

*Пористость* эпоксидных компаундов определяли при помощи расчетно-экспериментального метода, основанного на измерении истинной и средней плотности с последующим расчетом по формуле:

$$П = \left( 1 - \frac{\rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{ист}}} \right) \cdot 100\% , \quad (2.1)$$

где:  $\rho_{\text{ср}}$  — средняя плотность ЭК, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\rho_{\text{ист}}$  — истинная плотность ЭК, кг/м<sup>3</sup>.

*Механические испытания* производили на разрывной машине ИР 5057-50, предназначенной для испытания пластмасс на растяжение, сжатие, изгиб, гистерезис и малоцикловую усталость. Принцип работы машины основан на деформировании образца под действием возрастающей нагрузки с фиксированием конечных результатов по нагрузке или перемещению активного захвата.

Машина имеет электрический выход по информационным каналам «нагрузка» и «перемещение активного захвата» на электронно - вычислительную машину (ЭВМ) в уровнях ТТЛ - логики. Информация передается в параллельном двоично-десятичном коде 8-4-2-1 и стробируется импульсами «чтение» от внутреннего генератора.

Основные технические характеристики разрывной машины ИР 5057-50 приведены в табл. 2.8.

Основные технические характеристики разрывной машины ИР 5057-50

Показатель	Значение
Тип силоизмерителя	тензорезисторный
Предельная нагрузка, кН	50
Относительная погрешность измерений нагрузки, %, не более	0,2
Скорость перемещения активного захвата, мм/мин	0,5...500

*Предел прочности при сжатии и модуль упругости ЭК* определяли по результатам испытаний образцов с размерами  $(10 \times 10 \times 10) \cdot 10^{-3}$  м. Предел прочности при сжатии и модуль упругости РЗЭКМ определяли по результатам испытаний половинок балочек с размерами  $(20 \times 20 \times 80) \cdot 10^{-3}$  м. С целью уменьшения сил трения, действующих по граням образцов, прилегающие к плитам разрывной машины поверхности были смазаны графитовой смазкой.

*Предел прочности при изгибе РЗЭКМ* определяли по результатам испытаний балочек с размерами  $(20 \times 20 \times 80) \cdot 10^{-3}$  м.

Скорость движения подвижного захвата разрывной машины во всех опытах была одинаковой и составляла  $3,33 \cdot 10^{-5}$  м/с.

С целью коррекции систематической погрешности, обусловленной деформацией подвижных частей разрывной машины, предварительно на равномерной сетке с шестнадцатью узлами была построена зависимость:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s(F), \quad (2.2)$$

где  $\varepsilon_s$  — общая деформация подвижных частей разрывной машины, м;

$F$  — нагрузка, кН.

Зависимость (2.2) была аппроксимирована кубическим сплайном. При обработке результатов измерений для каждой пары  $(\varepsilon_o, F)$  было найдено значение деформации подвижных частей. Истинные значения деформации находились как разности:

$$\varepsilon = \varepsilon_o - \varepsilon_s(F), \quad (2.3)$$

где  $\varepsilon_o$  — показания разрывной машины, м;

$F$  — нагрузка, кН.

*Статический модуль упругости* определяли как частное от деления напряжения на относительную деформацию:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (2.4)$$

где  $\sigma$  — напряжение, не превышающее предела пропорциональности для данного материала;  
 $\varepsilon$  — относительная деформация, соответствующая данному напряжению.

Предел пропорциональности определялся по результатам анализа графических зависимостей  $\varepsilon = \varepsilon(\sigma)$ .

Стойкость РЗЭКМ к воздействию ударных нагрузок определяли на копровой установке Пэджа по результатам испытаний образцов с размерами  $(30 \times 30 \times 30) \cdot 10^{-3}$  м. Работу разрушения вычисляли на основании соотношения:

$$R_{y\delta} = \frac{mgn(n+1)}{200V}, \quad (2.5)$$

где  $R_{y\delta}$  — работа разрушения, отнесенная к единице объема материала, Дж/м<sup>3</sup>;  
 $m$  — масса молота, кг;  
 $g$  — ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>;  
 $n$  — порядковый номер удара, разрушившего образец;  
 $V$  — объем образца, м<sup>3</sup>.

#### 2.4. МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

Оценку математического ожидания находили из соотношения:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (2.6)$$

где  $N$  — объем выборки;  
 $x_i$  — значение величины в  $i$ -ом испытании.

Для нахождения оценки дисперсии было использовано соотношение:

$$D[x] = \frac{1}{N-1} \left( \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \right)^2 \right). \quad (2.7)$$

Второе слагаемое в скобках вводится с целью уменьшения погрешности, возникающей в результате округления при вычислении оценки второго центрального момента (первое слагаемое) [138].

Необходимым условием получения достоверных экспериментальных выводов является однородность эмпирического материала, предполагающая отсутствие грубых ошибок. В данной работе выявление и исключение последних производили следующим образом.

Для каждой  $u$ -ой серии параллельных испытаний в соответствии с (2.6) было найдено среднее значение  $\bar{x}_u$ . Затем было найдено среднеквадратичное отклонение:

$$\sigma_u = \sqrt{D[x_u]}. \quad (2.8)$$

Известно [26], что для нормального распределения вероятность отклонения наблюдаемого значения от математического ожидания более чем на удвоенное среднеквадратичное отклонение равна 5%. Поэтому как грубые ошибки были классифицированы все значения  $x_{ui}$ , такие что:

$$|x_{ui} - \bar{x}_u| > 2\sigma_u.$$

После отбрасывания грубых ошибок вычисление среднего (2.6) и среднеквадратичного отклонения (2.8) выполнялись вновь.

## 2.5 МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В практике решения научных и инженерных задач одно из центральных мест принадлежит *параметрическому моделированию*. Важнейшим классом задач параметрического моделирования является регрессионный анализ эмпирического материала.

В отечественной и зарубежной литературе достаточно подробно освещены теоретические предпосылки, на которых базируется планирование эксперимента. Насчитываются сотни публикаций в периодической печати, изданы монографии, посвященные как частным вопросам [76, 120, 138, 29, 32], так и общей методологии [82, 39] планирования эксперимента.

Тем не менее, следует отметить сохраняющуюся разрозненность практических рекомендаций по применению математической теории эксперимента к частным задачам строительного материаловедения.

В современных условиях особое значение имеет широкое применение средств вычислительной техники к решению задач МТЭ. Однако доступные для исследователя - материаловеда отечественные программные средства, достаточно полно реализующие основные методы регрессионного анализа, в настоящее время отсутствуют. В связи с этим актуальность приобретают исследования, направленные на адаптацию

методов МТЭ к отдельным задачам строительного материаловедения и на программную реализацию указанных методов.

Автором настоящей работы были выполнены:

1. Разработка и исследование свойств некоторых нецентральных планов для построения ЭС - моделей высших порядков;
2. Программная реализация основных расчетных методов математической теории эксперимента.

Результаты проведенных исследований приведены в приложении 1.



## ГЛАВА 3. СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО КОМПАУНДА

В первой главе настоящей работы были изложены основные положения полиструктурной теории КМ. Данные положения позволили сделать вывод о необходимости последовательной оптимизации материала на двух основных структурных уровнях. Определенным преимуществом такого подхода является сокращение числа рецептурных и технологических факторов, подлежащих варьированию на заключительной стадии исследований [91].

Многие физико - механические свойства РЗЭКМ определяются структурой и свойствами полимерного компаунда. В то же время результаты анализа литературных источников свидетельствуют, что структура и физико - механические свойства эпоксидного компаунда, наполненного ОПОС, до настоящего времени подробно не исследовались.

### 3.1. КОМПОНЕНТЫ И СОСТАВЫ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ

Исходной предпосылкой проектирования состава эпоксидного компаунда (ЭК) являются требования, предъявляемые к его свойствам.

#### 3.1.1. Наполнители

Основной целью применения тонкодисперсного наполнителя является повышение физико - механических характеристик ЭК. Усиление может быть достигнуто в случае изменения матричным материалом своей структуры в граничном слое под влиянием наполнителя [106], поэтому прочностные и деформативные свойства ЭК определяются химической природой, формой, размерами и адсорбционными свойствами наполнителя.

Влияние свойств наполнителя на специальные характеристики ЭКМ (в частности, на линейный коэффициент ослабления  $\mu$  и нейтронного излучения) оказывается незначительным по причине сравнительно небольшой его массовой доли в РЗЭКМ. Данное обстоятельство значительно расширяет круг материалов, наполнение которыми оказывается целесообразным для ЭКМ специального назначения.

В проведенных ранее исследованиях [99, 118], направленных на разработку радиационно-защитных ЭКМ, составы композиций включали ОПОС как в качестве крупного и мелкого заполнителей, так и в качестве наполнителя.

В то же время известны многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, цель которых состояла в оптимизации структуры и свойств компаундов, наполненных *диоксидом кремния*. К настоящему времени хорошо разработаны методы физико - химической модификации поверхности наполнителя данного вида. Эти методы зачастую не позволяют получить аналогичные результаты при использовании ОПОС, массовая доля  $\text{SiO}_2$  в котором не превышает 28%.

Таким образом, в качестве наполнителя ЭКМ специального назначения может оказаться целесообразным применение молотого кварцевого песка. В этом случае следует ожидать некоторого снижения средней плотности РЗЭКМ, которое может быть компенсировано улучшением ряда прочностных и деформативных свойств.

Известно [91], что полимерные компаунды с оптимальными свойствами могут быть получены при использовании наполнителя с дисперсностью от 300 до 500  $\text{м}^2/\text{кг}$ . В то же время результаты исследований, выполненных в работе [99], свидетельствуют о качественных изменениях структуры ЭК, наполненных ОПОС, при увеличении удельной поверхности наполнителя уже до 100  $\text{м}^2/\text{кг}$ . Двукратное расхождение в оценке минимальной удельной поверхности может быть частично обусловлено двукратным различием в истинной плотности традиционных кварцесодержащих наполнителей и ОПОС.

Применение наполнителей с высокой дисперсностью связано со значительными энергозатратами на измельчение. Оптимальная величина удельной поверхности должна выбираться как экстремум некоторой целевой функции (не обязательно формулируемой в терминах анализа), определяемой на основании априорной информации и учитывающей как ожидаемое изменение физико - механических свойств, так и усложнение технологии изготовления.

В настоящей работе были исследованы четыре серии эпоксидных компаундов, наполненных молотым кварцевым песком и ОПОС (табл. 3.1).

Таблица 3.1

## Наполнители ЭК

№ серии ЭК	Вид наполнителя	Удельная поверхность наполнителя, $\text{м}^2/\text{кг}$
1	Молотый кварцевый песок	100
2	ОПОС	100
3	Молотый кварцевый песок	200
4	ОПОС	200

Объемная степень наполнения составов ЭК варьировалась в пределах от 0,1 до 0,6. Выбор диапазона варьирования был обоснован требованиями к охвату ожидаемой области наиболее интенсивных структурных трансформаций — образования перколяционного каркаса и далее жесткого каркаса из частиц наполнителя — и ожидаемого оптимума свойств ЭК.

### 3.1.2. Модифицирующие добавки и аппрететы

Управление структурообразованием и свойствами ЭК возможно посредством введения модифицирующих добавок в матричный материал или аппретирования поверхности наполнителя. Целенаправленная модификация поверхности наполнителей путем обработки различными веществами, а также применение химических добавок, способствуют образованию устойчивых кластеров и повышению физико - механических свойств материала [107].

Основные виды низкомолекулярных кремнийорганических аппретов, использование которых может значительно улучшить механические свойства КМ на основе кварцесодержащих наполнителей [33], были перечислены в табл. 1.3. Наиболее адекватным объяснением механизма действия подобных аппретов являются положения теории химической связи. В частности, известно [50], что при обработке стеклянных пластинок раствором алкилхлорсилана и последующим просушиванием при температуре 120...130<sup>0</sup>С поверхность стекла покрывается прочной полисилоксановой пленкой.

На поверхности раздела смола - минеральный наполнитель аппретирующие добавки могут выполнять различные функции. На эффективность аппретирования оказывают влияние природа смолы, отношение ее объема к общей площади поверхности наполнителя, а также соотношение прочностных и деформативных показателей матрицы и наполнителя. Реакция с поверхностью минерального наполнителя не является необходимым условием положительного влияния аппрета [92].

Роль поверхностной обработки наполнителя в улучшении физико - механических свойств ЭК может состоять не в образовании химических связей между матрицей и наполнителем, а в снижении возникающих на границе раздела напряжений. Доминирующий характер указанного механизма усиления имеет место в случае применения *полисилоксанов*.

К настоящему времени исследовано влияние полисилоксановых добавок на свойства радиационно-защитных ЭКМ. В частности, в работе [118] исследовано

влияние полиметилфенилсилоксана (ПМФС) и полиэтилгидросилоксана, вводимых в матричный материал РЗЭКМ на основе ОПОС. В работах [99, 124] было отмечено определенное положительное влияние полисилоксанов на структуру и свойства ЭКМ.

Тем не менее, следует отметить практически полное отсутствие данных, позволяющих сделать вывод о сравнительной эффективности полисилоксанов при применении их в качестве модифицирующих добавок и в качестве аппретов для тонкодисперсного ОПОС.

Изложенное позволило сделать вывод о целесообразности проведения исследования, направленного на сравнение эффективности аппретирования поверхности ОПОС и модификации матрицы ЭК. В качестве аппрета и модифицирующей добавки в настоящей работе был использован полиметилфенилсилоксан. Отказ от использования полиэтилгидросилоксана как добавки к матричному материалу был обоснован значительным газовыделением, которое является следствием его реакции с компонентами композиции.

### 3.1.3. Составы композиций

Исходными данными для расчета состава ЭК являются:

- истинные плотности наполнителя, модификатора, смолы и сшивающего агента;
- объем композиции;
- объемная доля наполнителя;
- массовая доля модификатора по отношению к смоле;
- массовая доля сшивающего агента по отношению к смоле.

В основу расчетной схемы положено уравнение абсолютных объемов четырехкомпонентной системы:

$$V = \frac{m_f}{\rho_f} + \frac{m_r}{\rho_r} + \frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_h}{\rho_h}, \quad (3.1)$$

- где  $V$  — объем композиции;
- $m_f$  — масса наполнителя;
- $\rho_f$  — истинная плотность наполнителя;
- $m_r$  — масса смолы;
- $\rho_r$  — истинная плотность смолы;
- $m_a$  — масса модификатора;
- $\rho_a$  — истинная плотность модификатора;

- $m_h$  — масса сшивающего агента;  
 $\rho_h$  — истинная плотность сшивающего агента.

Расчетная схема включает следующие этапы.

1. Определение объема наполнителя:

$$V_f = Vv_f, \quad (3.2)$$

где  $v_f$  — объемная доля наполнителя.

2. Определение массы наполнителя:

$$m_f = \rho_f V_f. \quad (3.3)$$

3. Определение объема связующего:

$$V_m = V(1 - v_f). \quad (3.4)$$

4. Определение массы смолы:

$$m_r = V_m \left( \frac{1}{\rho_r} + \frac{\omega_a}{\rho_a} + \frac{\omega_h}{\rho_h} \right)^{-1}, \quad (3.5)$$

где  $\omega_a$  — массовая доля модификатора;  
 $\omega_h$  — массовая доля сшивающего агента.

5. Определение массы модификатора:

$$m_a = \omega_a m_r. \quad (3.6)$$

6. Определение массы сшивающего агента:

$$m_h = \omega_h m_r. \quad (3.7)$$

Значения объема композиции, истинной плотности компонентов и массовой доли сшивающего агента для всех составов остаются постоянными. Поэтому расчетную схему можно представить как результат применения некоторого оператора к матрице плана эксперимента:

$$X_{m_f, m_a, m_r, m_h} = \hat{H}_{V, \rho_f, \rho_a, \rho_r, \rho_h, \omega_h} \left( X_{v_f, \omega_a} \right). \quad (3.8)$$

Структура матрицы, находящейся в (3.8) под знаком оператора, приведена на рис. 3.1.

Для ускорения выполнения расчетных операций преобразование (3.8) было реализовано программно на языке табличного процессора.

В случае использования аппретов параметром, контролирующим физико - механические свойства ЭК, является средняя толщина слоя на частицах наполнителя. Поэтому, безотносительно к механизму действия аппрета, расчетный метод должен принимать среднюю толщину слоя в качестве исходной величины.

Пусть весь аппрет равномерно распределен по поверхности наполнителя. Тогда толщина слоя:

$$\lambda = \frac{m_a}{\rho_a S_f m_f}, \quad (3.9)$$

где  $m_a$  — масса аппрета;  
 $\rho_a$  — плотность аппрета;  
 $S_f$  — удельная поверхность наполнителя;  
 $m_f$  — масса наполнителя.

Получаемое в реальных условиях значение толщины всегда меньше полученного по выражению (3.9), так как значительная доля аппрета переходит в объем матрицы. Тем не менее, соотношение (3.9) позволяет верно оценить верхний предел толщины слоя — значение, полученное в предположении о полной адсорбции аппрета на частицах наполнителя.

Выражая из соотношения (3.9) массу аппрета, получим:

$$m_a = \lambda \rho_a S_f m_f. \quad (3.10)$$

Матрица плана эксперимента приведена на рис. 3.2.

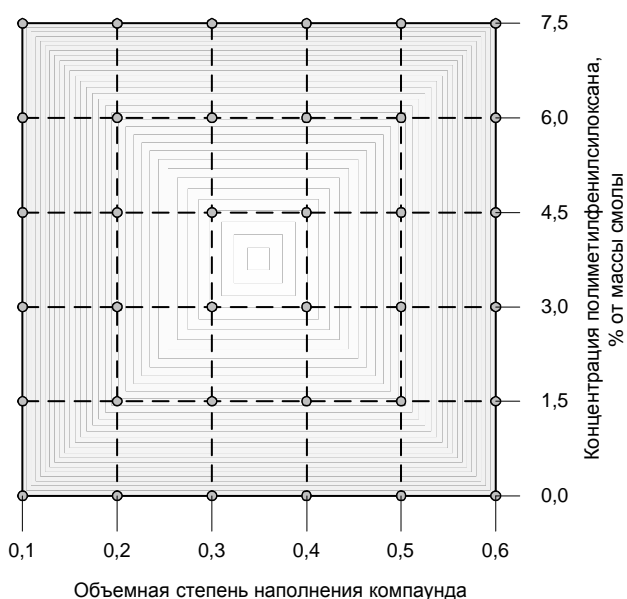


Рис. 3.1. Матрица плана экспериментов по исследованию влияния наполнителя и модификатора на свойства компаунда

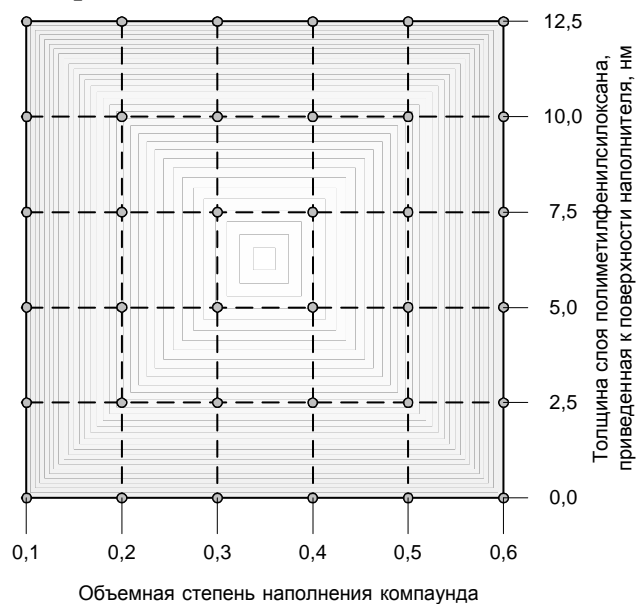


Рис. 3.2. Матрица плана экспериментов по исследованию влияния аппретированного наполнителя на свойства компаунда

При всех выбранных значениях средней толщины слоя массовая доля аппрета не превышала сотых долей процента. Поэтому для нахождения масс остальных компо-

нентов композиции возможно применение расчетной схемы (3.2)...(3.7), однако в (3.5) объемную долю модификатора следует положить равной нулю.

#### 3.1.4. Технология приготовления композиций

Известно [116], что оптимальные свойства ЭК достигаются при отверждении наполненного олигомера до развития адсорбционных процессов, и наилучшими свойствами обладают компаунды, получаемые одновременным совмещением олигомера, сшивающего агента и наполнителя.

В настоящей работе приготовление композиций осуществляли следующим образом. В разогретую до температуры 45...50<sup>0</sup>С эпоксидную смолу вводили модифицирующую добавку, после чего для обеспечения равномерного распределения модификатора производили перемешивание в течение 0,5...1 мин. Затем вводили сшивающий агент и нагретый до 50<sup>0</sup>С мелкодисперсный наполнитель, после чего производили дополнительное перемешивание в течение 2...5 мин. Общее время приготовления композиции — 4...7 мин, жизнеспособность при температуре 50<sup>0</sup>С составляет 10...12 мин.

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

Для равномерного распределения аппрета на поверхности частиц наполнителя предварительно были приготовлены его растворы в ацетоне. Концентрации растворов выбирались исходя из полной площади поверхности наполнителя и составляли 0,5...1,5 кг/м<sup>3</sup>. В отдозированный наполнитель вводили определенный объем раствора, перемешивали и выдерживали на открытом воздухе до полного удаления растворителя. Приготовление композиций на основе аппретированного наполнителя осуществляли одновременным совмещением нагретого до 50<sup>0</sup>С наполнителя и нагретой до 45...50<sup>0</sup>С смолы со сшивающим агентом.

Были изготовлены образцы ЭК с геометрическими размерами 0,01x0,01x0,01 м. Отверждение производилось в течение 2 ч при температуре 50<sup>0</sup>С. После извлечения из форм образцы подвергались тепловой обработке при температуре 80<sup>0</sup>С в течение 4 ч.

### 3.2. СРЕДНЯЯ ПЛОТНОСТЬ КОМПАУНДА

Различие в функциях тонкодисперсного наполнителя и заполнителя ЭКМ специального назначения неоднократно подчеркивалось выше. Средняя плотность ЭК не

является показателем степени его пригодности, так как носителем специальных свойств РЗЭКМ является крупный наполнитель. Тем не менее, зависимость средней плотности ЭК от вида и удельной поверхности наполнителя, а также концентрации и способа введения полиорганосилоксана представляет определенный интерес.

Результаты исследования средней плотности для четырех серий образцов ЭК представлены на рис. 3.3...3.10. Значения параметров ЭС - моделей свойств для всех серий образцов ЭК приведены в прил. 2.

Как следует из приведенных зависимостей, 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  $3500 \text{ кг/м}^3$  — характеризуются ЭК на основе аппретированного ОПОС, что объясняется высокой истинной плотностью данного наполнителя. Введение ПМФС в матричный материал не оказывает существенного влияния на среднюю плотность ЭК.

### 3.3. ПОРИСТОСТЬ КОМПАУНДА

В настоящей работе определение пористости производилось на основании известного соотношения, связывающего пористость, истинную плотность и среднюю плотность. Среднюю плотность определяли как частное от деления массы образца на произведение трех его линейных размеров.

Истинную плотность определяли одновременным прокаливанием 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:

$$\begin{cases} M = m_f + m_m \\ M_d = m_f + \frac{M_{cd}}{M_c} m_m \end{cases}, \quad (3.11)$$

- где  $M$  — масса испытуемого образца;  
 $m_f$  — масса наполнителя;  
 $m_m$  — масса связующего;  
 $M_d$  — масса остатка испытуемого образца;  
 $M_{cd}$  — масса остатка контрольного образца;



$M_c$  — масса контрольного образца.

После нахождения масс наполнителя и связующего находили их объемы:

$$v_f = \frac{m_f}{\rho_f}; \quad (3.12)$$

$$v_m = \frac{m_m}{\rho_m}. \quad (3.13)$$

Истинная плотность образца:

$$\rho_u = \frac{m_m + m_f}{v_m + v_f}. \quad (3.14)$$

Результаты исследования пористости четырех серий образцов ЭК, наполненных молотым кварцевым песком и ОПОС, представлены на рис. 3.11...3.18.

Как следует из приведенных зависимостей, объемная степень заполнения является основным фактором, определяющим значение пористости ЭК. При малой объемной доле наполнителя в ЭК межчастичное расстояние велико. Увеличение концентрации частиц приводит к возникновению в системе пустот, которые труднее удалить уплотнением композиции. Значение объемной доли наполнителя, при котором начинается резкий рост пористости ЭК, лежит значительно ниже оптимальной степени заполнения и в зависимости от вида и дисперсности наполнителя составляет 0,3...0,35.

Уменьшение удельной поверхности ОПОС и, в особенности, молотого кварцевого песка до значения 100 м<sup>2</sup>/кг сопровождается некоторым ростом пористости. Пористость ЭК серии 2 в среднем на 15...20% выше аналогичного показателя составов серии 4. В случае применения молотого кварцевого песка разница увеличивается до 25...30%, поэтому при величине удельной поверхности 100 м<sup>2</sup>/кг применение его в качестве наполнителя не вполне оправдано.

Исходя из требования минимальной пористости наиболее целесообразны значения степени заполнения, не превышающие 0,4 и 0,45 для наполнителей с удельной поверхностью 100 и 200 м<sup>2</sup>/кг соответственно.

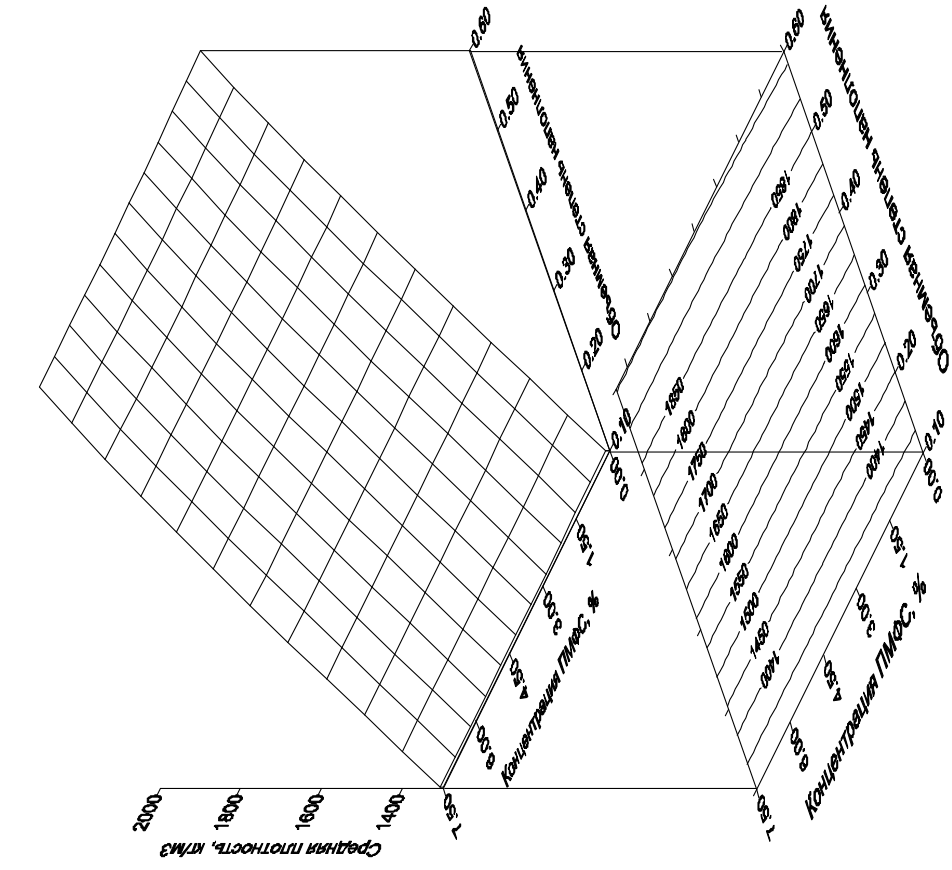


Рис. 3.3. Зависимость средней плотности ЭК (серия 1) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

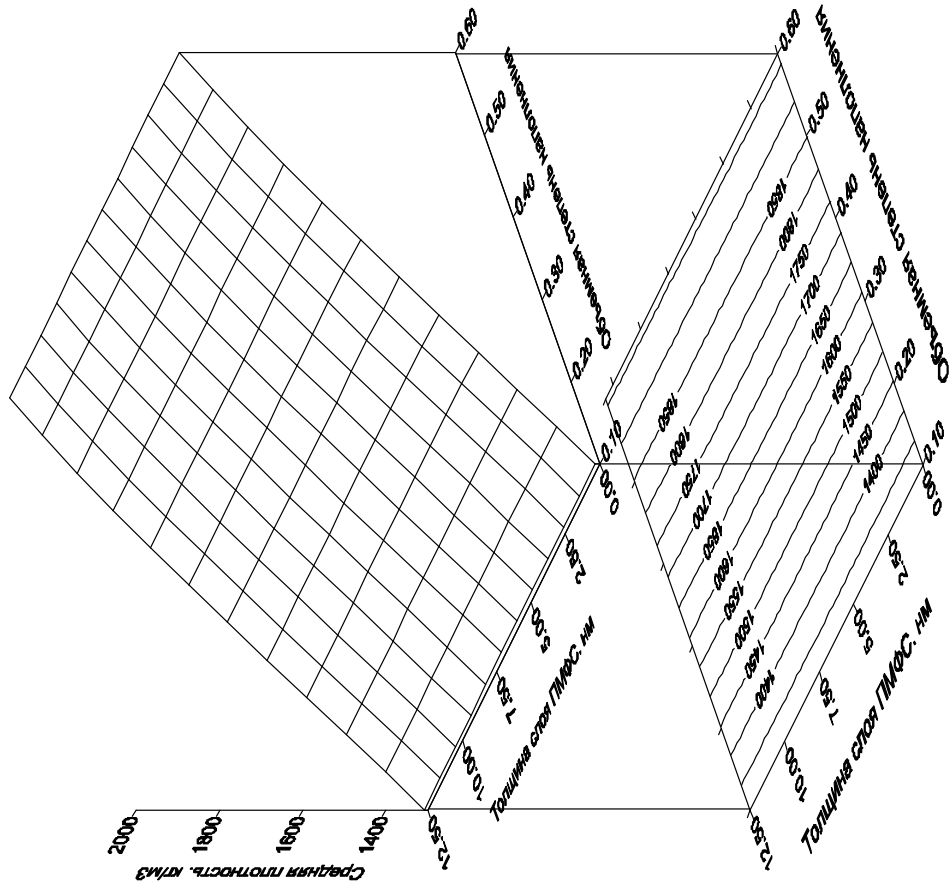


Рис. 3.4. Зависимость средней плотности ЭК (серия 1) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

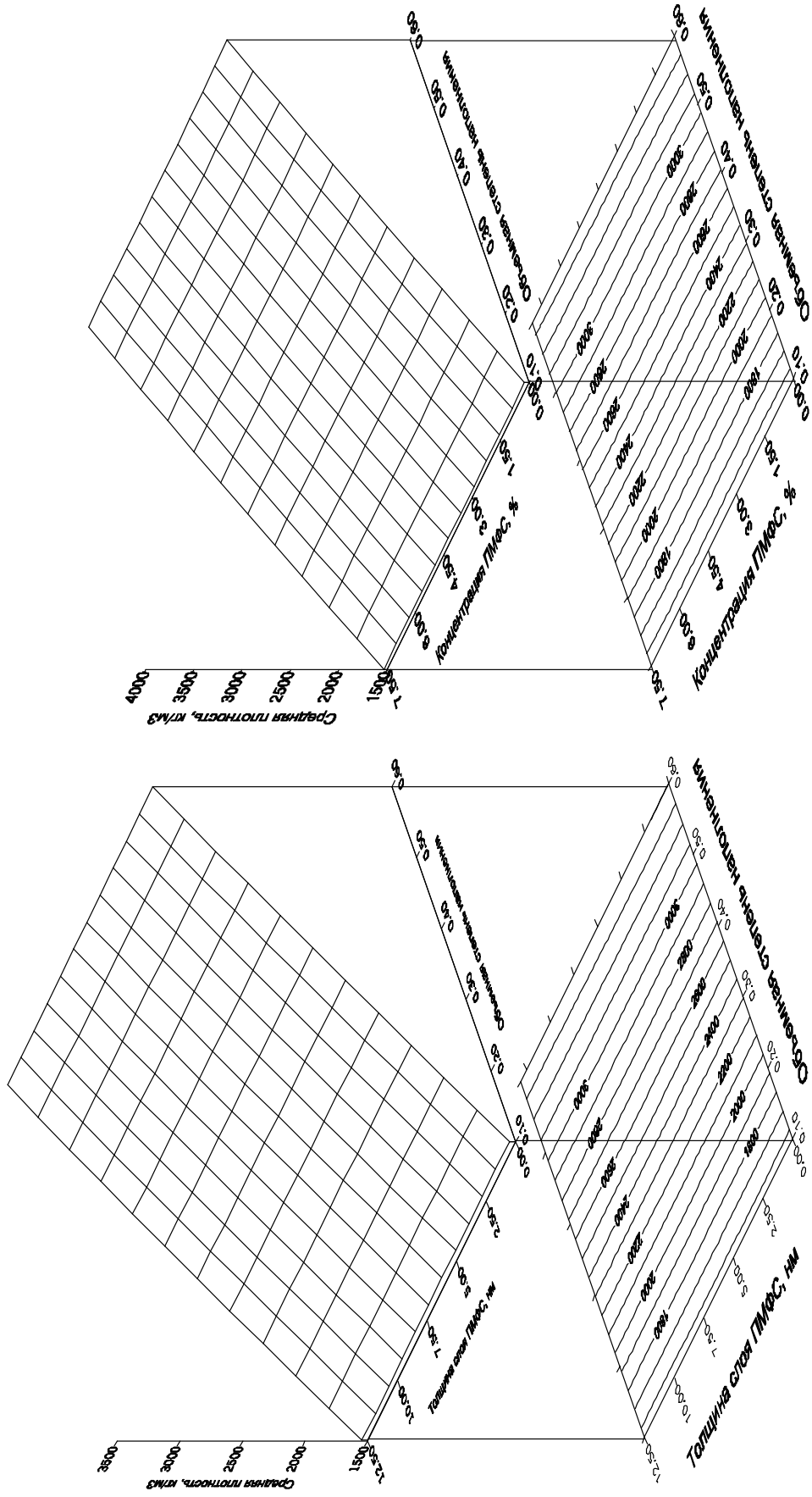


Рис. 3.6. Зависимость средней плотности ЭК (серия 2) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

Рис. 3.5. Зависимость средней плотности ЭК (серия 2) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

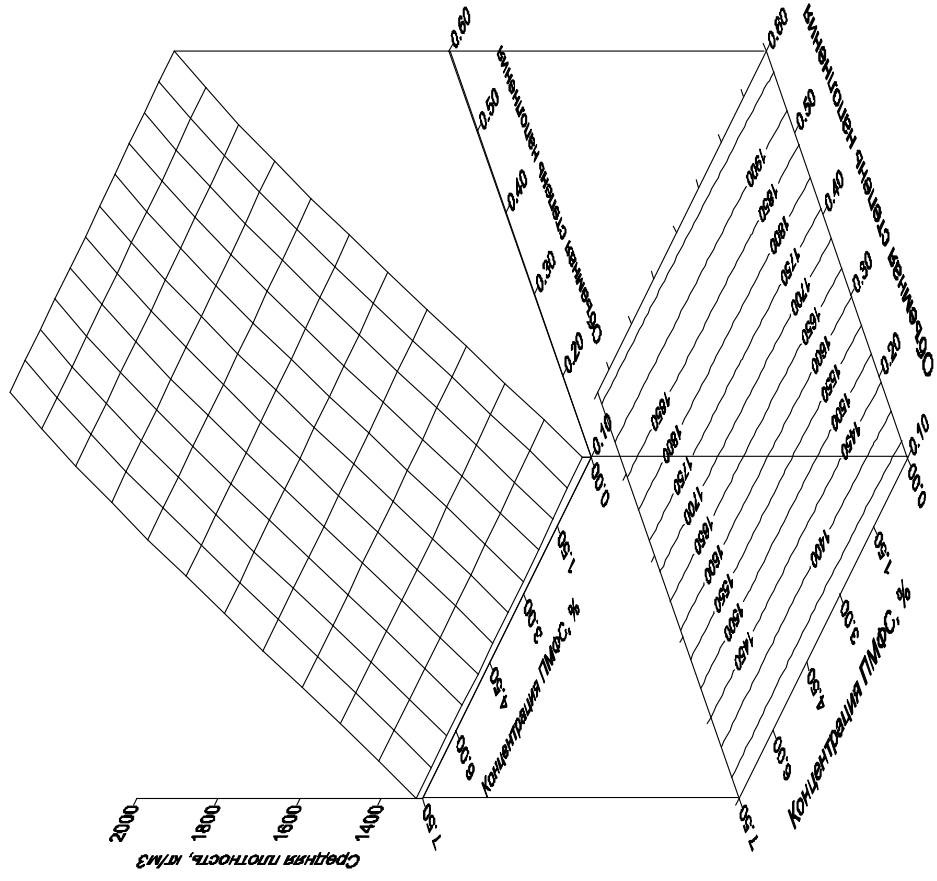


Рис. 3.7. Зависимость средней плотности ЭК (серия 3) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

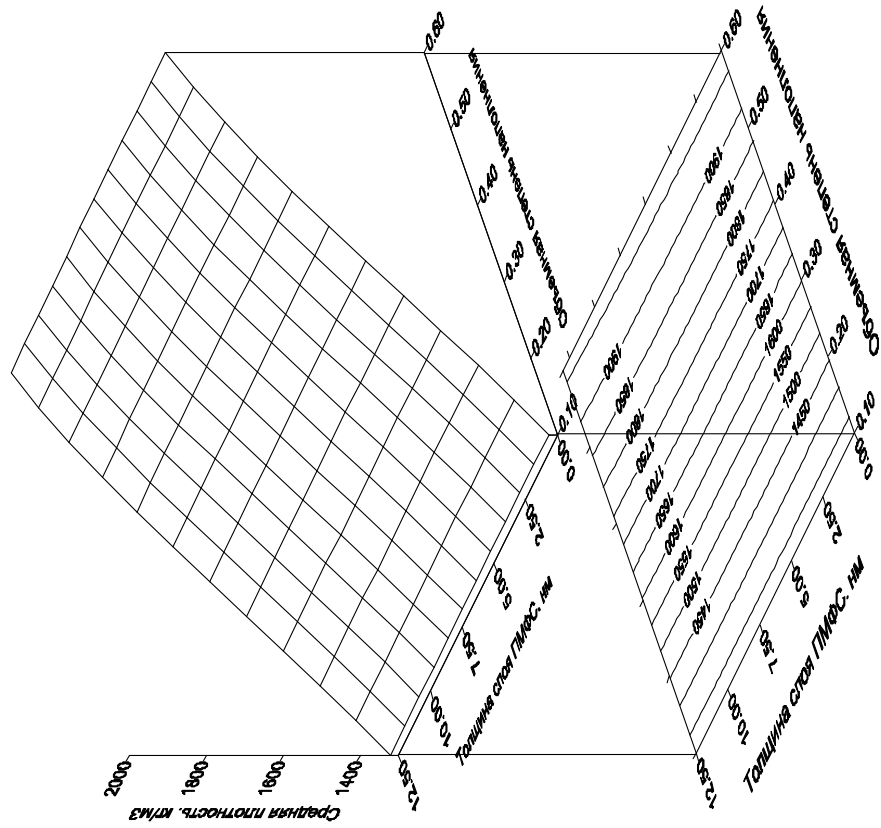


Рис. 3.8. Зависимость средней плотности ЭК (серия 3) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

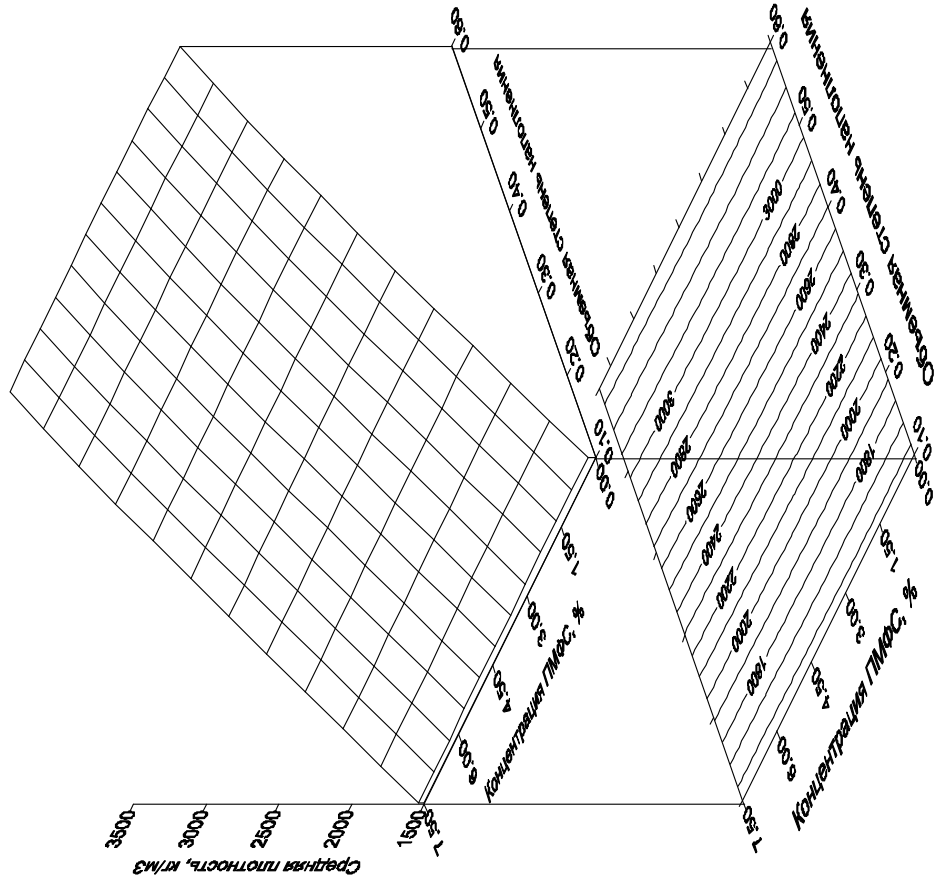


Рис. 3.9. Зависимость средней плотности ЭК (серия 4) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

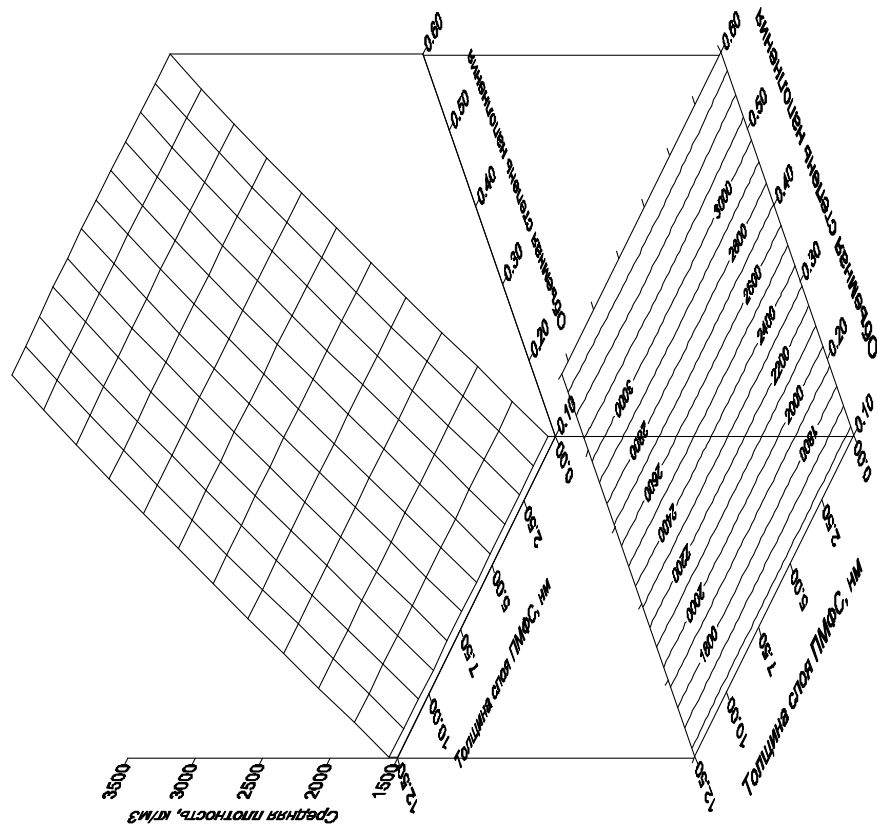


Рис. 3.10. Зависимость средней плотности ЭК (серия 4) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

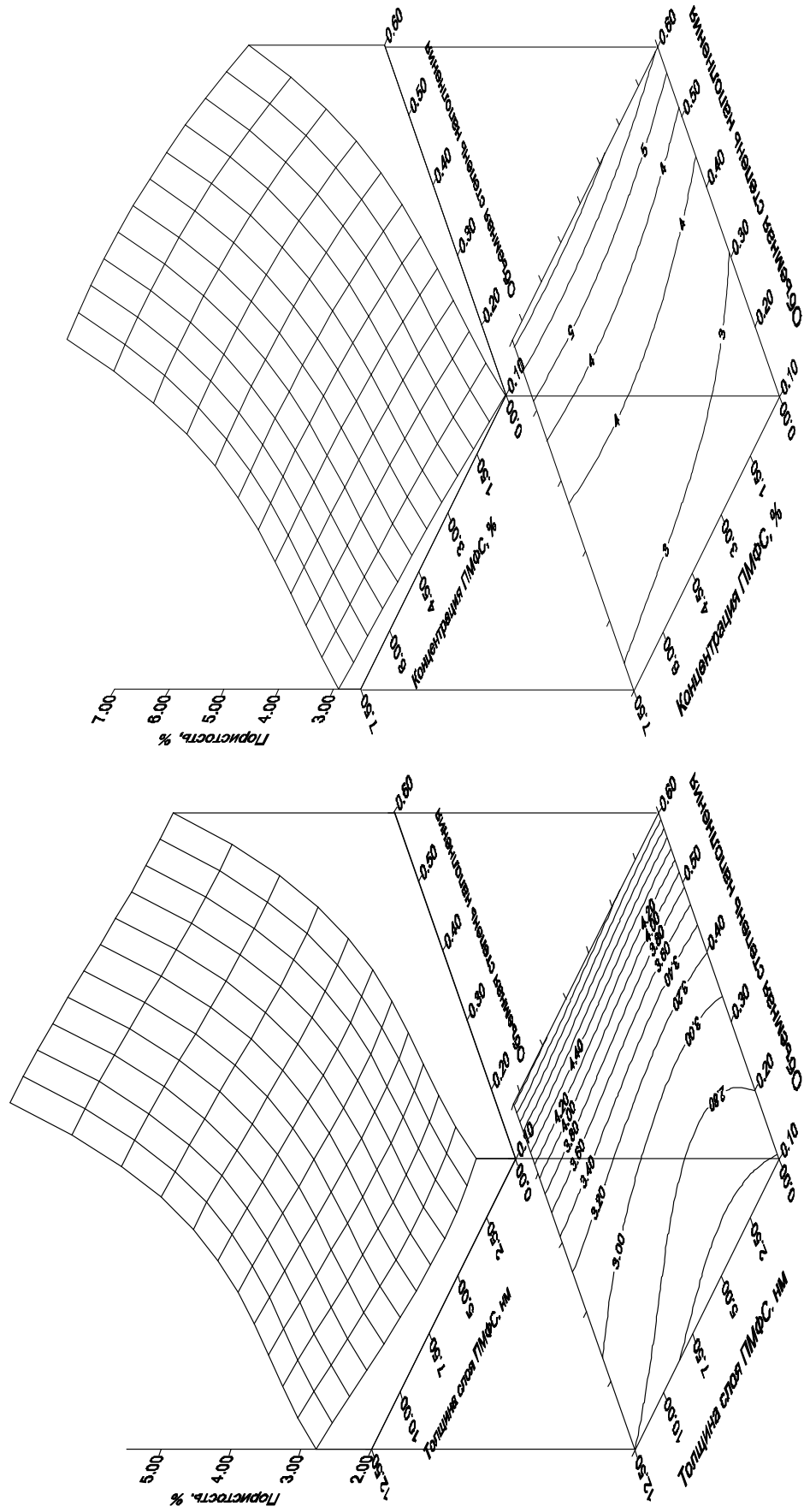


Рис. 3.12. Зависимость пористости ЭК (серия 1) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

Рис. 3.11. Зависимость пористости ЭК (серия 1) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

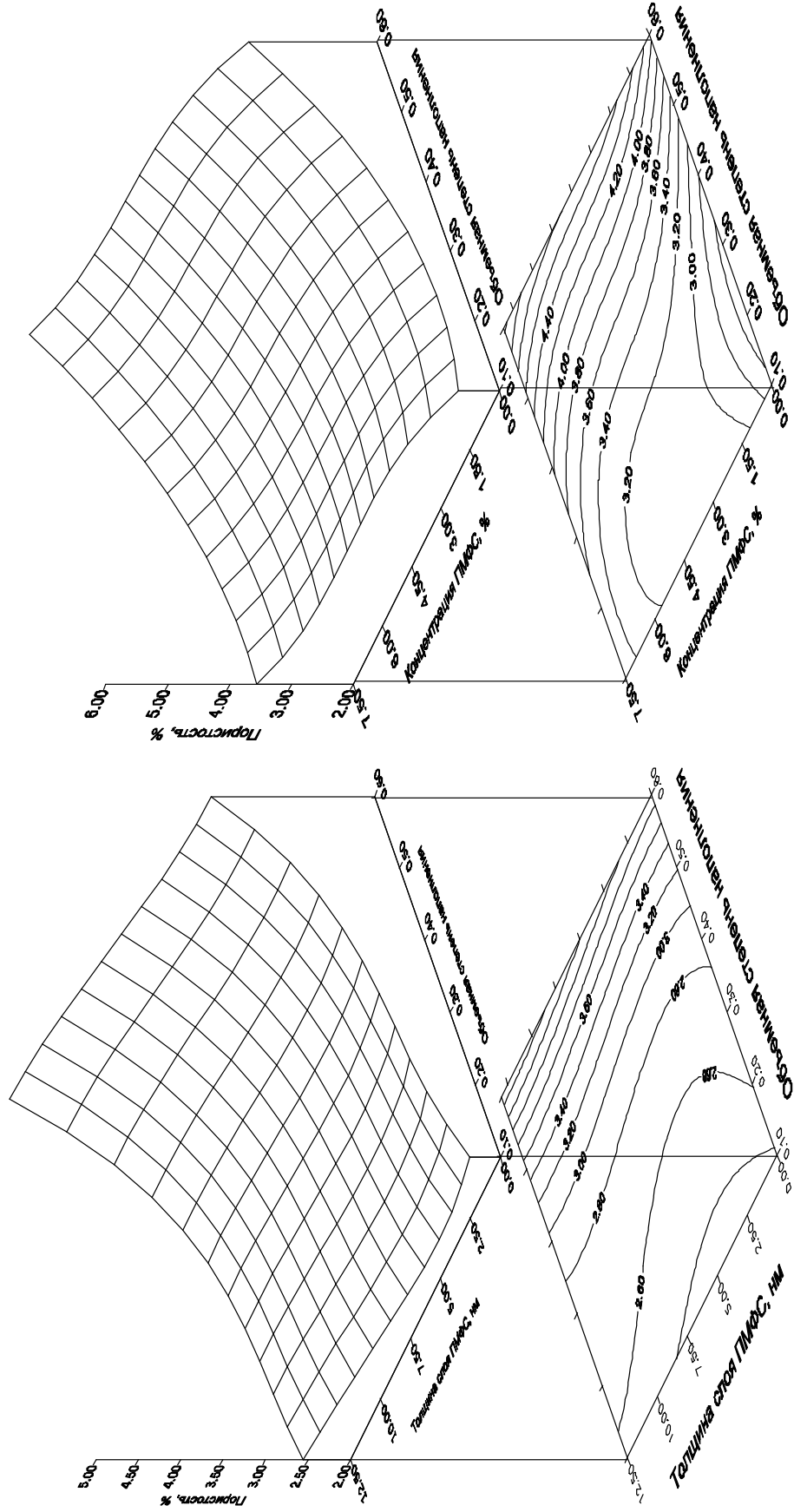


Рис. 3.14. Зависимость пористости ЭК (серия 2) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

Рис. 3.13. Зависимость пористости ЭК (серия 2) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

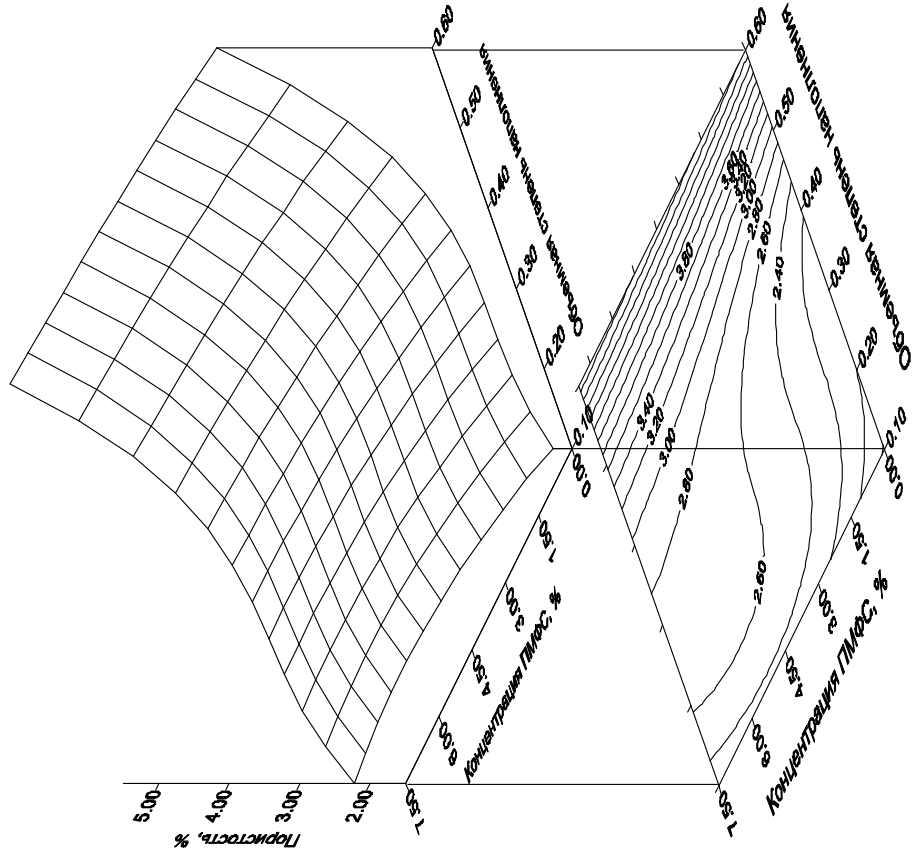


Рис. 3.15. Зависимость пористости ЭК (серия 3) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

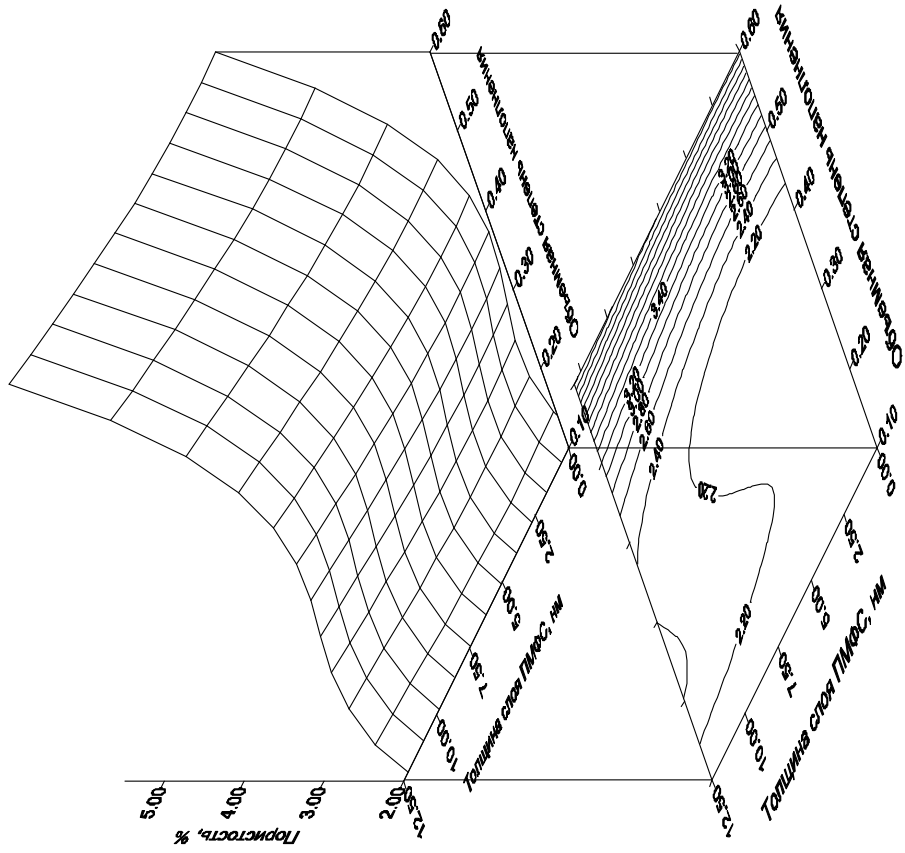


Рис. 3.16. Зависимость пористости ЭК (серия 3) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС



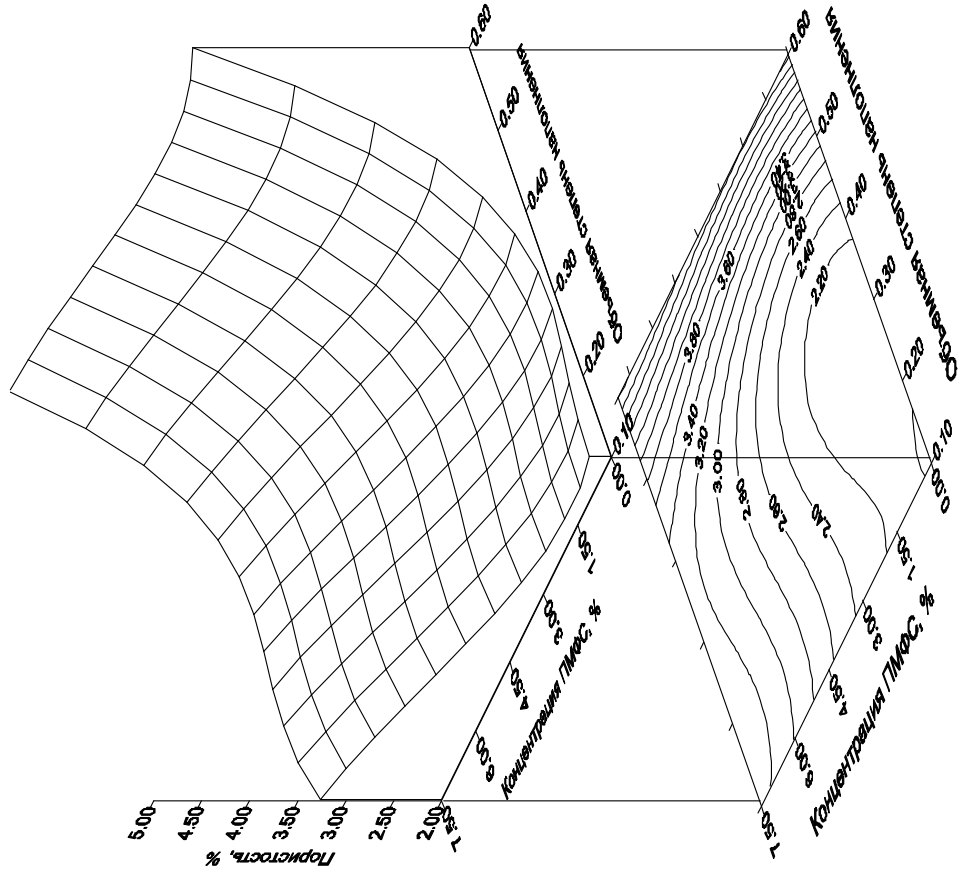


Рис. 3.17. Зависимость пористости ЭК (серия 4) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

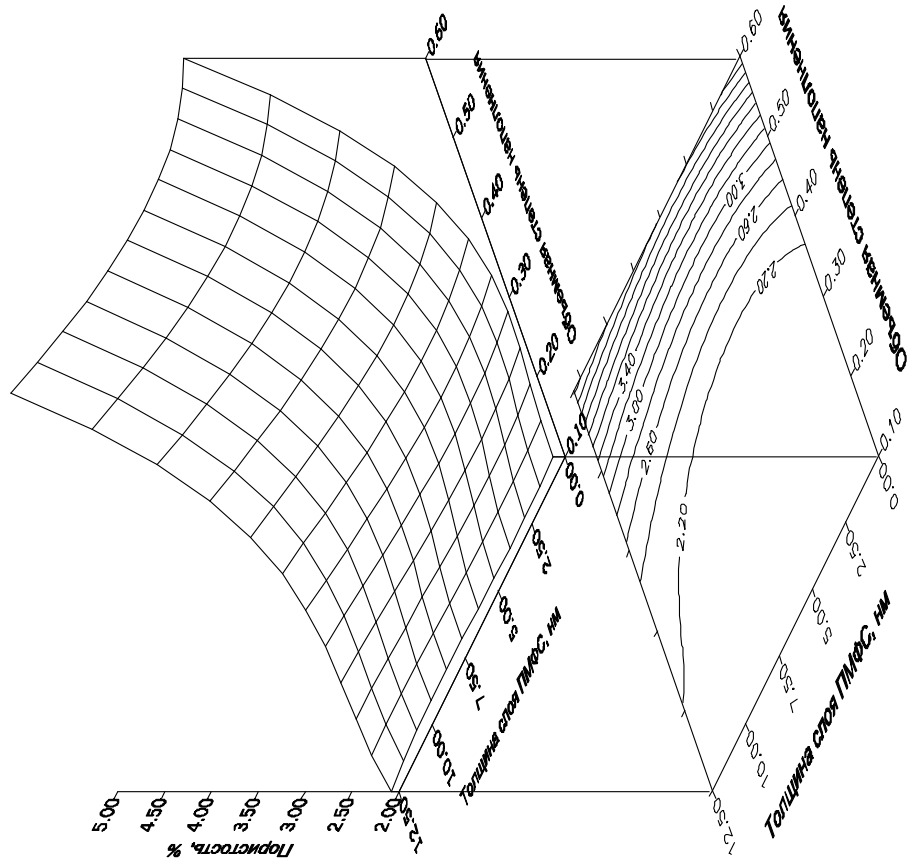


Рис. 3.18. Зависимость пористости ЭК (серия 4) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

Введение модификатора в матричный материал на этапе совмещения компонентов композиции оказывает заметное влияние на пористость ЭК, в особенности для составов, степень наполнения которых составляет менее 0,5. Независимо от вида и удельной поверхности наполнителя для составов с  $v_f \leq 0,3$  увеличение концентрации ПМФС практически линейно связано с пористостью. Отклонения от линейного закона наблюдаются вблизи минимальной и максимальной концентраций.

Поверхностная обработка ОПОС не приводит к существенному разуплотнению материала. Более того, значение толщины слоя, оптимальное с точки зрения достижения максимальной прочности при сжатии (см. п. 3.3), для составов на основе ОПОС с удельной поверхностью  $200 \text{ м}^2/\text{кг}$  соответствует также минимальной пористости.

#### 3.4. ПРОЧНОСТЬ КОМПАУНДА

Одной из основных характеристик эпоксидного компаунда, определяющих степень его пригодности для изготовления защитно - конструкционных ЭКМ, является значение предела прочности при сжатии. Результаты исследования прочности для четырех серий образцов ЭК представлены на рис. 3.19...3.26.

Характер приведенных зависимостей позволяет сделать вывод о справедливости исходных предпосылок выбора диапазона варьирования действующих переменных. Для всех исследованных составов ЭК, которые могут быть рекомендованы как основа РЗЭКМ, экстремальные значения предела прочности при сжатии достигаются при промежуточных значениях варьируемых факторов. Областью наиболее интенсивных структурных трансформаций в ЭК является подмножество, определяемое неравенствами  $0,1 < v_f < 0,2$  и  $0,4 < v_f < 0,6$ . Вне данного подмножества предел прочности при сжатии изменяется монотонно.

Составы, включающие наполнитель с удельной поверхностью  $100 \text{ м}^2/\text{кг}$ , характеризуются существенно меньшими значениями прочности. Максимальные значения прочности — около 130 МПа — находится вблизи границы, соответствующей наибольшей объемной доле наполнителя, однако высокая степень наполнения (более 0,45...0,5) не может быть рекомендована по причине значительной пористости компаунда.

Существует определенная сложность в управлении свойствами ЭК на основе тонкодисперсного ОПОС посредством введения модифицирующей добавки в матричный материал на этапе совмещения компонентов композиции.

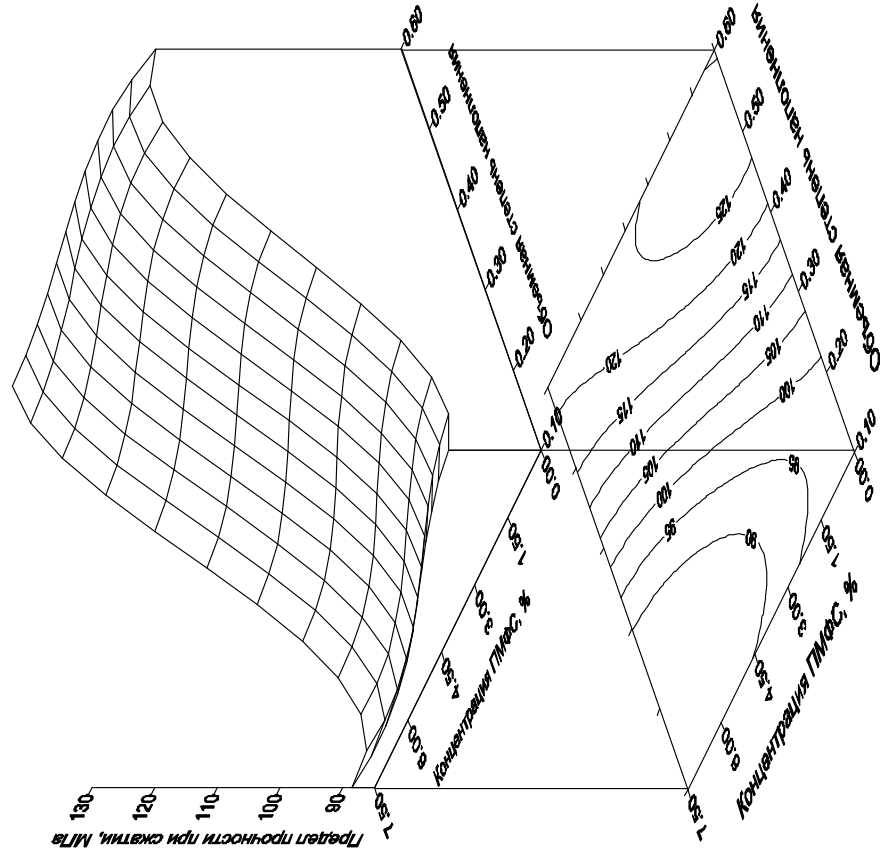


Рис. 3.19. Зависимость прочности ЭК (серия 1) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

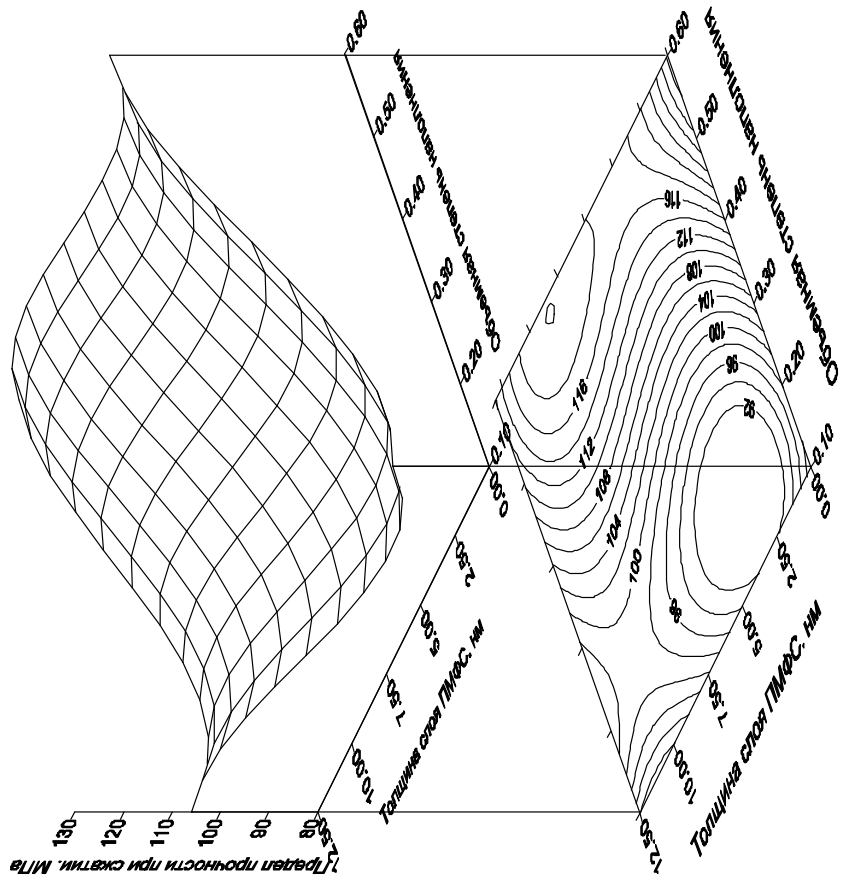


Рис. 3.20. Зависимость прочности ЭК (серия 1) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

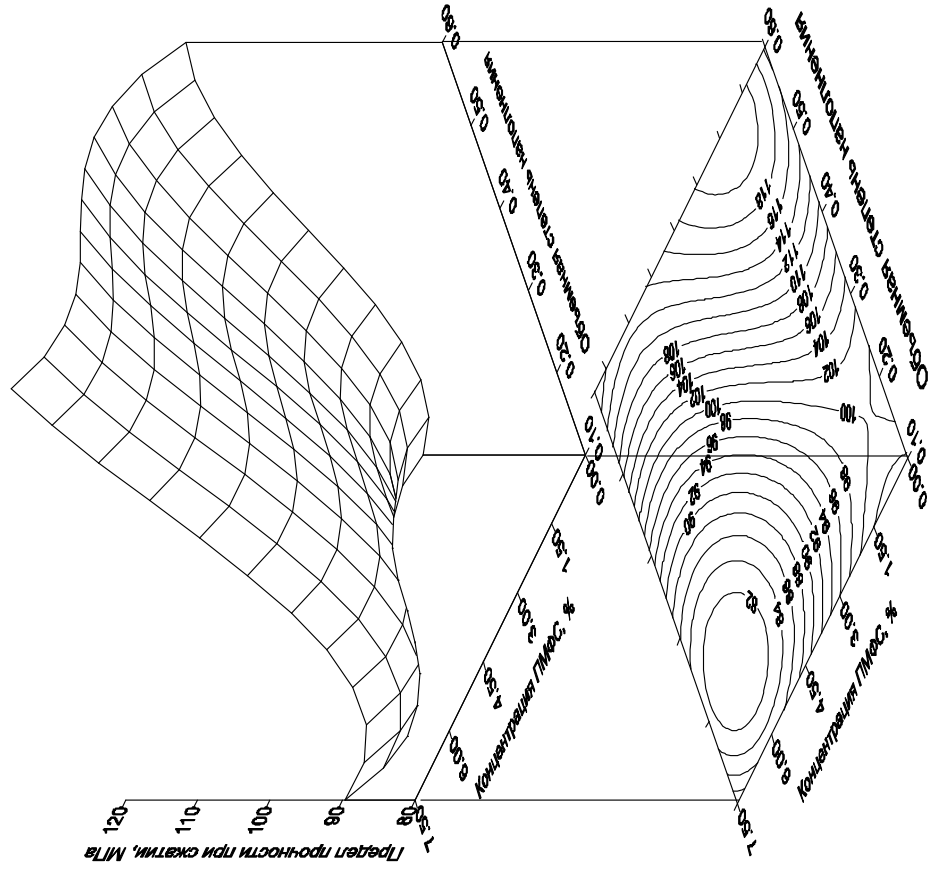


Рис. 3.21. Зависимость прочности ЭК (серия 2) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

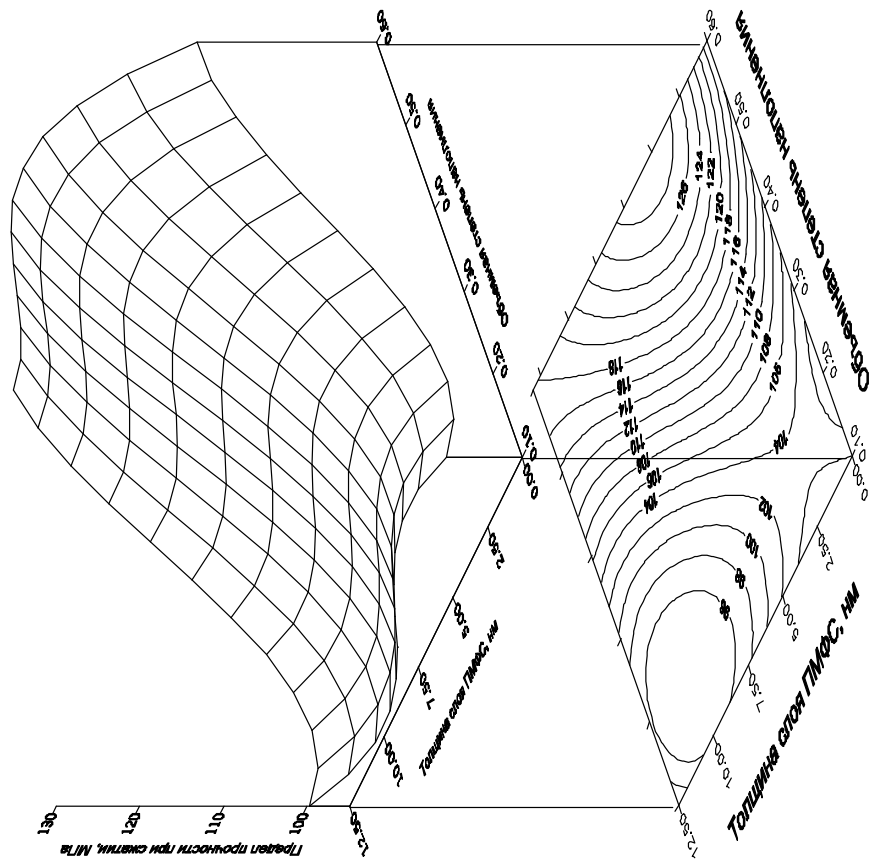


Рис. 3.22. Зависимость прочности ЭК (серия 2) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

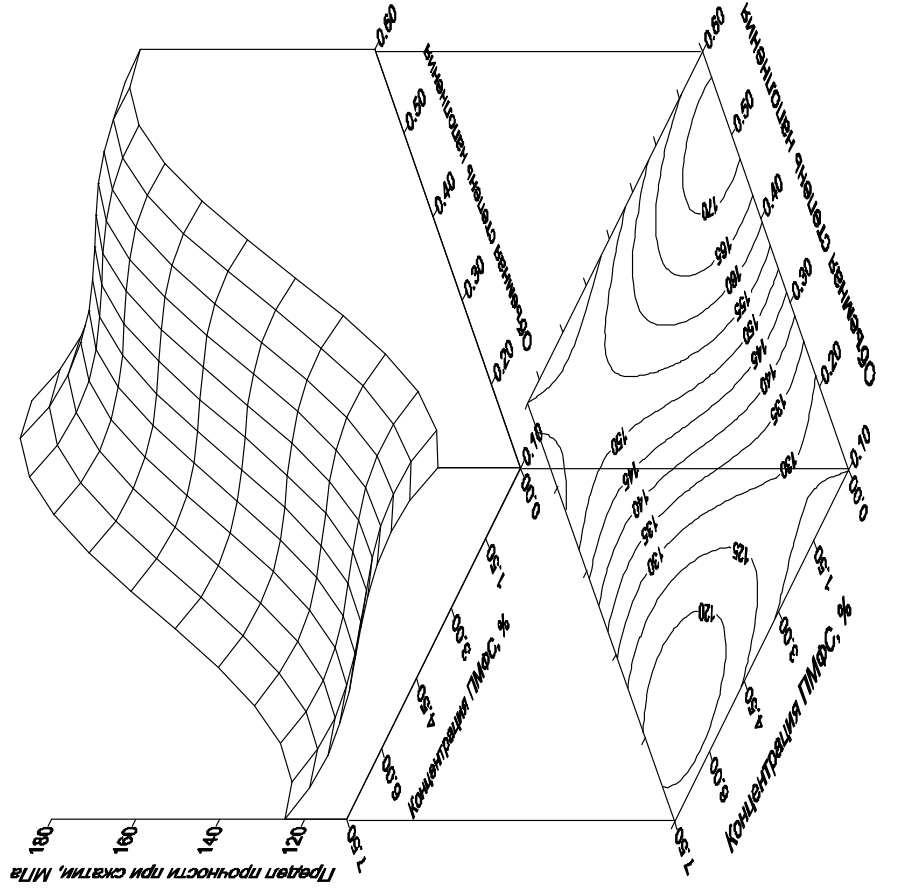


Рис. 3.23. Зависимость прочности ЭК (серия 3) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

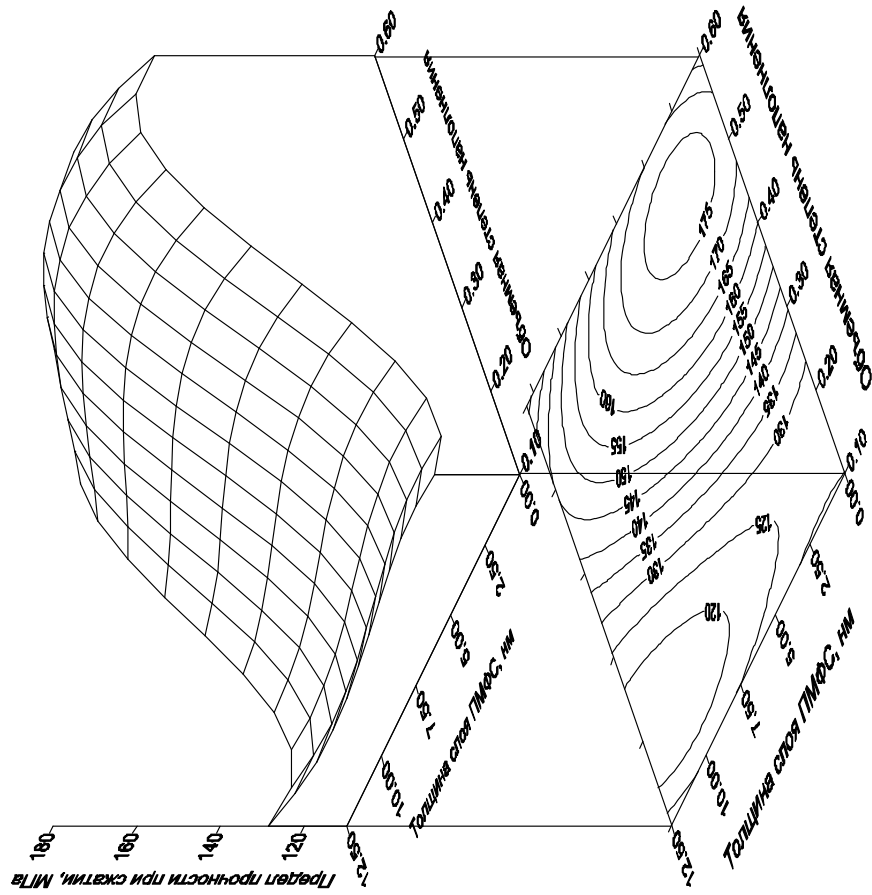


Рис. 3.24. Зависимость прочности ЭК (серия 3) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

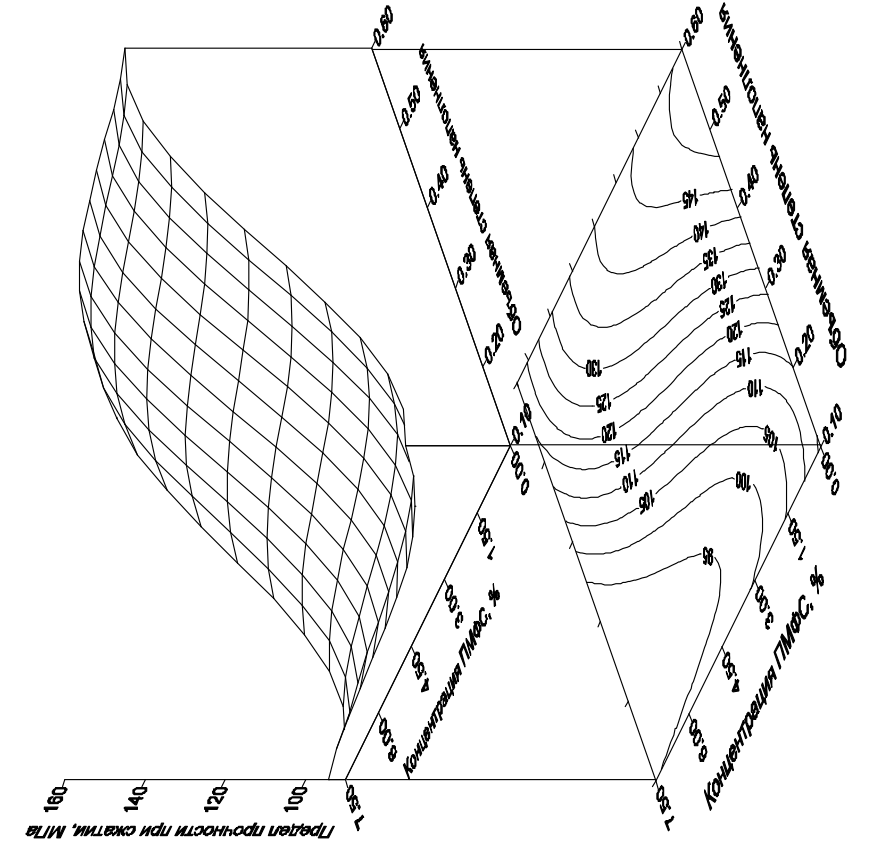


Рис. 3.25. Зависимость прочности ЭК (серия 4) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

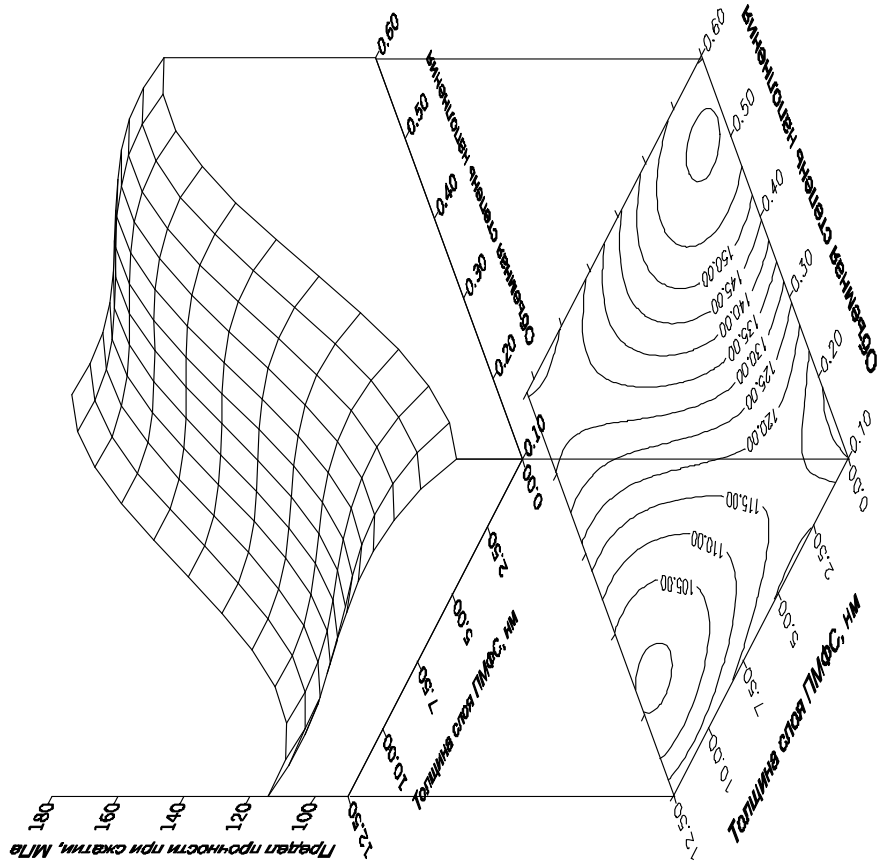


Рис. 3.26. Зависимость прочности ЭК (серия 4) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

Зависимость прочности от концентрации ПМФС имеет место, однако максимальное значение прочности — около 150 МПа — достигается на границе, соответствующей отсутствию добавки. Поэтому наиболее перспективным способом управления прочностью ЭК на основе тонкодисперсного ОПОС следует признать аппретирование наполнителя, позволяющее повысить прочность на 7...10%.

Аппретирование поверхности наполнителя малой дисперсности, способствуя снижению негативного влияния малых долей наполнителя, в то же время не позволяет повысить прочность в области, соответствующей оптимальному наполнению. Целе-направленное управление прочностью посредством введения ПМФС в матричный материал ЭК возможно, однако и в последнем случае повысить прочность более чем на 3...5% не удастся.

Среди всех исследованных ЭК наилучшие прочностные показатели имеют составы на кварцевом песке, измельченном до удельной поверхности 200 м<sup>2</sup>/кг. Независимо от способа введения ПМФС предел прочности при сжатии для данных ЭК составляет около 177 МПа. Оптимальные концентрации ПМФС, вводимого в матричный материал, находятся в пределах 0,5...1%. Оптимальная толщина слоя ПМФС, приведенная к поверхности аппретированного наполнителя, составляет 1,5...2 нм.

Аналогия в механизмах действия модификатора и аппрета следует из подобия характера изменения прочности при сжатии для оптимальных составов ЭК на основе молотого кварцевого песка. По видимому, в процессе совмещения компонентов модификатор мигрирует к поверхности наполнителя. У поверхности имеет место селективная адсорбция, эффект которой соответствует применению аппрета.

### 3.5. МОДУЛЬ УПРУГОСТИ КОМПАУНДА

Результаты исследования модуля упругости для четырех серий образцов ЭК представлены на рис. 3.27... 3.34.

Известно [41], что образование псевдосшитой структуры в результате перекрытия граничных слоев полимера, принадлежащих различным частицам наполнителя, не позволяет макромолекулярным цепям реализовать в полной мере сегментальную подвижность кооперативного типа. Поэтому увеличение степени наполнения от 0,1 до 0,3 сопровождается некоторым ростом модуля упругости ПКМ.

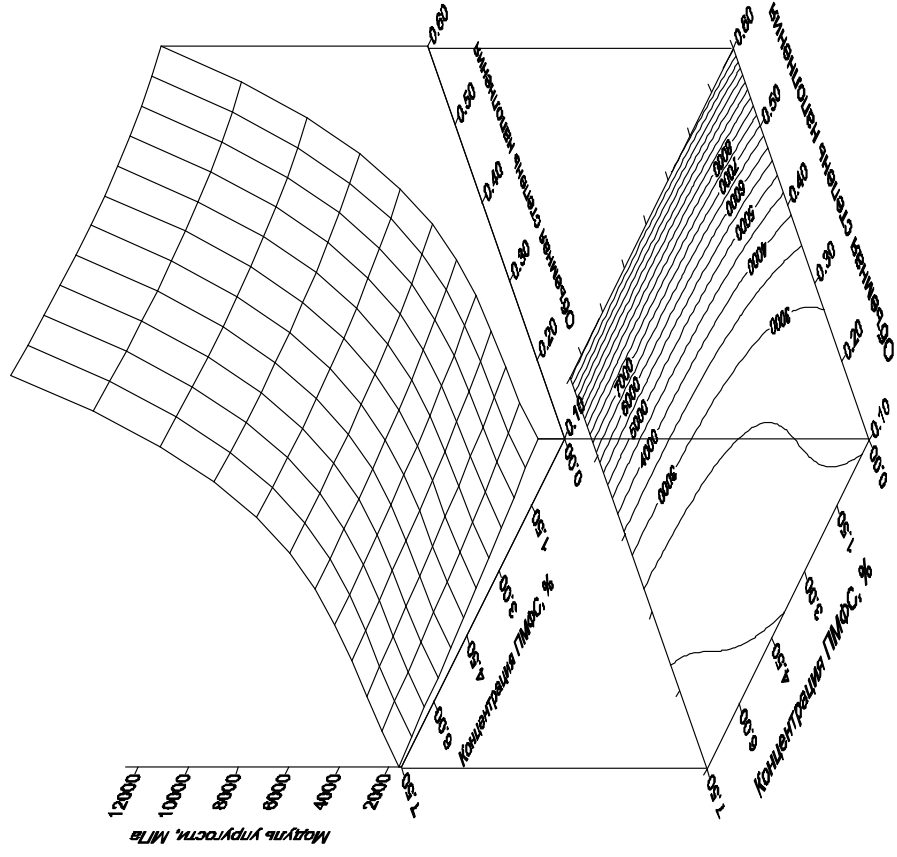


Рис. 3.27. Зависимость модуля упругости ЭК (серия 1) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

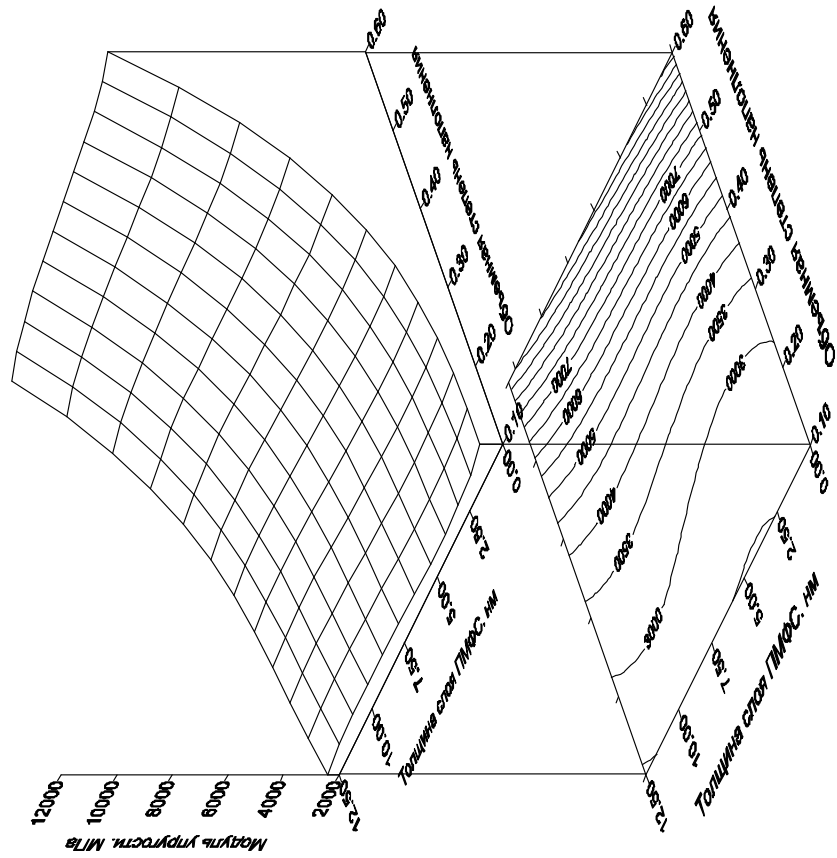


Рис. 3.28. Зависимость модуля упругости ЭК (серия 1) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС



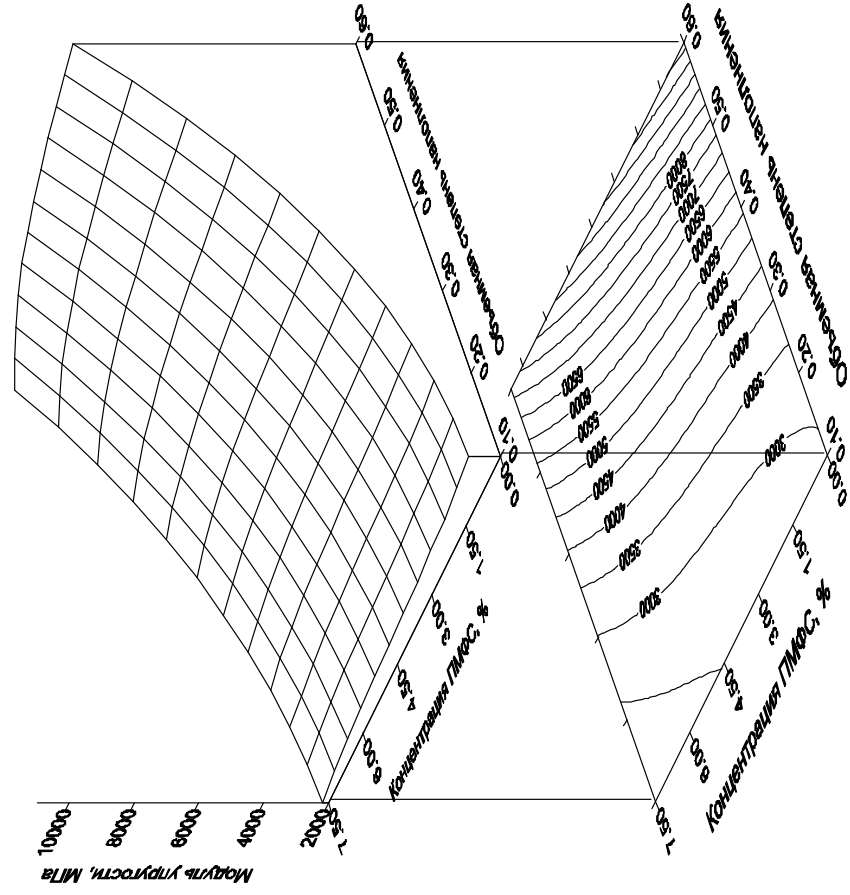


Рис. 3.29. Зависимость модуля упругости ЭК (серия 2) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

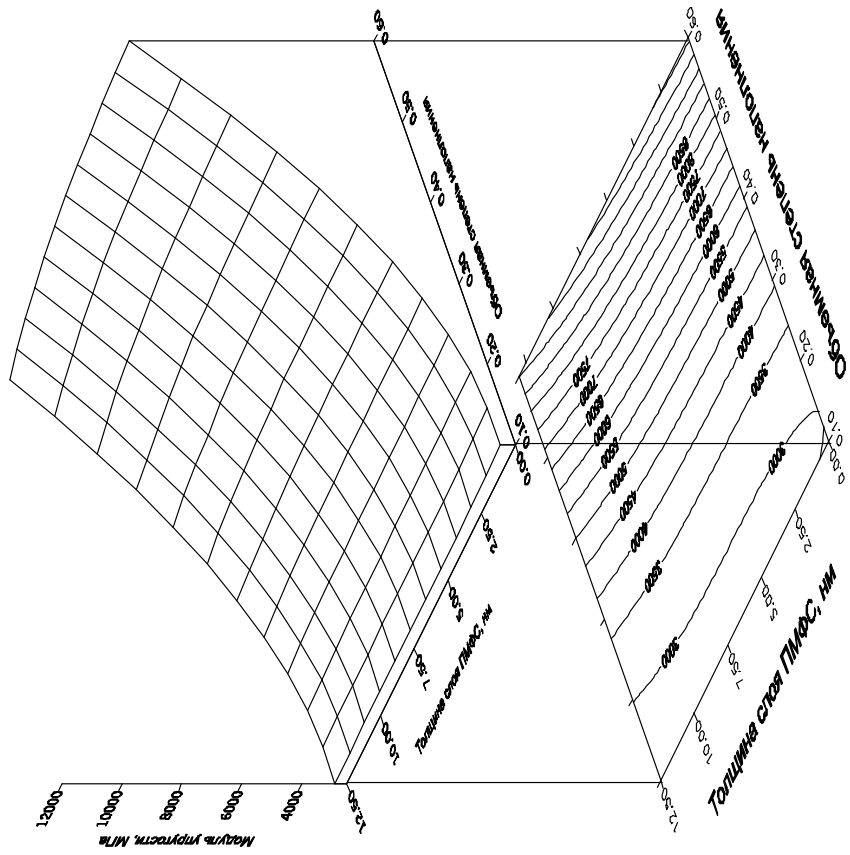


Рис. 3.30. Зависимость модуля упругости ЭК (серия 2) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

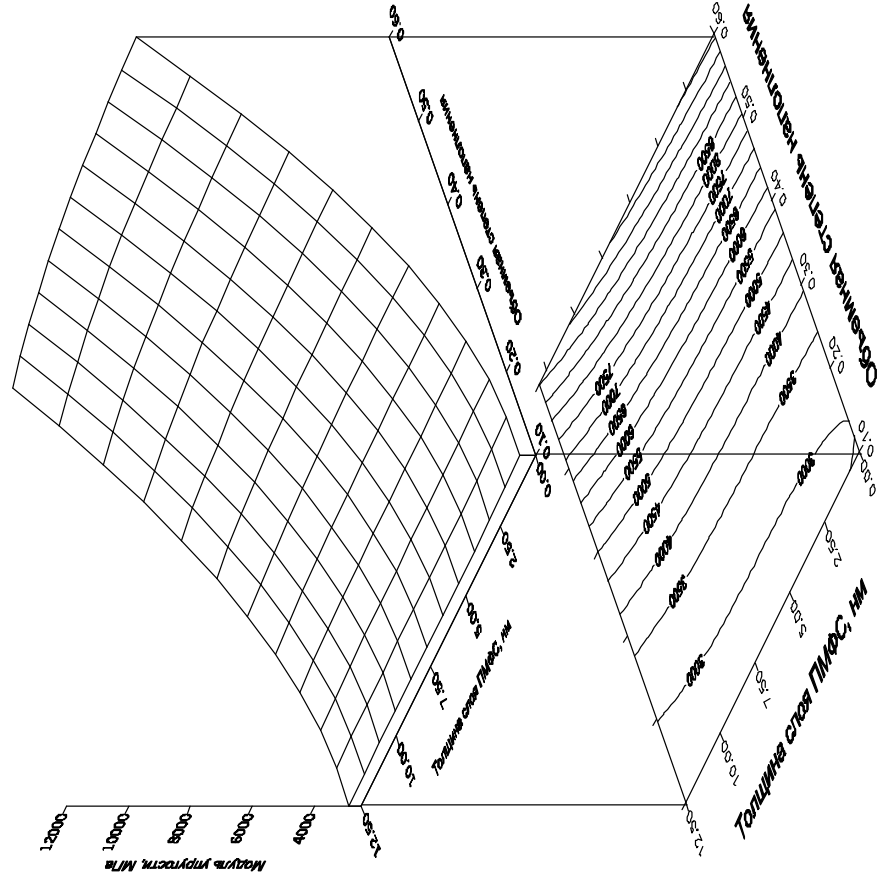


Рис. 3.31. Зависимость модуля упругости ЭК (серия 3) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

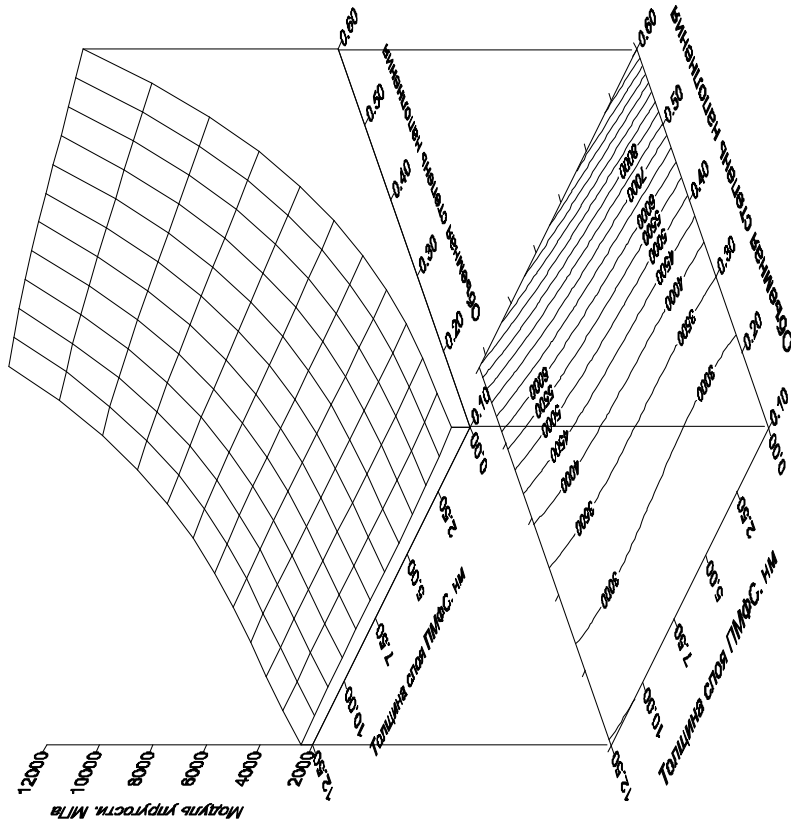


Рис. 3.32. Зависимость модуля упругости ЭК (серия 3) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

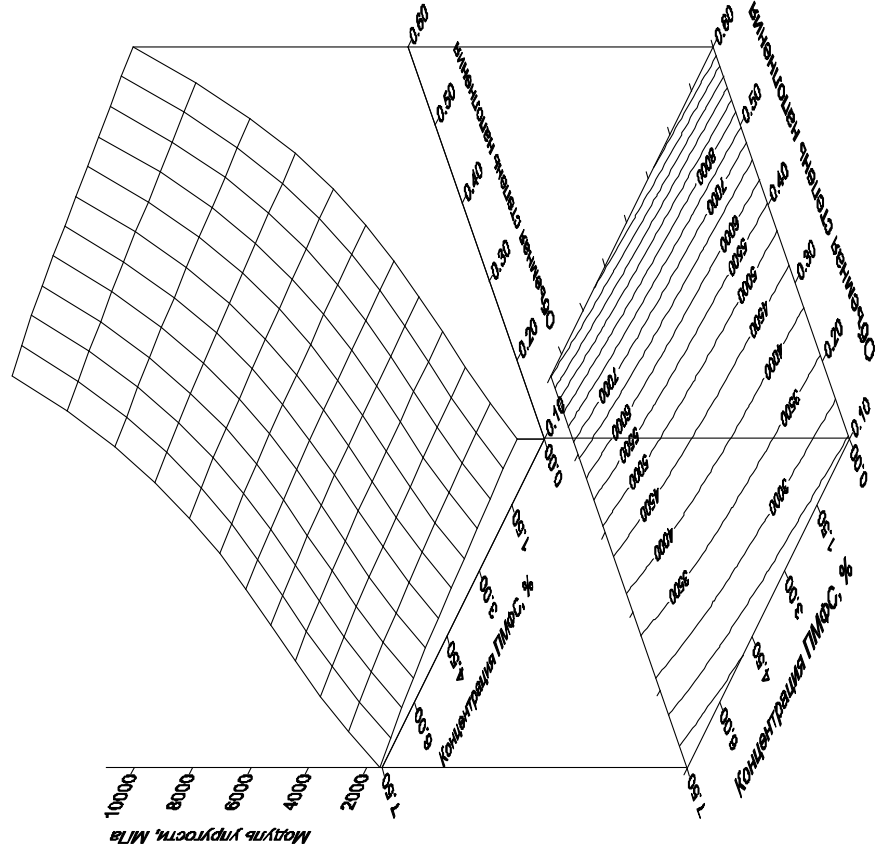


Рис. 3.33. Зависимость модуля упругости ЭК (серия 4) от объемной доли наполнителя и концентрации ПМФС

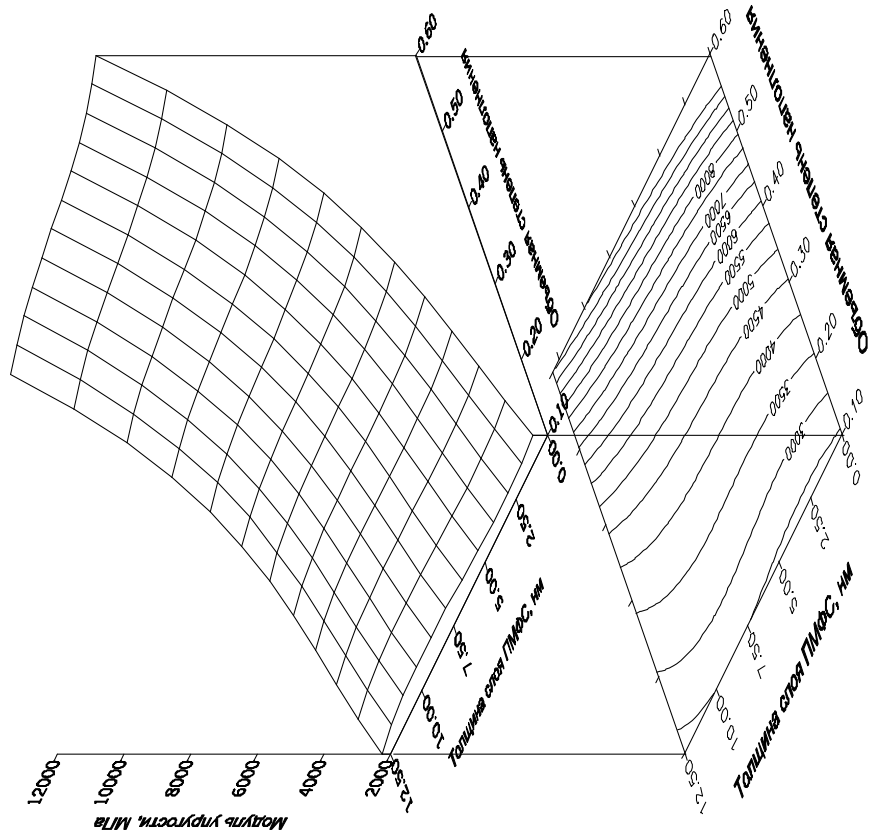


Рис. 3.34. Зависимость модуля упругости ЭК (серия 4) от объемной доли наполнителя и толщины слоя ПМФС

Наиболее интенсивное снижение деформативности наблюдается для высоконаполненных составов, что может быть объяснено самопроизвольным процессом кластерообразования, приводящим к возникновению в объеме ЭК жесткого перколяционного каркаса из частиц наполнителя, связанных прослойками пленочной фазы матрицы [17].

Модуль упругости эпоксидных компаундов не обнаруживает существенной зависимости от вида наполнителя, что объясняется существенным различием в значениях модуля упругости выбранных наполнителей и полимерной матрицы.

Независимо от вида и дисперсности наполнителя, введение ПМФС в матричный материал приводит к заметному снижению модуля упругости ЭК, объемная доля наполнителя в которых составляет менее 0,35. Аппретирование поверхности наполнителя не оказывает влияния на модуль упругости ЭК при аналогичных значениях объемной степени наполнения.

Увеличение количества аппрета приводит к тому, что ПМФС адсорбируется на поверхности наполнителя не в виде регулярно ориентированных мономолекулярных слоев, а в виде многослойных пленок [92]. Поэтому для высоконаполненных ЭК на основе аппретированного наполнителя наблюдается незначительный рост деформативности.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны рецептуры эпоксидных компаундов, характеризующихся следующими основными показателями: средняя плотность — 3300...3400 кг/м<sup>3</sup>; предел прочности при сжатии — 170...180 МПа; пористость — менее 2%.

2. Показано, что во всем диапазоне варьирования действующих переменных имеют место эффекты, свидетельствующие о структурных трансформациях в эпоксидных компаундах.

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. Показано, что наибольшим пределом прочности при сжатии

(до 180 МПа) обладают эпоксидные компаунды, наполненные молотым кварцевым песком с удельной поверхностью  $200 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Выявлено, что аппретирование наполнителя позволяет повысить прочность на 7...10%. Установлено, что оптимальная толщина слоя полисилоксанового аппрета, приведенная к поверхности наполнителя, составляет 1,5...2 нм.

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

6. Показано, что вид и объемная доля наполнителя существенно сказываются на средней плотности эпоксидного компаунда. Концентрация и способ введения модификатора, а также значение удельной поверхности наполнителя не оказывают существенного влияния на среднюю плотность. Выявлено, что максимальную среднюю плотность (до  $3400 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) имеют эпоксидные компаунды, наполненные ОПОС.

## ГЛАВА 4. СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 4.1. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Природа наполнителя определяет функциональные свойства ЭКМ специального назначения. Основным способом получения ЭКМ, эффективно экранирующих ионизирующее излучение, является применение наполнителей, содержащих элементы с атомными номерами не менее 47 [61, 99, 118]. Наиболее часто используются такие соединения, как свинцовый глет  $PbO$ , сульфат бария  $BaSO_4$ , оксид сурьмы  $Sb_2O_3$ , молибдат аммония  $(NH_4)_2MoO_4$  [111].

В настоящей работе в качестве наполнителя был использован отход производства оптического стекла ТФ-110 (ОПОС). Выбор материала был сделан на основе данных о его высокой истинной плотности [5], сравнительной доступности и способности эффективно ослаблять ионизирующие излучения [99, 118, 13, 61].

#### 4.1.1. Расчет состава дисперсно - наполненного радиационно - защитного эпоксидного композиционного материала

Линейный коэффициент ослабления  $\mu$  излучения определяется средней плотностью материала. Существенное влияние его величину оказывает суммарная объемная доля тонкодисперсного наполнителя (в случае наполнения ОПОС) и наполнителей.

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 частности, 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. Практически, ЭК с объемной долей ОПОС более 0,5...0,55 оказываются малоприспособными как при изготовлении РЗЭКМ, так и в качестве самостоятельного защитного материала (для высоконаполненных ЭК характерны неудов-

летворительные технологические свойства и, как следствие, более высокая пористость).

Оптимальные физико - механические характеристики эпоксидных компаундов на основе ОПОС и молотого кварцевого песка были определены в процессе экспериментальных исследований, результаты которых приведены в третьей главе настоящей работы. Для приготовления композиций РЗЭКМ нами были использованы составы на основе аппретированного ОПОС и не аппретированного молотого кварцевого песка. Удельная поверхность наполнителя составляла 200 м<sup>2</sup>/кг. В матричный материал второго состава вводился ПМФС в количестве 1,5% от массы смолы. Объемная доля наполнителя для каждого из составов была выбрана равной 0,45. Рецептуры составов ЭК приведены в табл. 4.1, а их свойства — в табл. 4.2.

Таблица 4.1

Массовые доли компонентов композиций ЭК, использованных при изготовлении РЗЭКМ

Компонент	ЭК на основе	
	ОПОС	молотого кварцевого песка
Смола, масс. %	19,30	30,5
Сшивающий агент, масс. %	2,61	4,11
Модификатор, масс. %	—	0,46
Аппрет (толщина слоя)	2 нм*	—
Наполнитель, масс. %	78,1	64,96

\* Примечание: Методика расчета количества аппрета и технология аппретирования приведены в п. 3.1.3 и 3.1.4 соответственно.

Таблица 4.2

Свойства ЭК, использованных при изготовлении РЗЭКМ

Показатели*	ЭК на основе	
	ОПОС	молотого кварцевого песка
Прочность при сжатии, МПа	155	167
Пористость, %	2,48	2,74
Модуль упругости, ГПа	6,50	5,03
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	2880	1800

\*Примечание: Значения получены расчетом по ЭС - моделям.

Управление защитными свойствами РЗЭКМ возможно посредством варьирования гранулометрического состава заполнителей. Произведем оценку степени влияния различных факторов на плотность РЗЭКМ.

Пусть для изготовления РЗЭКМ используются две фракции заполнителя. Уравнение абсолютных объемов:

$$V = V_m + \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}, \quad (4.1)$$

где  $V$  — объем композиции;  
 $V_m$  — объем полимерного компаунда;  
 $m_1$  — масса крупного заполнителя;  
 $m_2$  — масса мелкого заполнителя;  
 $\rho_1$  — плотность крупного заполнителя;  
 $\rho_2$  — плотность мелкого заполнителя.

Известно [38], что наибольшая плотность КМ достигается тогда, когда зерна последующей фракции размещаются в пустотах предыдущей без раздвижки зерен или с минимальной раздвижкой, что возможно при проектировании составов с прерывистой гранулометрией. Средние размеры частиц фракций мелкого крупного заполнителей КМ обычно составляют не менее 0,14...0,315 и 2,5...5 мм соответственно; в зависимости от назначения КМ размеры зерен могут быть увеличены, однако исходя из требования максимальной плотности отношение размеров зерен смежных фракций целесообразно выбирать не менее 8...10 [54].

Примем модель такого размещения, при котором частицы последующей (мелкой) фракции не раздвигают частицы предыдущей (крупной). Тогда объем, занимаемый зернами крупного заполнителя:

$$V_1 = V \frac{\gamma_1}{\rho_1}, \quad (4.2)$$

где  $\gamma_1$  — насыпная плотность крупного заполнителя.

Объем, занимаемый зернами мелкого заполнителя:

$$V_2 = V \left( 1 - \frac{\gamma_1}{\rho_1} \right) \frac{\gamma_2}{\rho_2}, \quad (4.3)$$

где  $\gamma_2$  — насыпная плотность мелкого заполнителя.

Пусть межзерновое пространство заполнено полимерным компаундом. Тогда его объем:



$$V_m = V - (V_1 + V_2) = V \left( 1 - \frac{\gamma_1}{\rho_1} - \frac{\gamma_2}{\rho_2} + \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\rho_1 \rho_2} \right). \quad (4.4)$$

Плотность композиции:

$$\rho = \frac{1}{V} (m_m + m_1 + m_2) = \rho_m \left( 1 - \frac{\gamma_1}{\rho_1} - \frac{\gamma_2}{\rho_2} + \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\rho_1 \rho_2} \right) + \gamma_1 + \gamma_2 \left( 1 - \frac{\gamma_1}{\rho_1} \right), \quad (4.5)$$

где  $\rho_m$  — плотность полимерного компаунда.

На основании последнего соотношения может быть сделан ряд достаточно важных выводов. Прежде всего, плотность РЗЭКМ *линейно* возрастает вместе с увеличением плотности полимерного компаунда. Во многом именно это обстоятельство — чрезвычайно простой характер зависимости — и является определяющим при выборе стратегии последовательной оптимизации. На структурном уровне полимербетона плотность компаунда может быть фиксирована без существенной потери общности.

Истинные плотности и пустотности крупного и мелкого заполнителей оказывают более сложное влияние на плотность РЗЭКМ. В рамках принятой модели размещения частиц соотношения (4.2) и (4.3) оставляют единственную возможность управления свойствами — управление посредством выбора числа фракций заполнителя (истинные плотности и пустотности всех фракций фиксированы).

Известны положения статистической теории прочности, в рамках которых находит объяснение снижение прочностных показателей при использовании крупного заполнителя. Увеличении размеров зерен сопровождается увеличением вероятности появления в них микротрещин и неоднородностей, являющихся концентраторами напряжений. Известно также, что зерна крупного заполнителя работают под нагрузкой не только на сжатие, но и на растяжение, в то же время предел прочности при растяжении для использованного материала заполнителя существенно ниже [13]. 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. Критерий «существенности» устанавливается исходя из возможной области применения материала; по видимому, наибольшее возможное разуплотнение следует определить равным 15...20%.

Пусть для изготовления РЗЭКМ используются две фракции ОПОС: в качестве мелкого заполнителя — 0,14...0,315 мм, в качестве крупного — 2,5...5 мм. Насыпные плотности фракций известны и составляют 2750 и 2970 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Верхние границы плотности РЗЭКМ, найденные в соответствии с (4.5), оказываются равными

4673 и 4465 кг/м<sup>3</sup> для ЭК на основе ОПОС и молотого кварцевого песка, соответственно.

При исключении крупного заполнителя плотность РЗЭКМ может быть найдена из соотношения:

$$\rho' = \rho_m \left( 1 - \frac{\gamma_2}{\rho_2} \right) + \gamma_2. \quad (4.6)$$

Относительное снижение плотности РЗЭКМ при сокращении числа фракций заполнителя преимущественно определяется плотностью компаунда:

$$\delta\rho(\rho_m) = \frac{\rho'}{\rho} = \frac{\rho_m \left( 1 - \frac{\gamma_1}{\rho_1} - \frac{\gamma_2}{\rho_2} + \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\rho_1 \rho_2} \right) + \gamma_1 + \gamma_2 \left( 1 - \frac{\gamma_1}{\rho_1} \right)}{\rho_m \left( 1 - \frac{\gamma_2}{\rho_2} \right) + \gamma_2}. \quad (4.7)$$

Зависимость (4.7) представлена на рис. 4.1.

Как следует из приведенной зависимости, использование ОПОС в качестве тонкодисперсного наполнителя позволяет отказаться от применения двух фракций заполнителя, так как разуплотнение РЗЭКМ составляет менее 13%.

Таким образом, при выборе компаунда неиз-

бежно определенное противоречие. ЭК на основе молотого кварцевого песка характеризуется несколько более высоким значением предела прочности при сжатии, однако для получения высокоплотного РЗЭКМ целесообразно использование двух фракций ОПОС, что в конечном итоге приведет к снижению прочности материала. Напротив, плотность ЭК на основе ОПОС достаточна для применения одной фракции заполнителя, и РЗЭКМ в этом случае может иметь повышенные физико - механические характеристики.

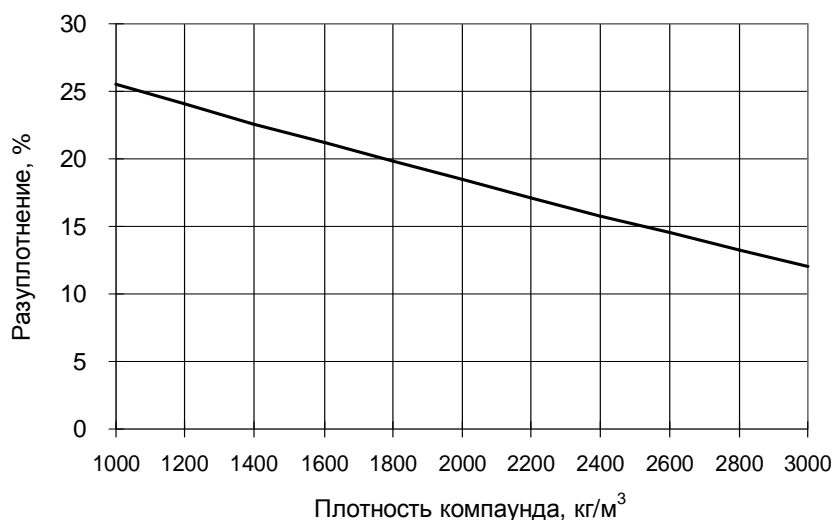


Рис. 4.1. Разуплотнение РЗЭКМ при переходе к одной фракции мелкого заполнителя

Существует множество способов проектирования состава КМ, основанных на различных математических моделях [54]. В основе расчетных схем проектирования состава КМ обычно находится приоритетный критерий оптимизации, обусловленный целью исследования. Так, в работе [61] расчет состава материала был построен исходя из необходимости обеспечения заданной плотности материала.

На практике расчет в соответствии с принятой моделью размещения частиц (соотношения (4.2) и (4.3)) приводит к получению композиций с низкой технологичностью. Уплотнение подобных композиций необходимо производить значительным (десятки и сотни МПа) давлением. Прессование, позволяя добиться высоких значений плотности и прочности, связано с повышенными энергозатратами.

Улучшение технологических свойств композиций может быть достигнуто увеличением объема полимерного компаунда. Положим:

$$\alpha = \frac{V_m}{V_{\text{пуст}}}, \quad (4.8)$$

где  $\alpha$  — коэффициент раздвижки зерен заполнителя;  
 $V$  — объем композиции;  
 $V_m$  — объем компаунда;  
 $V_{\text{пуст}}$  — объем пустот, определяемый соотношением истинной и насыпной плотности заполнителя.

Для получения композиций с удовлетворительными технологическими свойствами достаточно выбрать коэффициент раздвижки в пределах 1,05...1,2.

Массу компаунда можно определить из соотношения:

$$m_m = \rho_m V \left( 1 - \frac{\gamma_{cf}}{\alpha \rho_{cf} + \gamma_{cf} (1 - \alpha)} \right), \quad (4.9)$$

где  $\rho_m$  — плотность компаунда;  
 $V$  — объем композиции;  
 $\gamma_{cf}$  — насыпная плотность заполнителя;  
 $\rho_{cf}$  — истинная плотность заполнителя.

Масса заполнителя:

$$m_{cf} = \rho_{cf} V \frac{\gamma_{cf}}{\alpha \rho_{cf} + \gamma_{cf} (1 - \alpha)}. \quad (4.10)$$

Изменение коэффициента раздвижки позволяет воздействовать на плотность, технологические свойства (при прочих равных условиях косвенно определяющие по-

риность) и в некоторых пределах — на прочностные показатели РЗЭКМ в условиях сжимающих напряжений.

#### 4.1.2. Расчет состава дисперсно - армированного радиационно - защитного эпоксидного композиционного материала

Существенными недостатками дисперсно - наполненных КМ на основе терморезактивных (в частности, эпоксидных) матриц являются высокая хрупкость и низкое сопротивление удару. Введение жестких частиц приводит к возрастанию модуля упругости и ухудшению пластических свойств материала. Охрупчивание существенно ограничивает область применения дисперсно-наполненных ЭКМ [85].

Управление ударной прочностью ЭКМ осложняется отсутствием теоретических моделей, позволяющих прогнозировать изменение данного показателя при варьировании рецептурных и технологических факторов. Даже качественное предсказание поведения материала при ударе в настоящее время не представляется возможным [14].

Наиболее просто повышение сопротивления удару могут быть достигнуто уменьшением степени сшивки полимерной матрицы посредством снижения температуры отверждения композиций. Однако получаемые таким образом материалы (в полном соответствии с зависимостью на рис. 1.1) будут иметь низкую теплостойкость и невысокую прочность, т.к. в низкомолекулярной матрице легче происходит течение под воздействием сдвиговых и сжимающих напряжений.

Известно также [81], что величину ударной прочности можно контролировать включением каучуковой фазы, несовместимой с матричным материалом. Включение дополнительной низкомолекулярной фазы увеличивает сопротивление удару благодаря тому, что присутствие частиц каучука способствует диссипации энергии при ветвлении трещин [81], а также за счет кавитации в частицах и на границе каучук - матрица [14].

Общим недостатком рассмотренных способов повышения сопротивления удару является снижение отдельных прочностных показателей материала. Увеличение ударной прочности без уменьшения физико - механических характеристик и существенного ухудшения технологических свойств ЭКМ может быть достигнуто армированием короткими волокнами [67]. Введение волокон в состав КМ позволяет замедлить распространение трещин, а также уменьшить усадку материала [133].

Совместная работа волокон и ЭКМ зависит от целого ряда факторов: прочности и модуля упругости армируемого материала, состояния поверхности и геометрических размеров волокон [38].

Доминирующий характер разрушения дисперсно - армированных КМ определяется соотношением модулей упругости армирующего и армируемого материалов. Оптимальное значение прочности зависит от природы и характеристик волокон, наличия и величины существующих технологических и геометрических концентраторов напряжений и дефектов. Излишнюю жесткость и прочность связующего в ряде случаев удается компенсировать снижением адгезионного взаимодействия с армирующим материалом или введением промежуточных слоев, характеризующихся пониженным пределом текучести [14].

Факторами, влияющими на технологические свойства композиции, являются: коэффициент формы волокон, их объемное содержание, а также соотношение между длиной волокон и размерами заполнителя. Основной трудностью, ограничивающей применение дисперсно - армированных РЗЭКМ, является комкование волокон на стадии приготовления композиций.

Максимальное содержание волокон определяется составом композиции и допустимыми энергозатратами на уплотнение. Для характеристики степени влияния металлических волокон на технологические свойства композиции в работе [133] вводится понятие *фактора влияния волокон* — произведения коэффициента формы мононити на коэффициент армирования:

$$I_a = \frac{l_a}{d_a} v_a, \quad (4.11)$$

где  $l_a$  — средняя длина армирующих волокон;  
 $d_a$  — диаметр армирующих волокон;  
 $v_a$  — коэффициент армирования.

Установлено [133], что удовлетворительные технологические свойства имеют композиции, для которых фактор влияния (4.11), в зависимости от размера заполнителя, находится в интервале 1,5...2,0. Большие значения фактора влияния могут быть приняты при использовании мелкого заполнителя с размером частиц менее 2 мм.

Следует отметить, что композиции, включающие в качестве дисперсно - армирующей добавки полимерные волокна, во многих случаях обладают лучшими реологическими свойствами по сравнению с композициями, включающими стеклянные и, в особенности, металлические волокна. Введение полимерных волокон в меньшей степени препятствуют равномерной укладке заполнителя и не сопровождается значительным увеличением пористости КМ.

В настоящее время известно значительное количество различных типов полимерных волокон, предназначенных для упрочнения КМ. Так, в работе [157] при раз-

работке КМ было использовано полимерное волокно Kuralon ® RM-S 182 (производство Kuraray Europe GmbH) диаметром 14 мкм и длиной 12 мм.

Среди полимерных материалов, обладающих высокими физико - механическими показателями, в отношении радиационной стойкости (см. табл. 1.3) выделяется полиэтилентерефталат (ПЭТФ). В настоящее время ПЭТФ широко применяется в промышленности, поэтому отходы ПЭТФ, пригодные для использования в качестве армирующего материала при изготовлении РЗЭКМ, являются весьма доступными. Следствием сравнительной гидрофобности ПЭТФ является минимальное обводнение поверхности армирующих волокон, что положительно сказывается на свойствах материала.

Расчетная схема определения состава дисперсно - армированного РЗЭКМ в основном повторяет расчетную схему (4.8) ... (4.10). Пусть:

$$v_a = \frac{V_a}{V}, \quad (4.12)$$

где  $v_a$  — коэффициент армирования;  
 $V_a$  — объем дисперсно - армирующей добавки;  
 $V$  — объем композиции.

Масса дисперсно - армирующей добавки:

$$m_a = \rho_a V v_a, \quad (4.13)$$

где  $\rho_a$  — плотность дисперсно - армирующей добавки.

Масса заполнителя:

$$m_{cf} = \rho_{cf} V (1 - v_a) \frac{\gamma_{cf}}{\alpha \rho_{cf} + \gamma_{cf} (1 - \alpha)}, \quad (4.14)$$

Масса компаунда:

$$m_m = \rho_m V (1 - v_a) \left( 1 - \frac{\gamma_{cf}}{\alpha \rho_{cf} + \gamma_{cf} (1 - \alpha)} \right). \quad (4.15)$$

После определения массы компаунда на основании приведенных в табл. 4.1 массовых долей могут быть определены массы смолы, сшивающего агента, модификатора и тонкодисперсного наполнителя.

#### 4.1.3. Составы исследованных РЗЭКМ

В настоящей работе были выполнены исследования основных физико - механических свойств дисперсно - армированных РЗЭКМ. Составы первой серии образцов

РЗЭКМ были изготовлены на основе компаунда, наполненного молотым кварцевым песком, составы второй серии — на основе компаунда, наполненного ОПОС.

В качестве ЭС - моделей свойств были выбраны приведенные полиномы неполного второго порядка. Для построения ЭС - моделей был поставлен эксперимент в соответствии с 6 - точечным планом для тернарных систем. Статистический анализ результатов эксперимента был выполнен на основе значений, полученных в контрольной точке.

Значения действующих переменных для базовых составов приведены в табл. 4.3, рецептуры составов приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.3. Значения действующих переменных

Показатели	Величины		
	Состав А	Состав В	Состав С
Коэффициент раздвижки	1,3	1,3	1,1
Коэффициент армирования, %	0	3	0

Таблица 4.4. Рецептуры базовых составов РЗЭКМ

Компоненты	Массовые доли		
	Состав А	Состав В	Состав С
Серия 1 (ЭК на основе ОПОС)			
Смола, масс. %	7,44	7,36	6,69
Сшивающий агент, масс. %	1,01	1,00	0,91
Модификатор, масс. %	—	—	—
Толщина слоя аппрета, нм	2	2	2
Наполнитель, масс. %	30,11	29,79	27,10
Заполнитель, масс. %	61,44	60,77	65,30
Армирующие волокна, масс. %	—	1,09	—
Серия 2 (ЭК на основе молотого кварцевого песка)			
Смола, масс. %	8,59	8,48	7,60
Сшивающий агент, масс. %	1,16	1,14	1,02
Модификатор, масс. %	0,13	0,13	0,11
Наполнитель, масс. %	18,30	18,1	16,2
Заполнитель, масс. %	71,82	70,89	75,08
Армирующие волокна, масс. %	—	1,27	—

Были изготовлены образцы с геометрическими размерами 0,02x0,02x0,08 м и 0,02x0,02x0,02 м. Для армирования РЗЭКМ были использованы волокна ПЭТФ диаметром  $5 \cdot 10^{-4}$  м. Коэффициент формы волокон составлял 20...30.

Приготовление композиций осуществлялось одновременным совмещением компонентов при температуре 45...50<sup>0</sup>С 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<sup>0</sup>С, затем в течение 4 ч при температуре 80<sup>0</sup>С.

## 4.2. СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 4.2.1. Средняя плотность радиационно - защитных эпоксидных композиционных материалов

Результаты исследования средней плотности РЗЭКМ (кг/м<sup>3</sup>) приведены на рис. 4.2 и 4.3. Зависимости отклонений (в %) средней плотности от аддитивных значений, полученных расчетом по рецептурам композиций, представлены на рис. 4.4 и 4.5.

Для выбранной объемной степени наполнения полимерного компаунда, независимо от вида тонкодисперсного наполнителя, значение средней плотности РЗЭКМ определяется объемной долей наполнителя. Наибольшую плотность в каждой серии образцов имеет базовый состав С, объемная доля наполнителя в котором максимальна.

На характер линий  $\gamma(v_{cf}, v_a) = const$  оказывают влияние три фактора:

1. Существенное отличие истинной плотности армирующих волокон от истинной плотности ОПОС.
2. Отличие истинной плотности ОПОС от истинной плотности полимерного компаунда (отличие становится существенным для РЗЭКМ серии 2).
3. Вызванное некоторым снижением технологических свойств разуплотнение композиции, возрастающее вместе с увеличением коэффициента армирования. Характер разуплотнения (рис. 4.4 и 4.5) свидетельствует, что влияние данного фактора не столь существенно при объемной доле волокон менее 0,6% (границей области на диаграммах является линия  $\mathbf{B}=0,2$ ).



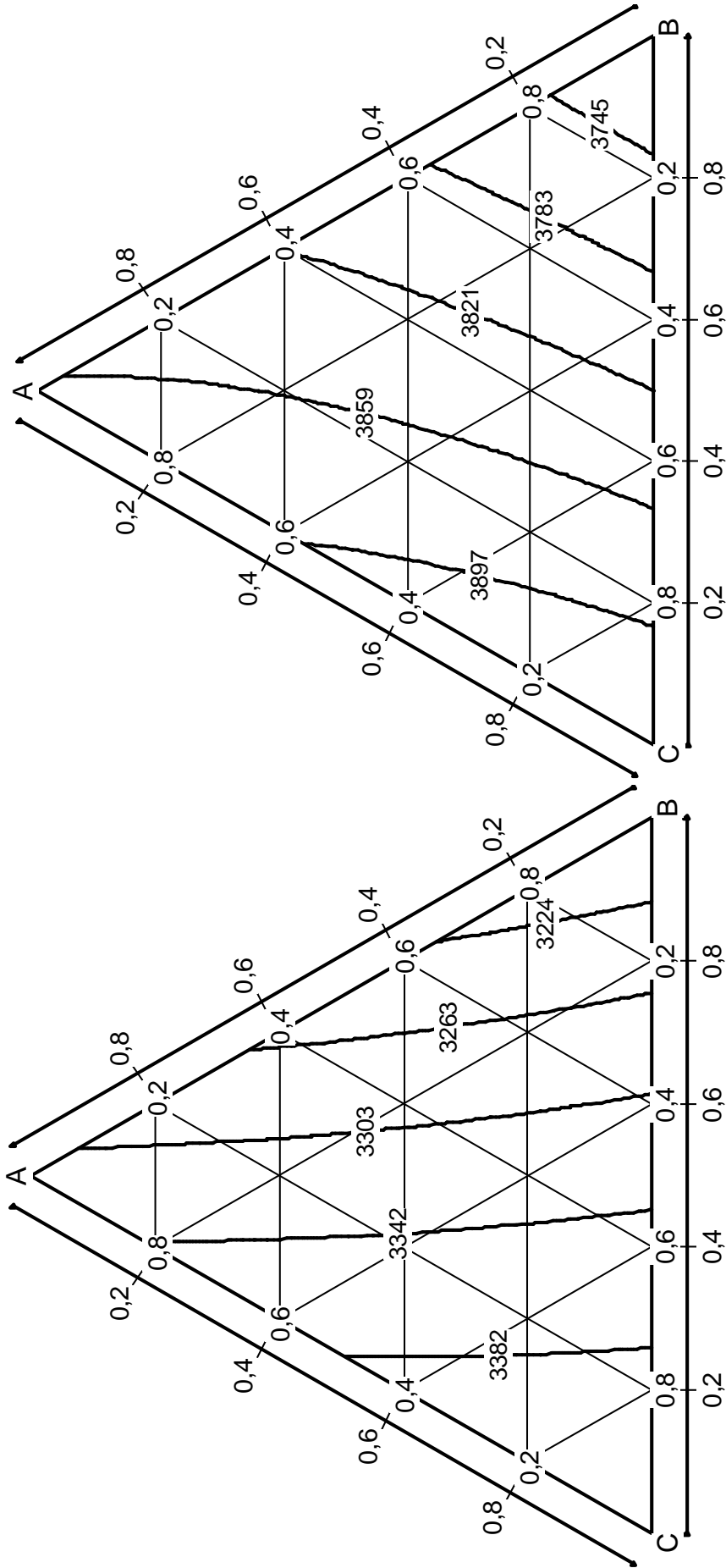


Рис. 4.3. Зависимость средней плотности РЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе молотого кв. песка)

Рис. 4.2. Зависимость средней плотности РЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе ОПЭС)

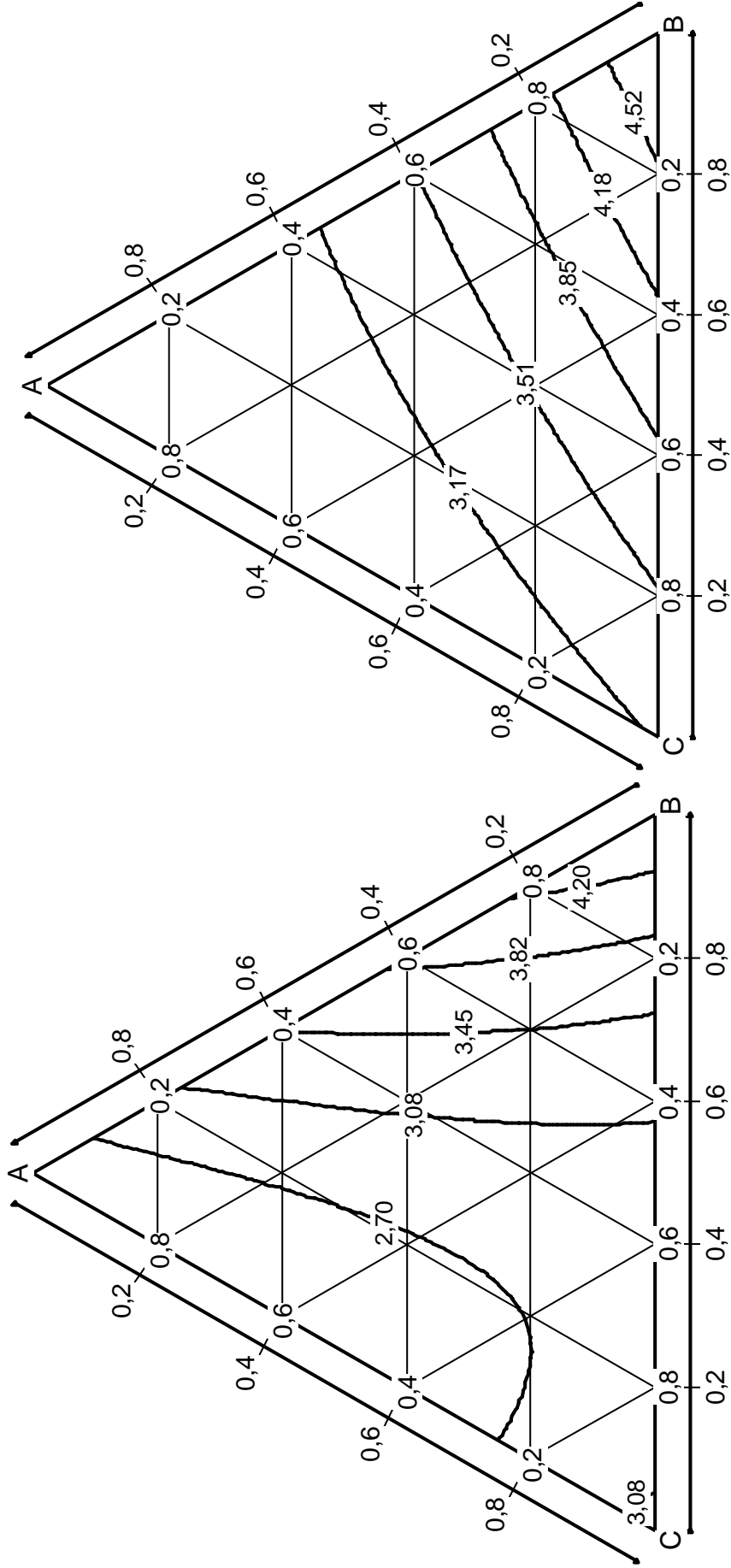


Рис. 4.4. Зависимость разуплотнения РЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе ОПЭС)

Рис. 4.5. Зависимость разуплотнения РЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе молотого кв. песка)

Снижение объемной доли от 52% до 46% при переходе от состава **C** (наименьший коэффициент раздвижки зерен заполнителя, отсутствие армирующих волокон) к составу **B** (наибольшая объемная доля армирующих волокон, коэффициент раздвижки 1,3) сопровождается разуплотнением РЗЭКМ на 6% для ЭК на основе ОПОС и 8% для ЭК на основе молотого кварцевого песка.

Углы, образуемые линиями равной плотности и прямой, соединяющей составы **B** и **C** весьма велики; для составов РЗЭКМ серии 2, изготовленных на основе менее плотного эпоксидного компаунда, указанные углы близки к  $\pi/2$ , что является следствием существенно меньшей (на 48%) истинной плотности молотого кварцевого песка по сравнению с истинной плотностью ОПОС. Соответственно, направление градиента плотности  $\nabla \gamma(v_{cf}, v_a)$  близко к направлению вектора, соединяющего вершины **B** и **C** концентрационного треугольника. Последнее вполне адекватно отражает роль высокоплотного заполнителя в придании РЗЭКМ специальных свойств.

Точка пересечения линии равной плотности, проходящей через вершину, соответствующую базовому составу с наибольшей объемной долей полимерного компаунда (состав **A**), делит сторону **BC** внутренним образом. Следовательно, негативный эффект разуплотнения при увеличении коэффициента армирования может быть компенсирован увеличением объемной доли заполнителя.

Касательные к линиям  $\gamma(v_{cf}, v_a) = const$  разделяют концентрационный треугольник на две области, причем линии равной плотности целиком лежат в одной из областей. Сравнение характера линий на рис. 4.2 и 4.3 свидетельствует, что в случае РЗЭКМ серии 2 одной из вершин области, содержащей линию  $\gamma(v_{cf}, v_a) = const$ , является точка **B**; для серии 1 такой точкой является точка **C**. Следовательно, компенсация эффекта разуплотнения при введении полимерных армирующих волокон для составов, включающих компаунды на основе молотого кварцевого песка, потребует не столь существенного увеличения объемной доли заполнителя.

#### 4.2.2. Предел прочности при сжатии

Прочность является структурно - чувствительным свойством КМ, отражающим любое изменение структуры и нарушение однородности [90]. Несмотря на то, что при разработке КМ функционального назначения предел прочности при сжатии не оказывается основным показателем пригодности материала, он тем не менее остается одним из основных параметров в процессе оптимизации. Линии равного предела прочности

при сжатии (МПа) для исследованных в настоящей работе РЗЭКМ приведены на рис. 4.6 и 4.7.

Анализ представленных на рис. 4.6 и 4.7 зависимостей целесообразно производить дифференцированно в отношении:

- роли заполнителя (сторона **АС** концентрационного треугольника);
- роли армирующих волокон (сторона **АВ**);
- совместного влияния заполнителя и армирующих волокон.

Введение заполнителя приводит к существенному снижению прочности РЗЭКМ по сравнению с прочностью компаунда, наполненного одной фракцией тонкодисперсного ОПОС или диоксида кремния, что является следствием существенного снижения прочности частиц ОПОС при увеличении их размеров. Уменьшение объемной доли ЭК до 48% при переходе к составу **С** сопровождается разупрочнением РЗЭКМ на 11...12% независимо от вида наполнителя.

Для РЗЭКМ серии 2 скорость изменения прочности максимальна вблизи состава с наибольшей объемной долей полимерного компаунда, что является следствием повышенных физико - механических характеристик последнего по сравнению с ЭК на основе ОПОС. В последнем случае при переходе от состава **А** к составу **С** изменяется не только модуль упругости, но и направление проекции градиента прочности. Максимальную прочность в серии 1 имеет РЗЭКМ, для которого коэффициент раздвижки зерен заполнителя равен 1,18.

Следует дополнительно отметить, что разупрочнение РЗЭКМ при уменьшении коэффициента раздвижки зерен заполнителя от 1,3 до 1,1 (на 10...11%) существенно меньше разупрочнения при переходе от ЭК к РЗЭКМ: прочность ЭК, в зависимости от типа наполнителя, составляет 155 и 167 МПа. Само *присутствие* заполнителя оказывает столь выраженное негативное влияние, что изменение объемной доли компаунда на 7...10% уже не столь существенно.

Характер разрушения образцов (когезионное, по заполнителю) указывает на нецелесообразность мер, направленных на увеличение адгезионной связи ЭК с наполнителем. По видимому, значение прочности, равное 127...132 МПа — предельное при данных физико - механических показателях компаунда и заданном материале наполнителя. Естественным способом повышения предела прочности при сжатии, непосредственно следующим из положений статистической теории прочности, является уменьшение размера частиц заполнителя. Однако возрастание площади поверхности заполнителя приведет к необходимости уплотнения композиций при повышенном давлении.

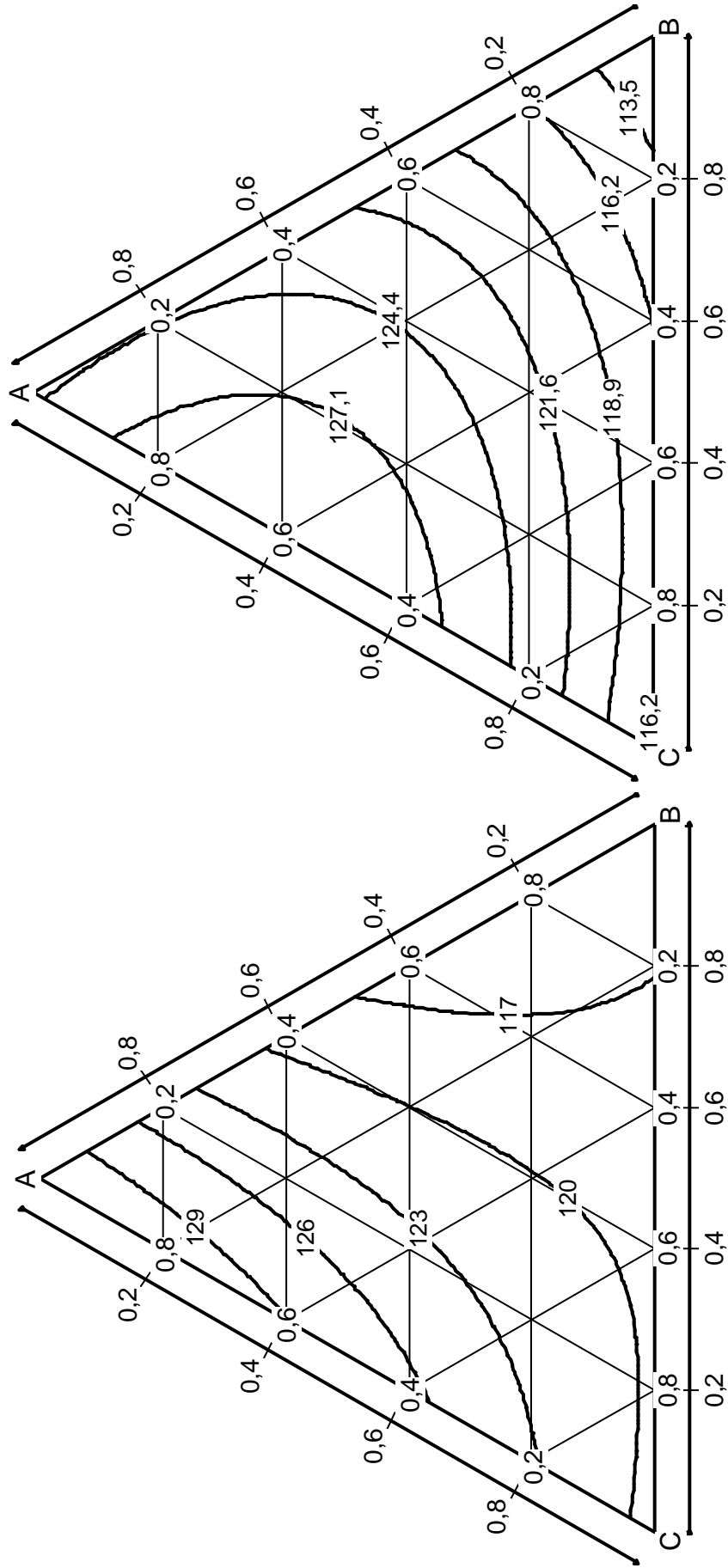


Рис. 4.7. Зависимость предела прочности при сжатии РЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе молотого кв. песка)

Рис. 4.6. Зависимость предела прочности при сжатии РЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе ОПОС)

Другим возможным способом увеличения прочности РЗЭКМ может оказаться применение высокомодульного компаунда (отказ от эпоксидного связующего будет неизбежен). Тогда РЗЭКМ будет представлен жестким пространственным каркасом, не перераспределяющим нагрузку на слабые зерна заполнителя. Однако значения модуля для большинства полимерных материалов не превышают 5 ГПа [14], поэтому даже при высоких объемных долях тонкодисперсного наполнителя получение высокомодульных компаундов затруднительно. Кроме этого, для высокомодульных матриц — как полимерных, так и неорганических — обычно характерна или значительная хрупкость (многие сильно сшитые реактопласты, цементные матрицы), или высокая стоимость (металлические матрицы).

Значение физико - механических свойств компаунда в полной мере прослеживается при анализе влияния на прочность объемной доли армирующих волокон. Несмотря на существенные технологические преимущества короткого полимерного волокна по сравнению с металлическим, подобные волокна имеют ряд особенностей, которые в отдельных случаях могут быть классифицированы как недостатки. Среди последних:

- сравнительно невысокое значение поверхностной энергии и, как следствие, слабая адгезия армирующего материала к армируемому;
- малое значение модуля упругости, существенно изменяющее характер совместной работы армирующего и армируемого материалов.

При увеличении коэффициента армирования от 0 до 3% предел прочности при сжатии снижается на 14%. Ухудшение прочностных показателей можно объяснить совместным влиянием двух факторов:

- повышенной вероятностью зарождения трещин на границах раздела компаунда и волокна;
- возникновением дополнительных растягивающих напряжений при осевом сжатии волокон, модуль которых существенно ниже модуля компаунда.

Доминирующим является влияние первого фактора, на что указывает характер разрушения армированных РЗЭКМ (адгезионный, по поверхности волокно - компаунд).

Сравнительная оценка степени разупрочнения за счет влияния заполнителя и армирующего материала может быть выполнена на основании характера линии равной прочности, проходящей через вершину концентрационной диаграммы, которая соответствует составу с наибольшей объемной долей заполнителя. Для РЗЭКМ серии 1 указанная линия пересекает сторону **АВ** в точке, соответствующей коэффициенту ар-

мирования около 2,5%; следовательно, введение 2,5% армирующих волокон оказывает эффект, аналогичный уменьшению коэффициента раздвижки от 1,3 до 1,1. Для РЗЭКМ серии 2 точка пересечения соответствует коэффициенту армирования около 1,2%, что свидетельствует о более выраженном разупрочнении РЗЭКМ на основе сравнительно прочного компаунда при введении полимерного волокна.

Таким образом, варьирование коэффициента раздвижки и коэффициента армирования позволяет в некоторых пределах управлять прочностью, но в то же время не дает возможности ее оптимизации. В исследованной области отсутствует такая комбинация действующих переменных, при которой прочность достигала бы экстремального значения. Максимальные значения прочности достигаются на границе области: для РЗЭКМ серии 1 — при значениях действующих переменных (1,24; 0), для РЗЭКМ серии 2 — при значениях (1,3; 0).

Прочность составов, наполненных молотым кварцевым песком, несколько выше. Однако ход линий равной прочности убедительно свидетельствует, что разупрочнение при увеличении объемного содержания заполнителя и, в особенности, армирующих волокон, для данных составов также является высоким.

#### 4.2.3. Предел прочности при изгибе

Для материалов, образованных высокомодульными волокнами в низко модульной матрице, при условии прочной адгезионной связи характерно интенсивное вовлечение волокон в работу с первых этапов нагружения, что исключает возникновение резких перепадов напряжений [38]. Использование коротких или непрерывных высоко модульных армирующих волокон является основным методом повышения прочности КМ при воздействии растягивающих нагрузок [11], а влияние армирующего материала на свойства армируемого при данном типе нагружения к настоящему времени подробно изучено.

В работе [14] были выделены три основных механизма разрушения армированных КМ:

- исчерпание несущей способности за счет накопления разрывов;
- рост поперечной магистральной трещины, сопровождающийся разрывом волокон в ее устье;
- расслоение вдоль волокон по матрице, границе раздела или волокну.

При разрушении по механизму накопления разрывов прочность увеличивается вместе уменьшением модуля упругости матрицы и снижением прочности адгезионного взаимодействия ее с армирующим материалом. Однако при использовании низко-

модульных матриц напряжение в волокнах, ближайших к разорванному, оказываются выше среднего, поэтому повышается вероятность разрушения материала в результате роста магистральной трещины [14].

Таким образом, прочностные показатели и соотношение модулей упругости армирующих волокон и армируемого материала оказывают сложное влияние на величину предела прочности КМ при изгибе. В то же время результаты анализа литературных источников свидетельствуют, что до настоящего времени не были исследованы прочностные показатели РЗЭКМ на основе ОПОС, армированных короткими полимерными волокнами, в условиях воздействия изгибающих нагрузок.

Результаты экспериментального исследования предела прочности РЗЭКМ при изгибе (МПа) представлены на рис. 4.8 и 4.9.

Как следует из приведенных зависимостей, на значение предела прочности при изгибе оказывают существенное влияние вид наполнителя полимерного компаунда, объемная доля наполнителя и коэффициент армирования.

В отсутствие армирующих волокон снижение объемной доли полимерного компаунда оказывает негативное влияние на значение предела прочности при изгибе — разупрочнение при переходе от состава А к составу С составляет 10 и 16% для ЭК на основе ОПОС и молотого кварцевого песка, соответственно. Разупрочнение является следствием пониженной прочности наполнителя по сравнению с прочностью ЭК. При этом разупрочнение максимально для ЭК, изготовленного на основе молотого кварцевого песка. В последнем случае во всей исследованной области линии  $R_b(v_{cf}, v_a) = const$  образуют приблизительно постоянные углы с линиями  $v_a = const$ , что свидетельствует о постоянстве отношения влияний полимерного компаунда и армирующих волокон на формирование исследованного показателя.

Для составов РЗЭКМ серии 1 характер зависимости  $R_b(v_{cf}, v_a)$  усложняется. В области  $v_a \leq 1,2\%$ , независимо от объемной доли полимерного компаунда, предел прочности при изгибе сохраняет приблизительно постоянное низкое значение. При значении коэффициента армирования более 1,5...1,8% величина предела прочности при изгибе определяется только объемным содержанием полимерного волокна, возрастая вместе с увеличением последнего. Максимальное упрочнение при введении в базовый состав А армирующих волокон составляет 15%. Во всей исследованной области значение предела прочности при изгибе изменяется на 25%. При этом, как и в случае образцов РЗЭКМ серии 2, минимальную прочность имеет материал с наибольшим объемным содержанием наполнителя.



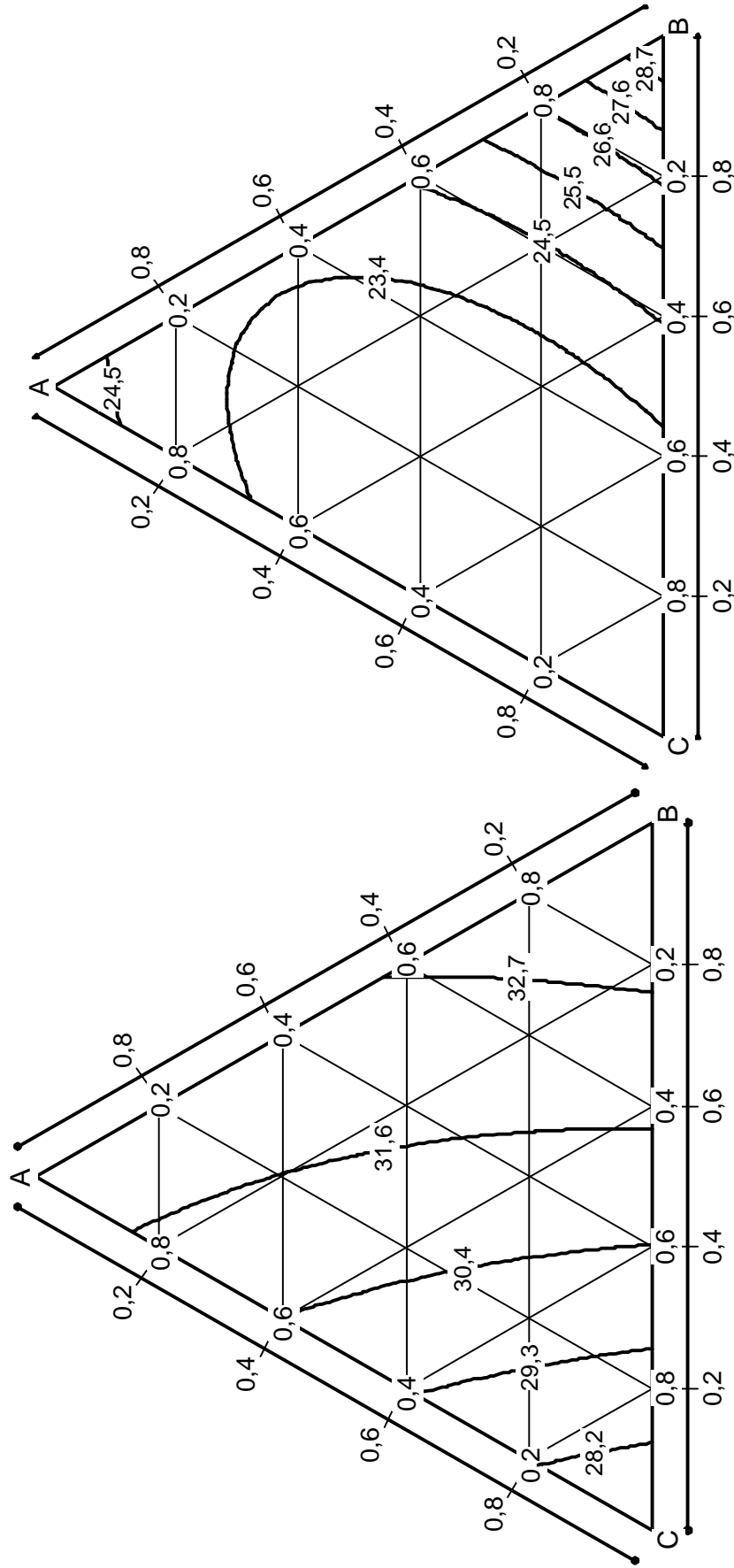


Рис. 4.9. Зависимость предела прочности при изгибе РЗЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе молотого кв. песка)

Рис. 4.8. Зависимость предела прочности при изгибе РЗЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе ОПЭС)

Во всей исследованной области значение предела прочности при изгибе РЗЭКМ серии 1 меньше аналогичного показателя для РЗЭКМ серии 2, однако характер линий  $R_b = const$  свидетельствует о наличии резервов управления данным показателем посредством варьирования коэффициента армирования. Действительно, при увеличении коэффициента армирования от 1,5 до 3% приращение прочности РЗЭКМ серии 1 составляет 22%; аналогичный показатель для РЗЭКМ серии 2 — не более 9%.

Таким образом, введение коротких волокон способствует заметному (на 16...25%) увеличению предела прочности при изгибе. Однако адгезия полимерных волокон к армируемому материалу слишком низка для того, чтобы оказать существенное влияние на исследованный показатель: при наличии растягивающего напряжения в нижней зоне удлинение армирующего волокна приводит к появлению в плоскости, перпендикулярной приложенной силе, растягивающего напряжения. Последнее вызывает разрыв сравнительно слабой адгезионной связи волокна и компаунда, приводящий к ослаблению материала. Процесс завершается развитием магистральной трещины, прохождение которой сопровождается разрывами волокон (разрывы происходят обычно на некотором расстоянии от трещины, обычно — на расстоянии 5...10 мм) и разделением образца на части.

#### 4.2.4. Модуль упругости

Результаты исследования модули упругости (МПа) РЗЭКМ представлены на рис. 4.10 и 4.11. Как следует из приведенных результатов, в исследованном диапазоне варьирования коэффициента армирования его значение не оказывает заметного влияния на модуль упругости.

Независимо от вида тонкодисперсного наполнителя ЭК, модуль упругости определяется только объемной долей наполнителя в РЗЭКМ, быстро возрастая вместе с увеличением последней. Следует отметить, что незначительное различие в величине модуля упругости ЭК при наполнении молотым кварцевым песком и ОПОС, в случае введения наполнителя еще более уменьшается — модули упругости базовых составов А в каждой серии образцов РЗЭКМ отличаются не более чем на 5%, модули базовых составов С практически совпадают.

Независимость модуля упругости от коэффициента армирования, по видимому, объясняется отсутствием в объеме материала непрерывной структуры, образованной полимерными волокнами. Последнее является следствием малой объемной доли волокон, которая не превышает 3%.

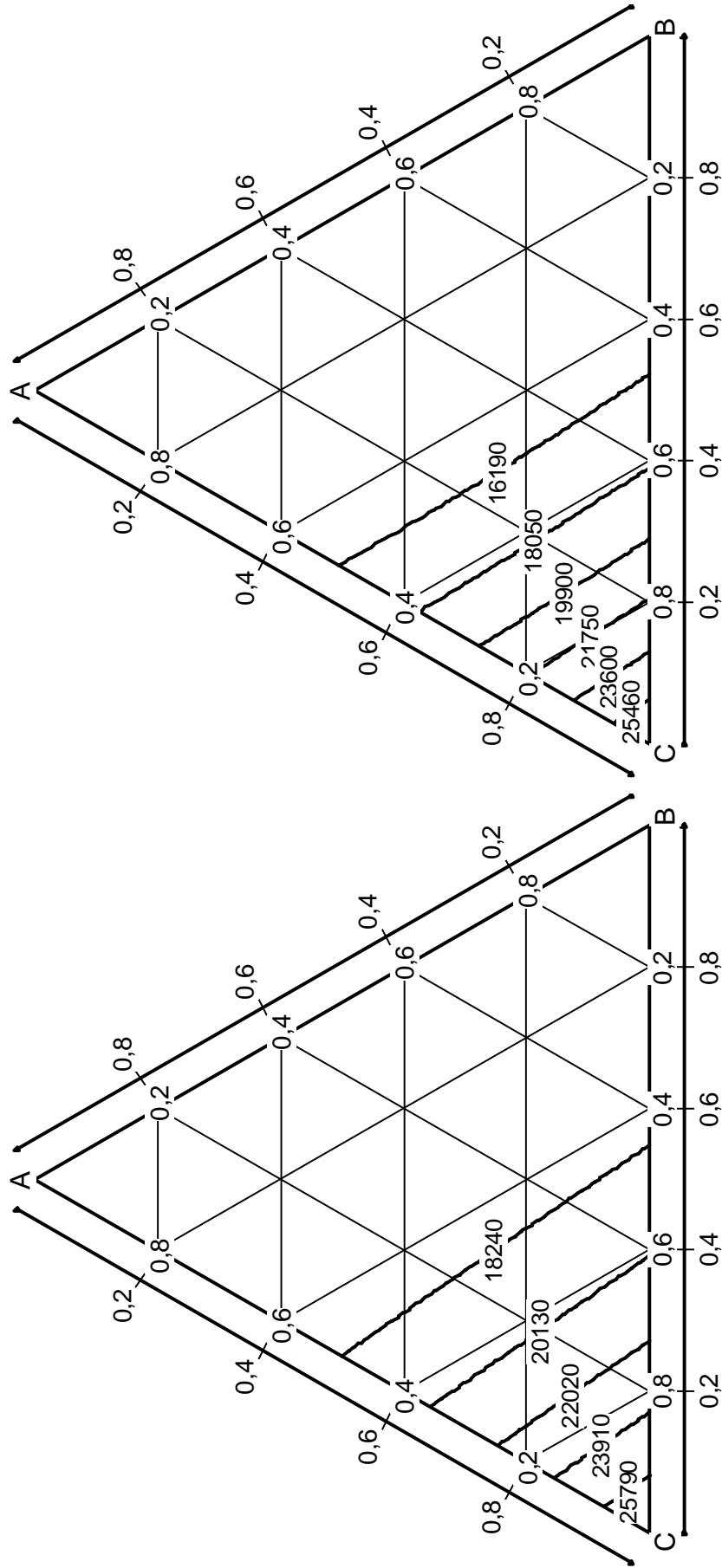


Рис. 4.11. Зависимость модуля упругости РЗЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе молотого кв. песка)

Рис. 4.10. Зависимость модуля упругости РЗЭКМ от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования (ЭК на основе ОПЭС)

#### 4.2.5. Сопротивление ударным нагрузкам

Снижение хрупкости РЗЭКМ является основной целью армирования короткими полимерными волокнами. Несмотря на малое значение модуля упругости, полимерные волокна являются высокопрочными материалами, в разрушении которых макроскопические дефекты играют незначительную роль [12], поэтому при введении волокон ожидалось существенное увеличение сопротивления удару.

Линии равного сопротивления удару ( $\text{МДж/м}^3$ ), построенные на основании выполненных в настоящей работе экспериментальных исследований, представлены на рис. 4.12 и 4.13.

Прежде всего, следует отметить качественное отличие зависимостей на рис. 4.12 и 4.13 в области, соответствующей малой объемной доле армирующего материала (менее 1%): линии равного сопротивления на рис. 4.12 образуют с линиями на рис. 4.13 углы, близкие к  $\pi/2$ .

Резкое различие в характере зависимостей  $R_i(v_{cf}, v_a)$  может быть обусловлено различием в свойствах полимерного компаунда. По видимому, компаунд на основе молотого кварцевого песка обладает существенно более высоким сопротивлением удару. Поэтому при значениях коэффициента раздвижки не менее 1,2 сохраняется высокое значение исследованного показателя. При дальнейшем увеличении объемной доли заполнителя в отсутствие армирующих волокон сопротивление удару резко (на 40%) снижается. Значения  $R_i$  для базовых составов **С**, независимо от вида тонкодисперсного наполнителя, отличаются не существенно.

Для составов на основе компаунда, наполненного молотым кварцевым песком, вблизи базового состава с наименьшим коэффициентом раздвижки значение сопротивления удару слабо зависит от коэффициента армирования (линии равного сопротивления  $R_i(v_{cf}, v_a) = \text{const}$  практически параллельны линиям постоянного коэффициента раздвижки).

Анализ зависимости  $R_i(v_a)$  позволяет сделать вывод о достижении основной цели введения армирующих волокон. Сопротивление РЗЭКМ ударным нагрузкам быстро возрастает вместе с увеличением коэффициента армирования. Упрочнение при переходе от состава **А** к составу **В** составляет 181 и 91% для составов РЗЭКМ на основе ЭК, наполненных ОПОС и молотым кварцевым песком, соответственно.

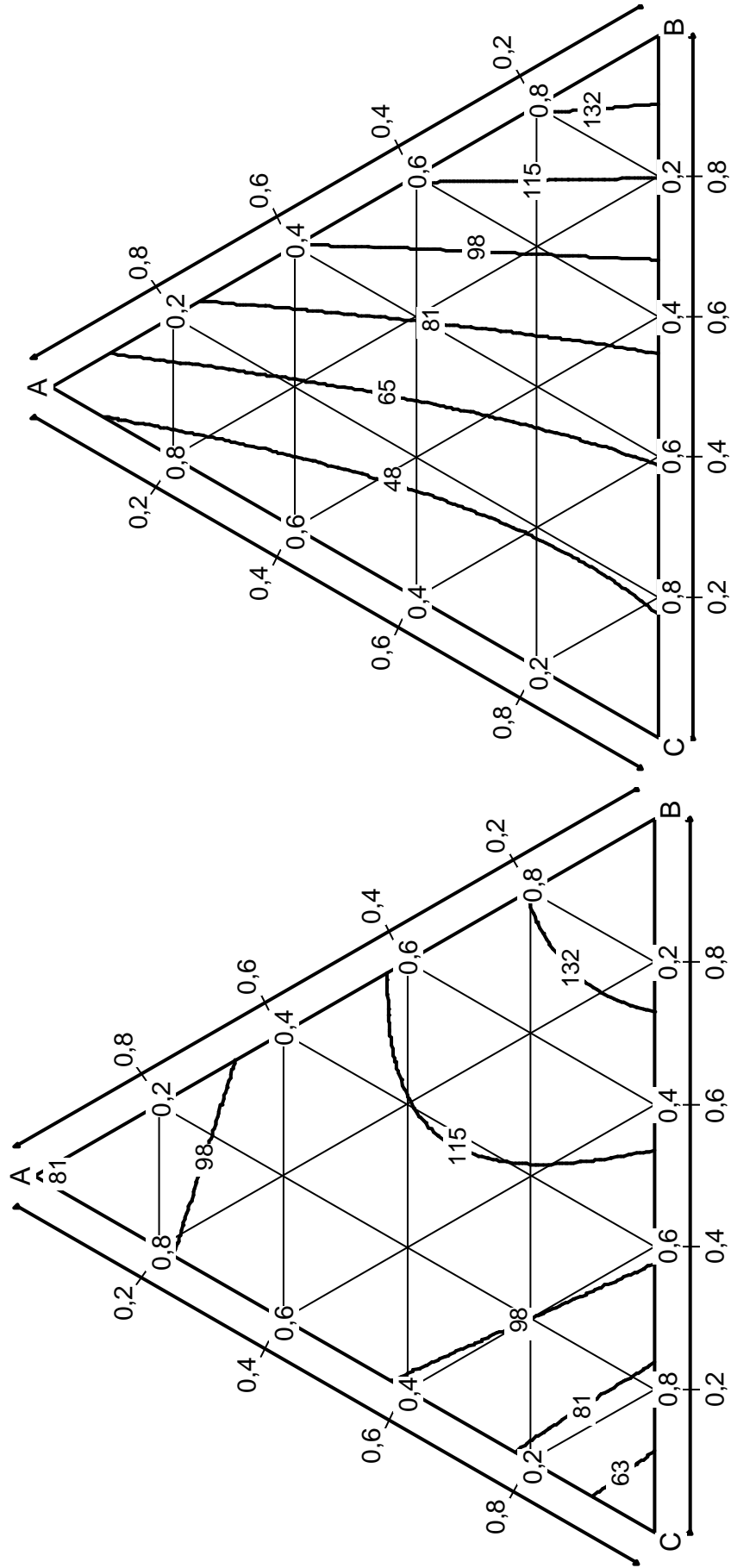


Рис. 4.13. Зависимость сопротивления ударным нагрузкам от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования РЗЭЖМ (ЭЖ на основе молотого кв. песка)

Рис. 4.12. Зависимость сопротивления ударным нагрузкам от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования РЗЭЖМ (ЭЖ на основе ОПЭС)

Упрочнение при одновременном увеличении объемной доли ЭК и объемной доли армирующих волокон (переход от состава **С** к составу **В**) составляет 279 и 224% для серий 1 и 2, соответственно.

Повышение сопротивления удару при введении армирующих волокон, по всей видимости, связано 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.

Таким образом, введение армирующих волокон наиболее эффективно для составов на основе ЭК, наполненного ОПОС и позволяет увеличить сопротивление удару РЗЭКМ на основе данного компаунда более чем трехкратно. Упрочнение РЗЭКМ, наполненных молотым кварцевым песком, не столь велико.

#### 4.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ РЗЭКМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОАССОЦИАТИВНЫХ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

В приложении 1 настоящей работы отмечаются два альтернативных требования, предъявляемые к ЭС - моделям процессов и явлений. Исходным положением одной из приведенных альтернатив является отвлечение от природы описываемого явления. Однако ЭС - модель — далеко не единственное математическое представление системы - «черного ящика» — отличающееся одновременно высокой функциональностью и логической завершенностью.

В настоящее время известны различные ЭС - модели кинетических процессов в гетерогенных системах. Оценка степени пригодности той или иной модели в простейшем случае может быть установлена на основании остаточной дисперсии в соответствии с выбранными статистическими критериями, значения которых определяются набором экспериментальных данных  $\{(\bar{x}_u, y_u)\}$ .

В работе [31] было показано, что многие кинетические процессы, в которых контролируемый параметр с течением времени асимптотически приближается к эксплуатационному значению, можно рассматривать как решения дифференциальных уравнений  $n$ -го порядка при заданных начальных условиях. Для уравнения второго порядка соответствующая модель имеет вид:

$$\hat{y} = c_1 \cdot e^{-\lambda_1 t} + c_2 \cdot e^{-\lambda_2 t} + y_m, \quad (\lambda_1 > \lambda_2), \quad (4.15)$$

где  $\hat{y}$  — прогнозируемое значение параметра;  
 $y_m$  — эксплуатационное значение параметра;

$c_1, c_2, \lambda_1, \lambda_2$  — постоянные коэффициенты.

В случае использования модели (4.15) или других нелинейных по параметрам кинетических моделей, соотношение, аналогичное (7) прил. 1, получить невозможно. Преодоление существенной вычислительной сложности нелинейной оптимизации может быть выполнено при условии отказа от ЭС - модели и переходу к *искусственной нейронной сети* (ИНС), использующей ключевые переменные процесса для предсказания будущего состояния системы. Значительный прогресс в развитии методов нейросетевой идентификации является закономерным следствием интенсивного развития нейроматематики и появления распределенных систем обработки информации.

Общность ЭС - моделей и ИНС проявляется в количественном характере процедур прогнозирования. Выбор метода прогнозирования производится исходя из требуемой формы прогноза, доступности данных, требуемой точности, а также горизонта и периода прогнозирования, определяемых режимом системы обработки данных, которая обеспечивает получение информации о прогнозируемой переменной.

Тем не менее, в основу ИНС положены иные принципы, позволяющие в большинстве случаев находить более эффективные решения нерегулярных задач [140]. ИНС принадлежат классу коннекционистских моделей обработки данных. Основная черта ИНС состоит в использовании взвешенных связей между обрабатываемыми элементами как средства сохранения информации. Использование ИНС наиболее эффективно, когда данные неполны или избыточны, зашумлены и частично противоречивы.

В настоящее время ИНС принято определять как *распределенный параллельный процессор*, образованный функционирующими одновременно простыми обрабатываемыми элементами — *узлами*. Действие ИНС определяется ее структурой, степенью связности (топологией соединений), и типом операций отдельных узлов. Характерными признаками ИНС, отличающими ее от традиционно применяемых вычислительных архитектур, удовлетворяющих принципам фон Неймана, являются [135]:

1. Максимальная простота узлов.
2. Наличие внутренней локальной памяти в каждом из узлов.
3. Организация узлов в виде нескольких наборов (слоев); связи обычно устанавливаются только между узлами ближайших слоев.
4. Сохранение информации в виде набора весовых коэффициентов, определяющих степень связи между узлами.

Указанные признаки определяют потенциальную способность ИНС обучаться и затем обобщать информацию.

Существенным преимуществом использования ИНС в качестве ЭС - моделей является значительное число разработанных методов численной оптимизации (разновидности алгоритма *сопряженных градиентов*), а также возможность аппаратной реализации при наличии соответствующих нейроплат. При использовании ИНС задача прогнозирования формализуется через задачу распознавания образов; некоторое превышение горизонта прогнозирования по сравнению с периодом прогнозирования возможно, однако с увеличением горизонта прогнозирования точность прогноза снижается [137].

Создание ИНС включает:

- выбор топологии (количество слоев, характер связей узлов);
- нахождение значений весовых коэффициентов на связях узлов, обеспечивающих возможность обобщения информации.

Следует отметить, что приведенные выше принципы 1...4 сформулированы безотносительно к особенностям реализации ИНС. Последняя может быть выполнена как аппаратно (в виде нейросетевого процессора — самостоятельного или размещаемого на системной плате последовательной электронно - вычислительной машины), так и программно. Аппаратные реализации сравнительно дороги: по литературным данным, соответствующие отечественные СБИС имеют стоимость от 40 долл. США, платы расширения на их основе — от 100 долл. США. Если к системе прогнозирования не предъявляются повышенные требования в отношении производительности, то модель ИНС может быть реализована на распространенных последовательных ЭВМ, что и было выполнено в настоящей работе.

Посредством нейросетевых алгоритмов могут быть реализованы многие методы статистической обработки данных; к числу подобных методов относятся, в частности:

- полиномиальная регрессия;
- тригонометрическая регрессия — приближение частичными суммами рядов Фурье;
- всплесковая регрессия — приближение частичными суммами рядов, содержащих всплесковые (англ. *wavelet*) функции;
- локальная полиномиальная регрессия;
- приближение сплайнами и др.

Исходным состоянием ИНС является состояние, в котором ее узлы обрабатывают только локальные для них данные. Ограничение на локальную обработку снимается в процессе обучения ИНС, когда на основе эталонных данных ИНС вырабатывает правила обобщения [140].



Обучающие алгоритмы представляют собой итерационные процедуры с последовательным приближением к окончательным значениям весовых коэффициентов. Процедура обновления весовых коэффициентов определяется архитектурой ИНС и в большинстве случаев включает вычисление градиента функции ошибки; обучение гетероассоциативной ИНС есть минимизация некоторого критерия, построенного на основании отклонений значений сигналов на выходных узлах от эталонных образов. Обучение заканчивается по достижении функцией ошибки (или градиентом этой функции) некоторого заранее заданного значения.

В зависимости от топологии выделяют различные виды ИНС — *многослойный персептрон*, *радиальная сеть* и др. [135]. Первый (входной) слой персептрона содержит число узлов, соответствующее размерности решаемой задачи. В процессе обобщения каждый узел персептрона вычисляет комбинацию входных сигналов и формирует т.н. сетевой выход узла. Суть операции сводится к скалярному произведению вектора действующих переменных и вектора весовых коэффициентов; полученное при этом значение подвергается преобразованию (в общем случае нелинейному), определяемому *функцией активации* [137]. Основными видами функций активации являются [136]:

- линейная функция: 
$$\text{act}(net_i) = net_i;$$
- пороговая (шаговая) функция: 
$$\text{act}(net_i) = \begin{cases} 0, & net_i < 0 \\ 1, & net_i \geq 0 \end{cases};$$
- гиперболический тангенс: 
$$\text{act}(net_i) = \frac{e^{net_i} - e^{-net_i}}{e^{net_i} + e^{-net_i}};$$
- логистическая функция (т.н. сигмоид): 
$$\text{act}(net_i) = \frac{1}{1 + e^{-net_i}};$$
- функция Гаусса: 
$$\text{act}(net_i) = e^{-net_i^2/2}.$$

Преобразованное значение является сетевым входом для узлов последующих слоев ИНС.

При использовании шаговой функции активации выходной слой обычно содержит число узлов, совпадающее с количеством распознаваемых классов. Выходной слой ИНС, используемых в задачах прогнозирования и многокритериальной оптимизации, может быть представлен единственным узлом.

Изложенные особенности структуры и функционирования ИНС позволили авторам настоящей работы сделать вывод о возможности применения ИНС в задачах прогнозирования свойств РЗЭКМ.

Нами была исследована возможность применения различных ИНС для прогнозирования кинетики водопоглощения РЗЭКМ. Все использованные ИНС являлись аналогами трехслойного персептрона. Первый слой каждой ИНС был представлен одним узлом с линейной функцией активации.

Скрытый слой первой реализации ИНС был представлен тремя узлами, скрытые слои второй и третьей реализаций были представлены двумя узлами. Функции активации узлов приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Функции активации узлов скрытых слоев ИНС,  
использованных для прогнозирования кинетики водопоглощения РЗЭКМ

	Номер узла скрытого слоя ИНС		
	1	2	3
ИНС реализации 1	сигмоид	сигмоид	сигмоид
ИНС реализации 2	линейная	$e^{-k(net_i)}$	—
ИНС реализации 3	линейная	$e^{-k(net_i)^d}$	—

Третий слой был представлен одним узлом с линейной функцией активации. Весовой коэффициент третьего слоя был зафиксирован и в процессе обучения ИНС не изменялся.

В качестве обучающей последовательности для всех ИНС был использован набор эталонов, полученный в результате экспериментального исследования кинетики объемного водопоглощения. Значения эталонных образов для первого базового состава в серии образцов РЗЭКМ, изготовленных с использованием ОПОС в качестве тонкодисперсного наполнителя, приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Эталонные наборы для обучения ИНС

Время, сут	0	1	3	7	28
Водопоглощение, %	0	0,25	0,47	0,59	0,61

Процесс обучения ИНС включал обобщение множества эталонов  $\{(\bar{x}_u, y_u)\}$  путем выработки набора весовых коэффициентов, являющегося аналогом вектора параметров в задачах параметрического моделирования. Для обучения ИНС нами был использован алгоритм Левенберга [138], являющийся одним из наиболее эффективных алгоритмов детерминированного обучения нейронных сетей. Итерационный процесс был выполнен при помощи ПО, разработанного фирмой *OriginLab Corporation* (США).

Критерием завершения обучения являлся выход на стационарное значение величины:

$$\chi^2 = \frac{1}{N - M} \sum_{i=1}^N w_i (y_i - \hat{y}_i)^2, \quad (4.16)$$

где  $N$  — объем обучающей последовательности;  
 $M$  — число узлов скрытого слоя ИНС;  
 $w_i$  — весовой коэффициент эталонного образа, выбираемый на основании требований к скорости сходимости процесса;  
 $y_i$  — элемент обучающей последовательности;  
 $\hat{y}_i$  — значение, предсказанное нейронной сетью.

Приведенные на рис. 4.14 результаты свидетельствуют о хорошей сходимости процесса обучения нейронной сети. Независимо от типа функции активации значения сумм невязок после четвертой итерации стабилизируются. Следует дополнительно отметить ограниченную возможность использования сигмоидальной (логистической) функции, на основе которой построены узлы многих ИНС, реализованных аппаратно. Обучение ИНС, функция активации одного из узлов которой имеет вид  $net_o = \exp(-k(net_i)^d)$ , происходит несколько медленнее; однако остаточная дисперсия в случае использования подобного узла существенно (на два - три порядка) ниже.

Результаты нейросетевого прогнозирования водопоглощения РЗЭКМ (горизонт прогнозирования установлен равным периоду прогнозирования) приведены на рис. 4.15...4.17.

Скрытый слой, образованный тремя узлами с логистическими функциями активации, не позволяет с достаточной точностью выполнять прогнозирование кинетики водопоглощения как в начальный период, так и при выходе параметра на стационарное значение. Известно [135], что увеличение точности прогнозирования может быть достигнуто усложнением топологии скрытого слоя, однако подобный подход имеет по меньшей мере два существенных недостатка: увеличение нижней границы на объем обучающей последовательности и резкое ухудшение сходимости процесса обучения.



Использование экспоненциальной активации для одного из узлов скрытого слоя позволяет, несмотря на уменьшение степеней свободы ИНС (третий узел исключен), существенно повысить точность прогнозирования: при переходе от реализации 1 к реализации 2 значение суммы квадратов остатков снижается более чем на два порядка: с 0,01 до  $8 \cdot 10^{-5}$ .

Дальнейшее усложнение функции активации, состоящее в использовании степенного выражения в показателе, не приводит к столь существенному возрастанию

прогностической способности ИНС: уменьшение суммы квадратов остатков при переходе от реализации 2 к реализации 3 на порядок (до  $7,3 \cdot 10^{-6}$ ) является, по видимому, следствием дополнительной степени свободы.

Таким образом, использование ИНС, узлы скрытого слоя которой включают функции активации специального вида, позволяет с высокой точностью выполнять прогнозирование кинетики водопоглощения КМ на основании сравнительно малого набора эталонных данных. Существенным преимуществом использования специальных функций активации является высокая скорость обучения ИНС: сумма остатков практически не изменяется после 4 и 5 первых итераций для ИНС реализаций 2 и 3, соответственно.

При использовании логистических функций активации удовлетворительная прогностическая способность может быть достигнута увеличением числа узлов скрытого слоя, однако устойчивость алгоритма обучения может быть потеряна. При использовании трех сигмоидальных узлов сумма остатков приближается к стационарному значению после 20...30 итераций.

В настоящей работе предпочтение было отдано ИНС реализации 2, обеспечивающей хорошее обобщение при наиболее простой топологии. Результаты прогнозирования водопоглощения РЗЭКМ (горизонт прогнозирования выбран равным 28 сут) представлены на рис. 4.18 и 4.19.

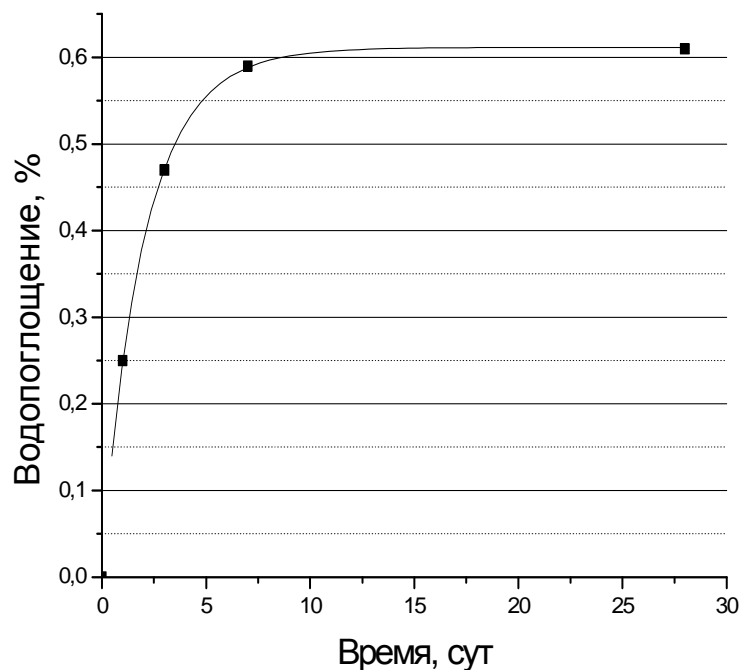


Рис. 4.17. Прогнозирование водопоглощения РЗЭКМ при помощи ИНС (реализация 3)

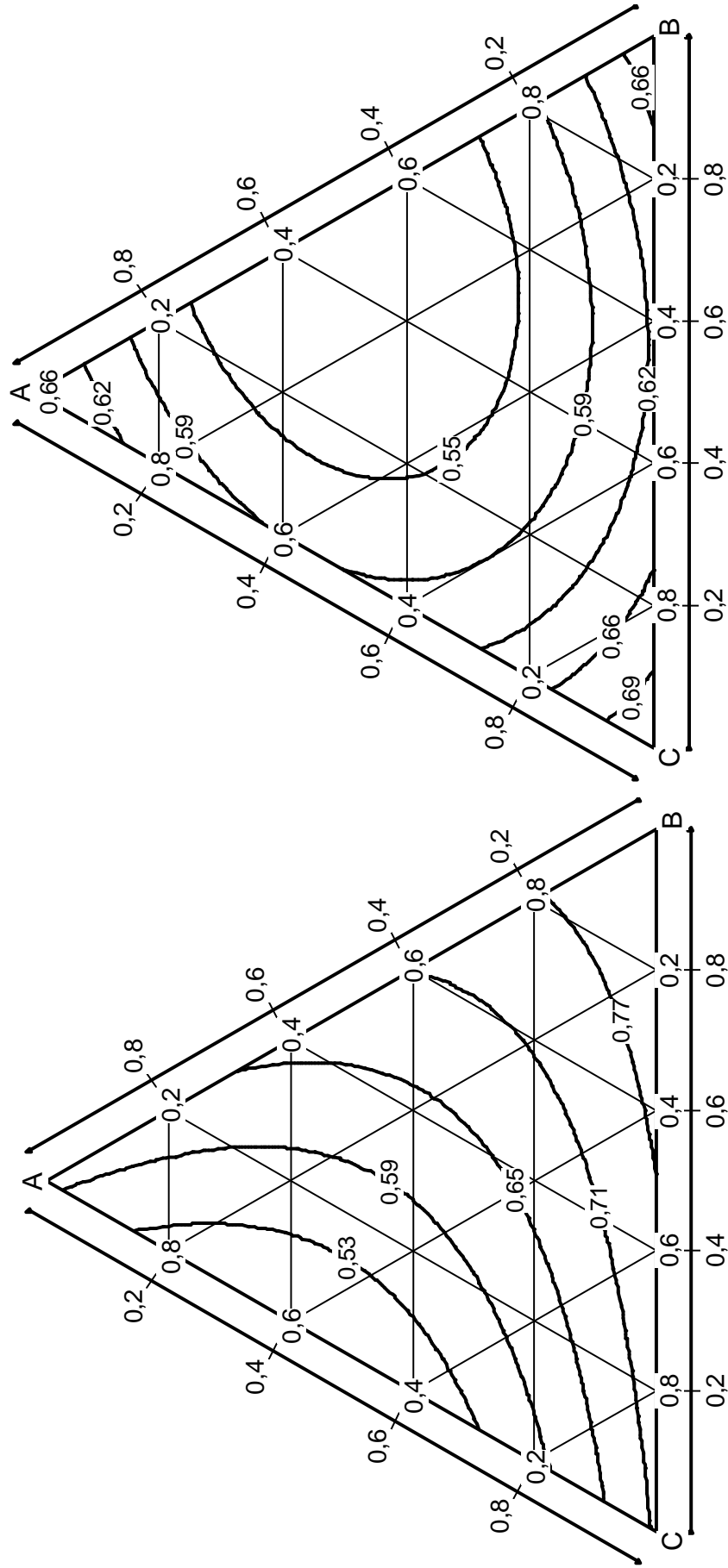


Рис. 4.19. Зависимость водопоглощения через 28 сут от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования РЗЭКМ (ЭК на основе молотого кв. песка)

Рис. 4.18. Зависимость водопоглощения через 28 сут от объемной доли заполнителя и коэффициента армирования РЗЭКМ (ЭК на основе ОПoS)

Как следует из приведенных зависимостей, на величину водопоглощения существенное оказывают как выбранные действующие переменные (коэффициент раздвижки зерен заполнителя и коэффициент армирования), так вид тонкодисперсного наполнителя. Значение водопоглощения через 28 сут находится в определенной связи с пористостью, несколько возрастая при увеличении коэффициента армирования и уменьшении коэффициента раздвижки.

Известно [38], что скорость движения воды в ПКМ существенно ниже, чем в цементных КМ. Перенос имеет диффузионную природу; в образцах ЭКМ размером 5 мм влажностное равновесие не устанавливается даже после двух лет выдержки в воде [38]. Размеры исследованных в настоящей работе образцов РЗЭКМ позволяют сделать вывод, что при выбранной длительности эксперимента (28 сут) влажностное равновесие не было достигнуто.

Тем не менее, как следует из приведенных на рис. 4.15...4.17 зависимостей, приращение массы к концу эксперимента практически прекращается. Малая величина объемного водопоглощения и быстрый выход исследованного показателя на стационарное значение убедительно свидетельствует, что поглощение жидкости осуществляется исключительно поверхностными дефектами материала. Последнее подтверждается сравнительно высокими значениями водопоглощения РЗЭКМ с наибольшей объемной долей полимерных волокон: несмотря на сравнительную гидрофобность полиэтилентерефталата (краевой угол смачивания ПЭТФ составляет  $45...50^{\circ}$ ), водопоглощение образцов базовых составов С составляет 0,69 и 0,82% для ЭК на основе ОПОС и молотого кварцевого песка, соответственно.

#### 4.4. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВЫБОРА ОБОБЩЕННЫХ КРИТЕРИЕВ СООТВЕТСТВИЯ МАТЕРИАЛА ПОСТАВЛЕННЫМ ТРЕБОВАНИЯМ

В большинстве случаев исследованию сопутствуют три типа неопределенностей [78]: неопределенность исходных положений, неопределенность действий и неопределенность целей. Неопределенность последнего типа выражает множественность критериев оптимизации, а ее наличие часто трактуется как невозможность применения скалярных критериев, так как интересы оперирующей стороны выражаются противоречивыми требованиями. Множественность критериев оптимизации характерна для любой сравнительно сложной операции [25].

Значения показателей, которые могут быть приняты как оптимальные, определяются областью применения материала и на этапе исследования уже известны. Однако неопределенность целей при этом *не устраняется*.

Известно [100], что формирование высокой прочности должно сопровождаться приобретением системой других не менее важных показателей — морозостойкости, водонепроницаемости, коррозионной стойкости [100]. Тем не менее, характер изменения свойств сложных гетерогенных систем, каковыми являются композиционные материалы, демонстрирует условность т.н. эмпирического *правила створа*. Последнее подтверждается результатами, приведенными в табл. 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6

Характер изменения свойств РЗЭКМ при увеличении объемной доли заполнителя

Показатель	Характер изменения
Средняя плотность	Монотонное увеличение
Предел прочности при сжатии	Монотонное уменьшение
Предел прочности при изгибе	Монотонное уменьшение (существенное)
Модуль упругости	Монотонное увеличение (существенное)
Сопrotивление удару	Монотонное уменьшение

Таблица 4.7

Характер изменения свойств РЗЭКМ при увеличении объемной доли армирующих полимерных волокон

Показатель	Характер изменения
1	2
Средняя плотность	Монотонное уменьшение
Предел прочности при сжатии	Монотонное уменьшение

Продолжение табл. 4.7

1	2
Предел прочности при изгибе	Монотонное увеличение
Модуль упругости	Зависимость выражена слабо
Сопrotивление удару	Монотонное увеличение (существенное)

Таким образом, простая формулировка цели оптимизации как одновременного достижения наилучших физико - механических показателей РЗЭКМ при выбранных основных уровнях действующих переменных приводит к задаче, заведомо не имею-



щей решения. Известно [78], что преодолеть неопределенность цели, возникающую в случае многих критериев оптимизации, формальными методами невозможно.

Разработанные методы поиска экстремальных значений могут быть использованы только в однокритериальных задачах. Аппарат поиска экстремальных значений сохраняет применимость в случае построения обобщенной *целевой функции* (иначе, *функционала качества* [31]) — количественного критерия, являющегося показателем эффективности [25]:

$$Q = Q(c_1, c_2, \dots, c_n, Y_1(\bar{x}), Y_2(\bar{x}), \dots, Y_n(\bar{x})) = Q(\bar{c}, \bar{Y}), \quad (4.17)$$

где:  $c_i, i = \overline{1, n}$  — некоторые числа;

$Y_i, i = \overline{1, n}$  — скалярные критерии, интерпретируемые как компоненты векторного критерия качества  $\bar{Y}$ .

Функционал качества описывает ситуацию компромисса в принятии решения. Аналитическое выражение (4.17) для целевой функции определяется в зависимости от специфики решаемой задачи в результате неформальных операций.

Известна [25] возможность представления целевой функции в виде частного:

$$Q = \frac{Y_1 Y_2 \dots Y_N}{Y_{N+1} Y_{N+2} \dots Y_{N+M}}, \quad (4.18)$$

где  $Y_i, i = \overline{1, N}$  — безразмерные максимизируемые критерии;

$Y_i, i = \overline{N+1, M}$  — безразмерные минимизируемые критерии.

Недостатком подобного представления целевой функции является чрезвычайно быстрое ее изменение в окрестности  $Y_i = 0, i = \overline{N+1, M}$ ; следствием является «переоценка» областей, содержащих нулевые значения минимизируемых факторов. Нетрудно заметить, что незначительное изменение формы (4.18) приводит к некоторому улучшению представления функцией  $Q$  цели оптимизации:

$$Q = \frac{Y_1 Y_2 \dots Y_N + B_x}{Y_{N+1} Y_{N+2} \dots Y_{N+M} + B_m}, \quad (4.19)$$

где  $B_x, B_m$  — постоянные коэффициенты, такие, что отношение  $B_x/B_m$  соответствует наихудшим значениям максимизируемых факторов при наилучших значениях минимизируемых.

Тем не менее, последнее представление, как и любое другое представление целевой функции в виде частного, зачастую приводит к выводам, не соответствующим действительности [25].

Одним из наиболее простых является представление целевой функции в виде линейной комбинации компонент вектора  $\bar{Y}$  (т.н. линейная свертка) [78]:

$$Q(\bar{c}, \bar{Y}) = \sum_{i=1}^n c_i Y_i(\bar{x}). \quad (4.20)$$

Коэффициенты линейной свертки определяются в результате неформальных процедур (например, методом экспертных оценок). Обычно на коэффициенты  $c_i$  накладываются дополнительные требования, в частности — условие нормировки (постоянство значения суммы коэффициентов или суммы квадратов коэффициентов). При выполнении линейной свертки необходимо совпадение единиц измерения для всех скалярных критериев. В этом случае коэффициент свертки  $c_i$  (равный частной производной функционала качества по соответствующему скалярному критерию) определяет изменение целевой функции  $Q(\bar{c}, \bar{Y})$  при единичном изменении критерия  $Y_i(\bar{x})$ .

В работе [129] рассматривается другая возможность построения интегральных критериев, основанная на т.н. агрегированных величинах. Представление цели оптимизации для каждой целевой переменной производится изменяющейся в диапазоне от 0 до 1 безразмерной компонентной функцией, единичное значение которой соответствует достижению оптимума. Для задач минимизации или максимизации компонентная функция имеет вид:

$$m(Y_i) = \begin{cases} 0, & \hat{Y}_i \leq Y_{\min} \\ \left( \frac{\hat{Y}_i - Y_{\min}}{Y_{\max} - Y_{\min}} \right)^R, & Y_{\min} < \hat{Y}_i < Y_{\max} \\ 1, & \hat{Y}_i \geq Y_{\max} \end{cases}, \quad (4.21)$$

где  $Y_{\min}$  — наименьшее допустимое значение отклика;  
 $Y_{\max}$  — наибольшее целесообразное значение отклика;  
 $R$  — константа.

В задачах приближения к заранее заданному уровню отклика компонентная функция строится как:

$$m(Y_i) = \begin{cases} \left( \frac{\widehat{Y}_i - Y_{\min}}{C_i - Y_{\min}} \right)^R, & Y_{\min} < \widehat{Y}_i \leq C_i \\ \left( \frac{Y_{\max} - \widehat{Y}_i}{Y_{\max} - C_i} \right)^R, & C_i < \widehat{Y}_i < Y_{\max}, \\ 0, & \widehat{Y}_i \leq Y_{\min} \vee \widehat{Y}_i \geq Y_{\max} \end{cases}, \quad (4.22)$$

где  $C_i$  — заданное заранее целевое значение отклика;  
 $Y_{\min}$  — наименьшее допустимое значение отклика;  
 $Y_{\max}$  — наибольшее допустимое значение отклика;  
 $R$  — константа.

Значение константы в показателе степени, определяющее скорость изменения компонентной функции вблизи границ изменения отклика  $Y$ , позволяет учесть дополнительные требования, предъявляемые к значениям последнего. После определения компонентных функций критерий оптимизации — агрегированная величина — формулируется как их взвешенное среднее геометрическое:

$$M(\bar{Y}) = \left( \prod_i m(Y_i)^{\gamma_i} \right)^{\frac{1}{\sum_i \gamma_i}}, \quad (4.23)$$

где  $m(Y_i)$  — компонентная функция для  $i$ -го отклика;  
 $\gamma_i$  — весовой коэффициент (*фактор влияния*)  $i$ -го отклика.

Анализ рассмотренных подходов к построению целевой функции позволяет выявить их определенную общность. Во всех случаях формирование единого критерия включает следующие последовательные операции:

- формулировку одно- или двусторонних ограничений на параметры  $Y_i$ ;
- переход от исходных параметров  $Y_i \in [Y_{i,\min}; Y_{i,\max}]$ , сформулированных в терминах выбранной области исследования, к безразмерным параметрам  $\Psi_i \in [0;1]$ ;
- построение компонентных функций (масштабирование безразмерных параметров);
- выполнение аддитивной или мультипликативной свертки компонентных функций с весовыми коэффициентами, определенными в результате неформальных операций.

Однако приведенная последовательность в общих чертах *соответствует последовательности преобразования информации в ИНС с сигмоидальными или гауссовыми узлами* (рис. 4.20 и 4.21, соответственно). При этом, несмотря на существенные преимущества известной [129] формы построения целевой функции, для компонентных функций (4.21) и (4.22) принимается интервальное определение. В рамках нейросетевого подхода оно может быть устранено — вместе с самой необходимостью использования компонентных функций.

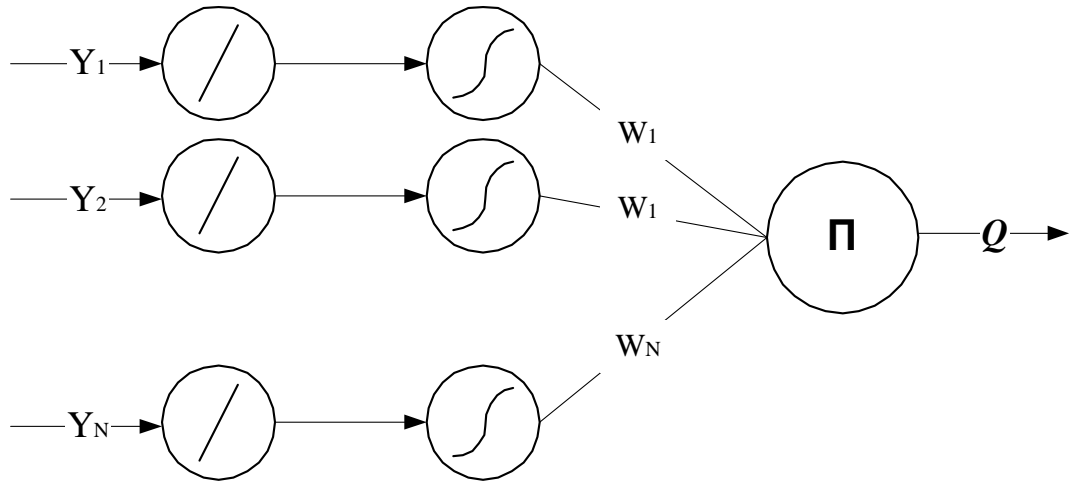


Рис. 4.20. Топология ИНС, представляющей целевую функцию в задачах достижения максимальных значений

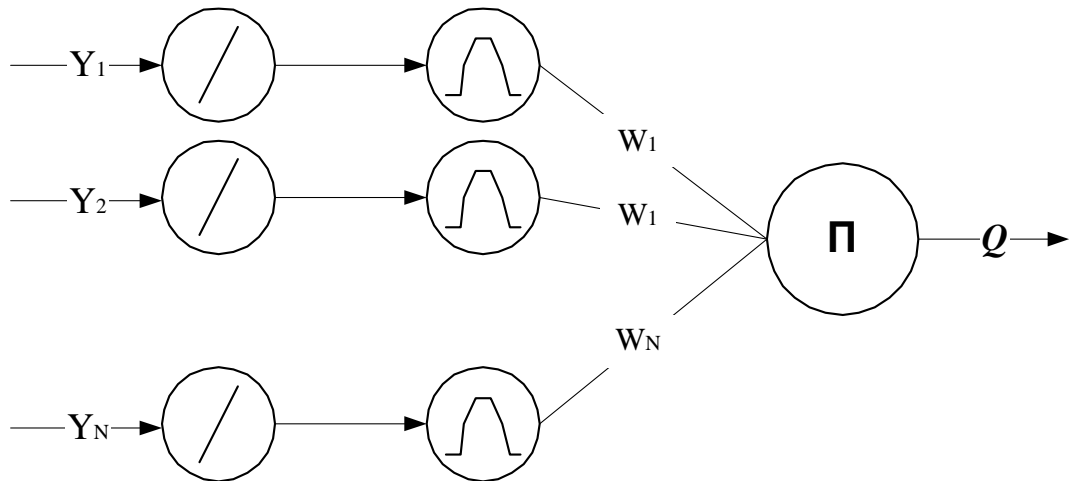


Рис. 4.21. Топология ИНС, представляющей целевую функцию в задачах приближения к заранее заданному значению

Следует отметить, что представление целевой функции в задачах приближения к заранее заданному значению возможно без использования узлов с гауссовой активацией. Достаточным оказывается двукратное увеличение числа сигмоидальных узлов. Последние могут быть условно разделены на:

- узлы с *прямой активацией*, весовой коэффициент которых положителен, а аргумент функции активации формируется на основании наименьшего допустимого и наибольшего целесообразного значений параметра  $Y_i$ ;
- узлы с *обратной активацией*, весовой коэффициент которых отрицателен, а аргумент функции активации формируется на основании заранее заданного оптимального и наибольшего допустимого значений параметра  $Y_i$ .

Изложенные выше общие положения топологии ИНС позволяют сделать вывод о целесообразности следующих операций по построению обобщенного критерия соответствия свойств материала поставленным требованиям.

Первым этапом является нормирование параметров  $Y_i$ , выполняемое узлами входного слоя с линейной активацией:

$$\Psi_i = W_i Y_i + B_i, \quad (4.24)$$

- где  $\Psi_i$  — линеаризованный параметр, соответствующий  $i$ -му входу ИНС;  
 $W_i$  — весовой коэффициент  $i$ -го входа ИНС;  
 $Y_i$  — значение на  $i$ -м входе ИНС;  
 $B_i$  — смещение  $i$ -го входа ИНС.

Весовые коэффициенты и смещения формируются различно для узлов с прямой и обратной активацией. В первом случае:

$$W_i^+ = \frac{1}{Y_{i,\max} - Y_{i,\min}}, \quad B_i^+ = \frac{Y_{i,\min}}{Y_{i,\min} - Y_{i,\max}}, \quad (4.25)$$

- где  $Y_{i,\min}$  — нижняя граница на значение параметра  $Y_i$ ;  
 $Y_{i,\max}$  — в зависимости от характера параметра  $Y_i$ , или наибольшее целесообразное, или заранее заданное оптимальное значение.

Для узлов с обратной активацией:

$$W_i^- = \frac{1}{Y_{i,\text{opt}} - Y_{i,\max}}, \quad B_i^- = \frac{Y_{i,\max}}{Y_{i,\max} - Y_{i,\text{opt}}}, \quad (4.26)$$

- где  $Y_{i,\text{opt}}$  — заранее заданное оптимальное значение параметра  $Y_i$ ;  
 $Y_{i,\max}$  — верхняя граница на значение параметра  $Y_i$ .

ИНС включает один скрытый слой. Каждому максимизируемому параметру соответствует один узел скрытого слоя. Каждому параметру, для которого заранее заданы возможные границы и оптимальное значение, соответствуют два узла скрытого слоя. Функции активации всех узлов имеют вид:

$$\Theta_i = \frac{1}{1 + e^{2k(1-2Y_i)}}, \quad (4.27)$$

где  $k$  — параметр, изменение которого позволяет учесть дополнительные требования, предъявляемые к характеру изменения составляющей обобщенного критерия  $\Theta_i$  вблизи значений, соответствующих заданным для параметра  $Y_i$  границам.

Третий слой ИНС представлен одним узлом, выполняющим мультипликативную свертку выходов узлов скрытого слоя.

Необходимо отметить, что в рассмотренном случае значения весовых коэффициентов формируются на основании значений, определенных заранее в результате неформальных операций. Тем не менее, существует возможность их формирования в процессе оптимизации по значениям вектора  $\bar{Y}$  и задаваемого по каким-либо априорным соображениям значения критерия эффективности  $Q$ . Последний вариант будет соответствовать гетероассоциативной ИНС, результатом процесса обучения которой явится возможность обобщения в задачах синтеза КМ.

Для определения возможностей многокритериальной оптимизации свойств РЗЭКМ с использованием предлагаемой целевой функции нами были сформулированы примерные требования к материалу, приведенные в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Примерные требования к РЗЭКМ

Показатель	Минимальное допустимое значение	Наибольшее целесообразное значение
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	3800	3900
Предел прочности при сжатии, МПа	110	130
Сопротивление удару, МДж/м <sup>3</sup>	50	100
Модуль упругости, ГПа	14	20

Границы областей равных оценок для РЗЭКМ на основе ОПОС при приведены на рис. 4.22....4.25.

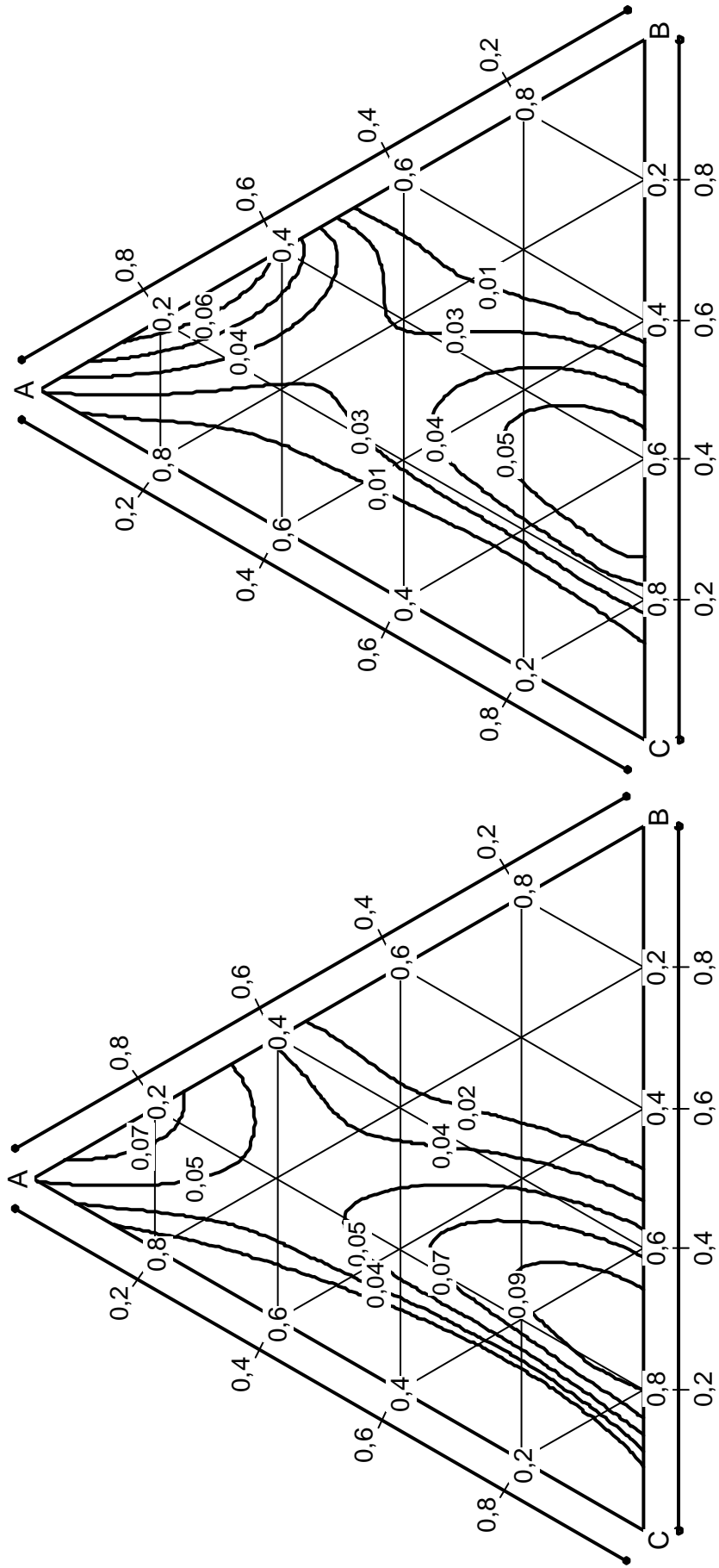


Рис. 4.23. Области равных оценок РЗЭКМ, соответствующие предпочтению средней ПЛОТНОСТИ

Рис. 4.22. Области равных оценок РЗЭКМ, соответствующие равным предпочтениям

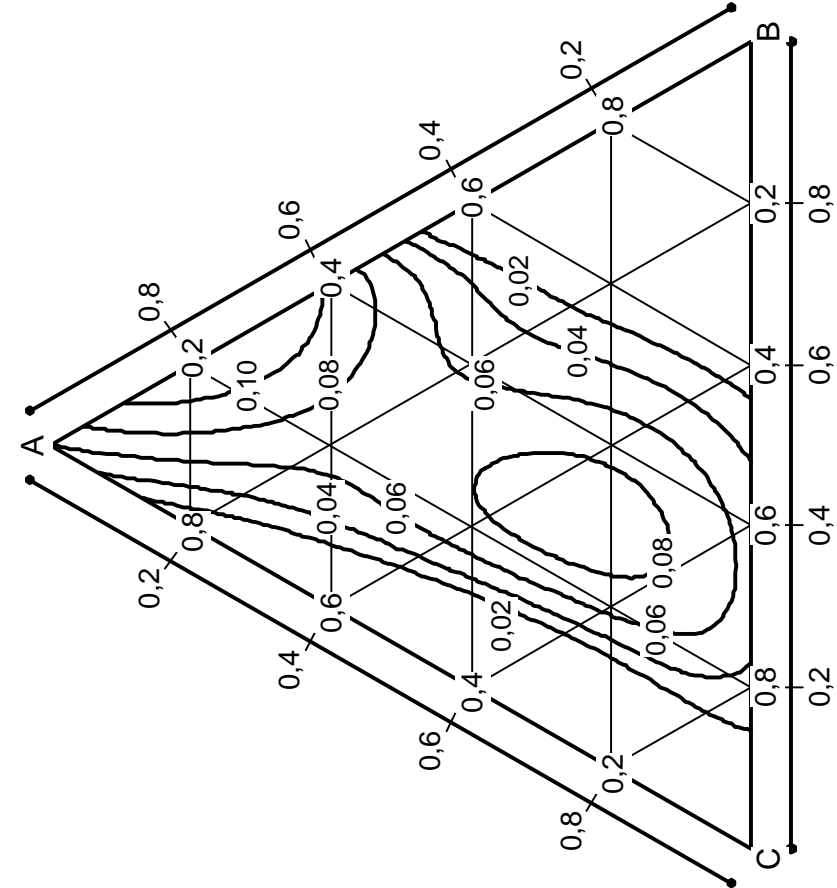


Рис. 4.24. Области равных оценок РЗКМ, соответствующие предпочтению прочности при сжатии

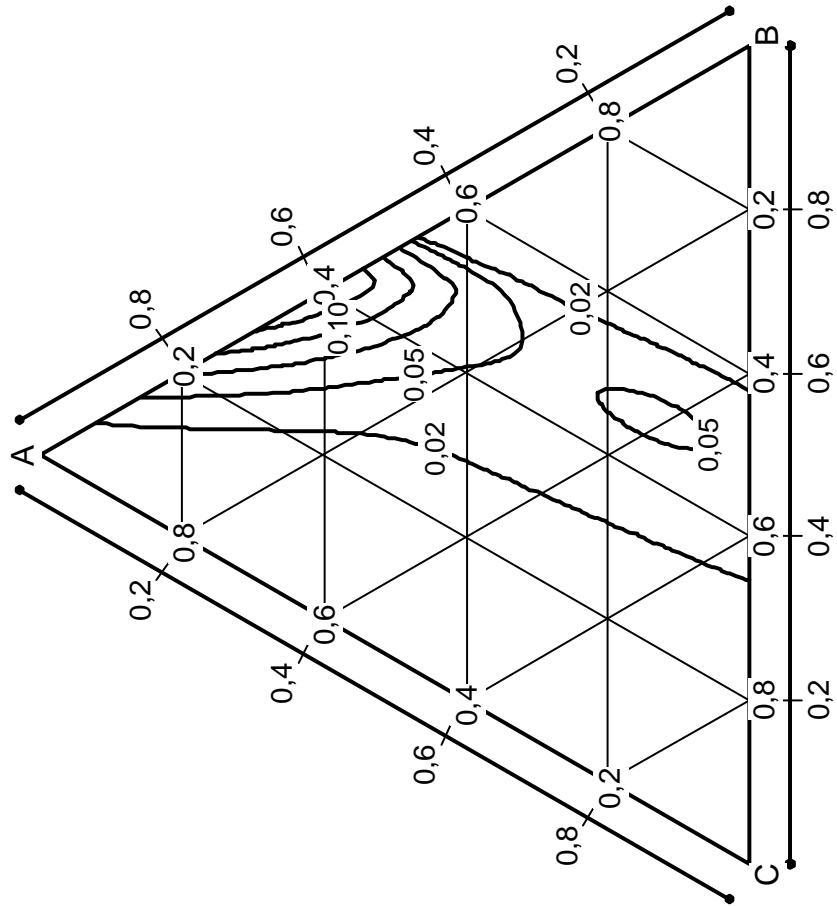


Рис. 4.25. Области равных оценок РЗКМ, соответствующие предпочтению сопротивления ударным нагрузкам



Линии на  $Q(\bar{c}, \bar{Y}) = const$  рис. 4.22 построены при равных значениях факторов влияния; линии на рис. 4.23...4.25 построены при значении одного из весовых коэффициентов, в три раза превышающем значение трех остальных; последнее соответствует ситуации предпочтения одного из факторов.

Как следует из приведенных зависимостей, существует определенная весьма узкая область, в которой при принятых значениях оптимальности физико - механических характеристик разработанные материалы могут быть классифицированы как оптимальные.

Указанной областью следует, по видимому, считать множество, определяемое двойным неравенством:

$$\begin{cases} v_a > 0,6 \\ v_a < 1,8 \end{cases}, \quad (4.28)$$

где  $v_a$  — объемная доля армирующих волокон, %.

Точка  $(v_{cf}, v_a)$ , соответствующая оптимальному составу, располагается различно в зависимости от приоритетного требования. Равные приоритеты всех требований соответствуют составу, для которого:

$$\begin{cases} v_a = 0,8\% \\ v_{cf} = 47,5\% \end{cases}. \quad (4.29)$$

Рецептура состава РЗЭКМ, соответствующая условию (4.29), приведена в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Рецептура состава РЗЭКМ, оптимизированного по четырем физико - механическим характеристикам

Компонент	Смола	Сшивающий агент	Наполнитель	Заполнитель	Армирующий материал
Масс. %	7,42	1,01	30,02	61,27	0,28

В случае приоритета средней плотности границы областей равных оценок смещаются в сторону составов с большей объемной долей ОПОС. Точка оптимума определяется равенствами:

$$\begin{cases} v_a = 0,8\% \\ v_{cf} = 50,4\% \end{cases}. \quad (4.30)$$

Рецептура состава РЗЭКМ приведена в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Рецептура состава РЗЭКМ, приоритетным требованием к которому является повышенное значение средней плотности

Компонент	Смола	Сшивающий агент	Наполнитель	Заполнитель	Армирующий материал
Масс. %	6,89	0,94	27,89	64,01	0,28

Приоритет предела прочности при сжатии приводит к составам с повышенной объемной долей полимерного компаунда:

$$\begin{cases} v_a = 0,7\% \\ v_{cf} = 47,5\% \end{cases} \quad (4.31)$$

Рецептура состава приведена в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Рецептура состава РЗЭКМ, приоритетным требованием к которому является повышенное значение предела прочности при сжатии

Компонент	Смола	Сшивающий агент	Наполнитель	Заполнитель	Армирующий материал
Масс. %	7,42	1,01	30,03	61,28	0,26

Требование повышенного сопротивления ударным нагрузками приводит к смещению областей равных оценок в сторону составов с повышенной объемной долей армирующих волокон:

$$\begin{cases} v_a = 1,3\% \\ v_{cf} = 47,3\% \end{cases} \quad (4.32)$$

Рецептура состава приведена в табл. 4.12.

Таблица 4.12

Рецептура состава РЗЭКМ, приоритетным требованием к которому является повышенное значение сопротивления ударным нагрузкам

Компонент	Смола	Сшивающий агент	Наполнитель	Заполнитель	Армирующий материал
Масс. %	7,41	1,01	29,97	61,17	0,45

Следует отметить, что отличие рецептур составов в табл. 4.10 и 4.11 от рецептуры состава, приведенной в табл. 4.9, незначительно. Последнее свидетельствует о малой величине области, в которой одновременно достигаются высокие значения двух

показателей — средней плотности и предела прочности при сжатии — и практическое совпадение ее с областью оптимальных значений всех четырех выбранных показателей качества. Рецептура состава, приоритетным требованием к которому является повышенное значение сопротивления ударным нагрузкам, отличается несколько большей объемной долей армирующего материала (см. табл. 4.12), однако области равных оценок качества РЗЭКМ при выборе последнего требования как приоритетного (рис. 4.25) смещаются от исходного положения (рис. 4.22) незначительно. Последнее свидетельствует о возможности получения РЗЭКМ, характеризующегося как высокими защитными и прочностными характеристиками, так и достаточным сопротивлением ударным нагрузкам.

Таким образом, использование автоассоциативных искусственных нейронных сетей в задачах многокритериальной оптимизации оказывается весьма плодотворным. Применение ИНС в качестве аппарата оптимизации позволяет выполнять сравнительно сложные операции «свертки» критериев, сформулированных в терминах строительного материаловедения, при сохранении существующей алгоритмической основы, разработанной в математических дисциплинах.

## ВЫВОДЫ

1. 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 РЗЭКМ при условии использования ОПОС в качестве тонкодисперсного наполнителя. Показано, что негативный эффект разуплотнения РЗЭКМ при введении армирующих волокон может быть компенсирован увеличением объемной доли заполнителя.

2. Установлено, что РЗЭКМ, в качестве тонкодисперсного наполнителя которых использован молотый кварцевый песок, характеризуются повышенными физико - механическими показателями (в зависимости от выбранной характеристики, отличие от РЗЭКМ, наполненных ОПОС, составляет 4...14%) при сохранении достаточно высокого значения средней плотности (3200...3400 кг/м<sup>3</sup>).

3. 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%. Для оптимальных составов РЗЭКМ предел прочности при изгибе достигает 34 МПа.

5. Установлено, что при одновременном увеличении объемной доля эпоксидного компаунда и объемной доли армирующих волокон сопротивление ударным нагрузкам может быть увеличено на 225...280%. Для оптимальных составов РЗЭКМ сопротивление удару достигает 150 МДж/м<sup>3</sup>.

6. Предложен метод прогнозирования физико - механических и эксплуатационных свойств РЗЭКМ, основанный на использовании гетероассоциативных искусственных нейронных сетей (ИНС). Сформулированы требования к топологии ИНС и функциям активации узлов скрытого слоя. Показана эффективность предложенного метода при прогнозировании водопоглощения РЗЭКМ.

7. Предложен метод многокритериальной оптимизации, основанный на использовании автоассоциативных ИНС. Определены взаимосвязи между характером требований к оптимизируемым параметрам и топологией ИНС. Показана эффективность предложенного метода при оптимизации РЗЭКМ по четырем свойствам: средней плотности, пределу прочности при сжатии, сопротивлении ударным нагрузкам и модулю упругости. С использованием предлагаемого метода установлены области равных оценок качества РЗЭКМ.

## **ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ АЭ - КОНТРОЛЯ. АКУСТИКО - ЭМИССИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **5.1. МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ**

Быстрый прогресс средств вычислительной техники (ВТ), происходящий в последние десятилетия, явился одним из стимулов развития методов неразрушающего контроля (НК). Неразрушающий контроль становится одним из приоритетных направлений в области повышения качества. Возможности некоторых методов часто оказывались ограниченными высокой сложностью обработки и интерпретации эмпирических данных. Применение средств ВТ позволяет многим устранить указанные ограничения, и подобные методы, получая наибольшую выгоду от использования совместно со средствами ВТ, выдвигаются в исследованиях на первые места.

Основной задачей неразрушающего контроля является обнаружение дефектов и определение их параметров. Существуют два основных классификационных признака, в соответствии с которыми разделяют методы НК:

1. Физическая основа метода.
2. Свойства материала, которые могут быть определены данным методом.

При классификации по первому признаку выделяют, в частности:

1. Ультразвуковой метод НК.
2. Радиационный метод НК.
3. Магнитный метод НК.
4. Вихретоковый метод НК.
5. Капиллярный метод НК.

Каждый из методов НК в силу присущих ему особенностей имеет определенную область применения и определенные ограничения.

#### **5.1.1. Ультразвуковые методы**

При ультразвуковой дефектоскопии используются акустические колебания высокой частоты (0,02...25 МГц), возбуждаемые в контролируемом объекте *внешним источником*.

Основными методами ультразвукового контроля являются: эхо-метод, резонансный метод и импедансный метод.

Использование эхо - метода включает возбуждение в контролируемом объекте акустических колебаний с последующей регистрацией сигнала, отраженного от дефектов и свободных границ объекта контроля и искаженного внутренними неоднородностями — кавернами, раковинами, трещинами [47]. В качестве информативных параметров выступают время прихода или амплитуда импульсов. Сравнивая исходный и зарегистрированный сигналы, можно сделать вывод о расположении и характере дефекта.

Эхо - метод может быть использован для определения динамических характеристик и прочности материала, локализации возникающих при изготовлении дефектных зон, а также для определения толщины слоя, разрушенного при коррозии или под воздействием низких или высоких температур [124]. Ультразвуковой эхо-метод широко применяется при контроле качества сварных соединений [37].

Вследствие затухания, рассеяния и отражения акустических сигналов чувствительность эхо - метода достаточно быстро падает с увеличением расстояния от приемного преобразователя до дефекта, что создает определенные трудности при контроле объектов большого размера [47].

Импедансный метод основан на оценке механического сопротивления контролируемого изделия в точке его контакта с датчиком, возбуждающим акустические колебания. На основании анализа соотношения амплитуд исходного и зарегистрированного сигналов могут быть выполнены количественные оценки размеров и формы дефекта. Точность таких оценок обычно невелика, что обусловлено нестабильностью передаточных характеристик акустического тракта [83].

Резонансный метод основан на регистрации амплитуд колебаний на собственных частотах контролируемого объекта. Известно [124], что собственная частота колебаний чувствительна к изменению состава сырья и технологии изготовления КМ. Собственная частота находится в корреляционной зависимости с динамическим модулем упругости и динамическим коэффициентом Пуассона.

Применение резонансного метода затрудняется необходимостью изготовления образцов строго определенной (удлиненной) формы с постоянным поперечным сечением. Кроме этого, использование резонансного метода для контроля материалов на начальных стадиях структурообразования может приводить к их разрушению.

### 5.1.2. Радиационные методы

Радиационный метод НК основан на регистрации коротковолнового электромагнитного излучения, прошедшего через контролируемый объект. При контроле немагнитных материалов используется рентгеновское излучение, при контроле металлических — коротковолновое  $\gamma$ -излучение или поток нейтронов [98].

Условия обнаружения и индикации дефекта определяются его размерами, ориентацией и веществом, заполняющим пустоты. Детекторами излучения обычно являются радиографические пленки или флюоресцирующие экраны. В последнее время распространение получают твердотельные детекторы [96].

Наиболее существенным недостатком радиационного НК является сложность обеспечения безопасности обслуживающего персонала. К недостаткам радиационного метода относят также: нечувствительность к плоским дефектам [74], высокую зернистость получаемых в процессе контроля рентгеновских изображений. Последняя наиболее явно выражена при использовании источников низкой мощности совместно с электронно - оптическими усилителями изображения.

Радиационный контроль осложняется трудностью коллимации рентгеновского и, в особенности,  $\gamma$ -излучения, обусловленной отсутствием материалов, преломляющих и отражающих эти излучения при не слишком малых углах падения.

### 5.1.3. Магнитные методы

Магнитный метод НК применим при контроле ферромагнитных материалов. Данный метод основан на взаимодействии создаваемого в изделии магнитного поля с дефектом, вносящим искажения в картину поля. Визуализация поля осуществляется при помощи порошков ферромагнитных материалов, их суспензий в жидкости, или феррозондов [96].

Недостатком магнитного метода является возможность обнаружения только поверхностных или подповерхностных дефектов ферромагнитных материалов. Магнитный метод НК не дает прямой информации о форме и размерах дефектов.

### 5.1.4. Вихретоковые методы

Вихретоковый (электромагнитный) метод основан на регистрации изменений электромагнитного поля вихревых токов, наводимых возбуждающей катушкой в электропроводящем объекте контроля [84].

Как и в случае магнитного НК, недостатком вихретокового НК является применимость его только к контролю электропроводящих материалов, наиболее часто — металлов. Кроме этого, применение вихретокового НК ограничивается сравнительной сложностью измерительной аппаратуры.

#### 5.1.5. Капиллярные методы

Капиллярный метод основан на наблюдении проникновения красящих веществ в поверхностные дефекты материала. Данный метод применяется для контроля сварных соединений в некоторых отраслях машиностроения [72].

Контроль капиллярным методом включает: очистку поверхности контролируемого объекта; нанесение пенетранта (вещества, обладающего высокой проникающей способностью); удаление излишков пенетранта; нанесение проявителя [74]. Для увеличения чувствительности капиллярного метода в качестве пенетранта и проявителя могут использоваться люминесцентные вещества. В этом случае после нанесения пенетранта контролируемый объект подвергается действию ультрафиолетового излучения.

Недостатками капиллярного метода НК являются трудоемкость и неприменимость для обнаружения дефектов, расположенных в глубине исследуемого объекта.

Таким образом, для большинства известных активных методов НК — ультразвуковых, радиационных, магнитных, вихретоковых и капиллярных — характерна определенная ограниченная область применения.

### 5.2. АКУСТИКО - ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 5.2.1. Явление акустической эмиссии

Акустической эмиссией (АЭ) называется явление излучения упругих волн в результате локальной динамической перестройки структуры материала [35]. Данное определение подчеркивает общность признаков, которыми обладают все механизмы АЭ. Источниками АЭ являются элементы структуры материала, подвергаемые перестройке в случае локального изменения поля внутренних напряжений при достаточно высокой скорости этого изменения [115]. Сигналами АЭ сопровождаются любые изменения структуры твердого тела, связанные с образованием и развитием дефектов [93].



Порожденное развивающимися дефектами, эмиссионное акустическое излучение несет о них определенную информацию.

Отличительной чертой АЭ - методов является отсутствие внешнего источника акустических сигналов; в качестве последнего выступает объем контролируемого объекта. Поэтому метод АЭ относят к *пассивным* методам контроля и диагностики твердых тел [4, 93].

В ряде случаев пассивные методы являются более удобными. В частности, АЭ позволяет оперативно определять динамические характеристики дефектов, такие как момент возникновения, их скорость, направление движения. Преимуществом метода АЭ является возможность обнаружения дефектов, имеющих форму и ориентацию, не позволяющую обнаружить их традиционными методами [35].

Систематические исследования АЭ начаты в 1948 г, тогда же был впервые применен пьезоэлектрический преобразователь акустических сигналов в электрические. Особенности сигналов АЭ при разрушении металлов интенсивно исследовались в начале 50-х годов XX столетия.

Механизмы возникновения и характеристики АЭ - излучения получили достаточно полное освещение в работах Г. Данегана, выполненных в 60-х гг XX столетия. В этих работах была, в частности, установлена зависимость между коэффициентом интенсивности напряжений в вершине растущей трещины и активностью АЭ [131].

Закономерности процесса излучения продольных и поперечных волн развивающимися трещинами, а также физические модели и основные закономерности процессов излучения волн Рэлея усталостными поверхностными и подповерхностными трещинами были исследованы в работах [21, 22]. Показано, что в процессе образования и роста трещины могут излучаться как объемные, так и поверхностные волны. Установлено, что метод АЭ - контроля с использованием объемных волн может быть реализован в тех случаях, когда размеры объекта контроля достаточно велики.

Амплитуды волн АЭ, их распределение, частотные спектры и временные характеристики импульсов в зависимости от параметров трещин, характера процесса нагружения, упругих и прочностных свойств материала определены в работе [87]. Указано, что в случае ограниченных размеров контролируемых объектов от их поверхностей происходит многократное переотражение объемных волн, вследствие чего последние несут искаженную информацию об объекте изучения. В этом случае для регистрации акустической эмиссии с минимальными искажениями предпочтительнее использовать поверхностные волны. Необходимость селекции мод АЭ - излучения отмечена также в ряде работ Г. Данегана [152, 153, 154, 155].

Важнейшим механизмом, приводящим к возникновению АЭ, является рост трещин [19, 93]. АЭ при развитии трещины вызвана динамической разгрузкой части материала, примыкающего к ее берегам. Скачкообразный характер развития трещины (изменение ее направления и пульсация скорости) также является причиной излучения механических волн [93]. Поэтому АЭ - контроль во многих случаях позволяет обнаружить ранние стадии трещинообразования, предшествующие разрушению объекта.

Характер сигналов АЭ весьма разнообразен. В зависимости от типа источника АЭ могут излучаться как импульсные так и непрерывные сигналы. Наиболее характерным примером импульсной АЭ являются сигналы, генерируемые развивающейся трещиной; примером непрерывного сигнала является АЭ, возникающая в процессе пластической деформации металлов.

#### 5.2.2. Особенности АЭ - контроля ПКМ

Как было отмечено выше, требования к характеристикам акустического и электронного трактов аппаратуры, а также к алгоритмам анализа сигналов АЭ определяются в зависимости от акустических характеристик исследуемого материала с учетом возможных дефектов его структуры. В то же время существующая в настоящее время аппаратура АЭ - контроля и методики анализа сигналов АЭ разрабатывались применительно к испытаниям металлов.

В полимерных композиционных материалах, свойства которых отличаются от свойств идеально упругой среды, скорость распространения акустических волн зависит не только от плотности и упругих свойств, но также от вязкости, пластичности и степени структурной неоднородности материала. Указанные особенности ПКМ являются причиной дисперсии, интерференции и рассеяния акустических волн в результате их отражения и преломления на границах неоднородностей [124].

Неразрушающий контроль композиционных материалов методом АЭ встречает ряд серьезных затруднений, так как метод АЭ более всего подходит для исследования процесса развития микроскопических дефектов [150]. Известно, что активность и интенсивности АЭ в процессе разрушения образца КМ возрастают; однако эти параметры слабо связаны с общим числом дефектов в материале. Более того, описаны случаи, когда увеличение числа макроскопических дефектов в ПКМ сопровождалось снижением активности АЭ. Акустико-эмиссионное исследование подобных ПКМ возможно только в том случае, если развитие микродефектов в них стимулировано не механиче-

ским нагружением, а специальными воздействиями, такими как микроволновое или инфракрасное излучения [150].

Таким образом, акустико - эмиссионное исследование структурообразования РЗЭКМ встречает ряд серьезных трудностей, преодоление которых возможно при условии использования специализированных аппаратурных решений и методик анализа, разработанных применительно к исследованию РЗЭКМ. Разработка подобных средств и методик должна быть выполнена на основании анализа существующих аппаратных и программных решений и, в то же время, учитывать специфические черты объекта контроля — характерные амплитуды и частоты (длительности импульсов), а также необходимые значения длительности экспериментов.

### 5.3. АППАРАТНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

АЭ - контроль ЭКМ специального назначения предполагает использование электронной аппаратуры, регистрирующей слабые акустические сигналы в условиях посторонних помех [35].

Схему регистрации сигналов АЭ можно представить состоящей из:

- источника сигналов АЭ и канала передачи (объекта контроля);
- преобразователя акустических сигналов в электрические;
- радиоэлектронной аппаратуры.

Выходная системная функция источника и переходная функция канала передачи описывают преобразование акустических величин. Переходная системная функция приемного преобразователя (ПП) описывает электрическую реакцию на механическое воздействие. Системные функции аппаратуры описывают преобразование электрических величин.

Передаточная характеристика объекта и сигнал на входе ПП в общем определяются их геометрией. Примем, вслед за исследованиями [43, 80], следующие обозначения:

$S(t)$  — сигнал АЭ;

$G(t, \dots)$  — передаточная характеристика объекта;

$X(t, \dots)$  — сигнал на входе ПП;

$U(t)$  — отклик ПП.

Если система регистрации линейна и инвариантна во времени, то ее анализ упрощается при переходе в частотную область. Фурье - образы сигналов и характери-

стик есть функции в пространстве обратных времен (частот) и обратных длин (волновых чисел), а их вид зависит от числа переменных, которыми определяется значение сигнала.

Если сигнал АЭ не зависит от положения источника; он связан со своим Фурье - образом преобразованиями:

$$\begin{aligned}\tilde{S}(\omega) &= \int S(t)e^{-i\omega t} dt; \\ S(t) &= \frac{1}{2\pi} \int \tilde{S}(\omega)e^{-i\omega t} d\omega,\end{aligned}\tag{5.1}$$

где  $\tilde{S}(\omega)$  — системная (выходная) функция источника.

Системная функция объекта контроля определяет механический сигнал на входе ПП. Для ПП с плоской чувствительной зоной:

$$\begin{aligned}\tilde{G}(\omega, k_1, k_2) &= \iiint G(t, x_1, x_2)e^{-i(\omega t + k_1 x_1 + k_2 x_2)} dt dx_1 dx_2; \\ G(t, x_1, x_2) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \tilde{G}(\omega, k_1, k_2)e^{-i(\omega t + k_1 x_1 + k_2 x_2)} d\omega dk_1 dk_2,\end{aligned}\tag{5.2}$$

где  $\tilde{G}(\omega, k_1, k_2)$  — переходная функция контролируемого объекта.

Наиболее общей задачей АЭ - контроля является восстановление системной функции источника  $\tilde{S}(\omega)$  на основании системных функций среды и приемного преобразователя. Как будет показано ниже, в общем случае эта задача — как и любая обратная некорректная задача — не имеет однозначного решения.

### 5.3.1. Дисперсно - наполненный РЗЭКМ как канал передачи сигнала

Важнейшим отличием РЗЭКМ от традиционных объектов АЭ - контроля является наличие нескольких дисперсных фаз. Гетерогенная структура РЗЭКМ оказывает существенное влияние на акустические свойства и передаточные характеристики изделий.

Модуль упругости наполнителя (оптического стекла ТФ-110) может быть найден по методике, описанной в работе [5]; он оказывается равным 58,5 ГПа.

Известно [17], что модуль упругости полимерного компаунда определяется деформативными свойствами матрицы и объемным содержанием тонкодисперсного наполнителя:

$$E = E_m \left(1 + 11\nu_f^{1,7}\right),\tag{5.3}$$

где  $E_m$  — модуль упругости матрицы;  
 $v_f$  — объемная степень наполнения.

Следует отметить, что вычисленное по выражению (5.3) значение модуля оказывается несколько выше значений, полученных экспериментально (см. гл. 3, п. 3.5). Данное обстоятельство может быть объяснено протеканием релаксационных процессов при выбранной скорости нагружения образцов. Частоты сигналов АЭ находятся ультразвуковом диапазоне, поэтому соотношение (5.3) позволяет выполнить вполне адекватную оценку акустических свойств ЭК.

Плотность компаунда выражается через плотности матричного материала и наполнителя:

$$\rho = \rho_m + (\rho_f - \rho_m)v_f, \quad (5.4)$$

где  $r_m$  — плотность матрицы;  
 $r_f$  — плотность наполнителя.

Выражения (5.3) и (5.4) позволяют определить скорость распространения механических колебаний в компаунде:

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{E_m(1 + 11v_f^{1,7})}{\rho_m + (\rho_f - \rho_m)v_f}}. \quad (5.5)$$

Для диапазона  $v_f \in [0; 0,16]$  характерны низкие значения скорости звука. Рост скорости наблюдается для компаундов, объемная доля наполнителя в которых превышает 16% (рис. 5.1)

Следует отметить, что вычисленное в соответствии с выражением (5.5) значение скорости звука оказывается несколько завышенным, что связано с отличной от нуля пористостью ЭК.

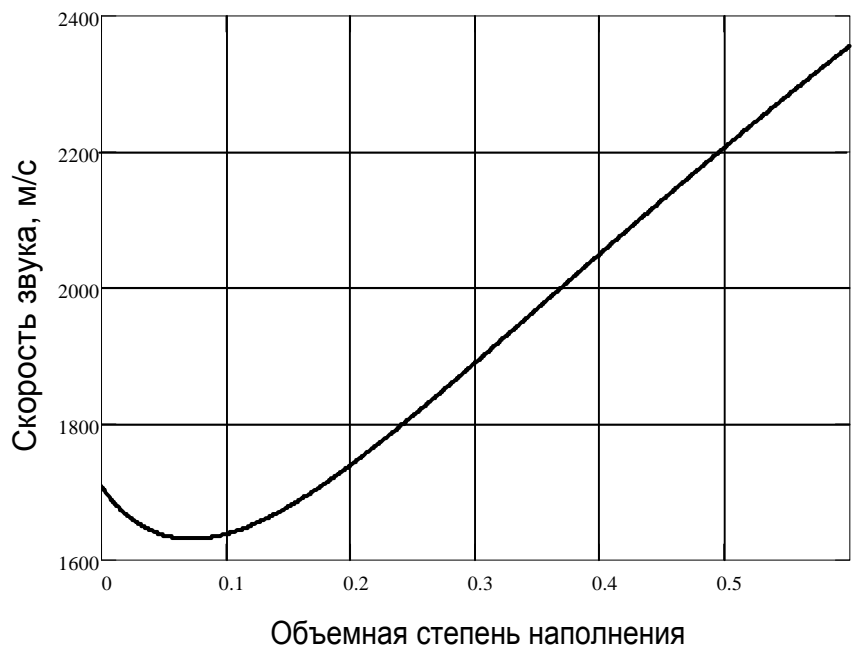


Рис. 5.1. Зависимость скорости звука от объемной степени наполнения полимерного компаунда.

Для учета влияния пористости можно использовать известную связь между истинной и средней плотностью.

Полагая, что пористость достаточно мала и не оказывает влияние на модуль упругости (фактически, влияние неявно учтено в выражении для модуля), получим:

$$V(v_f, \Pi) = \sqrt{\frac{E_m(1 + 11v_f^{1,7})}{(\rho_m + (\rho_f - \rho_m)v_f)(1 - \Pi)}}, \quad (5.6)$$

где  $\Pi$  — пористость компаунда.

Как показывают результаты проведенных исследований, пористость ПК определяется степенью заполнения и для компаунда на основе оптического стекла ТФ-100 удовлетворительно аппроксимируется зависимостью:

$$\Pi(v_f) = 0,0125 - 0,0034v_f - 0,0361v_f^2 + 0,183v_f^3. \quad (5.7)$$

Поэтому для скорости звука в ПК имеет место следующая полуэмпирическая зависимость:

$$V(v_f) = \sqrt{\frac{E_m(1 + 11v_f^{1,7})}{(\rho_m + (\rho_f - \rho_m)v_f)(0,9875 + 0,0034v_f + 0,0361v_f^2 - 0,183v_f^3)}}. \quad (5.8)$$

Зависимость (5.8) представлена на рис. 5.2.

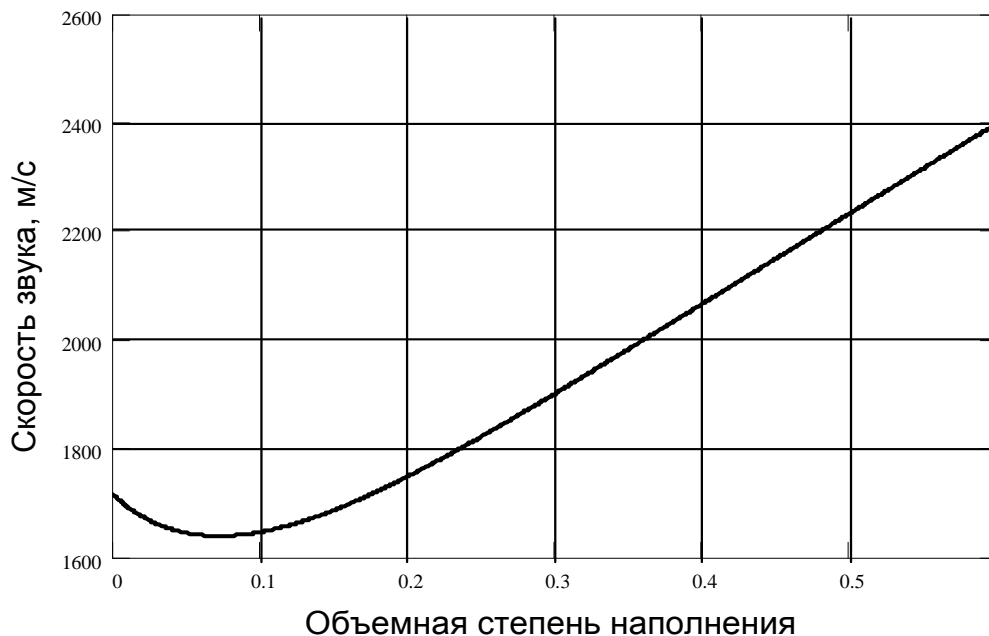


Рис. 5.2. Зависимость скорости звука от объемной степени заполнения полимерного компаунда, построенная с учетом изменения пористости в процессе заполнения

Сравнивая зависимости на рис. 5.1 и 5.2, можно отметить, что при оптимальном наполнении ( $v_f = 0,45...0,5$ ) расхождение не превышает 2,2%. Это позволяет при проведении оценочных расчетов использовать не столь громоздкое соотношение (5.5).

Собственные частоты объекта АЭ - контроля, являющегося системой с распределенными параметрами, определяются его деформативными характеристиками.

Для линейного осциллятора длиной  $l$  и моды с наименьшей частотой:

$$\omega = \pi \frac{V}{l}, \quad (5.9)$$

где  $\omega$  — круговая частота;  
 $V$  — скорость волны.

Тогда

$$\omega = \frac{\pi}{l} \sqrt{\frac{E_f}{\rho_f}}. \quad (5.10)$$

Линейный размер частиц наполнителя связан с удельной поверхностью соотношением:

$$l = \frac{3}{\rho_f S_s}, \quad (5.11)$$

где  $S_s$  — удельная поверхность.

Тогда

$$\omega = \frac{\pi \rho_f S_s}{3} \sqrt{\frac{E_f}{\rho_f}}. \quad (5.12)$$

Принимая удельную поверхность наполнителя равной 200 м<sup>2</sup>/кг, получим:

$$\omega \approx 1,066 \cdot 10^6 \sqrt{\frac{5,85 \cdot 10^{10}}{5100}} \approx 3,61 \cdot 10^9 \text{ рад/с}. \quad (5.13)$$

Таким образом, частота собственных колебаний находится в гиперзвуковом диапазоне; для колебаний данного диапазона затухание весьма велико. Поэтому влияние резонансных свойств тонкодисперсного наполнителя на частотные характеристики объекта АЭ - контроля не существенно.

Для оценки влияния крупного заполнителя также может быть использован аналогичный подход. Зависимость собственной частоты от размера частиц приведена на рис. 5.3.

Как следует из приведенной зависимости, для всех фракций заполнителя собственные частоты превышают 500 кГц. При использовании стандартных пьезопреобра-

зователей отклик на частоты данного диапазона будет весьма низким, поэтому резонансные свойства заполнителя не оказывают существенного влияния на частотные свойства РЗЭКМ.

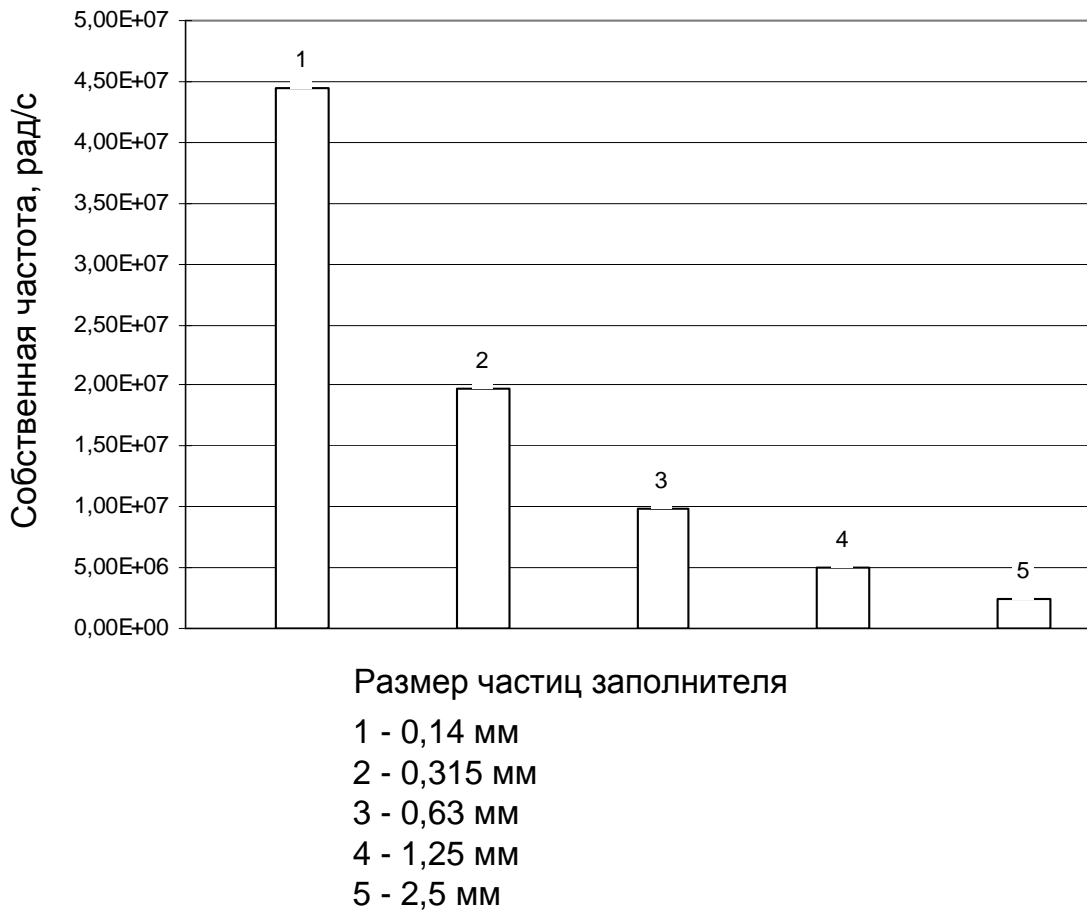


Рис. 5.3. Собственные частоты, обусловленные наличием заполнителя

Для наиболее простых форм контролируемых объектов может быть аналитически определена спектральная характеристика в форме  $\tilde{G} = \tilde{G}(\omega)$ .

Спектральные характеристики объекта цилиндрической формы, изготовленного из однородного материала, были найдены в работе [34]. Для нахождения модуля коэффициента передачи было использовано соотношение:

$$G(\omega, l, x, \alpha, \beta) = \sqrt{\frac{\operatorname{ch} 2\alpha(l-x) + \cos 2\beta(l-x)}{\operatorname{ch} 2\alpha l + \cos 2\beta l}}, \quad (5.14)$$

где  $\alpha$  — коэффициент затухания акустического сигнала, Нп/м;  
 $l$  — высота цилиндра, м;  
 $x$  — расстояние от ПП до источника АЭ, м;  
 $\beta$  — коэффициент фазы, равный отношению круговой частоты к скорости волны.



Было показано, что неравномерность частотной характеристики изменяется от 1 до  $\infty$  и для металлических материалов составляет 40 дБ.

Пусть производится регистрация сигнала АЭ, возникающей в образце цилиндрической формы, причем источник АЭ находится на расстоянии  $x$  от приемного преобразователя. Передаточную характеристику объекта можно определить на основании соотношения (5.14):

$$G(\omega, x, V) = \sqrt{\frac{\operatorname{ch} 2\alpha(l-x) + \cos 2(l-x) \frac{\omega}{V}}{\operatorname{ch} 2\alpha l + \cos 2 \frac{\omega}{V} l}}, \quad (5.15)$$

где  $\omega$  — круговая частота;  
 $V$  — скорость звука.

Коэффициент фазы гетерогенной системы изменяется вместе с изменением объемного содержания наполнителя. Используя выражение для скорости звука в ЭК, получим:

$$G(\omega, x, v_f) = \sqrt{\frac{\operatorname{ch} 2\alpha(l-x) + \cos \left( 2\omega(l-x) \sqrt{\frac{\rho_m + (\rho_f - \rho_m)v_f}{E_m(1+11v_f^{1,7})}} \right)}{\operatorname{ch} 2\alpha l + \cos \left( 2\omega l \sqrt{\frac{\rho_m + (\rho_f - \rho_m)v_f}{E_m(1+11v_f^{1,7})}} \right)}}. \quad (5.16)$$

Передаточные характеристики объекта в форме цилиндра высотой 0,05 м, соответствующие постоянному затуханию 1 Нп/м и частоте 100 кГц, приведены на рис. 5.4...5.7.

Следствием значительного затухания эмиссионного излучения в ПК является отсутствие выраженных полюсов функции  $\tilde{G} = \tilde{G}(\omega)$ .

Соотношение (5.16) получено в предположении постоянства коэффициента затухания и независимости его от частоты колебаний. Тем не менее, характер приведенных зависимостей позволяет сделать заключение о значительной локальной неравномерности частотных характеристик и малых интервалах между соседними экстремумами. Для РЗЭКМ при наличии крупного и мелкого наполнителей следует ожидать существенного усложнения кривых  $\tilde{G} = \tilde{G}(\omega)$ .

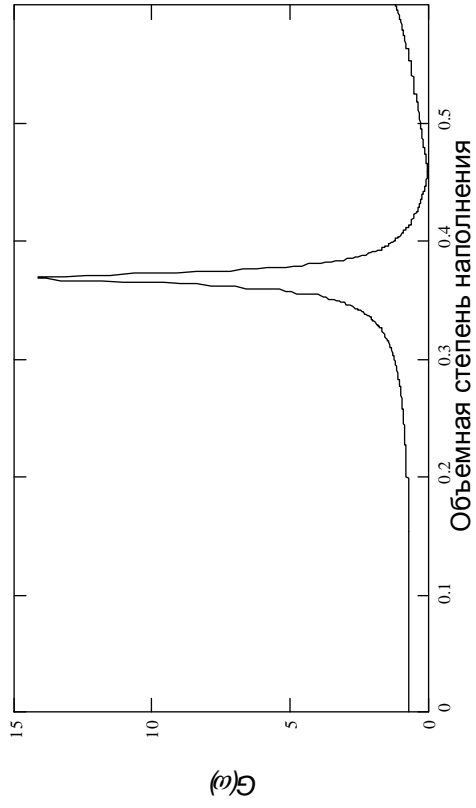


Рис 5.5. Переходная функция ЭК  
(расстояние между источниками АЭ и ПП  
составляет 0,0125 м)

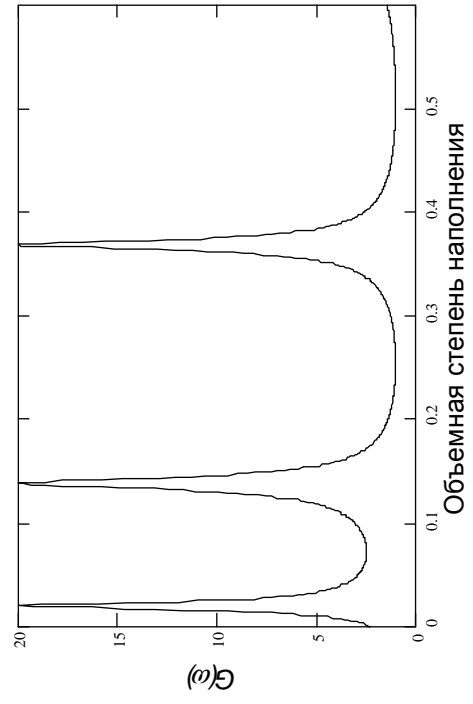


Рис 5.7. Переходная функция ЭК  
(расстояние между источником АЭ и  
ПП составляет 0,05 м)

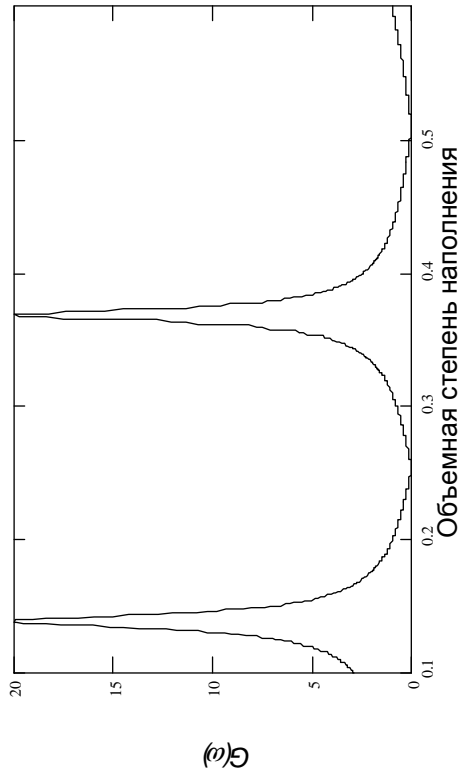


Рис 5.4. Переходная функция ЭК  
(источник АЭ находится вблизи ПП)

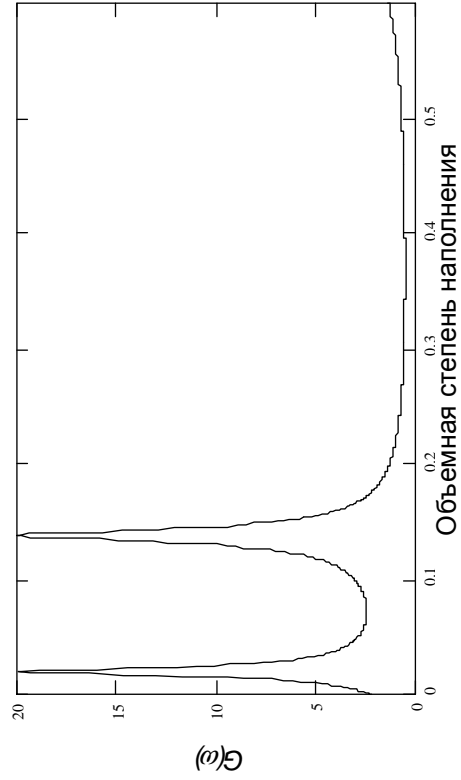


Рис 5.6. Переходная функция ЭК  
(расстояние между источником АЭ и  
ПП составляет 0,025 м)

Кривые на рис. 5.4...5.7 отражают установившуюся реакцию контролируемого объекта на гармоническое воздействие с частотой 100 кГц. Определение реакции на  $\delta$ -импульс в принципе также может быть выполнено на основании соотношения (5.14), однако переход во временную область связан со значительными трудностями математического характера.

Грубая оценка длительности импульса может быть выполнена на основании следующих соображений. Пусть источник импульса АЭ находится на расстоянии  $l$  от приемного преобразователя. Время распространения импульса в матрице:

$$\tau_1 = l \sqrt{\frac{\rho_m}{E_m}}. \quad (5.17)$$

Время распространения в материале наполнителя:

$$\tau_2 = l \sqrt{\frac{\rho_f}{E_f}}. \quad (5.18)$$

Тогда длительность импульса:

$$\tau = l \left( \sqrt{\frac{\rho_m}{E_m}} - \sqrt{\frac{\rho_f}{E_f}} \right). \quad (5.19)$$

Если размер контролируемого объекта составляет 0,05 м, то верхний предел увеличения длительности составит около 19 мкс, что отвечает частотному диапазону от 53 кГц и выше.

### 5.3.2. Приемные преобразователи АЭ

Выбор ПП, выполняющего преобразование упругих колебаний поверхности исследуемого объекта в электрические сигналы, является одной из основных задач, возникающих при АЭ - контроле.

Минимальные искажения при могут быть достигнуты при использовании интерферометрических ПП [35, 73]. При фокусировке лазерного луча возможно уменьшение диаметра контролируемой области до  $10^{-4}$  м и менее, что позволяет регистрировать механические колебания в частотном диапазоне до нескольких мегагерц. Оптический метод основан на использовании в качестве ПП двухлучевого интерферометра когерентного лазерного излучения. Одним из зеркал интерферометра является отражающая поверхность исследуемого предмета, а колебания поверхности материала регистрируются с помощью интерферометрической измерительной головки [73]. Недос-

татком интерферометрического метода является крайняя сложность аппаратурной реализации.

Разновидностью интерференционного датчика является описанное в работе [156] волоконно-оптическое устройство, включающее два отрезка световода, закрепленных в полый трубке на некотором расстоянии друг от друга таким образом, чтобы акустические колебания приводили к изменению расстояния между их торцевыми гранями.

Индукционные преобразователи обладают или низкой чувствительностью или значительной инерционностью [73]. Конденсаторные ПП обладают равномерной частотной характеристикой, однако повышение их чувствительности обычно достигается увеличением площади, что накладывает ограничения на спектр регистрируемого эмиссионного излучения.

Возможность применения акселерометра для долговременного контроля состояния сосудов давления в первом контуре энергетической установки АЭС отмечена в работе [148].

Наибольшее распространение получили приемные преобразователи, принцип действия которых основан на явлении пьезоэффекта. Подобные ПП содержат в качестве рабочего элемента *пьезоэлектрик* — кристаллический диэлектрик, способный поляризоваться под воздействием приложенного механического напряжения. Пьезоэлектриками являются сегнетова соль, пьезокварц, титанат бария, твердые растворы титаната - цирконата свинца, ниобат и танталат лития, ниобат свинца, титанат висмута, некоторые полимеры (например, сополимеры поливинилиденфторида), а также многие полупроводники: селен, нитрид алюминия, антимонид индия, сульфид и селенид кадмия, оксид и сульфид цинка, арсенид, фосфид и антимонид галлия [143].

Пьезоэлектрические ПП (ППП), предназначенные для контроля сосудов давления, топливных хранилищ, теплообменников, объектов ядерной энергетики, выпускаются фирмами *Physical Acoustic Corp.* (США) и *Dunegan Engineering Consultants Inc.* (США). Преобразователи, выпускаемые фирмой *Physical Acoustic Corp.* проходят калибровку с соответствии с нормативными документами [126, 127].

Основная особенность пьезоэлектрических ПП — резонансные свойства. Избирательность ППП, ограничивая частотный диапазон анализируемых сигналов, в то же время позволяет добиться наибольшей чувствительности. Частотные характеристики преобразователей, выполненных из различных материалов, существенно отличаются друг от друга.

Весьма высокую чувствительность имеют датчики на основе керамики ПКР-1 [123]. Средняя чувствительность датчика (пластины диаметром 20 мм) из этого мате-

риала в полосе частот 200...250 кГц — более 400 мкВ/Па; средняя чувствительность в полосе 180...270 кГц — около 200 мкВ/Па. Для частотной характеристики ПКР-1 характерно наличие двух пиков на частотах 210 кГц (600 мкВ/Па) и 400 кГц (180 мкВ/Па). На частотах ниже 120 кГц чувствительность датчика резко падает.

Датчики с аналогичными геометрическими размерами, изготовленные на основе наиболее распространенного материала ЦТС-19, имеют два пика чувствительности на частотах 180 кГц (180 мкВ/Па) и 400 кГц (90 мкВ/Па). Средняя чувствительность в диапазоне 120...600 кГц — около 30 мкВ/Па; в диапазоне 0...100 кГц — менее 10 мкВ/Па [123].

Датчики на основе пьезополупроводниковой текстуры ХГС-2, имеют высокую чувствительность в диапазоне 190...600 кГц (около 190 мкВ/Па). Однако амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) подобных датчиков в полосе частот 300...600 кГц чрезвычайно неравномерна; пиковая чувствительность 300 мкВ/Па приходится на частоту 270 кГц. Недостатком преобразователей, выполненных из материала ХГС-2, является низкая температура Кюри (около 40<sup>0</sup>С). Пьезокерамика ПКР-1 стабильно работает при температурах до 150<sup>0</sup>С. Использование керамики ЦТС-19 или ЦТС-23 отодвигает верхнюю границу диапазона рабочих температур до 200<sup>0</sup>С, а преобразователи на основе ПКР-26 работоспособны при температурах до 300<sup>0</sup>С.

Приемное устройство с нелинейной частотной характеристикой изменяет спектр принимаемого сигнала [123]. Повышение чувствительности достигается при приближении характера перемещений на торце ПП при собственных колебаниях к характеру перемещений в падающей волне. Вследствие малости внешних воздействий пьезоэлектрический ПП можно считать линейной динамической системой; в общем случае отклик плоского пьезопреобразователя выражается интегральной характеристикой [43]:

$$\tilde{U}(\omega) = \frac{1}{4\pi^2} \iint \tilde{X}(k_1, k_2, \omega) \tilde{H}(k_1, k_2, \omega) C(k_1, k_2, \omega) dk_1 dk_2, \quad (5.20)$$

- где
- $\tilde{U}(\omega)$  — Фурье-образ отклика (спектр сигнала на выходе ПП);
  - $\tilde{X}$  — частотно-волновой спектр входного воздействия (произведение спектральной функции источника и Фурье-образа передаточной характеристикой среды, в которой распространяется АЭ - излучение);
  - $\tilde{H}$  — частотно - волновая характеристика (ЧВХ) ПП;
  - $C$  — геометрическая характеристика (ГХ) ПП.

Геометрическая характеристика приемного преобразователя  $C(k_1, k_2, \omega)$  может быть определена аналитически [43]:

$$C(k_1, k_2) = \frac{1}{s} \iint_s e^{i(k_1 r_1 + k_2 r_2)} dr_1 dr_2, \quad (5.21)$$

где  $s$  — чувствительная зона ПП

В работе [43] определены ГХ для ПП с чувствительными зонами в форме прямоугольника и круга. В последнем случае ГХ центрально - симметрична:

$$C(k_1, k_2) = 2 \frac{J_1\left(R\sqrt{k_1^2 + k_2^2}\right)}{R\sqrt{k_1^2 + k_2^2}}, \quad (5.22)$$

где  $J_1$  — функция Бесселя первого порядка;  
 $R$  — радиус ПП.

Зависимость (5.22) для ПП единичного радиуса представлена на рис. 5.8.

Трудности перевода механического сигнала в электрический связаны с неравномерностью частотной характеристики ПП, а также с тем, что часто размеры рабочей части преобразователей оказываются гораздо большими, чем размеры изучаемых дефектов [73].

Известно [152], что демпфированный ППП с малой апертурой более чувствителен к сигналам, приходящим из объема исследуемого материала. Малоапертурный недемпфированный преобразователь чувствителен к поверхностным волнам.

Апертура ППП оказывает существенное влияние на его резонансные свойства. Для малогабаритных ППП максимум спектральной чувствительности приходится на диапазон частот более 200 кГц (рис. 5.9), хотя известны широкополосные ППП.

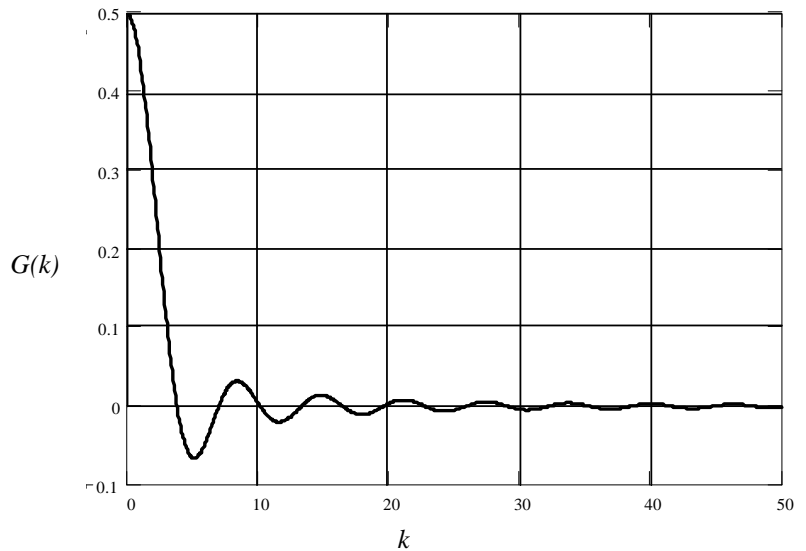


Рис. 5.8. Геометрическая характеристика ПП с чувствительной зоной в форме круга единичного радиуса (зависимость построена на основании результатов, полученных в [43])

### 5.3.3. Устройства регистрации

В настоящее время известны приборы АЭ - контроля общего назначения, предназначенные преимущественно для исследования металлов.

К приборам общего назначения относятся: приборы серии АФ [3, 95], анализаторы волн напряжений (АВН-1, АВН-2) [96], а также ряд зарубежных контрольно - измерительных систем, например приборы серии 3000 фирмы *Dunegan Corp.*, приборы серий *SPARTAN* и *DiSP* фирмы *Physical Acoustic Corp.*, приборы серии *AESmart-2000* фирмы *Dunegan Engineering Consultants Inc.* и ряд других.

Большинство приборов общего назначения выполняют регистрацию амплитудных и энергетических характеристик сигнала акустической эмиссии: интенсивности, количества импульсов, амплитуд и энергий одиночных импульсов. Структурная схема таких приборов включает приемный преобразователь и усилительный тракт, на выходе которого включено несколько измерителей характеристик [71].

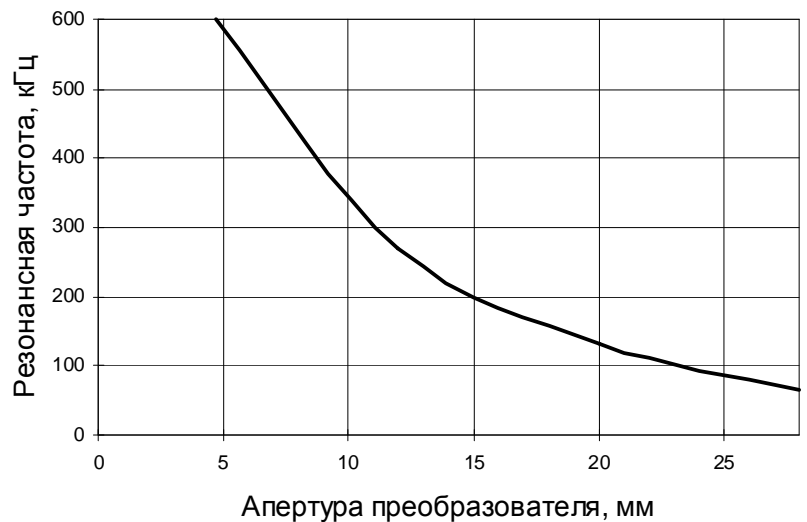


Рис. 5.9. Зависимость резонансной частоты от апертуры для пьезопреобразователей фирмы *Dunegan Engineering Consultants Inc.*

К приборам общего назначения относится двухканальный акустико - эмиссионный прибор АФ-15 [3]. Основные характеристики прибора приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Основные характеристики прибора АФ-15 [3]

Показатели	Величины
Коэффициент усиления электронно-акустического тракта, дБ	50...100
Эффективное значение собственных шумов, мкВ	7
Порог чувствительности усилительного тракта, мкВ	20
Стоимость (в ценах 1987 г), руб.	2300

Известна возможность применения прибора АФ-15 при АЭ - контроле строительных конструкций [56], однако в руководстве к прибору методики измерений не приводятся.

Отличительной чертой приборов серии DiSP является интеграция их с персональной ЭВМ [130]. Приборы серии DiSP выпускаются 8-ми, 16-ти, 24-х и 52-х канальными. Поставляющееся с приборами программное обеспечение позволяет в реальном времени выполнять анализ временных и частотных характеристик сигнала АЭ. Основным блоком приборов DiSP является 16-разрядная четырехканальная плата аналого-цифрового преобразователя (АЦП), подключаемая к электронно - вычислительной машине.

Недостатками приборов серии DiSP являются большие габариты и высокая стоимость (десятки тыс. долл. США).

При контроле в реальных условиях на вход приборов кроме сигналов АЭ воздействуют акустические и электромагнитные помехи. Основными помехами, частотный диапазон которых совпадает с частотным диапазоном АЭ, являются: шум от оседания частиц пыли; шум дождя; ультразвуковое излучение газовых струй, образующихся при нарушении герметичности сосудов [152].

Выделение сигналов АЭ на фоне помех является одной из наиболее сложных задач. В существующих приборах применяются амплитудная, частотная, временная и пространственная селекция [71], а также селекция мод [152].

Принцип действия амплитудных селекторов основан на различии уровней сигналов АЭ и посторонних помех. Надежность амплитудной селекции невелика, так как сигналы от развивающихся дефектов имеют энергетический уровень, сопоставимый или даже меньший, нежели уровень сигналов от внешних источников [71].

Частотная селекция реализуется включением в приемно-усилительный тракт фильтров (полосовых или верхних частот). Так, в работе [20] для исключения перегрузок тракта компонентами сигнала, не представляющими интереса для анализа, усиленные сигналы пропускались через фильтр высоких частот с частотой среза 50 кГц и затуханием 30 дБ.

Для определения оптимальной полосы пропускания фильтра и его частотной характеристики необходимы сведения о спектральном составе АЭ - сигнала и спектре посторонних помех. Повышение помехоустойчивости может быть достигнуто предварительным определением частотных диапазонов сигналов, порождаемых наводками в приемной аппаратуре. На основании полученных данных в ходе процедуры контроля производится вычитание из спектра результирующего сигнала спектральных составляющих, отвечающих посторонним помехам [149].

Известны комбинации частотной и амплитудной селекций. Так, основным методом подавления посторонних шумов, реализованным аппаратно в приборах фирмы



*Dunegan Engineering Consultants Inc.*, является использование отношения максимальной амплитуды в полосе частот от 100 кГц и более к максимальной амплитуде в полосе частот 20...60 кГц. Для данного отношения определяется минимальное значение (обычно 1,5...2; для измерений в условиях высокого уровня посторонних шумов — до 3), превышение которого классифицируется как событие АЭ. В приборах серии *AESmart 2000* для регистрации сигнала в указанных частотных диапазонах используются два различных ПП, разнесенные в пространстве контролируемого объекта на расстояние 250...300 мм [152, 153, 154, 155]. Укрупненная блок - схема аппаратуры приведена на рис. 5.10.

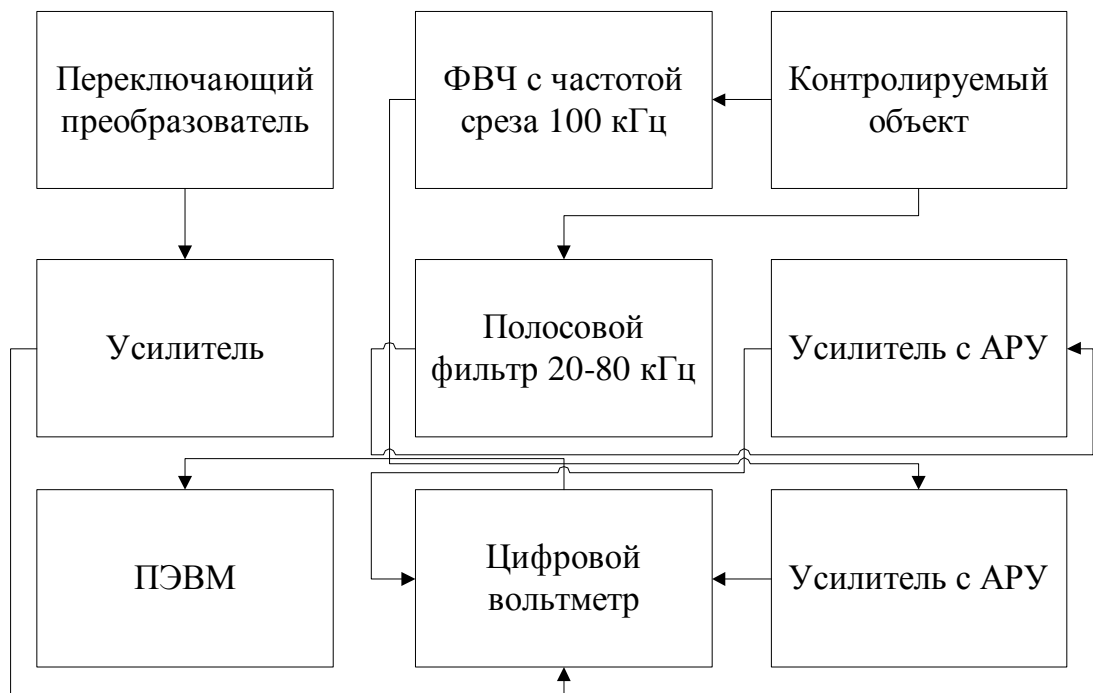


Рис. 5.10. Амплитудно - частотный селектор, используемый в приборах фирмы *Dunegan Engineering Consultants Inc.*

Принцип действия временных селекторов основан на различии в крутизне переднего фронта импульса АЭ и помехи. Длительность переднего фронта импульса АЭ значительно меньше длительности переднего фронта импульса от постороннего источника [71]. Применение временной селекции ограничивается дисперсионными свойствами объектов контроля.

В работе [145] приводится описание системы непрерывного мониторинга сосудов давления АЭС. В ходе мониторинга выполняется спектральный анализ сигналов АЭ, причем для компенсации дисперсии, приводящей к увеличению длительности пе-

реднего фронта импульса, производится учет различия в скоростях распространения для различных частотных составляющих информативных сигналов.

Пространственная селекция осуществляется посредством ограничения зоны с источниками, сигналы которых регистрируются приемной аппаратурой. Пространственная селекция может быть выполнена как на уровне исследуемого объекта (акустические экраны и т.д.), так и на уровне электронной аппаратуры (схемы измерения времен прихода импульсов от разнесенных ПП).

Селекция мод основана на высокой избирательности ПП к какой-либо волне или направлению перемещения. Упругие колебания в образце могут распространяться в виде продольных или сдвиговых объемных волн, волн Рэлея и волн Рэлея - Лэмба. ПП обычно имеют различную чувствительность в зависимости от типа принимаемой волны [43]. Применение селекторов мод сопровождается повышением акустической помехоустойчивости и дает возможность детального исследования волнового поля [73].

#### 5.3.4. Разработка аппаратуры регистрации АЭ

Цифровые методы обработки сигналов широко используются во многих областях науки и техники. Достигнутые в последнее время успехи в технологии интегральных схем и наличие специализированных цифровых процессоров существенно изменили ситуацию в оценке сравнительной сложности аналоговой и цифровой частей систем сбора и обработки информации. Реализация цифровой обработки стала возможной с появлением высокопроизводительных средств вычислительной техники (ВТ) и, в особенности, персональных электронно - вычислительных машин (ПЭВМ).

Применение процессорных обрабатывающих устройств дает возможность выполнять обработку сигнала с одновременным выделением многих параметров, позволяет увеличить удобство фиксации информации об объекте исследования и расширить возможности отображения информации.

Изложенные положения явились основной причиной применения в настоящей работе цифровой вычислительной техники в составе разработанного устройства регистрации сигналов АЭ.

Сложность системных функций источника  $\tilde{S}(\omega)$ , контролируемого объекта  $\tilde{G}(\omega)$  и приемного преобразователя приводит к необходимости привлечения простейших моделей сигнала, которые на начальном этапе позволят определить минимальные требования к системе регистрации сигнала АЭ. Правомерность привлечения таких моделей обусловлена искажением исходного спектрального состава эмиссион-

ного излучения (см. рис. 5.4...5.7; однако системная функция  $\tilde{G}(\omega)$  — *единственная*, для которой возможно сравнительно простое аналитическое выражение модуля).

Как типичный отклик приемной аппаратуры на сигнал дискретной АЭ может быть принят радиоимпульс, заполненный колебаниями на резонансной частоте ПП [35]:

$$U = e^{-\frac{t}{\tau}} \sin \omega_{nn} t, \quad (5.23)$$

где  $\omega_{nn}$  — резонансная частота ПП;  
 $\tau$  — длительность импульса, определяемая добротностью ПП и свойствами контролируемого объекта.

При разработке устройства сопряжения (УС) системы АЭ - контроля с ПЭВМ возможны два альтернативных решения.

Наличие серийных приборов регистрации и анализа сигналов АЭ, специально предназначенных для обработки (временной «свертки») сигналов АЭ позволяет выполнить простейшее УС, передающее в цифровой форме информацию в ПЭВМ. Преимуществом данного подхода является удобство фиксации экспериментальных данных; однако это преимущество часто не компенсируется затратами на разработку УС и ПО.

Отказ от аппаратной реализации алгоритмов обработки сигнала влечет существенное упрощение устройства, которое из устройства *анализа* превращается в устройство *регистрации*. Применение подобных устройств возможно при условии программной реализации алгоритмов анализа.

Отклик приемного преобразователя АЭ на механические колебания в материале является величиной, непрерывно изменяющейся во времени. Поэтому применение цифровых методов обработки сигнала АЭ возможно только после перехода к сеточному представлению, состоящему в последовательных операциях *квантования* и *дискретизации*.

Шаг квантования определяет динамический диапазон устройства регистрации и зависит от разрядности выбранного АЦП.

Дискретизация включает определение шага  $\Delta$  сетки во временной области и последующую регистрацию в ходе эксперимента значений выбранного параметра АЭ в дискретные моменты времени  $t_n = t_0 + \Delta n, n=1, 2, \dots$

Известно [102], что для сигнала, находящегося в полосе частот от 0 до  $f_c$  существует максимальное значение шага сетки во временной области:

$$\Delta = \frac{1}{2f_c}. \quad (5.24)$$

Если при дискретизации шаг сетки превышает значение, полученное по выражению (5.24), то в дискретном спектре появляются фиктивные составляющие  $f < f_c$ , обусловленные наличием в исходном сигнале составляющих с частотами, большими  $f_c$ . В этом случае дискретный спектр не будет адекватно отражать частотный состав сигнала на входе АЦП.

Требование (5.24) определяет минимальную частоту дискретизации сигнала АЭ:

$$f_s = 2f_u, \quad (5.25)$$

где  $f_u$  — верхняя граница частотного диапазона сигнала АЭ.

Согласно [93], основная доля спектральной мощности непрерывной АЭ приходится на диапазон до 100 кГц (что согласуется с приведенной выше оценкой акустических свойств РЗЭКМ).

Известны специализированные устройства для сбора данных, построенные на основе АЦП, время преобразования которых не превышает единиц микросекунд. Подобные АЦП могут быть использованы в УС непосредственно, однако стоимость их весьма высока (от 100 долл. США).

Возможность создания полнофункциональных систем сбора и обработки данных на основе звукового адаптера (ЗА) ПЭВМ отмечается в работе [64]. Подобные системы позволяют решать многие задачи измерений и контроля, и в то же время характеризуются на порядок меньшей стоимостью по сравнению со специализированными устройствами.

В ЗА на входе каждого АЦП расположен усилитель с коэффициентом усиления около 20 дБ. Однако разброс коэффициентов усиления для различных ЗА может достигать 10...15% [64], поэтому предпочтительнее усиливать сигнал до входа в ЗА, установленный в корпус ПЭВМ. Такой подход позволяет существенно снизить уровень помех, источником которых являются электронные компоненты ПЭВМ.

Максимальная частота дискретизации определяется типом применяемого ЗА. Для некоторых типов АЦП, включаемых фирмой *Creative Labs* в состав полупрофессиональных устройств для обработки звука (в частности, в состав устройств *SoundBlaster AWE*<sup>®</sup>), верхний предел частоты дискретизации составляет 60 кГц<sup>1</sup>. Однако значением частоты, которое гарантировано для всех современных АЦП данного

---

<sup>1</sup> Значение определено экспериментально для конкретного звукового адаптера.

класса, является 44100 Гц. Поэтому максимальное значение частоты аналогового сигнала, допускающего дискретизацию, не превышает 22050 Гц.

Таким образом, непосредственная дискретизация АЭ - сигнала при помощи АЦП ЗА невозможна: спектр сеточного представления сигнала будет полностью искажен составляющими, отвечающими частотам выше 22050 Гц, а среднее значение сигнала за время, обратное частоте дискретизации (45 мкс), будет близко к нулю.

Как показывают проведенные рядом авторов исследования, вид функции распределения амплитуд колебаний внутри упругого импульса АЭ (и внутри радиоимпульса сигнала на входе ПП) не обнаруживает существенной зависимости от состояния структуры материала. Поэтому во многих практических случаях целесообразно анализировать только огибающую импульсов. Такой подход позволяет снизить требования, предъявляемые к аналоговой части электронной аппаратуры, и дает возможность применения распространенных недорогих АЦП, интегрированных на ЗА ПЭВМ.

В данной работе для исследования процессов структурообразования ПКМ была использована установка, включающая исследуемый объем материала, приемный преобразователь упругих импульсов, широкополосный предварительный усилитель, широкополосный усилитель, фильтр верхних частот, детектор и аналого - цифровой преобразователь. Блок - схема акустоэлектронной части приемной аппаратуры показана на рис. 5.11. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 5.12.

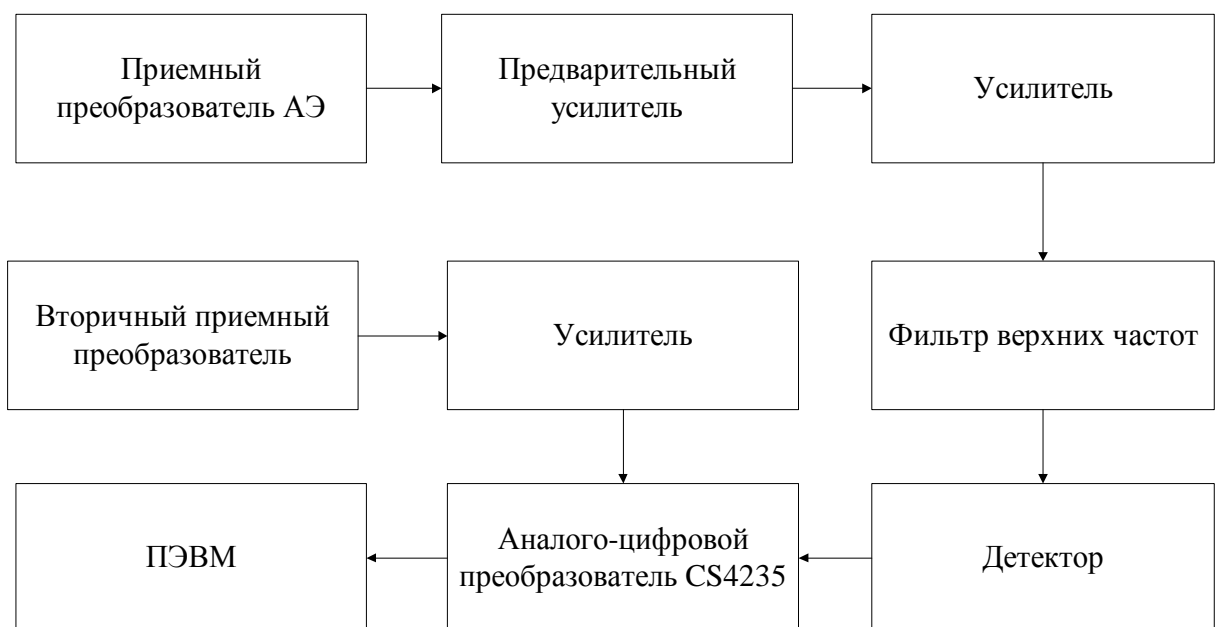


Рис. 5.11. Блок - схема акустоэлектронной части аппаратуры регистрации сигналов АЭ

- 1 — приемный преобразователь АЭ;
- 2 — волновод;
- 3 — исследуемый материал;
- 4 — сменная изоляция;
- 5 — внутренний корпус;
- 6 — нагреватель;
- 7 — засыпка;
- 8 — тепловая изоляция;
- 9 — корпус;
- 10 — вторичный приемный преобразователь;
- 11 — основание.

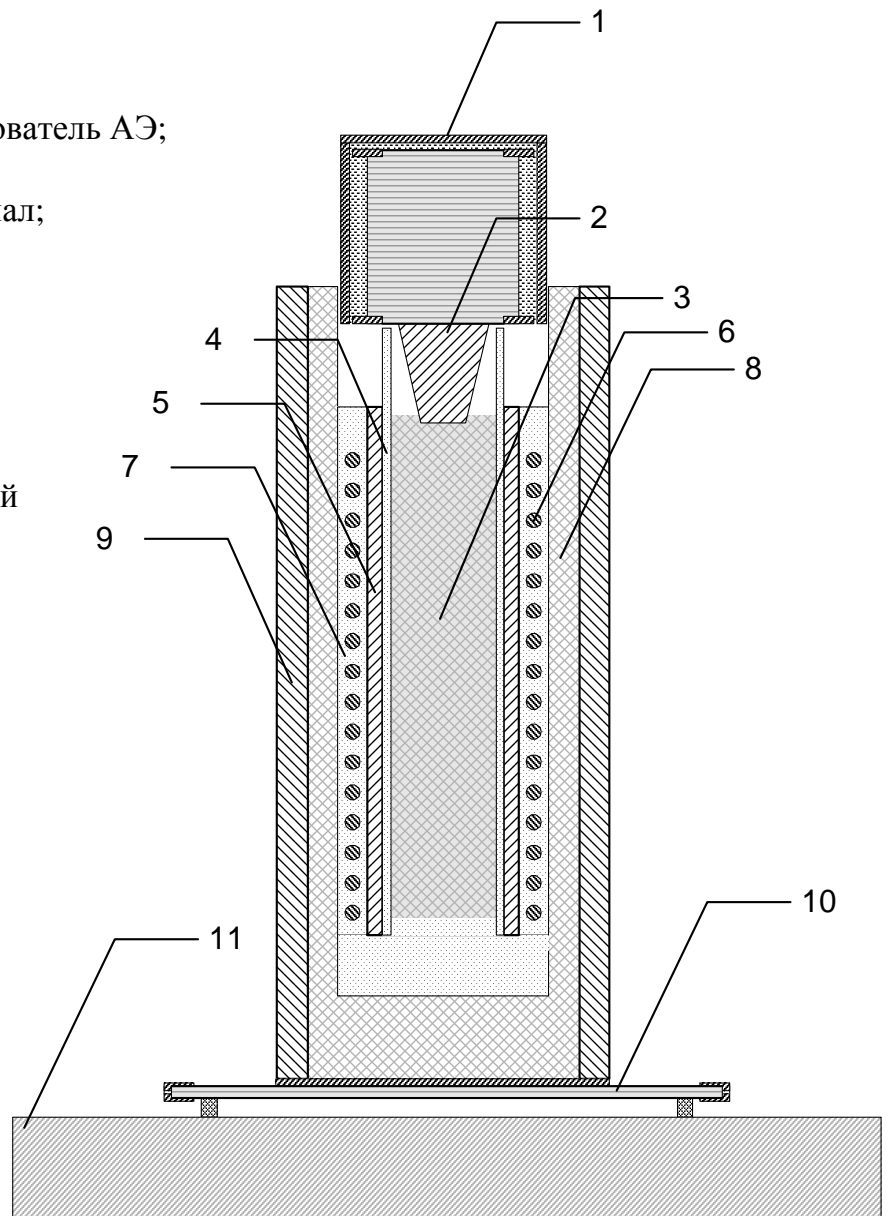


Рис. 5.11. Установка для регистрации сигналов АЭ

Эмиссионное излучение, достигая границ исследуемого образца, вызывает колебания его поверхности. Механические колебания преобразуются в электрический сигнал высокочастотным пьезопреобразователем, выполненным на основе керамики ЦТС-19.

В рабочей полосе частот ПП, выполненные на основе ЦТС-19, характеризуются средней чувствительностью 30 мкВ/Па. Такая чувствительность вполне достаточна для регистрации колебаний, возникающих на стадии структурообразования материала.

Амплитуда электрического сигнала на выходе приемного преобразователя составляет 1...10 мкВ, поэтому он подвергается усилению. В качестве предварительного

усилителя с коэффициентом усиления 40 дБ использован соответствующий модуль прибора АФ-15. Для исключения посторонних электромагнитных помех преобразователь соединяется с предварительным усилителем коротким отрезком коаксиального кабеля.

Модуль прибора АФ-15 обеспечивает усиление в широкой полосе частот (до единиц МГц). Амплитуда сигнала на выходе модуля достигает сотен микровольт, поэтому соединение его с основным усилителем может быть выполнено коаксиальным кабелем значительной длины (до нескольких метров), что конструктивно весьма удобно. Для исключения низкочастотной обратной связи соединение предварительного усилителя с основным усилителем разорвано по постоянному току включением емкости в соединительный кабель. Данное решение позволяет также применить для модулей предварительного и основного усилителей общий источник питания. Для исключения низкочастотной помехи на промышленной частоте последний выполнен со значительным запасом мощности.

Основной усилитель содержит два канала с коэффициентами усиления 80 дБ, выполненных на операционных усилителях серии LM342. Электрический сигнал на выходе основного усилителя достигает амплитуды 0,1...1 В. Аналоговая часть приемного устройства включает также фильтр верхних частот, подавляющий посторонние помехи звукового диапазона, и детектор, выделяющий огибающую импульсов АЭ.

Сигнал с выхода детектора поступает на первый канал АЦП, выполняющего дискретизацию сигнала АЭ. В качестве АЦП в настоящей работе был использован 16-разрядный двухканальный АЦП CS4235 с коэффициентом нелинейных искажений менее 0,02%.

Следует отметить, что несмотря на выполнение некоторых узлов экспериментальной установки на основе зарубежной элементной базы, при наличии соответствующих отечественных аналогов созданная система может быть адаптирована под их параметры с минимальными доработками.

Исследование кинетики изменения информативных параметров сигналов АЭ с использованием разработанной установки включало:

1. Приготовление исследуемой композиции.
2. Укладку во внутренний корпус 5 (см. рис. 5.11) сменной изоляции 4.
3. Заполнение внутреннего корпуса исследуемым составом.
4. Приведение ПП АЭ в акустический контакт с исследуемым составом.

Температура внутреннего корпуса при проведении операций 1...4 поддерживалась равной 50<sup>0</sup>С при помощи электрического нагревателя 6. После заполнения внут-

ренного корпуса производилась выдержка композиции в течение 10 мин, после чего начиналась регистрация сигналов АЭ.

#### 5.4. ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Использование средств ВТ в практике обработки АЭ - информации не является принципиально новым. Тем не менее, существенное упрощение аппаратной части измерительного комплекса с необходимостью влечет за собой усложнение программной реализации.

Необходимые предпосылки использования средств ВТ для целей АЭ - контроля могут быть получены на основе анализа существующего опыта по применению автоматизированных систем обработки информации. Однако необходимые условия для массового тиражирования полнофункционального ПО, разработанного ведущими производителями аппаратуры АЭ - контроля, в настоящее время отсутствуют по причине такого построения лицензионных ограничений, которое носит характер запрета.

Последним обусловлена необходимость использования достаточно доступной и распространенной программной платформы, компоненты которой не связаны лицензионными ограничениями, существенно увеличивающими стоимость программного решения.

В качестве последней нами была принята операционная система *Linux*<sup>2</sup>, являющаяся полнофункциональным клоном операционной системы *UNIX* — наиболее распространенной платформы решения исследовательских задач. При разработке ПО была обеспечена совместимость с используемыми в настоящее время операционными системами фирмы *Microsoft*.

Последовательность преобразования информации, реализованная в разработанном ПО, приведена на рис. 5.12.

Исходные данные, характеризующие свойства исследуемой системы, определяют способ перехода к формализованному математическому описанию для реализации на ЭВМ. Процесс фиксации АЭ - информации включает непрерывную запись состояний АЦП с частотой 44100 выборок в секунду. Поток необработанных данных весьма значителен, поэтому возможность сохранения информации для отложенной обработки отсутствует.

---

<sup>2</sup> Подробная информация о использованной вычислительной платформе приводится на узле [www.linux.org](http://www.linux.org)



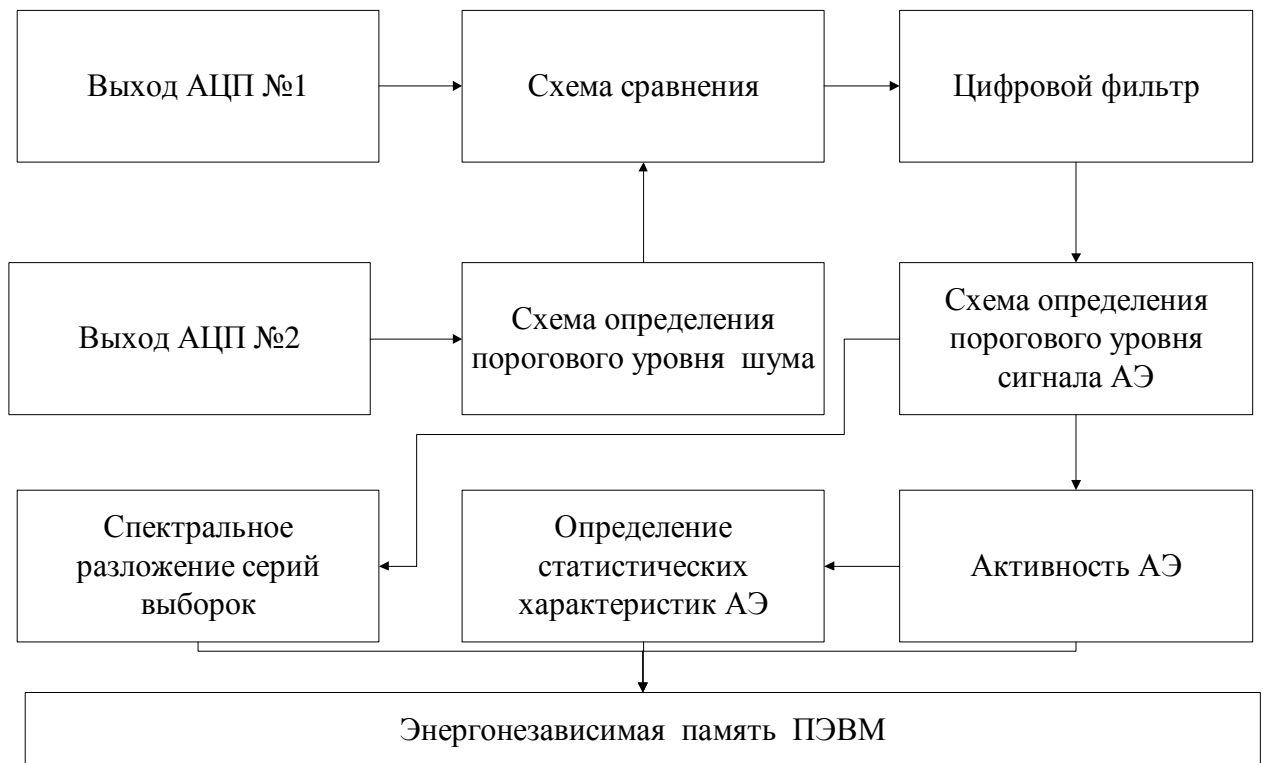


Рис. 5.12. Архитектура ПО анализа сигналов АЭ

В настоящей работе амплитудный и спектральный анализ сигналов АЭ выполнялся в реальном масштабе времени. Для снижения уровня посторонних помех была использована смешанная аппаратно - программная амплитудная дискриминация.

Процесс измерений включал:

1. Дискриминацию выборок основного канала на основании величины отношения значений уровня вспомогательного канала и шумового порога.
2. Использование локального полиномиального фильтра для выделения амплитудной информации.
3. Выполнение счета числа событий АЭ (числа превышений уровнем сигнала заранее заданного порогового значения).
4. Усреднение значений амплитудной информации.

Аппаратная реализация амплитудной дискриминации включала вторичный (переключающий) приемный преобразователь с большой апертурой была выбрана таким образом, чтобы резонансная частота ПП оказалась в диапазоне 20...30 кГц. Усиленный сигнал с переключающего приемного преобразователя поступал на второй вход АЦП CS4235.

Программная реализация амплитудной дискриминации включала схему сравнения, выполняющую классификацию сигнала на входе АЦП основного канала как порожденного посторонней помехой, если на момент регистрации уровень сигнала на втором входе АЦП превышал некоторое заранее заданное значение.

Применение описанной схемы дискриминации позволило существенно снизить влияние акустических помех от посторонних источников. Однако эмиссионное излучение по своей природе является нестационарным случайным процессом, спектральный анализ которого с использованием обычных алгоритмов разложения по ортогональным базисам оказывается малоинформативным [113]. Поэтому выборки сигнала, поступающие с выхода схемы дискриминации, подвергались дополнительному сглаживанию.

Задача сглаживания временного ряда, полученного в ходе эксперимента в результате регистрации амплитуд на входе АЦП, была решена применением локальных полиномиальных фильтров [138]. Процесс сглаживания состоял в замене текущей выборки значением скалярного произведения вектора весовых коэффициентов и вектора, образованного выборками, ближайшими к текущей:

$$u(t_j) = c_0 u(t_j) + \sum_{n=0}^{N_l-1} c_{n-N_l} u(t_j) + \sum_{n=0}^{N_r-1} c_{N_r-n} u(t_j), \quad (5.26)$$

где  $c_n, n = \overline{-N_l, N_r}$  — коэффициенты фильтра;

$N_l, N_r$  — дискретные границы интервала сглаживания.

Коэффициенты локального полиномиального фильтра для симметричного интервала сглаживания размером 11 выборок приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Коэффициенты локального полиномиального фильтра

Коэффициент	$c_{-5}$	$c_{-4}$	$c_{-3}$	$c_{-2}$	$c_{-1}$	$c_0$
Значение	-0,084	0,021	0,103	0,161	0,196	0,207

Применение сравнительно широкого окна позволяет более эффективно устранять посторонние помехи, что иллюстрируется рис. 5.13...5.16, на которых представлены результаты применения локального полиномиального фильтра к тестовому сигналу АЭ, а также к сигналу, на который наложен нормальный шум. Отношение амплитуды шума к амплитуде сигнала в последнем случае выбрано равным 0,02, что соответствует наихудшим характеристикам АЦП, применяемых в недорогих звуковых адаптерах общего назначения.

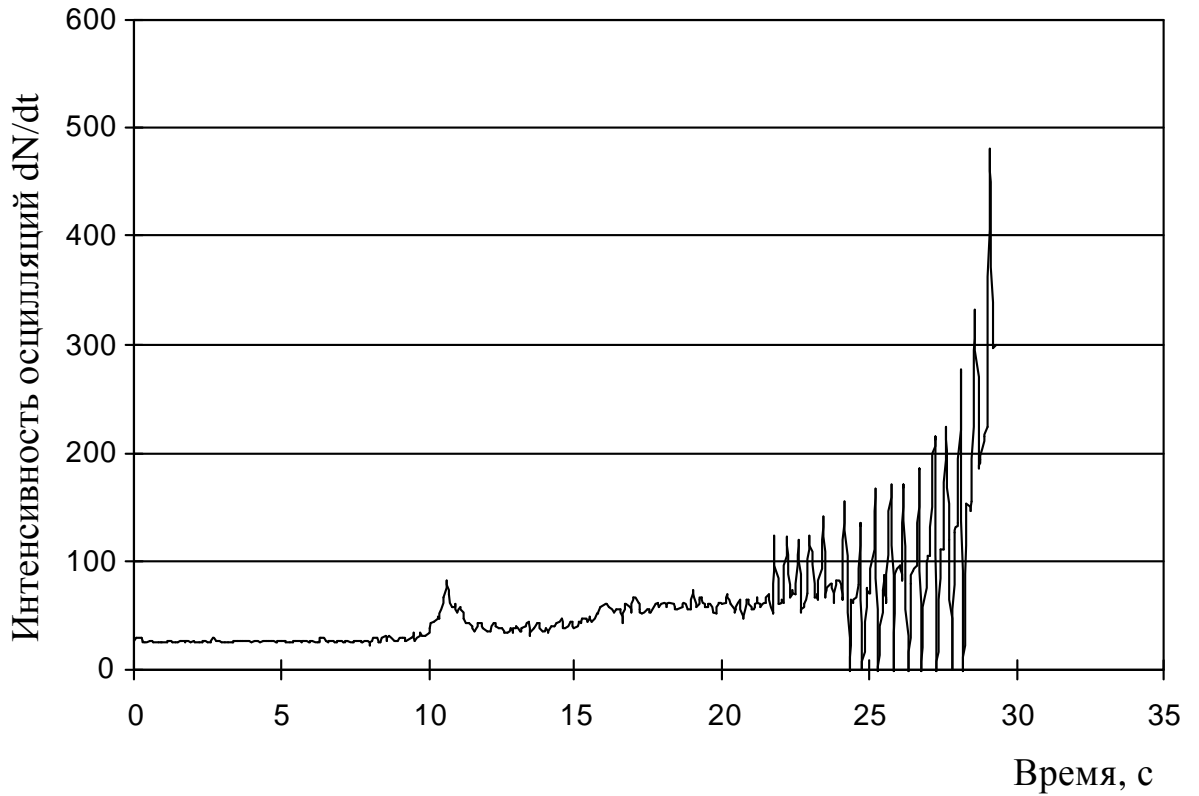


Рис. 5.13 Тестовый сигнал АЭ

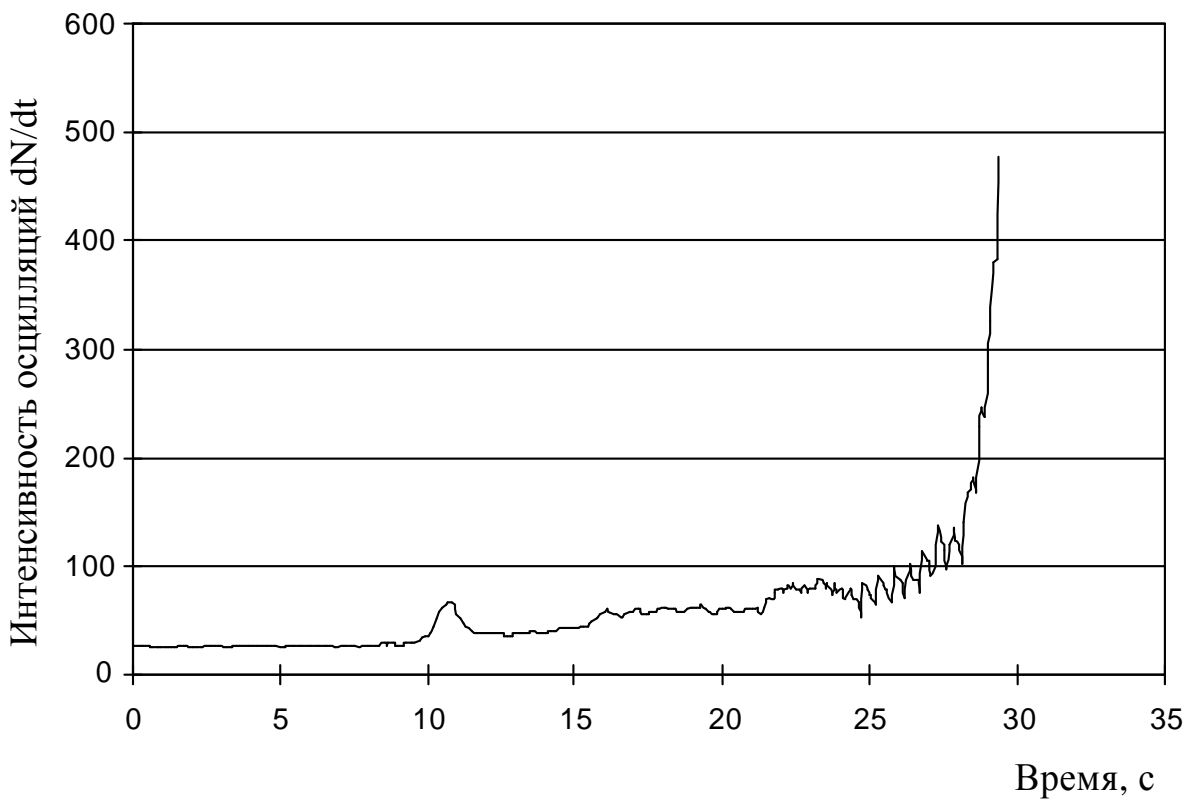


Рис. 5.14. Результат применения локального полиномиального фильтра к тестовому сигналу АЭ, приведенному на рис. 5.13

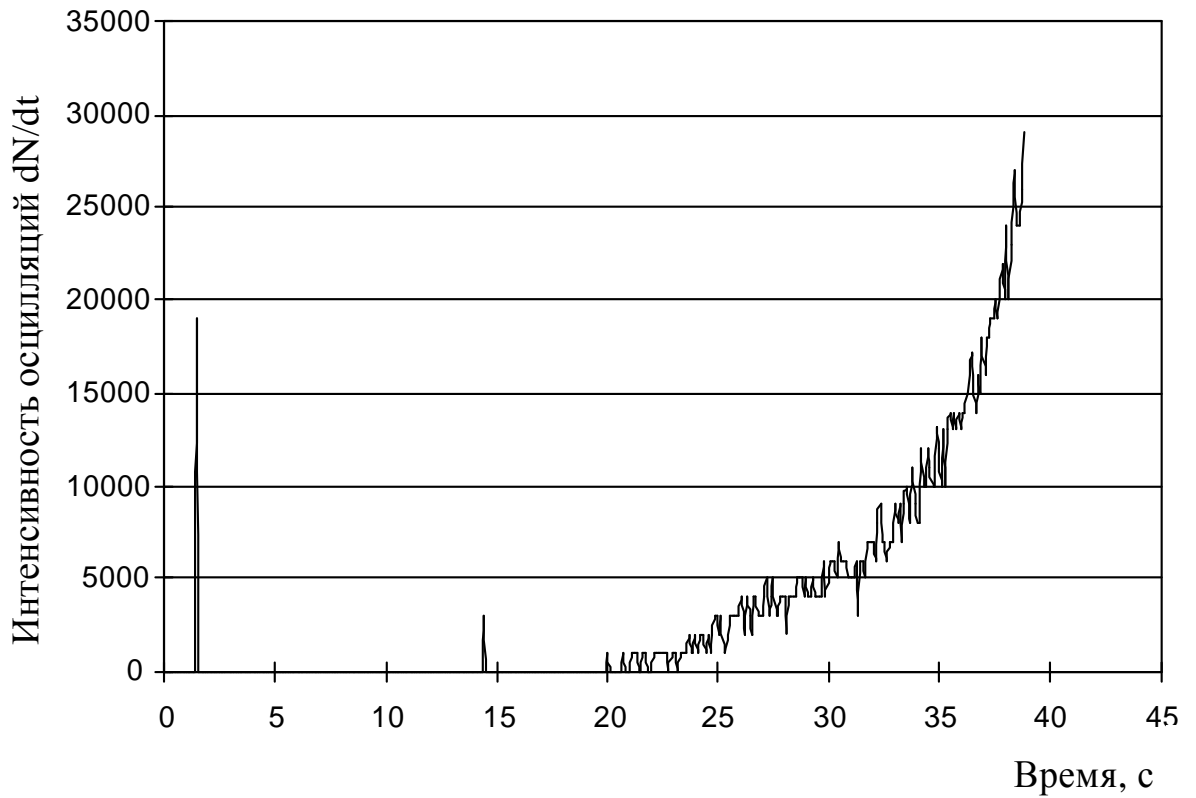


Рис. 5.15 Сигнал АЭ, на которой наложен нормальный шум (амплитуда шума составляет 2% от амплитуды сигнала)

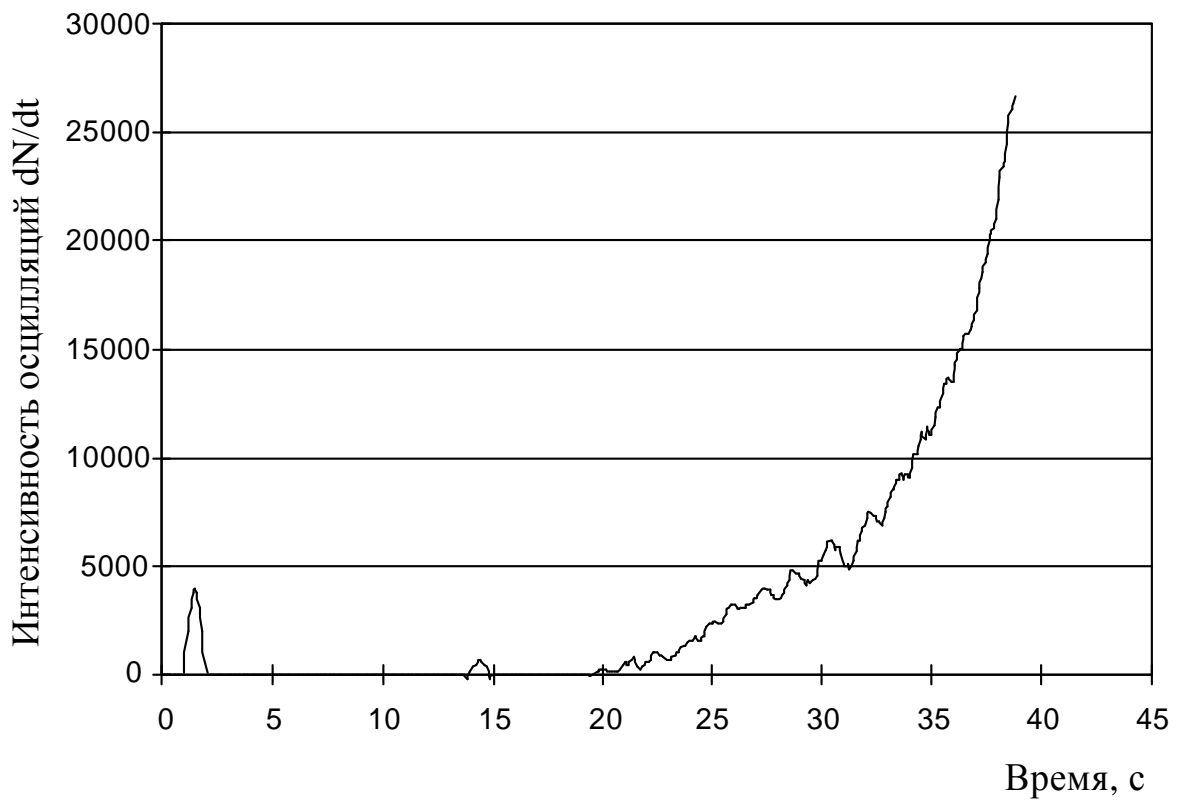


Рис. 5.16. Результат применения локального полиномиального фильтра к тестовому сигналу АЭ, приведенному на рис. 5.15

Характер приведенных на рис. 5.13...5.16 зависимостей свидетельствует о высокой эффективности локальной полиномиальной фильтрации. При ширине окна, равной одиннадцати выборкам, цифровой фильтр совершенно устраняет резкие выбросы сигнала. В то же время применение цифрового фильтра не сопровождается потерей тонких деталей сигнала, что неизбежно при использовании скользящего среднего [138].

В то же время следует отметить, что вычислительные затраты, требуемые на применение локального полиномиального фильтра с широким окном в реальном времени к процессу, порождающему десятки тысяч выборок в секунду, достаточно велики. Поэтому размер окна, равный одиннадцати выборкам, может быть рекомендован только при использовании сравнительно высокопроизводительной ЭВМ.

После выполнения сглаживания временного ряда амплитуд оценка энергии сигнала АЭ вычислялась как квадрат амплитуды, предварительно масштабированной к интервалу [0;1].

Информативность перехода в частотную область отмечена многими исследователями [55, 71, 104, 113]. Тем не менее, спектральный анализ сигналов АЭ встречает ряд принципиальных трудностей; основная из них состоит в чрезвычайной сложности реализации *полностью акустического, аппаратного анализатора спектра*.

Ограничиваясь анализом электрических сигналов, приходится с необходимостью констатировать практическую невозможность восстановления исходного спектра эмиссионного излучения. Как было показано выше, даже в предельном случае, когда импульсные характеристики ПП и электронного тракта являются  $\delta$ -функциями, спектр сигнала АЭ полностью искажается объектом контроля. Искажения чрезвычайно сильно (практически — *случайным образом*) зависят от геометрических размеров и внутреннего строения контролируемого объекта, поэтому задача восстановления исходной спектральной функции отличается высокой сложностью.

Значительные искажения сигнала при распространении в акусто - электронном тракте делают малоинформативным непосредственное применение методов спектрального анализа для обработки амплитудной информации. Тем не менее, определенная ограниченная область применения спектральных методов существует.

В настоящей работе спектральные методы анализа были использованы для выявления *долгопериодических* процессов на стадии структурообразования РЗЭКМ (характерные частоты процесса — тысячные доли Гц). Такой подход устранил также необходимость в быстродействующем анализаторе спектра, так как усредненные значения амплитуд сигналов были сохранены на устройстве постоянной памяти ЭВМ.

#### 5.4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНФОРМАТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИГНАЛОВ АЭ

В настоящей работе было проведено исследование кинетики информативных параметров сигнала АЭ, возникающей на стадии структурообразования ЭК и РЗЭКМ, в зависимости от объемной доли наполнителя, коэффициента армирования и объемной доли заполнителя.

С целью исследования влияния объемной доли наполнителя на кинетику информативных параметров сигнала АЭ, возникающей при структурообразовании эпоксидного компаунда, была проведена регистрация сигналов для двух составов, рецептуры которых приведены в табл. 5.3. Длительность эксперимента составляла 180 мин.

Таблица 5.3

Составы исследованных эпоксидных компаундов

Компонент	Содержание в составах серий	
	1	2
Смола, масс. %	42,2	16,46
Сшивающий агент, масс. %	5,7	2,22
Модификатор, масс. %	—	—
Толщина слоя аппрета, нм	2	2
Наполнитель (ОПОС), масс. %	52,1	81,31

С целью исследования влияния объемной доли заполнителя и армирующих волокон на кинетику информативных параметров сигнала АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ, была проведена регистрация сигналов для трех составов, рецептуры которых приведены в табл. 5.4. Длительность эксперимента составляла 180 мин.

В эксперименте производилась регистрация следующих информативных параметров:

- среднего значения амплитуды за время 21,1 с;
- суммы энергий за аналогичное время;
- числа событий АЭ за аналогичное время.

Время усреднения было установлено исходя из необходимости представления результатов эксперимента временным рядом, число выборок в котором позволяет выполнить т.н. *быстрое преобразование Фурье* (БПФ) [138].

Таблица 5.4

## Составы исследованных РЗЭКМ

Компонент	Содержание в составах серий		
	3	4	5
Смола, масс. %	7,44	7,36	6,69
Сшивающий агент, масс. %	1,01	1,00	0,91
Толщина слоя аппрета, нм	2	2	2
Наполнитель (ОПОС), масс. %	30,11	29,79	27,10
Заполнитель (ОПОС), масс. %	61,44	60,77	65,30
Армирующие волокна, масс. %	0,0	1,09	0,0

Счет числа событий АЭ производился для уровня дискретизации, равного 1 мВ, что соответствует использованию десяти старших разрядов аналого - цифрового преобразователя.

Кинетика выбранных информативных параметров АЭ, а также спектральные плотности средних значений параметров АЭ, представлены на рис. 5.17...5.36.

Сложный характер аналитических выражений системных функций приемного преобразователя и электронного тракта приемной аппаратуры затрудняет переход от акустических величин к электрическим. Поэтому на оси ординат приведенных зависимостей отложены условные величины, определяемые характеристиками приемной аппаратуры и остававшиеся неизменными при проведении исследований. Последнее, не позволяя выполнить строгую количественную оценку, в то же время оставляет возможность качественного сравнения результатов.

Анализ приведенных зависимостей позволяет выделить три характерных периода структурообразования. В течение первого — индукционного — периода активность, интенсивность и средняя энергия АЭ сохраняют постоянные сравнительно низкие значения. Первый период продолжается от момента совмещения компонентов РЗЭКМ до начала гелеобразования, а его длительность зависит от состава композиции. Для композиции с наибольшей объемной долей эпоксидного связующего (эпоксидный компаунд, наполненный 20% ОПОС) длительность индукционного периода наименьшая: не более 30 мин, отдельные события малой амплитуды фиксируются после 10 мин от момента совмещения.

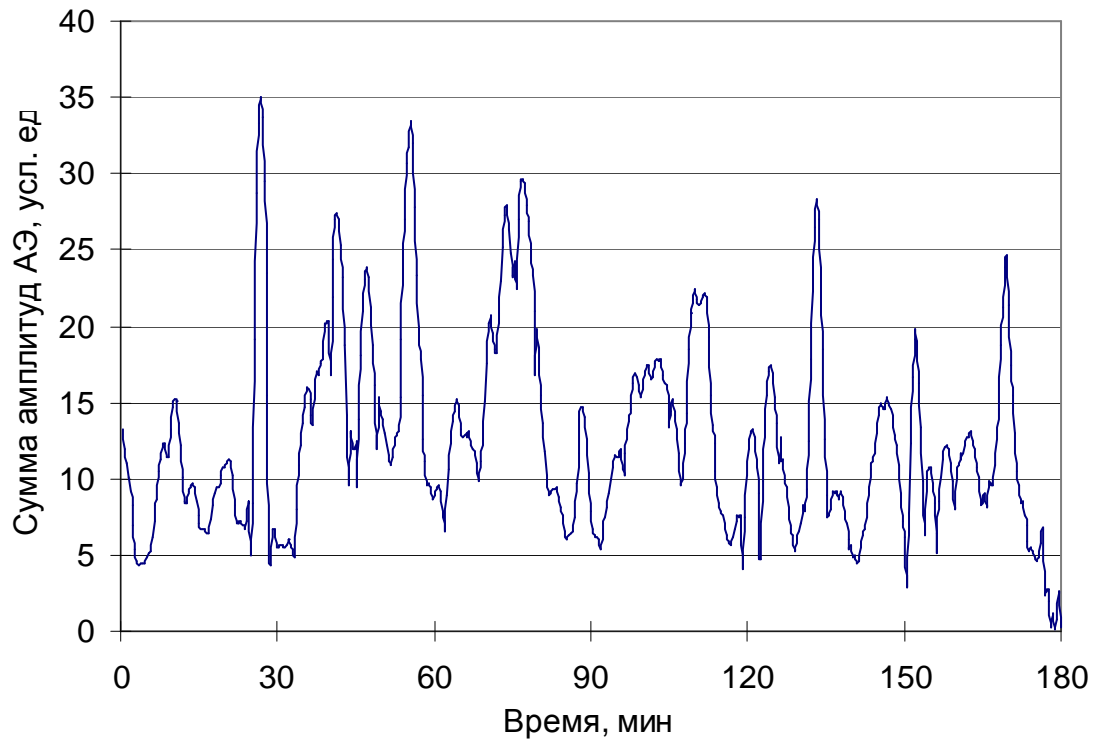


Рис. 5.17. Кинетика изменения суммы амплитуд АЭ при структурообразовании эпоксидного компаунда, содержащего 20 об. % ОПОС

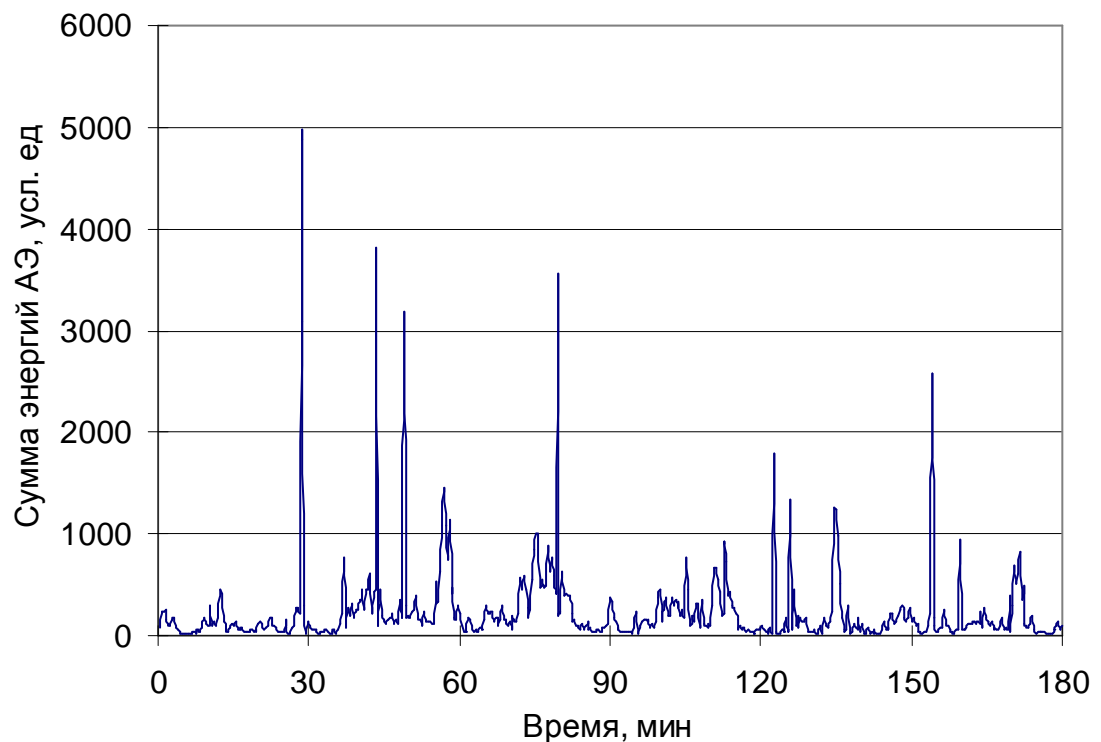


Рис. 5.18. Кинетика средней энергии АЭ, возникающей при структурообразовании эпоксидного компаунда, содержащего 20 об. % ОПОС



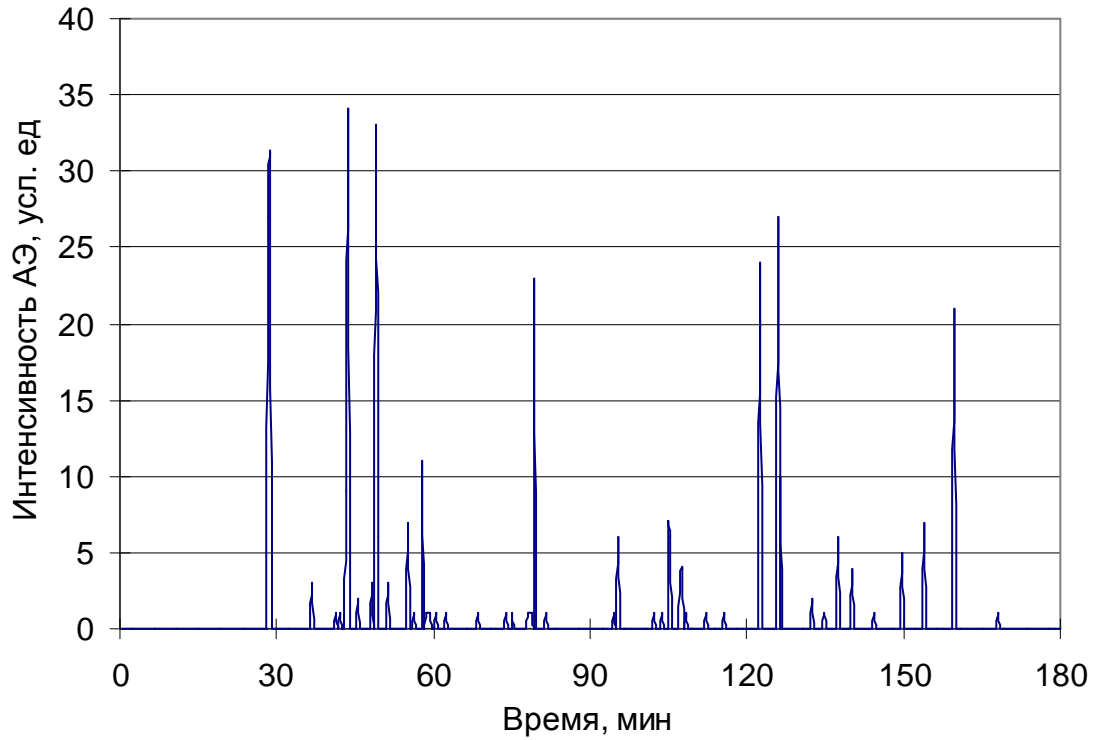


Рис. 5.19. Кинетика интенсивности АЭ, возникающей при структурообразовании эпоксидного компаунда, содержащего 20 об. % ОПОС

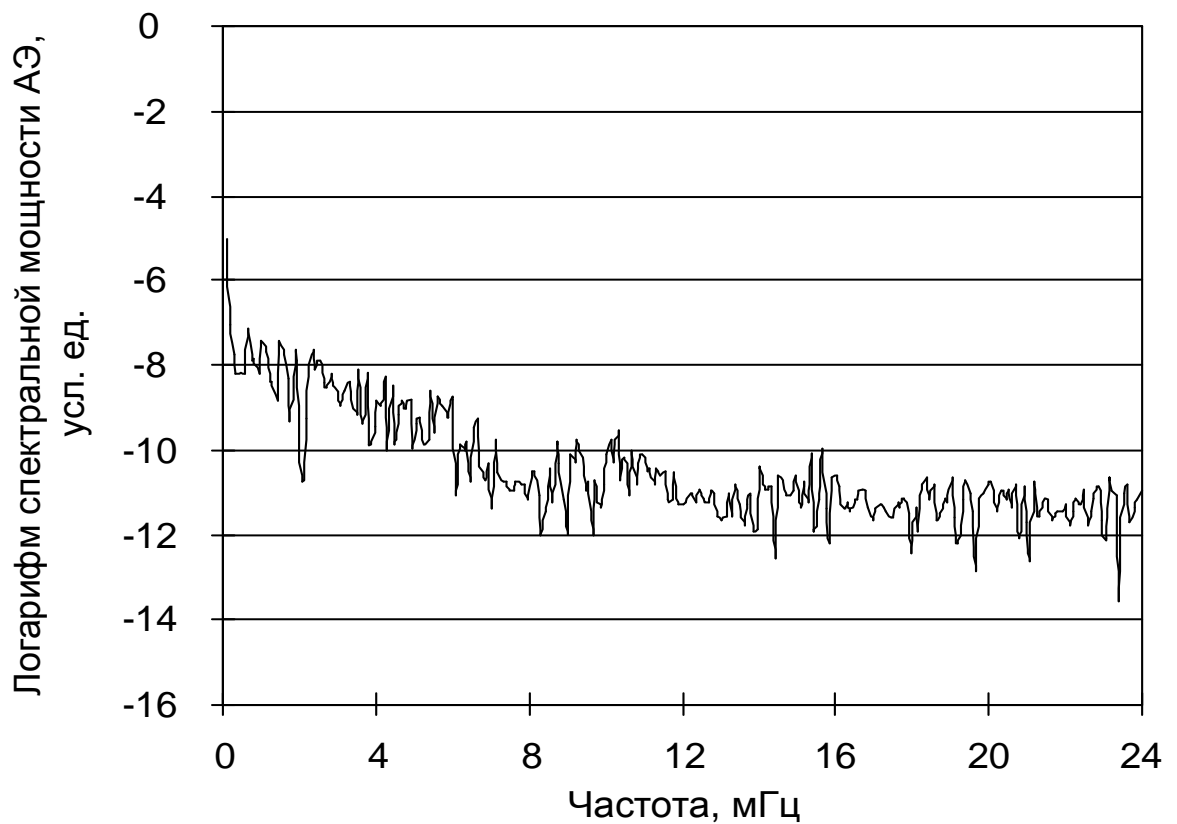


Рис. 5.20. Спектральная мощность АЭ, возникающей при структурообразовании эпоксидного компаунда, содержащего 20 об. % ОПОС

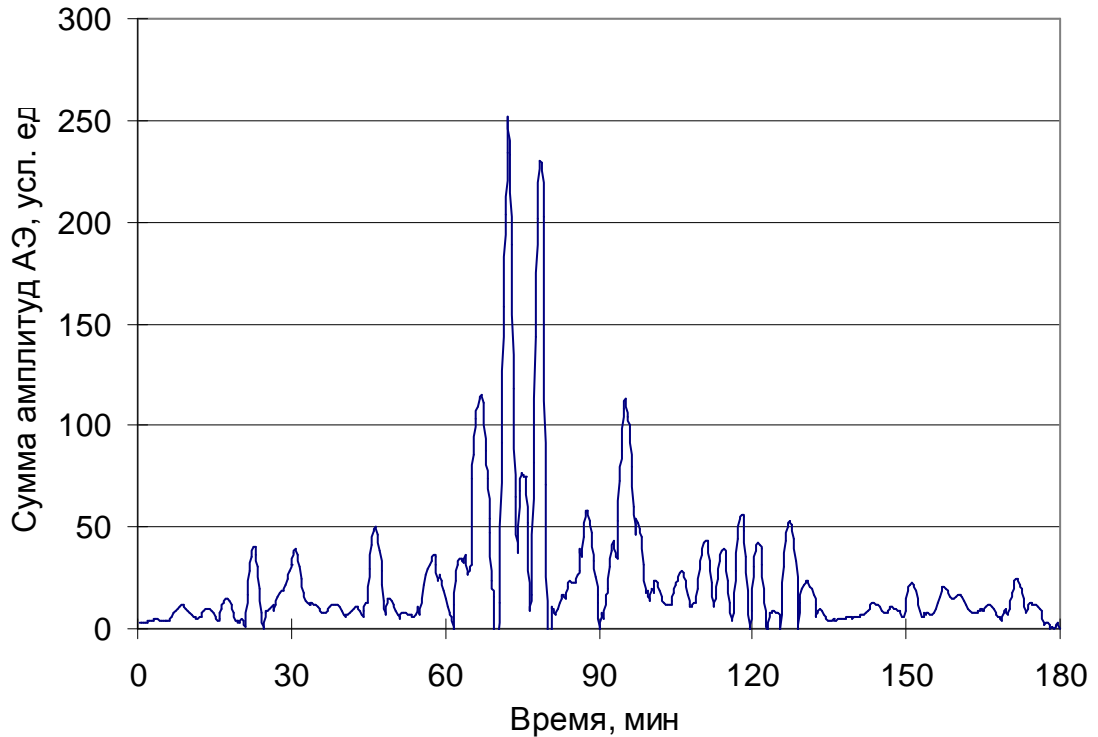


Рис. 5.21. Кинетика изменения суммы амплитуд АЭ при структурообразовании эпоксидного компаунда, содержащего 50 об. % ОПОС

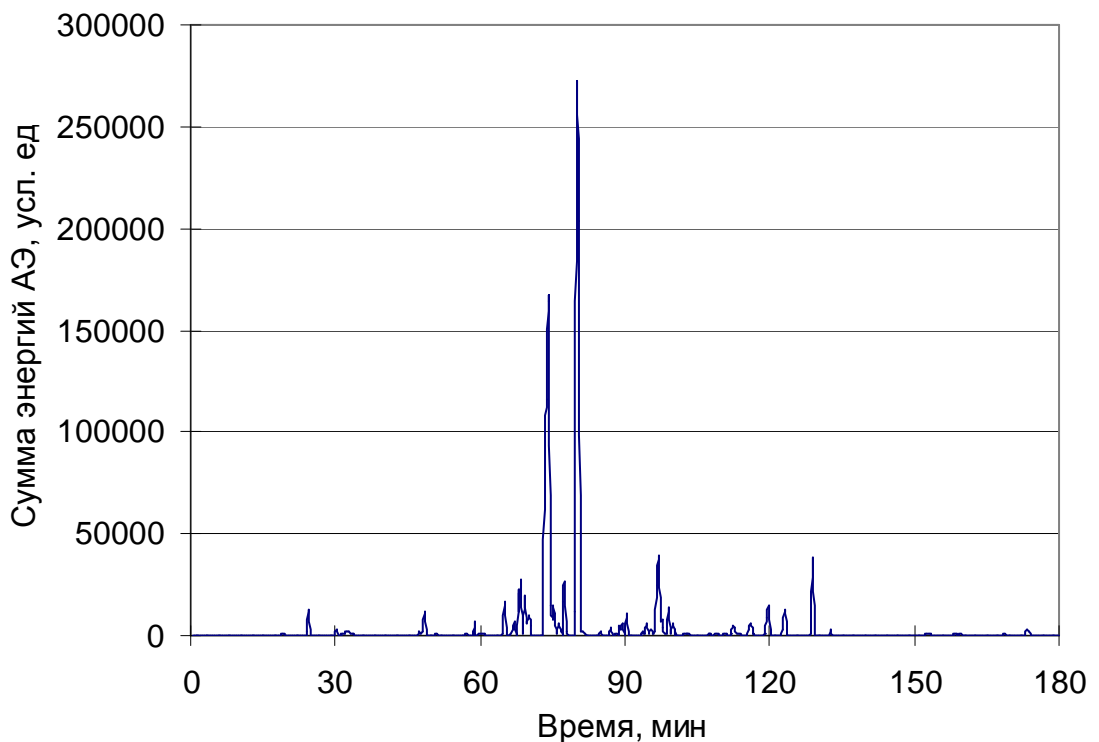


Рис. 5.22. Кинетика средней энергии АЭ, возникающей при структурообразовании эпоксидного компаунда, содержащего 50 об. % ОПОС

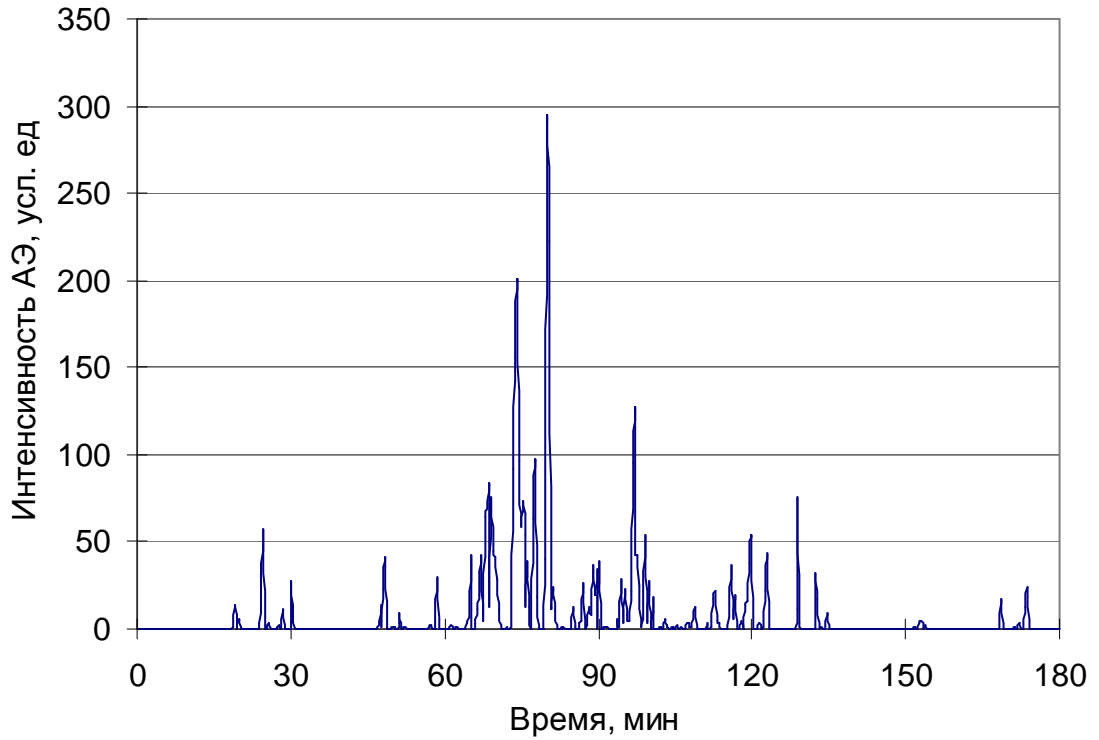


Рис. 5.23. Кинетика интенсивности АЭ, возникающей при структурообразовании эпоксидного компаунда, содержащего 50 об. % ОПОС

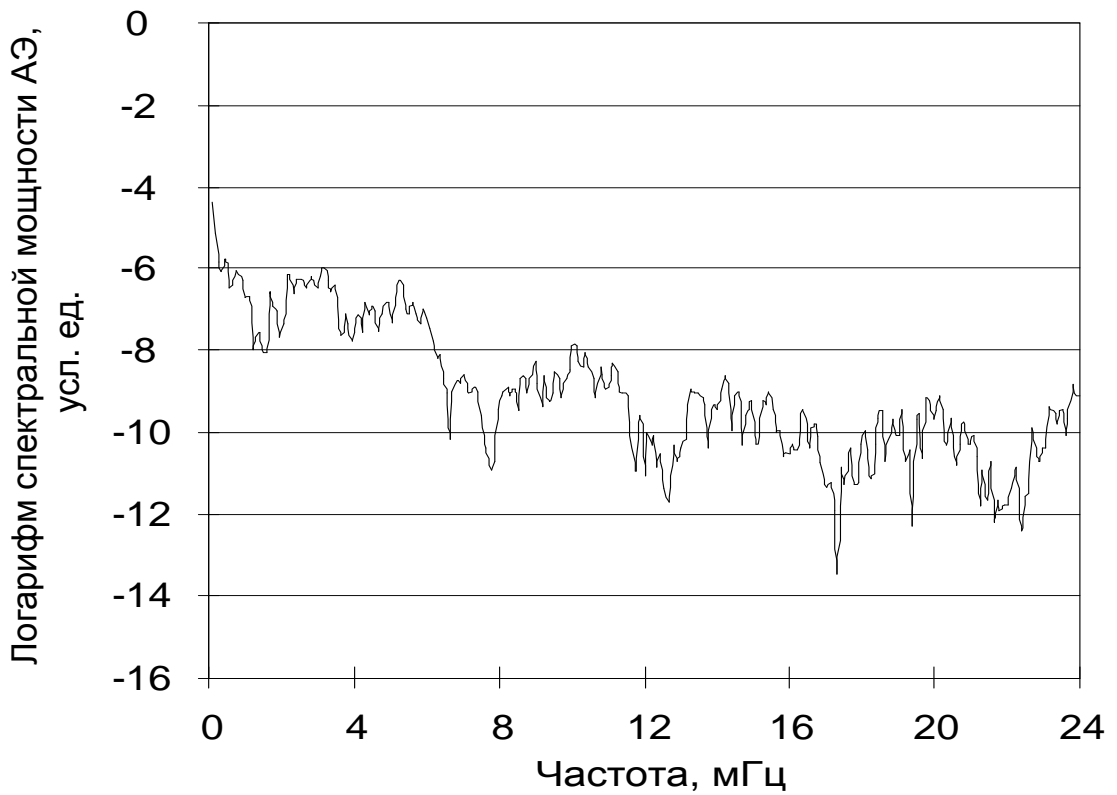


Рис. 5.24. Спектральная мощность АЭ, возникающей при структурообразовании эпоксидного компаунда, содержащего 50 об. % ОПОС



Рис. 5.25. Кинетика изменения суммы амплитуд АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №3)

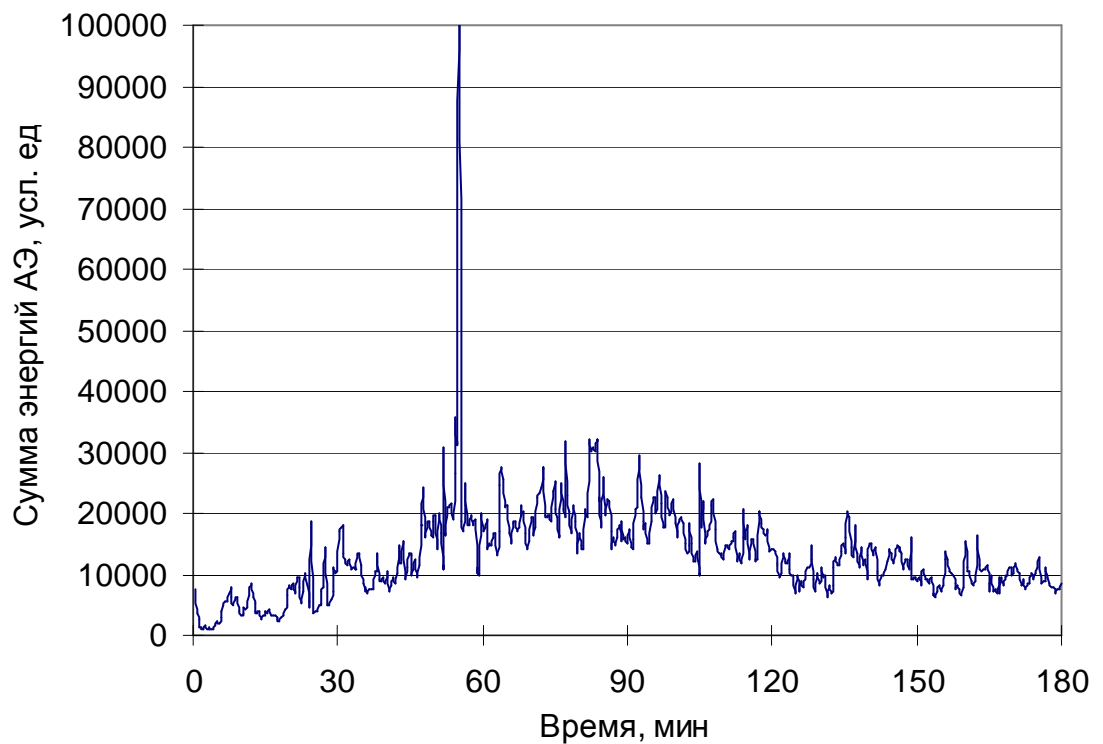


Рис. 5.26. Кинетика средней энергии АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №3)

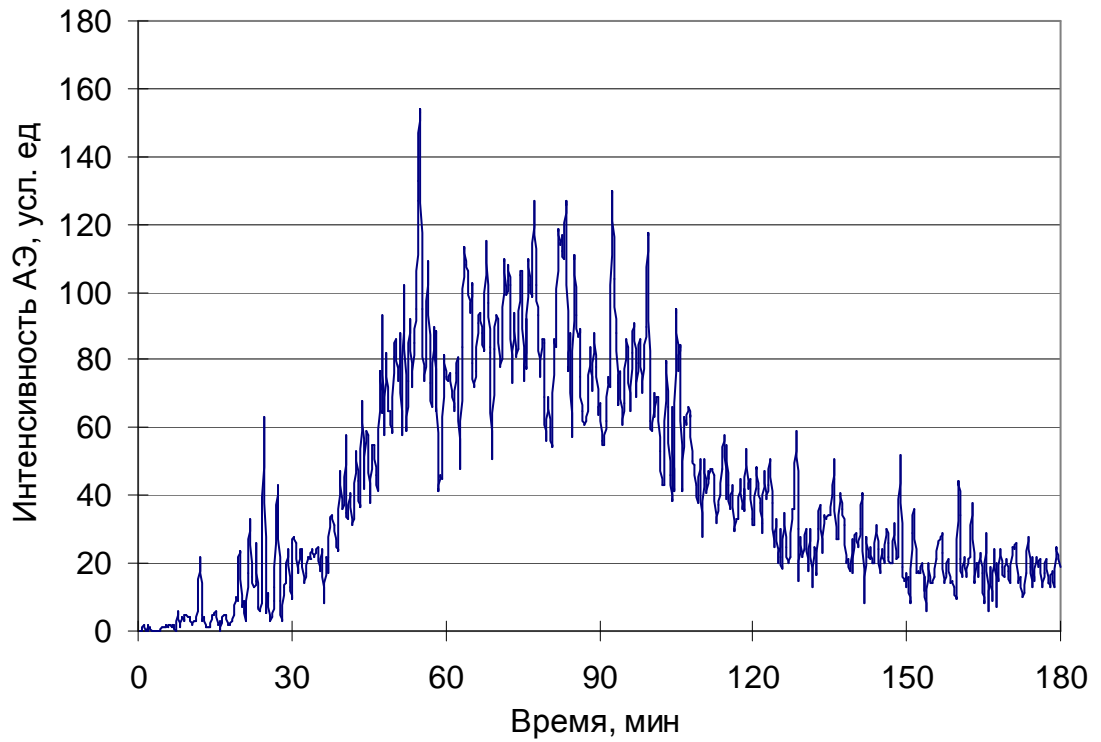


Рис. 5.27. Кинетика интенсивности АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №3)

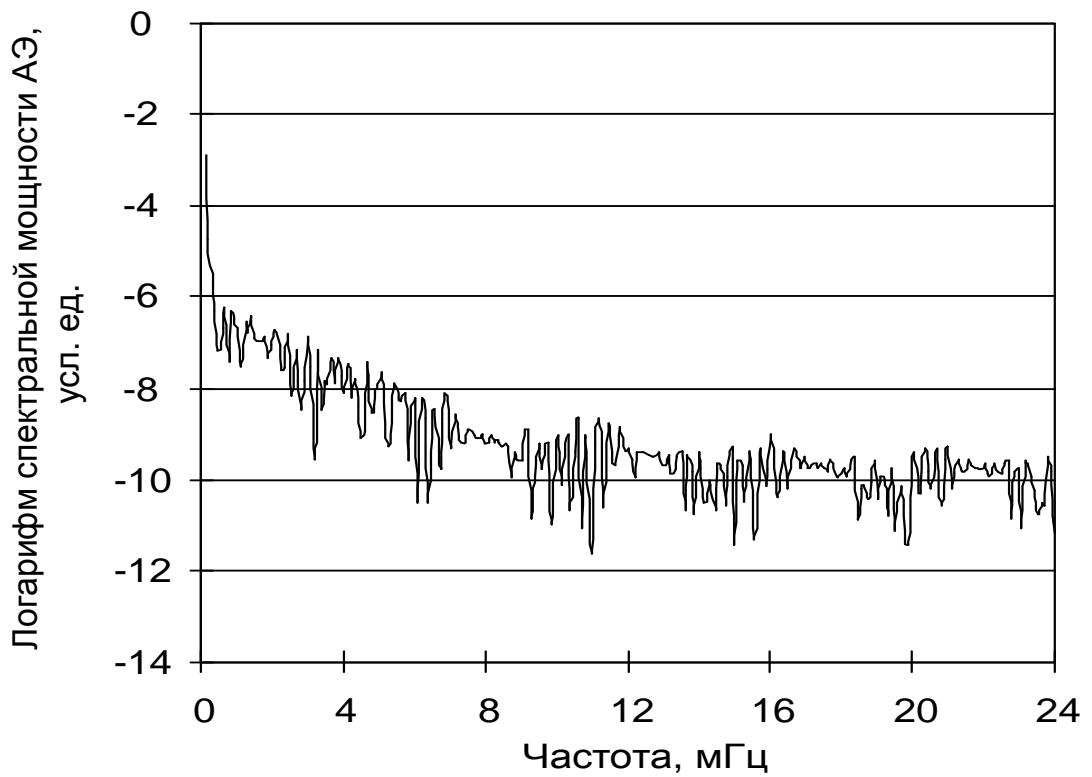


Рис. 5.28. Спектральная мощность АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №3)

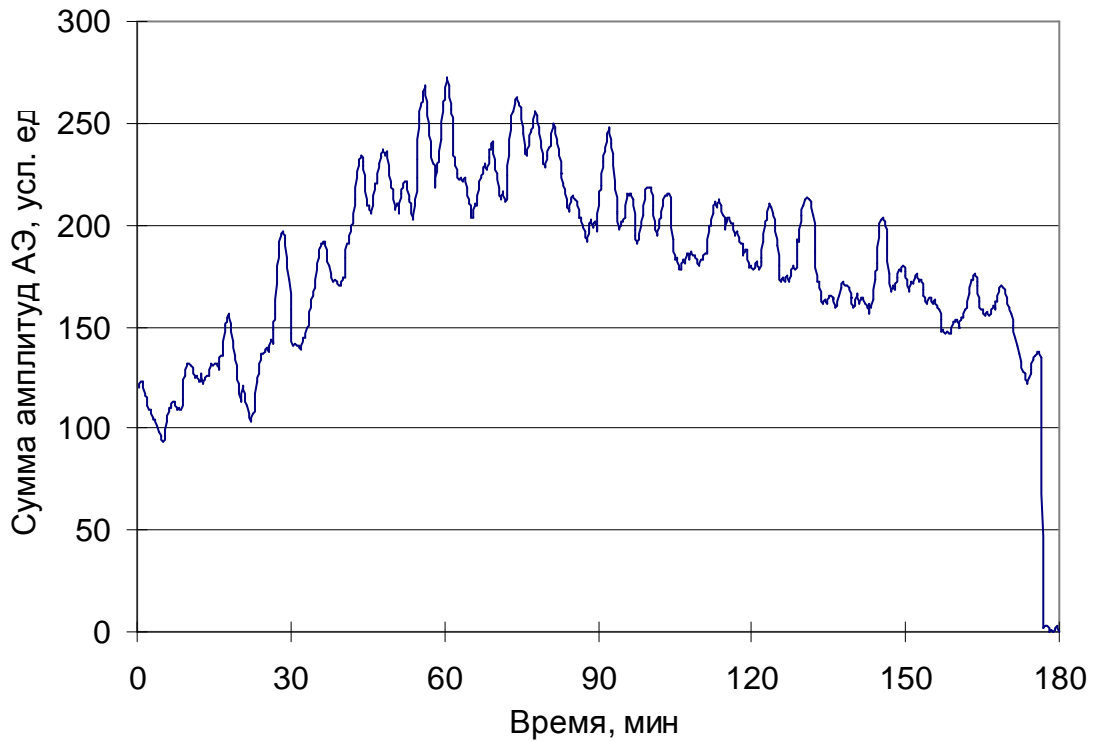


Рис. 5.29. Кинетика изменения суммы амплитуд АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №4)

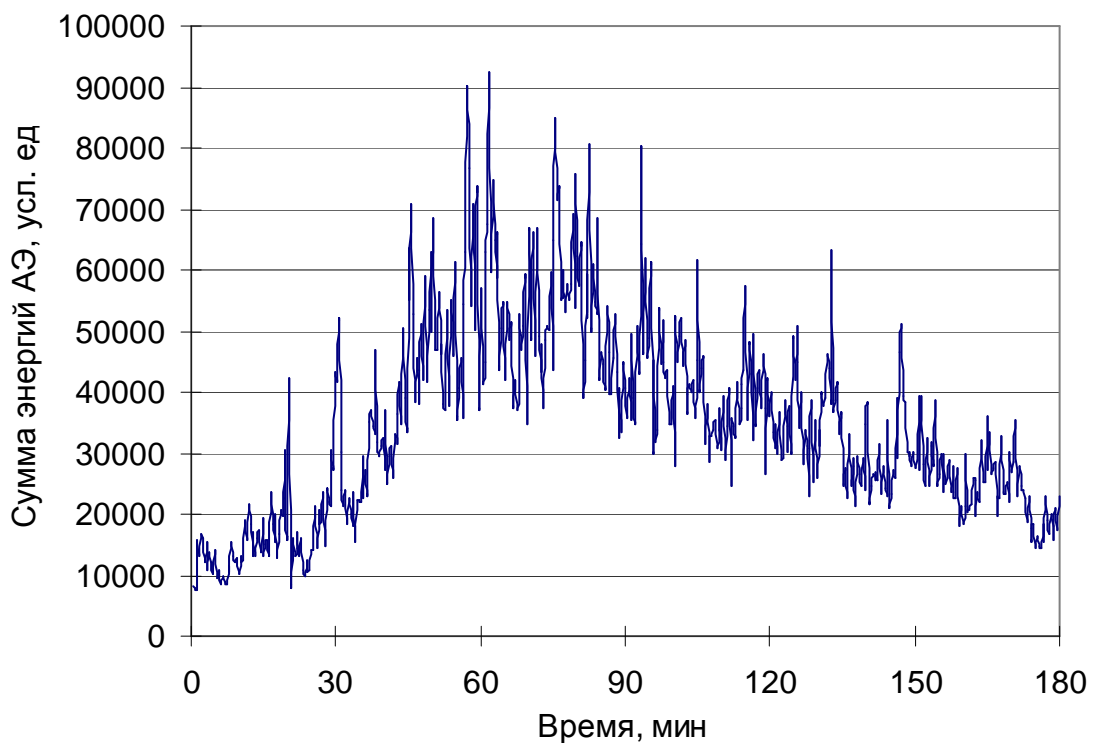


Рис. 5.30. Кинетика средней энергии АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №4)

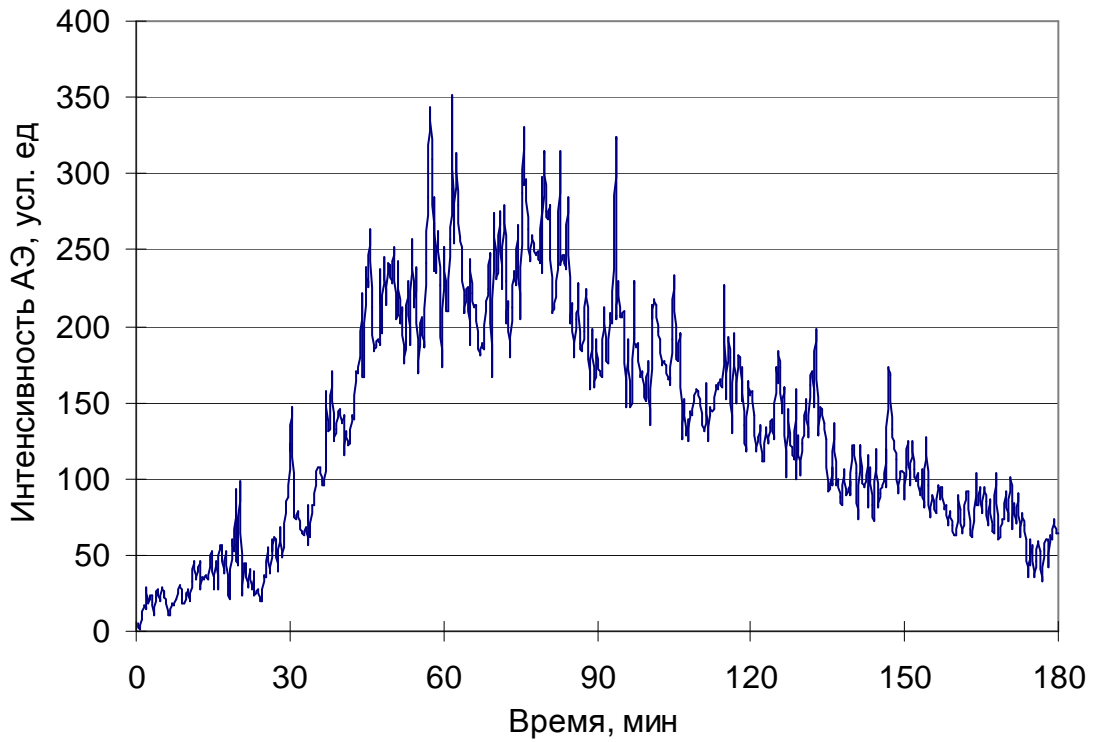


Рис. 5.31. Кинетика интенсивности АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №4)

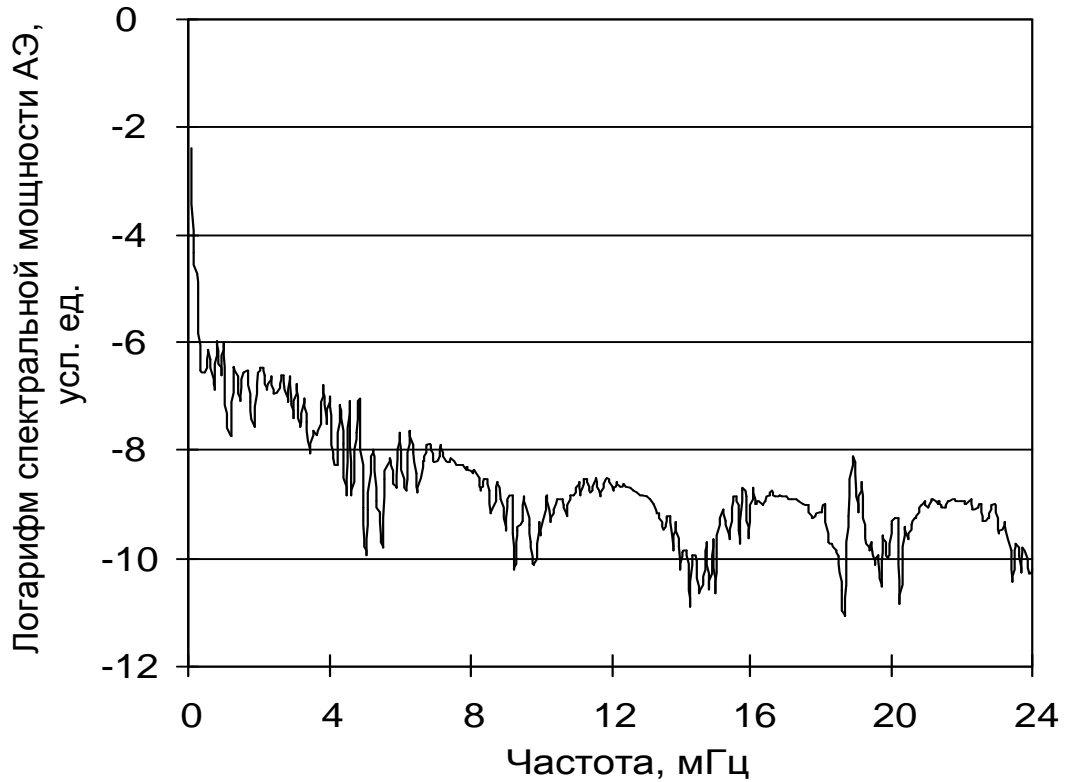


Рис. 5.32. Спектральная мощность АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №4)

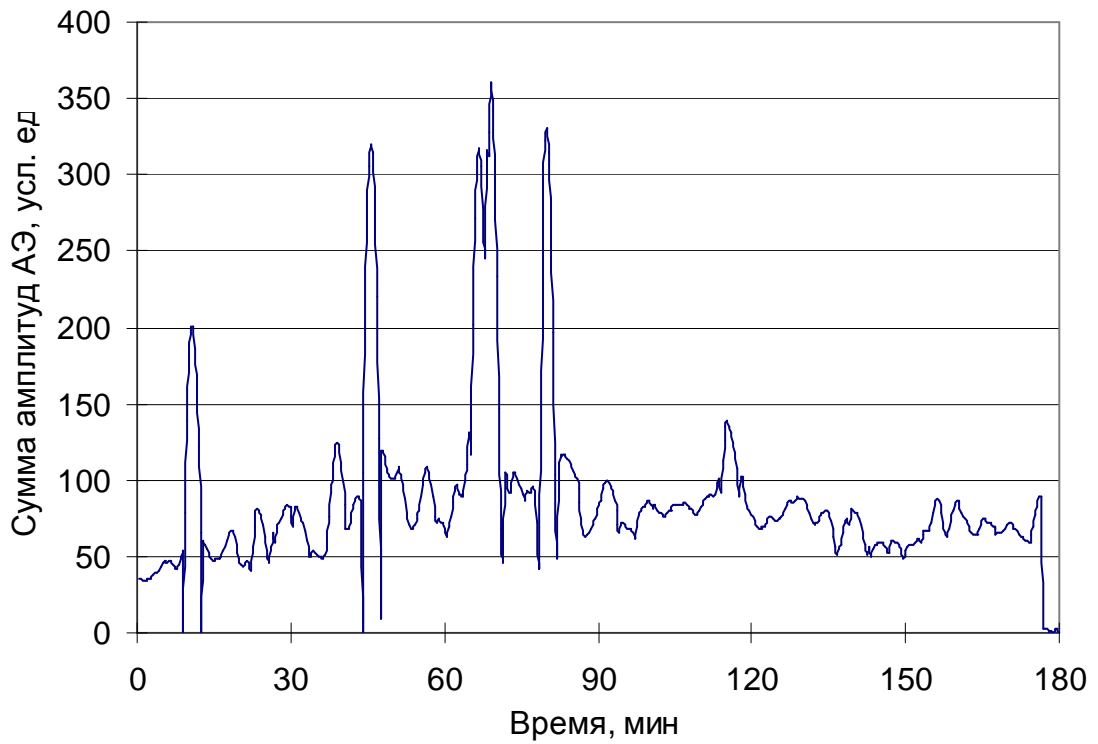


Рис. 5.33. Кинетика изменения суммы амплитуд АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №5)

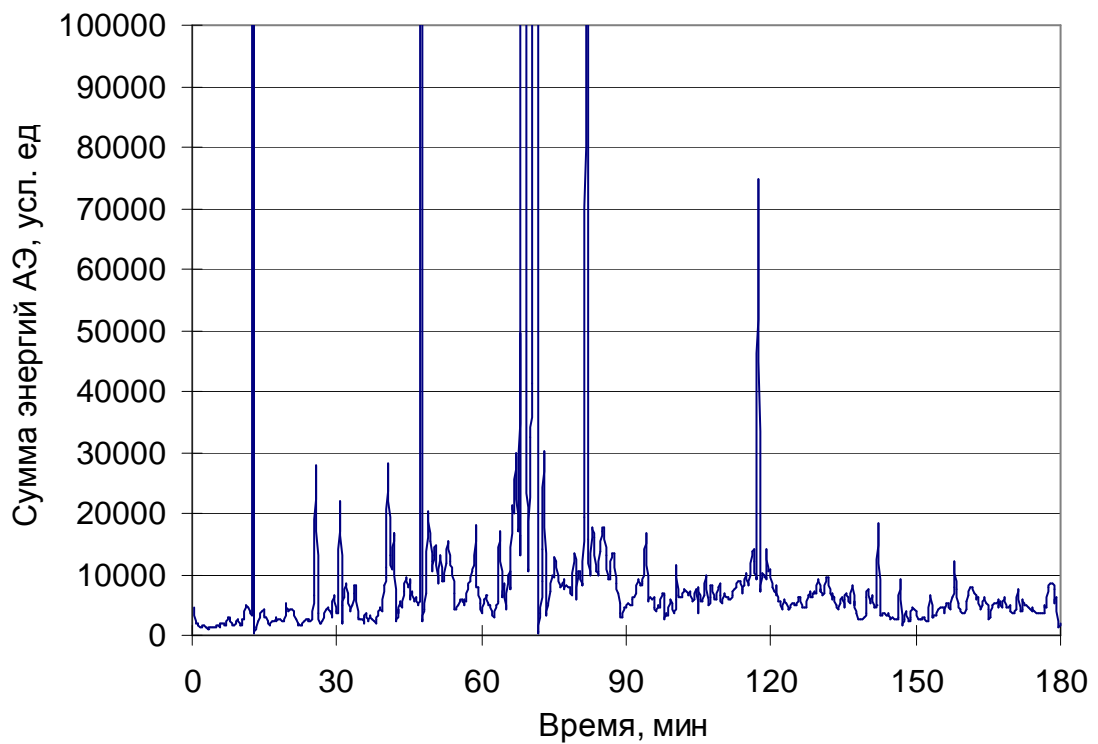


Рис. 5.34. Кинетика средней энергии АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №5)



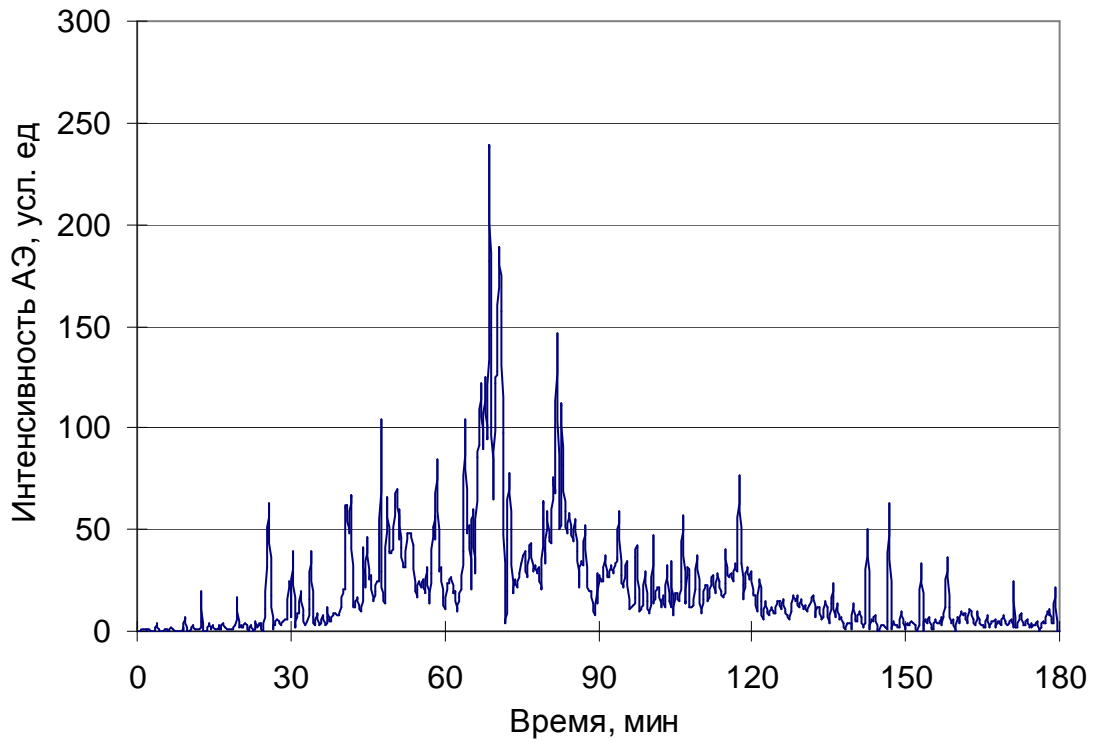


Рис. 5.35. Кинетика интенсивности АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №5)

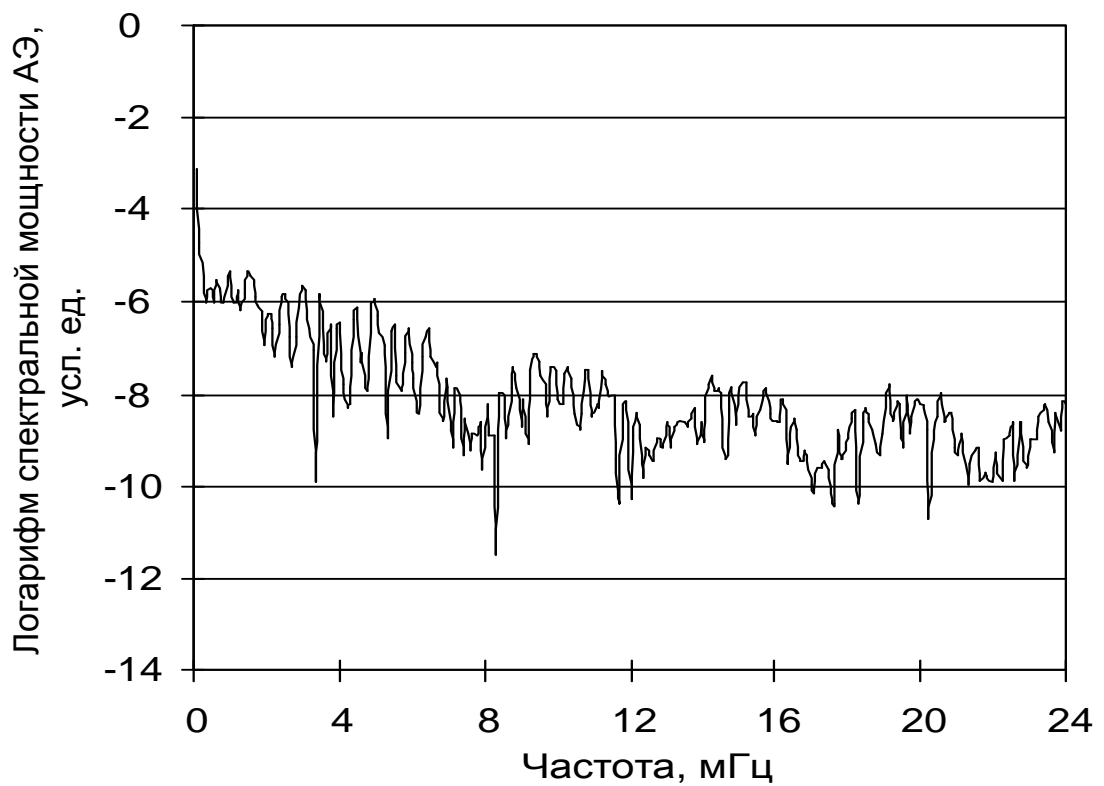


Рис. 5.36. Спектральная мощность АЭ, возникающей при структурообразовании РЗЭКМ (состав №5)

Индукционный период увеличивается для ЭК, объемная доля наполнителя в котором увеличена до 0,5: интенсивный счет событий начинается не ранее 65...70 мин после совмещения компонентов композиции.

Второй период характеризуется интенсивным взаимодействием эпоксидного олигомера с активными функциональными группами сшивающего агента, приводящим к образованию трехмерной сетки химических связей. Характерно значительное нарастание АЭ, достигающей к середине второго периода максимального уровня.

Длительность второго периода несколько увеличивается при переходе от составов с большей объемной долей полимерного связующего к составам с меньшей объемной долей. В частности, для ЭК, наполненного 20% ОПОС, выраженное существенное снижение средней энергии АЭ наблюдается через 90 мин после совмещения компонентов композиции. При увеличении объемной доли наполнителя в ЭК высокие значения средней энергии АЭ наблюдаются в период от 60 до 120 мин от момента совмещения. Для составов 3...5, включающих наполнитель, резкий спад средней энергии АЭ при переходе от второго к третьему периодам не характерен — как энергия, так и интенсивность АЭ экспоненциально уменьшаются в период 90...120 мин от момента совмещения.

Второй период заканчивается переходом матрицы в твердое состояние.

Третий период характеризуется монотонным снижением общего уровня для всех информативных сигналов АЭ; к концу периода средняя энергия АЭ уменьшается настолько, что для некоторых исследованных составов обнаружение ее на фоне посторонних помех становится затруднительным. Продолжительность третьего периода для исследованных составов различна: время начала спада энергии АЭ увеличивается вместе с уменьшением объемной доли полимерного связующего и составляет от 90 мин для ЭК, наполненного 20% ОПОС, до 100...120 мин для РЗЭКМ.

Как представляется авторам работы, 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.

Основным механизмом возникновения эмиссионного излучения в процессе структурообразования исследованных КМ, по всей вероятности, являются деструктивные процессы, обусловленные перераспределением тепловой энергии, выделяющейся при присоединении к образующейся полимерной сетке олигомерных звеньев.

Образование большого числа новых связей, сопровождающееся значительным энерговыделением, 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. Последний сопровождается эмиссионным излучением.

По всей вероятности, во всех исследованных составах импульсы АЭ порождаются микродефектами адгезионного типа. Аргументом в пользу последнего предположения является существенный резерв физико-механических свойств ЭК, проявляющийся в их увеличении при использовании аппретированного наполнителя.

На границе раздела матрицы и наполнителя возникают значительные напряжения, величина которых определяется природой матричного материала и дисперсностью наполнителя. Момент разрушения определяется адгезионными свойствами наполнителя; при разрушении происходит динамическое перераспределение напряжений, сопровождающееся возникновением упругих волн, которые, выходя на поверхность образца, фиксируются приемным преобразователем как сигналы АЭ.

Следует подчеркнуть, что хотя отдельные элементы временных зависимостей изменяются при варьировании рецептуры КМ, *характерные особенности* кинетики сигналов АЭ *неизменны* для всех составов и отличаются выраженной *апериодичностью*. В рамках принятого подхода к роли активной среды последнее замечание приводит к выводу о развитии в исследуемой системе *автоволновых процессов*.

Автоволны — обобщенное понятие, к которому относят целый ряд нелинейных процессов в активных средах. Последние, в отличие от консервативных сред, содержат распределенный внутренний запас потенциальной энергии, которая может быть аккумулирована в различных формах. Автоволны поддерживаются процессами локального высвобождения запасенной в среде энергии, идущей на запуск аналогичных процессов в соседних областях [51]. Процесс распространения автоволн необходимо связан с переходом запасенной в активной среде потенциальной энергии в другие формы. В частности, в рассматриваемом случае автоволновой процесс связан с переходом химической энергии компонентов композиции в тепловую энергию.

Распространение автоволн происходит как в пространстве, так и во времени, что обусловлено неравномерным характером распределения активных центров на различных структурных уровнях материала. Неоднородное распределение активных центров и связанный с ним характер распространения фронта реакции приводят к периодическим изменениям свойств КМ [109].

Так как источником энергии для автоволны является активная среда, то для автоволн не характерна интерференция (в частности, не имеет места отражение автоволны от препятствий). Две автоволны, сталкиваясь, взаимно уничтожаются — *аннигилируют* — так как за фронтом волны химическая энергия активной среды исчерпана.

Амплитуда автоволновых процессов максимальна на начальных стадиях отверждения, когда происходит аннигиляция автоволн [109]. Выполненные в работе [23] теоретические оценки свидетельствуют, что развитие указанных процессов в полимерах сопровождается существенным выделением тепла, при этом локальный микронагрев может достигать сотен градусов. При сильной локализации процесса микронагрева возможно развитие поля термоупругих напряжений и возникновение дефектов структуры, являющихся источниками импульсной АЭ.

Периодический характер изменения свойств на стадии структурообразования КМ был отмечен многими исследователями [52, 109]. Кинетика сигнала АЭ может служить дополнительным подтверждением реальности автоволновых представлений. Усреднение по времени с последующим переходом в частотную область является тем инструментом, который, не обладая изначально высокой временной разрешающей способностью (малые значения характерных частот были отмечены выше), способен, тем не менее, выявить весьма тонкие детали исследуемого процесса. Последовательность проходящих по материалу автоволн выражается явными максимумами логарифма спектральной мощности АЭ, соответствующими частотам от 2 до 20 МГц.

Увеличение объемной доли наполнителя сопровождается переходом матрицы в состояние тонких пленок, что вызывает резкое увеличение кривизны фронта автоволны. Вместе с тем известно [51], что скорость распространения автоволны зависит от формы фронта — с увеличением кривизны последнего скорость распространения уменьшается. Поэтому характерные частоты процесса уменьшаются вместе с уменьшением объемной доли полимерного связующего.

Следует отметить, что наибольшим запасом распределенной химической энергии обладает состав ЭК, наполненного 20% ОПОС. Однако результаты на рис. 5.17...5.19 свидетельствуют, что абсолютные значения суммы амплитуд АЭ, средней энергии АЭ и числа событий в единицу времени для данного состава незначительны, что на первый взгляд противоречит приведенным положениям.

Пониженные значения амплитуд можно объяснить высоким затуханием в материале, в котором тонкодисперсный наполнитель распределен в виде отдельных, не связанных между собой кластерных образований. Образование непрерывного перко-

ляционного каркаса из частиц наполнителя приводит к снижению затухания акустических сигналов. Последнее наблюдается как сравнительно высокий уровень средней амплитуды АЭ для состава ЭК, объемная доля наполнителя в котором составляет 50%.

Другим аргументом в пользу автоволновых представлений является плохо выраженная периодичность процесса структурообразования ЭК, наполненного 20% ОПОС (рис. 5.20). По всей видимости, в данном случае имеет место характерный для автоволн эффект синхронизации [51], состоящий в подавлении низкочастотных источников более быстрыми периодическими источниками.

Увеличение числа резких превышений средней энергией АЭ средних значений для состава с минимальным коэффициентом раздвижки может быть следствием увеличения числа непосредственных контактов между частицами наполнителя. При развитии автоволновых процессов происходят взаимные смещения частиц, сопровождающиеся импульсной АЭ. Постоянный сравнительно высокий уровень средней энергии АЭ для состава, включающего полимерные волокна, может являться следствием отслоений локальных участков волокна от матрицы.

Резкие превышения информативными параметрами АЭ средних значений, наблюдающиеся на заключительных стадиях отверждения, могут быть обусловлены трансформацией микродеформаций во внутренние напряжения [109]. Происхождение импульсов значительной амплитуды может быть связано с образованием более крупных адгезионных дефектов.

Таким образом, полученные результаты убедительно свидетельствуют о высокой информативности исследования радиационно - защитных композиционных материалов методом акустической эмиссии.

## ВЫВОДЫ

1. Определены акустические характеристики эпоксидных компаундов и дисперсно - наполненных радиационно - защитных ЭКМ, необходимые для разработки системы АЭ - контроля.

2. Определена совокупность требований к системе АЭ - контроля. Создана экспериментальная установка для регистрации сигналов АЭ.

3. Предложена аппаратно - программная схема амплитудной дискриминации сигналов АЭ, снижающая возможное влияние посторонних источников на процесс регистрации информативных сигналов АЭ.

4. Рассмотрены эффективные алгоритмы обработки сигнала АЭ. Произведена программная реализация алгоритмов. Разработанная экспериментальная установка и программное обеспечение были использованы для исследования кинетики информативных сигналов АЭ, возникающей на стадии структурообразования ЭК и РЗЭКМ.

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

6. Показано, что на кинетических кривых амплитуд и энергий АЭ могут быть выделены три участка, соответствующих индукционному периоду, почти стационарному периоду и периоду спада.

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

## ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 6.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАДИАЦИОННО - ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В результате проведенных исследований были разработаны рецептуры эпоксидных композиционных материалов с улучшенными физико - механическими характеристиками, предназначенных для эксплуатации в условиях воздействия проникающих излучений.

Изготовление изделий из эпоксидных композиционных материалов производится по отдельной технологии и включает следующие стадии:

- подготовка исходных компонентов;
- сушка наполнителя;
- аппретирование наполнителя;
- сушка наполнителя, нагрев эпоксидной смолы, наполнителя, наполнителя и армирующих волокон;
- приготовление эпоксидного компаунда (совмещение отдозированной эпоксидной смолы и модифицированного тонкодисперсного наполнителя);
- нанесение отдозированной эпоксидной смолы непосредственно на поверхность наполнителя и армирующих волокон;
- совмещение обработанных эпоксидной смолой наполнителя и армирующего волокна с эпоксидным компаундом;
- формование изделий;
- выдержка и тепловая обработка изделий;
- распалубка форм, проверка ОТК и складирование изделий.

Все исходные компоненты, применяемые для изготовления эпоксидных композиционных материалов, должны иметь технические паспорта и удовлетворять основным требованиям ГОСТ и ТУ. Материалы с просроченным гарантийным сроком допускаются к использованию после подтверждения соответствия их технических показателей требованиям ГОСТ и ТУ.

Сушка и нагрев наполнителя, заполнителя и армирующего материала осуществляется в сушильных или других агрегатах до температуры  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  и остаточной влажности не более 0,5%. Исходные компоненты с повышенной влажностью не пригодны для изготовления эпоксидных композиционных материалов, так как содержащаяся на поверхности компонентов влага способствует образованию пор, уменьшает адгезию эпоксидной смолы к поверхности дисперсных фаз, снижает гидролитическую устойчивость межфазной границы и, в конечном итоге, приводит к существенному снижению водостойкости, а также прочностных и деформативных показателей готовых изделий.

Аппретирование наполнителя (ОПОС с удельной поверхностью  $200 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) производят предварительно приготовленным раствором полиметилфенилсилоксана в ацетоне. Концентрации раствора составляет  $0,2 \text{ кг}/\text{м}^3$ , расход раствора —  $0,2 \text{ л}$  на  $1 \text{ кг}$  наполнителя. После поверхностной обработки наполнитель просушивают до полного удаления остатков растворителя.

Перед приготовлением эпоксидного компаунда производят совмещение нагретой до  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  эпоксидной смолы со сшивающим агентом, и последующее интенсивное перемешивание эпоксидного связующего. Время перемешивания не должно превышать  $1 \text{ мин}$ .

Приготовление эпоксидного компаунда производят одновременным совмещением предварительно нагретого до температуры  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  тонкодисперсного наполнителя и эпоксидного связующего. Наполнитель следует загружать постепенно при непрерывном перемешивании массы. Время приготовления эпоксидного компаунда не должно превышать  $2...3 \text{ мин}$ . Для приготовления эпоксидного компаунда допускается использование противочного растворосмесителя С-588 с откидными лопастями и открытой чашей емкостью  $0,11 \text{ м}^2$ .

Одновременно с эпоксидным компаундом производят обработку эпоксидным связующим заполнителя и армирующего волокна. Для этого в предварительно нагретую до температуры  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  смесь заполнителя и армирующих волокон вводят отдозированное количество эпоксидного связующего и производят перемешивание массы в течение  $2...3 \text{ мин}$ .

Приготовление композиции осуществляется в следующем порядке: загрузка в подогреваемый смеситель предварительно обработанных заполнителя и армирующего волокна; подача в смеситель отдозированного количества эпоксидного компаунда; перемешивание составляющих в течение  $3...4 \text{ мин}$ . Общее время приготовления компо-



зиции (от момента совмещения эпоксидной смолы со сшивающим агентом) не должно превышать 8 мин.

Приготовленная композиция выгружается в предварительно подготовленные металлические формы. Подготовка форм заключается в очистке рабочей поверхности, смазке форм и их подогреве до температуры  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  непосредственно перед формованием.

После укладки в формы композиция уплотняется давлением 100...500 кПа. Уплотнение композиции на виброплощадках (без пригруза) и применение навесных вибраторов не допускаются. Продолжительность уплотнения зависит от конфигурации изделия и не должна превышать 1...2 мин (увеличение времени уплотнения может повлечь снижение физико-механических характеристик изделий).

После уплотнения производятся: отверждение изделий в течение 2 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$  и последующая тепловая обработка при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Распалубку форм допускается производить сразу после окончания тепловой обработки. После раскрытия форм изделия охлаждаются до температуры окружающей среды. Затем производится приемка изделия ОТК. По требованию заказчика для определения физико-технических показателей материала проводят испытания контрольных образцов по соответствующим ГОСТам. После приемки ОТК изделия поступают на склад готовой продукции или отгружаются потребителю.

## 6.2. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ И ПРОВЕДЕНИИ РАБОТ С ЭПОКСИДНЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Производственные цеха, в которых производятся работы по изготовлению эпоксидного компаунда, эпоксидных композиций и формованию изделий, должны быть оборудованы приточно - вытяжной вентиляцией.

В случае использования противоточного растворосмесителя С-588 последний должен быть в исправном состоянии. В противном случае необходимо немедленно прекратить работы, очистить и отремонтировать растворосмеситель.

При засыпке тонкодисперсного наполнителя и заполнителя рабочий должен находиться в очках и респираторе.

При работе с эпоксидными композиционными материалами необходимо соблюдать все требования по технике безопасности, указанные в «Правилах техники безопасности для строительно - монтажных работ» и инструкциях «Сборника инструктивных материалов по защите строительных конструкций и аппаратуры от коррозии».

### 6.3. ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Производственные испытания и опытное внедрение композитов проводили на предприятии Пензенской области.

В ГУ ОКС МЖКХ выполнено защитное покрытие площадью  $40 \text{ м}^2$  с использованием разработанных составов эпоксидных композиционных материалов.

Расход компонентов на  $1 \text{ м}^2$  покрытия составлял: эпоксидная смола — 2,59 кг; полиэтиленполиамин — 0,35 кг; наполнитель (модифицированный ОПОС с удельной поверхностью  $200 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) — 10,5 кг; заполнитель (ОПОС, фракция 0,315...0,63 мм) — 21 кг, полимерные армирующие волокна — 0,42 кг. Концентрации раствора полиметилфенилсилоксана, использованного при аппретировании наполнителя, составляла  $0,2 \text{ кг}/\text{м}^3$ , расход раствора составлял 0,2 л на 1 кг наполнителя.

Приготовленная композиция укладывалась в заранее подготовленные прямоугольные формы размерами  $0,2 \times 0,2 \times 0,01 \text{ м}$  и уплотнялась давлением 100 кПа. После выдержки и тепловой обработки готовые изделия были извлечены из форм. Средняя плотность плиточных материалов составляла  $3350 \pm 25 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Готовые изделия были уложены на основание при помощи полимерной мастики.

Экономический эффект по сравнению с базовым вариантом оценивается в 15,2 рубля на  $1 \text{ м}^2$  поверхности в ценах начала 2001 года.

## 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. Выявлено, что максимальную среднюю плотность (до  $3400 \text{ кг/м}^3$ ) имеют эпоксидные компаунды, наполненные ОПОС.

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 ОПОС 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/м<sup>3</sup>).

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 требованиями к оптимизируемым параметрам и топологией сетей. Показана 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.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абдурахманов У., Зайнутдинов А.Х., Камиллов Ш.Х., Магруппов М.А. Исследование структуры наполненных высокодисперсным железом полимеров в рамках теории протекания. // Высокомолек. соед., 1988, №6. — С. 1234...1238.
2. Абдурахманова Л.И., Хозин В.Г., Майсурадзе Н.В. Разработка способа усиления эпоксидных полимерных материалов. // Изв. вузов. Строительство. — 1999, №5. — С. 57...62.
3. Акустико-эмиссионный прибор АФ-15. Информационный листок. // Дефектоскопия, 1987, №4. — С. 96.
4. Александров Ю.К. Методы и средства формирования тестовых сигналов для калибровки аппаратуры акустической эмиссии. — Дисс. ... к.т.н.: 05.11.13. — Кишинев, 1990. — 161 с.
5. Аппен А.А., Асланова М.С., Амосов Н.М. и др. Стекло. Справочник. / под ред. Павлушкина Н.М. — М.: Стройиздат, 1973. — 487 с.
6. Аристов В.М., Медведева Н.В., Шевелев А.Ю., Электрова А.М., Рекус В.Г., Мусьяев И.Х., Зеленев Ю.В. Применение полимеров разных классов в качестве строительных материалов и изделий. // Пластические массы. — 1999, №10. — С. 36...39.
7. Астахов Е.Ю., Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К. Низкотемпературные радиационно - химические процессы в политетрафторэтилене при высоких давлениях. Образование и реакции свободных радикалов. // Высокомолек. соед., 1988, № 4. — С. 702...706.
8. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: Уч. пос. — М.: Высш. школа, 1978. — 319 с.
9. Баженов Ю.М. Технология бетона: Уч. пос. 2-е изд., перераб. — М: Высш. шк., 1987. — 415 с.
10. Баженов Ю.М., Вознесенский В.А. Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона. — М.: Стройиздат, 1974. — 192 с.
11. Барашков Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение. — М.: Наука, 1984. — 128 с.
12. Бартенев Г.М., Каримов С.Н., Цой Б. Дискретные уровни прочности и долговечности полиметилметакрилата. // Высокомолек. соед., 1988, №2. — С. 269...275.
13. Береговой В.А. Теплофизические свойства композиционных материалов для защиты от радиации. Дисс .... к.т.н.: 05.23.05. — Пенза, 1997. — 153 с.

14. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов. // Высокомолек. соед., 1990, № 7. — С. 1347...1382.
15. Блонский И.В., Тхорик В.А., Цицилиано А.Д. Акустическая эмиссия в процессе лазерного отжига монокристаллов кремния. // Физика твердого тела, 1997, т. 39, №3. — С. 505...509.
16. Бобрышев А.Н. Наполненные полимерные композиты строительного назначения. Автореф. дисс. ... д.т.н.: 05.23.05. / Моск. ин-т инж. ж.-д. трансп. им. Ф.Э. Дзержинского. — М.: 1990. — 42 с.
17. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композиционных материалов. — Липецк: НПО ОРИУС, 1994. — 152 с.
18. Бобрышев А.Н., Соломатов В.И., Козомазов В.Н. Решеточная структура композитов. // Изв. вузов. Строительство. — 1994, №5. — С. 25...29.
19. Болотин Ю.И., Маслов Л.А., Полуниин В.И. Установление корреляции между размером трещины и амплитудой импульсов акустической эмиссии. // Дефектоскопия, 1975, №4. — С. 119...122.
20. Брагинский А.П. Прогнозирование изменений структуры материалов на основе анализа сигналов акустической эмиссии. — Дисс. к.ф-м.н.: 01.04.07. — М., 1980. — 204 с.
21. Буденков Г.А., Недзвецкая О.В., Бахтин А.В. К регистрации волн акустической эмиссии, излучаемых усталостными трещинами. // Дефектоскопия, 1997, №9. — С. 61...70.
22. Буденков Г.А., Недзвецкая О.В., Котоломов А.Ю., Бахтин А.В. К исследованию акустических полей волн Рэлея, излучаемых растущими трещинами. // Дефектоскопия, 1998, №5. — С. 64...75.
23. Будтов В.П., Гандельсман М.И. Физико - механические свойства ударопрочных полистирольных пластиков. // Высокомолек. соед., 1988, №6. — С. 1139...1154.
24. Буйло С.И., Трипалин А.С. Об информативности временных интервалов следования и достоверности измерения интенсивности потока сигналов акустической эмиссии. // Дефектоскопия, 1980, №1. — С. 31...33.
25. Вентцель Е.С. Исследование операций. — М.: Знание, 1976. — 64 с.
26. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. — М.: Наука, 1969. — 576 с.
27. Верицкая Н.А. Достижение монолитности и сокращение времени отверждения термореактивных матриц путем введения в их состав комплексного соединения рения V с 1-фурфурилиден-амино-1,3,4-триазолом. // Пластические массы. — 1999, №9. — С. 27...29.

28. Воеводин В.В., Кузнецов Ю.А. Матрицы и вычисления. — М.: Наука, 1984. — 320 с.
29. Вознесенский В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико - экономических исследованиях. — 2-е изд. — М.: Финансы и статистика, 1981. — 263 с.
30. Вознесенский В.А. Статистические решения в задачах анализа и оптимизации качества строительных материалов. — Автореф. дисс. ... д.т.н. 05.484. — М.: МИСИ им. В.В. Куйбышева, 1970. — 45 с.
31. Гарькина И.А. Оптимизация структуры и свойств композиционных материалов. — Дисс. ... к.т.н.: 05.23.05. — Пенза, 1999. — 142 с.
32. Гарькина И.А., Данилов А.М., Прошин А.П., Бормотов А.Н. Математические методы в строительном материаловедении. — Пенза: ПГАСА, 1999. — 204 с.
33. Герасимов Н.В. WITCO: представительство в России. // Пластические массы. — 1999, №4. — С. 3...5.
34. Горбунов А.И., Лыков Ю.И., Овчарук В.Н. Спектральные характеристики акустических сигналов при усталостных испытаниях образцов. // Дефектоскопия, 1985, №10. — С. 81...83.
35. Грешников В.А., Дробот Ю.Б. Акустическая эмиссия: применения для испытаний материалов и изделий. — М.: Изд-во стандартов, 1976. — 272 с.
36. Гришин В.К. Статистические методы анализа и планирования экспериментов. — М.: Изд-во МГУ, 1975. — 128 с.
37. Гурвич А.К., Ермолов И.Н. Ультразвуковая дефектоскопия сварных швов. — Киев: Техника, 1972. — 460 с.
38. Давыдов С.С., Соломатов В.И., Жиров А.С., Швидко Я.И. Армопластбетонные конструкции. Часть 1. / Уч. пос. — М.: МИИТ, 1974. — 72 с.
39. Дворкин Л. И. Основные задачи компьютерного материаловедения. // Изв. вузов: Строительство и архитектура, 1994, №1. — С. 33...38.
40. Детков А.Ю., Мокроусов С.Н. Рекомендации разработчикам руководящих документов, методических указаний и других нормативно-технических материалов по неразрушающему контролю акустико-эмиссионным методом. — <http://www.ndt.ru/articles/recomendation.shtml>.
41. Дмитренко А.В., Иванцев С.С., Гольдман А.Я., Демидова В.А., Литвинов И.А. Зависимость физико-механических свойств наполненных полимерных систем от характера связи полимер - наполнитель. // Высокомолек. соед., 1988, №1. — С. 72...78.



42. Домрачев Г.А., Лазарев А.И. Приложение теории алгебраических систем для создания иерархии структур твердых тел, образующихся при равновесных и неравновесных условиях. // Физика твердого тела, 1999, т. 41, №5. — С. 799...804.
43. Дробот Ю.Б. О характеристиках приемных преобразователей акустической эмиссии. I. Теория. // Дефектоскопия, 1987, № 11. — С. 53...59.
44. Дроздов А.В., Гогоци Г.А., Радин Н.И., Трасковский В.В. Устройство для измерения энергии сигналов акустической эмиссии. — А.С. №1087881, БИ 1984, №15.
45. Евдокимов Ю.А., Колесников В.И., Тетерин А.И. Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа. — М.: Наука, 1980. — 228 с.
46. Ерминсон А.Л., Жихарева О.В. Оценка погрешности цифрового метода измерения энергии сигналов акустической эмиссии. // Дефектоскопия, 1987, №11. — С. 65...68.
47. Защук И.В. Электроника и акустические методы испытания строительных материалов. — М.: Высшая школа, 1967 — 246 с.
48. Зеленев Ю.В., Кортелев А.А., Садовничий Д.Н., Шленский О.Ф. Исследование тепловыделения в полимерах в условиях их  $\gamma$ -облучения. // Пластические массы. — 2000, №7. — С. 11...14.
49. Зеленев Ю.В., Минакова М.В., Куликова Е.М., Мусяев И.Х., Шевелев А.Ю. Диагностика и прогнозирование свойств волокно- и пленкообразующих полимеров. // Пластические массы. — 2000, № 11. — С. 17...23.
50. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. — М.: Химия, 1967. — 372 с.
51. Иваницкий Г.Р. Автоволны вокруг и внутри нас. // Наука и человечество. Международный ежегодник. — М.: Знание, 1989. — С. 211...226.
52. Иващенко Ю.Г. Структурообразование, технология и свойства модифицированных фурановых композитов. — Автореф. дисс. ... д.т.н.: 05.23.05. — Саратов, 1998. — 32 с.
53. Камышанченко Н.В., Красильников В.В., Неклюдов Н.В., Пархоменко А.А. Кинетика дислокационных ансамблей в деформируемых облученных материалах. // Физика твердого тела, 1998, т. 40, №9. — С. 1631...1634.
54. Кандырин Л.Б., Усольцев Б.Е., Кожевников В.С., Щеулова Л.К., Хомяков А.К., Кулезнев В.Н. Исследование механических свойств наполненных композиций и полимербетонов на основе смесей фурановых и эпоксидных смол. // Пластические массы. — 2000, №7. — С. 34...37.
55. Кендел М. Временные ряды. М.: Финансы и статистика, 1981. — 198 с.

56. Ковальчук Л.М., Гурин О.В. Применение метода акустической эмиссии в испытании металлодеревянной формы пролетом 18 м. // Изв. вузов. Строительство, 1992, №5,6. — С. 140.
57. Козлов Ю.Д., Малый В.Т. Основы радиационной технологии в производстве строительных материалов. — Киев: УМК ВО, 1992 г. — 240 с.
58. Козомазов В.Н., Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Бабин Л.О. Определение удельной поверхности порошкообразных минеральных наполнителей композитных смесей. // Изв. вузов. Строительство. — 1994, №7, 8. — С. 41...43.
59. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Заиков Г.Е., Минскер К.С. Молекулярная динамика и термоустойчивость поливинилхлорида. // Пластические массы. — 2000, №1. — С. 17...20.
60. Кондратьева Е.В. Щелочестойкие эпоксидные композиты. — Автореф. дисс. ... к.т.н.: 05.23.05. — Пенза, 2000. — 27 с.
61. Королев Е.В. Структура и свойства особо тяжелых серных композиционных материалов. — Дисс. .... к.т.н.: 05.23.05. — Пенза, 2000. — 198 с.
62. Кремер. Н.Ш. Математическая статистика. — М.: «Экономическое образование», 1992. — 112 с.
63. Кудрявцева Е.Г., Роговой М.И., Фокин Г.А., Иващенко П.А. Исследование обжиговых процессов в керамических материалах методом акустической эмиссии. // Изв. вузов. Строительство. — 1982, №3. — С. 72...76.
64. Курбатов А.А. Второе амплуа звуковой платы. // Компьютерра, 1999, №18,19. — С. 22...26.
65. Лаврега Л.Я., Бориславская И.В., Змачинский А.Э. Физико-химические и технологические предпосылки получения высоконаполненных полимербетонов. // Изв. вузов. Строительство. — 1986, №6. — С. 55...58.
66. Липатов Ю.С., Храмова Т.С., Тодосийчик Т.Т., Гудова Э.Г. Селективность адсорбции из расплавов полимерных смесей. // Высокомолек. соед., 1988, № 2. — С. 443...447.
67. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. — М.: Химия, 1977. — 304 с.
68. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композиций. — Киев: Наукова думка, 1984. — 136 с.
69. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В., Росовицкий В.Ф., Скиба С.И., Бабкина Н.В. Влияние наполнителей на вязкоупругие свойства и совместимость ком-

понентов взаимопроникающих сеток на основе полиуретана и полиэфиракрилата. // Высокомолек. соед., 1988, №3. — С. 649...655.

70. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов / Пер. с англ. — М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. — 232 с.

71. Лыков Ю.И. Разработка и исследование аппаратуры спектрального анализа акустической эмиссии для неразрушающего контроля изделий: — Дисс. ... к.т.н.: 05.11.13. — Хабаровск, 1978 — 230 с.

72. Маслов Б.Г. Дефектоскопия проникающими веществами. — М.: Высш. шк., 1991. — 255 с.

73. Маслов Л.А. Исследование акустических импульсов при трещинообразовании. — Дисс. ... к.ф.-м.н.: 01.02.06. — Хабаровск, 1975. — 207 с.

74. Медведев Б.М. Обоснование новых технологических возможностей метода акустической эмиссии. — Дисс. ... к.т.н.: 05.02.08. — М., 1983. — 154 с.

75. Мелькер А.И., Воробьева Т.В. Самоорганизация и образование геликоидальных структур полимеров. // Физика твердого тела, 1997, т. 39, №10. — С. 1883...1888.

76. Методические указания по моделированию систем «Смеси — технология — свойство». / Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Абакумов В.В., Абдыкалыков А. — Одесса: ОИСИ, 1985. — 64 с.

77. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. — Энергоатомиздат, 1994. — 256 с.

78. Моисеев Н.Н. Математические основы системного анализа. — М.: Наука, 1981. — 487 с.

79. Муравин Г.Б., Симкин Я.В., Ерминсон А.Л., Лезвинская Л.М. О возможности акустико-динамического контроля материалов. // Дефектоскопия, 1987, №7. — С. 68...77.

80. Муравин Г.Б., Симкин Я.В., Мерман А.И. Идентификация механизма разрушения материалов методами спектрального анализа сигналов акустической эмиссии. // Дефектоскопия, 1989, №4. — С. 8...15.

81. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ. / Под ред. Ю.К. Годовского. — М.: Химия, 1979. — 440 с.

82. Налимов В.В., Голикова Т.И. Логические основания планирования эксперимента. М.: Металлургия, 1976. — 128 с.

83. Научно-технический прогресс в машиностроении. Вып.30: Вилков А.Б. Физические аспекты акустического контроля / Под ред. К.В.Фролова. — М.: 1992. — 268 с.

84. Никитин А.И., Лейзерович А.Г. О физике вихретокового контроля проводящих сред. / X Всем. конф. по неразр. контр.: Тез. докл. — М.: 1982. — С. 241...248.
85. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. — М.: Химия, 1966. — 768 с.
86. Новиков В.У. Полимерные материалы для строительства: Справочник. — М.: Высш. шк., 1995. — 448 с.: ил.
87. Носов В.В. Методика определения информативных параметров сигнала акустической эмиссии. // Дефектоскопия, 1998, №5. — С. 91...98.
88. Носов В.В., Потапов А.И. О разработке подхода к разработке методов неразрушающего контроля прочности изделий на основе использования явления акустической эмиссии. // Дефектоскопия, 1996, №6. — С. 39...44.
89. Однопозов Л.Ю., Голохвастов А.Л. К исследованию возможности прогнозирования работоспособности малогабаритных сосудов давления методом акустической эмиссии. // Дефектоскопия, 1987, № 11. — С. 59...65.
90. Основы физики и химии полимеров. / Под ред. В.Н. Кулезнева. Уч. пос. — М.: «Высшая школа», 1977. — 248 с.
91. Патуроев В.В. Полимербетоны. / НИИ бетона и железобетона. — М.: Стройиздат, 1987. — 286 с.
92. Плюдеман Э. Поверхности раздела в полимерных композитах. — М.: Мир, 1978.
93. Пономарев Е.П. Акустическая эмиссия при возникновении поверхностных трещин. — Дисс. ... к.ф-м.н.:01.04.06. — М., 1986. — 136 с.
94. Практикум по химии и физике полимеров: Уч. изд. / Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.; под ред. В. Ф. Куренкова. — М.: Химия, 1990. — 304 с.
95. Прибор для регистрации импульсов акустической эмиссии АФ-10. Информационный листок. — Кишинев: Изд. ЦККП Молдавии, 1975.
96. Приборы неразрушающего контроля. / Под ред. В.В. Ключева. — М.: Машиностроение, 1986, т.2. — 351 с.
97. Прошин А.П., Бобрышев А.Н., Соломатов В.И. Тепловыделение при отверждении полимерных композитов. // Изв. вузов. Строительство. — 1995, №12. — С. 49...53.
98. Румянцев С.В. Радиационная дефектоскопия. — М.: Атомиздат, 1974. - 510 с.
99. Саденко С.М. Разработка и исследование свойств эпоксидных полимеррастворов, наполненных оптическим стеклом. — Дисс. ... к.т.н.:05.23.05. — М., 1990. — 181 с.

100. Саркисов Ю.С. Управление процессами структурообразования дисперсных систем. // Изв. вузов. Строительство. — 1993, №2. — С. 106...108.
101. Сиберт У.М. Цепи, сигналы, системы: В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 336 с.
102. Сиберт У.М. Цепи, сигналы, системы: В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 360 с.
103. Синевич А.Е., Аржаков М.С., Крыкин М.А., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. Связь газопроницаемости со структурой микропористых пленок полиэтилентерефталата, растянутого в адсорбционно - активных средах. // Высокомолек. соед., 1988, № 5. — С. 969...975.
104. Солодовников В.В., Дмитриев А.Н., Егупов Н.Д. Спектральные методы расчета и проектирования систем управления. — М.: Машиностроение, 1986. — 440 с.
105. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н. Переход «беспорядок - порядок» в структуре композиционных строительных материалов. // Изв. вузов. Строительство. — 1988, №1. — С. 47...54.
106. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н. Эффекты сингулярности в изменении прочности наполненных композитов. // Изв. вузов. Строительство. — 1990, №10. — С. 53...56.
107. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Физические особенности формирования структуры композиционных строительных материалов. // Изв. вузов. Строительство. — 1988, №10. — С. 59...64.
108. Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. — М.: Стройиздат, 1987. — 264 с.
109. Соломатов В.И., Фадель И., Аннаев С.Ч. Автоволновые процессы в композиционных строительных материалах. // Изв. вузов. Строительство. — 1992, №11, 12. — С. 50...56.
110. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. — М.: Высшая школа, 1972. — 600 с.
111. Суменков К.Ф., Горелов Ю.П., Лебедев В.П. Рентгенозащитные материалы на основе полимерного связующего. // Пластические массы. — 1999, №6. — С. 33.
112. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 272 с.
113. Трипалин А.С. Исследование сигналов акустической эмиссии при деформировании и разрушении твердых тел методами статистической радиофизики. — Дисс. ... к.ф.-м.н.:01.04.03. — Ростов н/Д, 1975. — 203 с.

114. Трипалин А.С., Шихман В.М. Ряд пьезоэлектрических преобразователей для приема сигналов акустической эмиссии. // Автоматическая сварка, 1984, №5. — С. 33...37.
115. Фокин Г.А. Оптимизация технологии и оценки качества строительных материалов методом акустической эмиссии. — Автореф. дисс. ... д.т.н.:05.23.05 — М.: МГСУ, 1992. — 41 с.
116. Хозин В.Г., Иващенко Ю.Г., Соломатов В.И. Формирование и роль граничных слоев связующих в полимербетонах. // Изв. вузов. Строительство. — 1995, №10. — С. 47...53.
117. Хончич О.А., Лошадкин Д.В., Розанцев Э.Г. Определение фрактальной размерности при осаждении вискозы. // Пластические массы. — 1999, №4. — С. 22...23.
118. Худяков В.А. Разработка и исследование свойств модифицированных эпоксидных композитов для защиты от радиации: Автореф. дисс. ... к.т.н.:05.23.05. — Пенза: 1994. — 14 с.
119. Чернышов Е.М., Дьяченко Е.И. Силовые взаимодействия в структуре строительных композитов — фундаментальная проблема материаловедения и технологии. // Изв. Вузов, 1996, № 3. — С.43...48.
120. Численные методы решения строительно - технологических задач на ЭВМ: Учебник / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков; Под. ред. В.А. Вознесенского. — Киев: Выща шк., 1989 — 328 с.
121. Чмель А.Е., Семенов А.Д., Смирнов А.Н., Шашкин В.С. Проявление в рамановском спектре фрактальной геометрии трещины в стекле. // Физика твердого тела, 1999, т. 41, №6. — С. 1030...1034.
122. Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах. — М.: Химия, 1991. - 544 с.
123. Шихман В.М. Решение некоторых динамических задач приема упругих колебаний для разработки устройств акустико-эмиссионного контроля. — Дисс. ... к.ф.м.н.:01.02.04. — Ростов н/Д, 1987. — 168 с.
124. Энциклопедия полимеров. 3 том. — М.: Советская энциклопедия, 1977. — 1150 с. //Энп3/
125. Acoustic Emission Products and Services. — <http://www.pacndt.com>
126. ASTM E1106-86, Standard Method for Primary Calibration of Acoustic Emission Sensors. — <http://www.pacndt.com>
127. ASTM E976-84, Standard Guide for Determining the Reproducibility of Acoustic Emission Sensor Response. — <http://www.pacndt.com>

128. Box G.E.P., Benken D.W. Some new three level designs for the study of the quantitative variables. — *Technometrix*, vol. 2, 1960.
129. Derringer G., Suich R. Simultaneous optimization of several response variables. // *Journal of Quality Technology*, 1980, №12. pp. 214...219.
130. DiSP: Advanced Digital Signal Processor for AE Features and Waveforms. — <http://www.pacndt.com>
131. Dunegan H.L., Harris D.O. Acoustic Emission, A New Non-Destructive Testing Tool. // *Ultrasonics*, 1969, Vol. 7, No. 3.
132. Feature-Based Parallel Processing Acoustic Emission Systems. — <http://www.pacndt.com>
133. Grunewald S., Walraven J.C.. Self-compacting fiber reinforced concrete — Test methods and properties in the fresh state. 14 Internationale baustofftagung, 20.-23. September 2000. Weimar, Deutschland. Tagungsbericht — band 1. pp. 59...67.
134. Lyashenko T., Voznesensky V. Analysis of Property Fields and Choosing Combined Modifier of Repair Compositions for Concrete. 14 Internationale baustofftagung, 20.-23. September 2000. Weimar, Deutschland. Tagungsbericht - band 2. — pp. 569...575.
135. Neural Network Frequently Asked Questions. Part 1: Introduction. — <ftp://ftp.sas.com/pub/neural/FAQ.html.zip>.
136. Neural Network Frequently Asked Questions. Part 2: Learning. — <ftp://ftp.sas.com/pub/neural/FAQ.html.zip>.
137. Neural Network Frequently Asked Questions. Part 3: Generalization. — <ftp://ftp.sas.com/pub/neural/FAQ.html.zip>.
138. Numerical Recipes in C: The art of scientific computing. — Cambridge: Cambridge University Press, 1992. — 982 p.
139. Proshin A.P., Vtorov B.B. Polymeric Mortars for Building Construction Durability Increase. 14 Internationale baustofftagung, 20.-23. September 2000. Weimar, Deutschland. Tagungsbericht - band 2. — pp. 831...836.
140. Sarle W. Neural Networks and Statistical Models. — Proceedings of the Nineteenth Annual SAS Users Group International Conference, April, 1994. — <http://www.sas.com>
141. US Patent 4064735, G04C25/00. Excitation and spectral calibration of acoustic emission systems. Hutchison T, McBride S. — <http://www.delphion.com>
142. US Patent 4417478, G01N29/14. Method for determining lead frame failure modes using acoustic emission and discriminant analysis techniques. Min-Chung J., Palazzo V., Sturm G. — <http://www.delphion.com>

143. US Patent 4461177, G01N29/14. Acoustic emission transducer package. Ching, C. — <http://www.delphion.com>
144. US Patent 4806292, G04N29/04. System for stabilizing dimensional properties of cured composite structures. DeLacy, J. — <http://www.delphion.com>
145. US Patent 4897823, G01S1/04. Method for location of shocks with a structure-borne sound monitoring system, in particular in pressurized enclosures in power plants. Krien, K. — <http://www.delphion.com>
146. US Patent 4979124, G06F15/46. Adaptive, neural-based signal processor. / Sachse W., Grabec D. — <http://www.delphion.com>
147. US Patent 5014556, G01N29/14. Acoustic emission simulator. / Dunegan H.L., Laguna N. — <http://www.delphion.com>
148. US Patent 5029474, G01N29/14. Transducer and method for acoustic emission testing. Schulze G. — <http://www.delphion.com>
149. US Patent 5140858, G01H1/08. Method for predicting destruction of a bearing utilizing a rolling-fatigue-related frequency range of AE signals. Nishimoto S., Saegusa T. — <http://www.delphion.com>
150. US Patent 5170666, G01N29/12. Nondestructive evaluation of composite materials using acoustic emissions stimulated by absorbed microwave/radiofrequency energy. Larsen L. — <http://www.delphion.com>
151. US Patent 5270950, G01H11/08. Apparatus and a method for locating a source of acoustic emission in a material. / Cowley P, King S, Randall N. — <http://www.delphion.com>
152. US Patent 5714687, G01N29/14. Transducer for measuring acoustic emission events. Dunegan H. — <http://www.delphion.com>
153. US Patent 5929315, G01N29/14. Measuring crack growth by acoustic emission. Dunegan H. — <http://www.delphion.com>
154. US Patent 6041656, G01N29/14. Transducer for measuring acoustic emission events. Dunegan H. — <http://www.delphion.com>
155. US Patent 6062083, G01N29/14. Measuring crack growth by acoustic emission. Dunegan H. — <http://www.delphion.com>
156. US Patent 6097478, G01B9/02. Fiber optic acoustic emission sensor. Berthold J, Roman G. — <http://www.delphion.com>
157. Voznesensky V., Lyashenko T., Dovgan P., Popov O. Modeling the Influence of Polyvinylacetate Admixture and Polymer Fiber on Hardening Kinetics of Cement-Sand Compositions. 14 Internationale baustofftagung, 20.-23. September 2000. Weimar, Deutschland. Tagungsbericht - band 2. — pp. 569...575.



## МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Планирование эксперимента возникло в начале XX века из потребности уменьшить систематические ошибки в исследованиях. В 1935 г в работах Фишера были приведены планы эксперимента для дискретных переменных. В 1951 г Боксом выполнены работы по исследованию поверхности отклика с помощью полиномиальных моделей. Вскоре после этого в работах Бокса и Хантера были описаны композиционные ротатабельные планы. В 60-х гг в работах Кифера были сформулированы критерии оптимальности планов для построения моделей, линейных по параметрам. В СССР планирование эксперимента развивалось с 1960 г под руководством В.В. Налимова и Г.К. Круга.

К настоящему времени, благодаря работам отечественных и зарубежных исследователей, планирование эксперимента оформилось в самостоятельную дисциплину — *математическую теорию эксперимента* (МТЭ). Основная цель методов МТЭ заключается в извлечении максимального количества объективной информации о влиянии изучаемых факторов на исследуемый процесс при помощи наименьшего числа дорогостоящих наблюдений. Рациональное применение методов МТЭ может способствовать получению надежных и достоверных результатов при минимальных затратах времени, труда и материальных средств [8, 10, 120].

Методы МТЭ широко используются для выбора оптимального состава многокомпонентных смесей и сплавов, повышения производительности действующих установок, повышения качества продукции, выбора оптимальных параметров систем автоматического регулирования [8].

### Выбор классов экспериментально-статистических моделей

Исследуемые в строительном материаловедении макроскопические системы являются детерминированными, однако число составляющих в них велико. Поэтому свойства таких систем могут быть исследованы только статистическими методами, а анализ всегда базируется на вероятностных представлениях. При таком подходе наиболее сложным этапом параметрического моделирования является выбор общего вида экспериментально - статистической (ЭС) модели системы.

Вопрос о выборе характера связи между факторами при построении ЭС - модели *не допускает формализации*. Данный выбор всегда представляет собой *компромисс*

между математической *простотой* модели и ее *содержательностью*. Последняя определяется тем смыслом, которым исследователь в рамках выбранной теории наделяет параметры модели, и во многих случаях совершенно не связана с адекватностью ЭС - модели, определяемой по статистическим критериям.

Требование *простоты* приводит к полиномиальным ЭС - моделям:

$$\hat{Y} = b_0 + \sum_{u=1}^k b_u X_u + \sum_{u=1}^k b_{uu} X_u^2 + \sum_{u=1}^k \sum_{v=u+1}^k b_{uv} X_u X_v + \dots \quad (1)$$

Данные модели являются частным случаем рассмотренных ниже моделей, линейных по параметрам.

Для полиномиальных моделей характерна сравнительная простота выбора из *веера моделей*. Именно, первый этап исследования включает построение модели высокого порядка. После проведения регрессионного анализа число слагаемых в модели, как правило, уменьшается.

Определенным преимуществом полиномиальных моделей является их универсальность: увеличивая степень полинома, можно математически достаточно точно аппроксимировать почти любую неизвестную функцию. Однако с увеличением степени полинома отдельные его коэффициенты постепенно утрачивают всякий смысл. Полиномиальная модель от третьего порядка и выше в содержательном плане *бесполезна*.

Распространенная интерпретация коэффициентов полиномиальных моделей второго порядка как «синергизмов» и «антагонизмов» часто не вполне оправдана. Действительно, отрицательный коэффициент при произведении факторов может быть интерпретирован как «антагонизм» двух действующих переменных; однако интерпретировать таким образом отрицательный коэффициент при *второй степени* какого - либо фактора уже не удастся. Более того, данная концепция оказывается совершенно непригодной в случае моделей порядка выше 2. В частности, характерный вид зависимости предела прочности при сжатии эпоксидного компаунда от объемной доли наполнителя и концентрации модификатора (см. гл. 3) приводит к тому, что в уравнении регрессии (полиноме третьего порядка) оказываются значимыми — и необходимыми для статистической адекватности — все 10 коэффициентов. Бессмысленность «синергизма объемной доли наполнителя и квадрата концентрации» или «антагонизма концентрации с квадратом объемной доли наполнителя» очевидна.

Требование *содержательности* приводит к необходимости детального анализа задачи до выполнения моделирования. К настоящему времени можно считать установленным общий вид моделей кинетических процессов.

В работе [31] было показано, что кинетика процессов структурообразования и деструкции описывается однородными дифференциальными уравнениями второго порядка с постоянными коэффициентами. Как правило, дифференциальные уравнения, описывающие поведение сложных гетерогенных систем, не могут быть получены на только основе анализа физико - химических процессов; в работе [31] для большинства процессов параметры дифференциальных уравнений были определены на основании анализа экспериментальных данных.

Исходя из первого требования к ЭС - моделям, в настоящей работе для аппроксимации прочностных и деформативных свойств эпоксидных компаундов были использованы двухфакторные полиномиальные модели. Порядок модели определялся на этапе регрессионного анализа и в направлении различных рецептурных факторов составлял от единицы до трех.

Коэффициенты ЭС - моделей использовались для нахождения оптимальных значений показателей, а также на стадии графического представления результатов. *Самостоятельным смыслом* данные коэффициенты *не наделялись*.

Аппроксимация зависимостей физико - механических свойств полимербетонов от рецептурных факторов производилась приведенными полиномами Шеффе второй степени, общий вид которых соответствует неполной квадратичной полиномиальной модели.

#### Выбор представления аппарата регрессионного анализа

Основными требованиями, предъявляемыми к вычислительным процедурам параметрического моделирования, являются [138]:

- возможность получения оценок параметров;
- возможность получения оценок ошибок параметров;
- возможность оценки степени пригодности модели.

Логической основой методов обработки эмпирических данных является предложенный Фишером принцип максимального правдоподобия, согласно которому наилучшим описанием исследуемой системы является такое, при котором максимальна вероятность получить измеренные значения величин [82]. Указанный метод включает построение функции правдоподобия, выражающей вероятность совместного появления результатов выборки:

$$L(\bar{x}, \bar{\theta}) = \prod_{i=1}^n \rho_i, \quad (2)$$

где  $\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  — выборочная совокупность;  
 $\bar{\theta}$  — векторный или скалярный параметр, подлежащий оптимизации;  
 $\rho_i = \rho_i(x_i, \theta)$  — плотность вероятности события  $x_i$ .

Оптимальному значению параметра  $\bar{\theta}$  отвечает максимум функции правдоподобия. В большинстве случаев поиск экстремума осуществляют для логарифма функции правдоподобия; необходимое условие оптимума:

$$\frac{d}{d\theta} \sum_{i=1}^n \ln \rho_i(x_i, \theta) = 0. \quad (3)$$

Оценки, полученные методом максимального правдоподобия, являются состоятельными, несмещенными и асимптотически эффективными [62]. Недостатками метода максимального правдоподобия являются необходимость использования информации о законах распределения  $\rho_i$  элементов выборочной совокупности, а также вычислительная сложность, обусловленная нелинейным характером (3).

Из принципа максимального правдоподобия следует, что наилучшим уравнением регрессии будет такое, при котором сумма квадратов отклонений экспериментальных точек от ЭС - модели обращается в минимум:

$$\sum_u (y_u - \hat{y}_u)^2 = \min, \quad u = \overline{1, N}. \quad (4)$$

Последнее соотношение лежит в основе метода наименьших квадратов (МНК). Известно, что для оценки параметров ЭС - модели вида  $\hat{y} = \hat{y}(\bar{x}, b_1, b_2, \dots, b_L)$  МНК приводит к выражению [26]:

$$\sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u) \frac{\partial \hat{y}}{\partial b_j} \Big|_u = 0, \quad j = \overline{1, L}. \quad (5)$$

В последнем соотношении  $\frac{\partial \hat{y}}{\partial b_j} \Big|_u$  — значение производной ЭС - модели по  $j$ -му

параметру в  $u$ -ой точке.

Вычислительные процедуры МНК изложены во многих работах [8, 29, 31, 32, 50, 70, 120, 138]. Однако в большинстве работ приводятся расчетные соотношения только для частных видов аппроксимирующих функций скалярной переменной. Являясь сравнительно простыми, известные соотношения тем не менее мало пригодны для алгоритмической реализации аппарата регрессионного анализа. Указанное обстоятель-

ство делает актуальным построение общей процедуры аппроксимации для ЭС - моделей возможно более широкого класса.

Система из  $L$  уравнений (5) содержит  $L$  неизвестных и допускает решение в общем виде при условии, что в ЭС - модель параметры  $b_j$  входят *линейно*:

$$b_1\varphi_1(\bar{x}) + b_2\varphi_2(\bar{x}) + b_3\varphi_3(\bar{x}) + \dots + b_L\varphi_L(\bar{x}) = \sum_{j=1}^L b_j\varphi_j(\bar{x}). \quad (6)$$

В (6) все  $\varphi_j$  есть функции только переменной  $\bar{x}$ ; они носят *название базисных функций*.

Сумма (6) есть функция  $L$  переменных. Она достигает минимума при условии равенства нулю всех частных производных по параметрам:

$$\sum_{u=1}^N \left[ \left( y_u - \sum_{j=1}^L b_j\varphi_j(\bar{x}_u) \right) \left( \frac{\partial}{\partial b_i} \sum_{j=1}^L b_j\varphi_j(\bar{x}) \right) \Big|_{\bar{x}_u} \right] = 0, \quad i = \overline{1, L}.$$

Так как  $\varphi_j$  не зависят от параметров  $b_j$ , то для всех  $i \neq j$  производные  $\frac{\partial}{\partial b_i} b_j\varphi_j(\bar{x})$  равны нулю. В сумме  $\frac{\partial}{\partial b_i} \sum_{j=1}^L b_j\varphi_j(\bar{x})$  остается один ненулевой элемент,

и последняя система принимает вид:

$$\sum_{u=1}^N \left[ \left( y_u - \sum_{j=1}^L b_j\varphi_j(\bar{x}_u) \right) \varphi_i(\bar{x}_u) \right] = 0, \quad i = \overline{1, L}.$$

Меняя в левой части порядок суммирования, получим:

$$\sum_{u=1}^N y_u \varphi_i(\bar{x}_u) - \sum_{u=1}^N \left( \varphi_i(\bar{x}_u) \sum_{j=1}^L b_j\varphi_j(\bar{x}_u) \right) = 0.$$

Слагаемые, в которые входят эмпирические значения  $y_u$ , можно перенести в правую часть:

$$\sum_{u=1}^N \left( \varphi_i(\bar{x}_u) \sum_{j=1}^L b_j\varphi_j(\bar{x}_u) \right) = \sum_{u=1}^N y_u \varphi_i(\bar{x}_u), \quad i = \overline{1, L}.$$

Вновь меняя порядок суммирования, приходим к системе:

$$\sum_{j=1}^L \left( b_j \sum_{u=1}^N \varphi_i(\bar{x}_u) \varphi_j(\bar{x}_u) \right) = \sum_{u=1}^N y_u \varphi_i(\bar{x}_u), \quad i = \overline{1, L}.$$

Последнюю систему можно записать в матричной форме:

$$\bar{B}(\mathbf{X}^T \mathbf{X}) = \mathbf{X}^T \bar{Y}.$$

Тогда:

$$\bar{B} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \bar{Y}. \quad (7)$$

где  $\bar{B}$  — вектор-столбец коэффициентов ЭС - модели:  $\bar{B} = (b_i)$ ,  $i = \overline{1, L}$   
 $\mathbf{X}$  — матрица базисных функций, элементы  $x_{ui}$  которой являются значениями  $i$  - ой базисной функции в  $u$  - ой точке,  $u = \overline{1, N}$ ;  
 $\bar{Y}$  — вектор - столбец эмпирических значений аппроксимируемой величины:  $\bar{Y} = (y_u)$ .

Таким образом, аппарат метода наименьших квадратов для моделей вида (6) наиболее просто и компактно может быть записан в матричной форме. Соотношение (7) приводится в ряде работ [120, 138], однако область его применения часто ограничивается только полиномиальными моделями.

Регрессионный анализ экспериментальных данных при использовании линейных по параметрам моделей сводится к единственному обращению матрицы. Для выполнения последней операции могут быть использованы различные численные методы.

Явное выражение для элементов обратной матрицы дается теоремой Крамера. Однако обращение этим методом требует выполнения  $O(n^3 n!)$  операций, поэтому для систем с порядком более 10 число операций (около  $10^9$ ) становится слишком большим.

Так как информационная матрица является положительно определенной, то с точки зрения вычислительной эффективности для ее обращения весьма эффективным может оказаться метод разложения Холевски [138].

В случае ортогональных планов наиболее эффективен метод прогонки [70]. Для планов специального вида может быть применен метод LU - разложения (в случае хорошей обусловленности информационной матрицы) или метод простой итерации. Прямые методы (метод Жордана - Гаусса и др.) могут быть использованы при условии последующего итерационного уточнения решения [28, 70].

Во многих практических случаях информационная матрица оказывается плохо обусловленной. Последнее, в частности, имеет место в случае тесного расположения экспериментальных точек в нормализованном факторном пространстве.

При разработке программного обеспечения (ПО) планирования эксперимента для решения системы нормальных уравнений нами был использован метод сингулярного разложения. Использование данного метода приводит к коррекции ошибок округления на стадии вычисления ковариационной матрицы и может быть рекомендо-

вано даже для наиболее сложных наборов базисных функций [138]. В соответствии с выбранным методом, информационная матрица плана эксперимента была представлена в виде произведения:

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{W} \mathbf{V}^T, \quad (8)$$

где  $\mathbf{U} = \{u_{ij}\}$ ,  $\mathbf{V} = \{v_{ij}\}$  — квадратные матрицы порядка  $L$ ;  
 $\mathbf{W} = \{w_{ij}\}$  — квадратная диагональная матрица порядка  $L$ , элементы  $w_{ij}$  которой являются сингулярными числами информационной матрицы  $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ .

Для матриц  $\mathbf{U}$  и  $\mathbf{V}$  выполнены условия ортогональности:

$$\sum_{i=1}^L u_{ik} u_{in} = \begin{cases} 1, & k = n \\ 2, & k \neq n \end{cases};$$

$$\sum_{i=1}^L v_{ik} v_{in} = \begin{cases} 1, & k = n \\ 2, & k \neq n \end{cases}.$$

Для данного порядка опытов в плане эксперимента разложение (8) единственно и не зависит от структуры и числа обусловленности информационной матрицы.

Если сингулярное разложение (8) найдено, то решение системы нормальных уравнений может быть получено из соотношения:

$$\mathbf{B} = \mathbf{V} \begin{pmatrix} \frac{1}{w_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{w_2} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{1}{w_L} \end{pmatrix} \mathbf{U}^T \mathbf{Y}. \quad (9)$$

Выражение (9) позволяет получить значения коэффициентов ЭС - модели как в случае невырожденной, так и в случае сингулярной информационной матрицы.

Соотношение (7) позволяет вычислить оценки коэффициентов с произвольной точностью. Однако эти оценки являются случайными величинами и к ним должен быть применен аппарат проверки статистических гипотез.

Как известно, оценка значимости компонент вектора  $\bar{B}$  предполагает использование готовых таблиц значений квантилей основных статистик. Однако такой подход имеет ряд существенных недостатков.

Основным препятствием является необходимость нарушения автономности вычислительной процедуры — ПО обработки после определения количества степеней свободы исследуемой системы входит в режим ожидания ввода табличного значения квантиля соответствующего распределения.

Одним из решений указанной проблемы является ввод полной таблицы значений квантилей для всех используемых статистик. Однако промежуточные значения в этом случае не могут быть вычислены точно (хотя кусочно-линейная или сплайновая интерполяция от ближайших значений во многих случаях приемлема); более того, данные таблицы весьма громоздки.

Поэтому представляется весьма перспективным подход, основанный на аналитическом вычислении квантилей используемых статистик.

Основой похода в настоящей работе стала система аналитических выражений, устанавливающих связь статистик с основными специальными функциями — гамма-функцией, бета-функцией, неполной гамма-функцией и неполной бета-функцией.

Распределение Стьюдента ( $t$  - статистика) для  $\nu$  степеней свободы определялось в соответствии с соотношением:

$$A(t|\nu) = 1 - I_{\frac{\nu}{\nu+t^2}}\left(\frac{\nu}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad (10)$$

где  $I_x(a, b)$  — неполная бета-функция.

Статистика Фишера для двух значений степеней свободы  $\nu_1$  и  $\nu_2$  была определена из соотношения:

$$Q(F|\nu_1, \nu_2) = I_{\frac{\nu_2}{\nu_2 + \nu_1 F}}\left(\frac{\nu_2}{2}, \frac{\nu_1}{2}\right). \quad (11)$$

Вариации элементов вектора  $\bar{B} = (b_i)$ , необходимые для оценки точности параметров ЭС - модели, были найдены как элементы ковариационной матрицы:

$$C = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}. \quad (12)$$

Элементы  $c_{ij}$  матрицы (12) являются математическими ожиданиями произведений отклонений оценок  $b_i$  и  $b_j$  от  $M[b_i]$  и  $M[b_j]$ , соответственно:

$$c_{ij} = M\left[(b_i - M[b_i])(b_j - M[b_j])\right]. \quad (13)$$

Внедиагональные элементы ковариационной матрицы, являясь корреляционными моментами различных оценок коэффициентов ЭС - модели, характеризуют степень их взаимной зависимости. Диагональные элементы являются математическими ожи-



данными квадратов центрированных величин  $b_i$ ; следовательно, дисперсии оценок коэффициентов равны:

$$\sigma_i^2 = c_{ii}. \quad (14)$$

Так как статистика  $\frac{b_i - M[b_i]}{\sigma_i}$  имеет распределение Стьюдента с  $k=n-r-1$  степенями свободы [62], то оценки должны лежать внутри доверительных интервалов:

$$b_i \in [b_i - t_{1-\alpha,k}; b_i + t_{1-\alpha,k}], \quad (15)$$

где:  $t$  — квантиль распределения Стьюдента;  
 $\alpha$  — выбранный уровень значимости.

Последнее соотношение определяет итерационный процесс регрессионного анализа: наличие статистически незначимых оценок параметров ЭС - модели требует изменения ее вида и последующего решения системы нормальных уравнений, после чего вновь следует проверка статистической значимости.

Необходимо отметить, что последние соотношения полностью применимы к анализу систем, описываемых приведенными полиномами [120].

#### Разработка и исследование планов для моделирования свойств ЭК

Требование независимости оценок главных эффектов и взаимодействий факторов приводит к *ортогональным планам*. Распространенные планы полного факторного эксперимента  $2^k$  или  $3^k$  требуют варьирования факторов на 2-х или 3-х уровнях, соответственно. Во многих случаях использование таких планов невозможно или в силу неосуществимости некоторых комбинаций факторов (например, когда факторы не могут быть установлены на верхних уровнях одновременно), или по причине необходимости более детального исследования некоторой факторной подобласти вблизи конкретных точек, которые не входят в матрицу полного факторного плана.

Известны теоретические положения, касающиеся эффективности и несмещенности плана, которые приводят к стандартным планам, используемым для нахождения параметров ЭС - моделей [128]. Однако при рассмотрении планов для поверхностей с ограничениями, а также D- и A-оптимальных планов [120], эти стандартные планы не могут быть использованы.

Применение симметричных планов не всегда оправдано. Так, авторами [157] при выполнении исследования реологических свойств дисперсно - армированной композиции был использован несимметричный D - оптимальный 12 - точечный план экспе-

римента, ориентированный таким образом, что наибольшее число точек соответствовало контрольному составу, а наименьшее — составам, предположительно обладающим наихудшими свойствами.

Для построения ЭС - моделей свойств полимерного связующего, наполненного одной фракцией тонкодисперсного наполнителя, нами был использован 36 - точечный нецентральный план для ЭС - моделей высших порядков. Спектр плана приведен на рис. 7.1.

Задача получения максимального количества не смещенной информации из плана связана минимизацией среднеквадратичного отклонения предсказанного ЭС - моделью значения целевой переменной. Значение указан-

ного отклонения, в свою очередь, определяется структурой ковариационной матрицы плана  $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$  и пропорционально величине:

$$d = \bar{x}'^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \bar{x}', \quad (16)$$

где  $\bar{x}'$  — вектор эффектов факторов соответствующей модели:  $\bar{x}' = (\varphi_i(\bar{x}))$ ,  
 $i = \overline{1, L}$ ;

$\mathbf{X}$  — матрица базисных функций.

Выражение (16) носит название *нормализованной неопределенности*. Неопределенность предсказания значений целевой переменной зависит от ковариаций точек плана между опытами; она обратно пропорциональна определителю *информационной матрицы*  $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})$ .

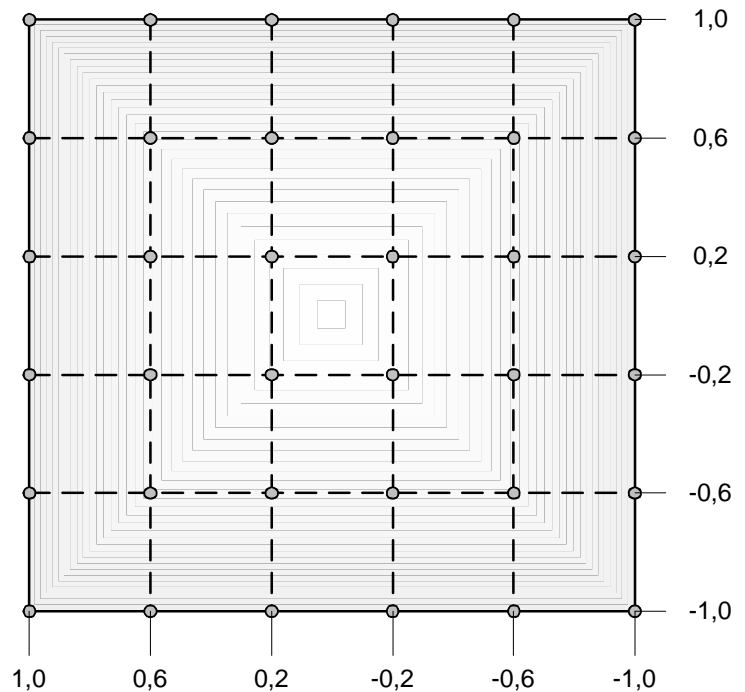


Рис. 7.1. Спектр плана для построения ЭС-моделей свойств эпоксидных компаундов

Обобщенным критерием, на основании которого может быть сделан вывод о количестве информации, содержащемся в оценке целевой переменной, является значение *информационной функции* плана [120]:

$$I_x = d^{-1} = \left( \bar{x}'^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \bar{x} \right)^{-1}. \quad (17)$$

Значения информационной функции зависят от структуры плана и типа ЭС - модели. Для предложенного плана и полиномиальных ЭС - моделей от первого до неполного четвертого порядков включительно зависимости  $I_x(x_1, x_2)$  приведены на рис. 7.2...7.7.

Как следует из приведенных зависимостей, план «бхб» является ротатабельным только для линейных ЭС - моделей. Для моделей высших порядков значение информационной функции определяется не только расстоянием от центра плана, но положением относительно какой - либо его стороны.

Для ЭС - моделей от первого до неполного третьего порядка значение информационной функции остается значительным на всей факторной области, за исключением малых угловых участков. Прогностическая способность модели весьма велика, в особенности — в центральной части области, определяемой неравенствами:

$$\begin{cases} -0,7 < x_1 < 0,7 \\ -0,7 < x_2 < 0,7 \end{cases} \quad (18)$$

С удалением от центра к периферии значение информационных функции ЭС - моделей первого и неполного второго порядков снижаются монотонно. Градиент информационной функции линейной ЭС - модели в каждой точке области направлен радиально к центру. Градиент информационной функции неполной квадратичной ЭС - модели в угловых областях параллелен биссектрисам соответствующих углов.

Для квадратичной и неполной кубической ЭС - моделей наиболее резкое снижение значения информационной функции наблюдается только при выходе за границы области (18), в пределах центральной области прогностическая способность приблизительно постоянна. Градиент информационной функции изменяется более сложным образом.

При переходе к ЭС - модели третьего порядка границы центральной области, характеризующейся приблизительно постоянством значения информационной функции, расширяются; область может быть определена системой неравенств:

$$\begin{cases} -0,85 < x_1 < 0,85 \\ -0,85 < x_2 < 0,85 \end{cases} \quad (19)$$

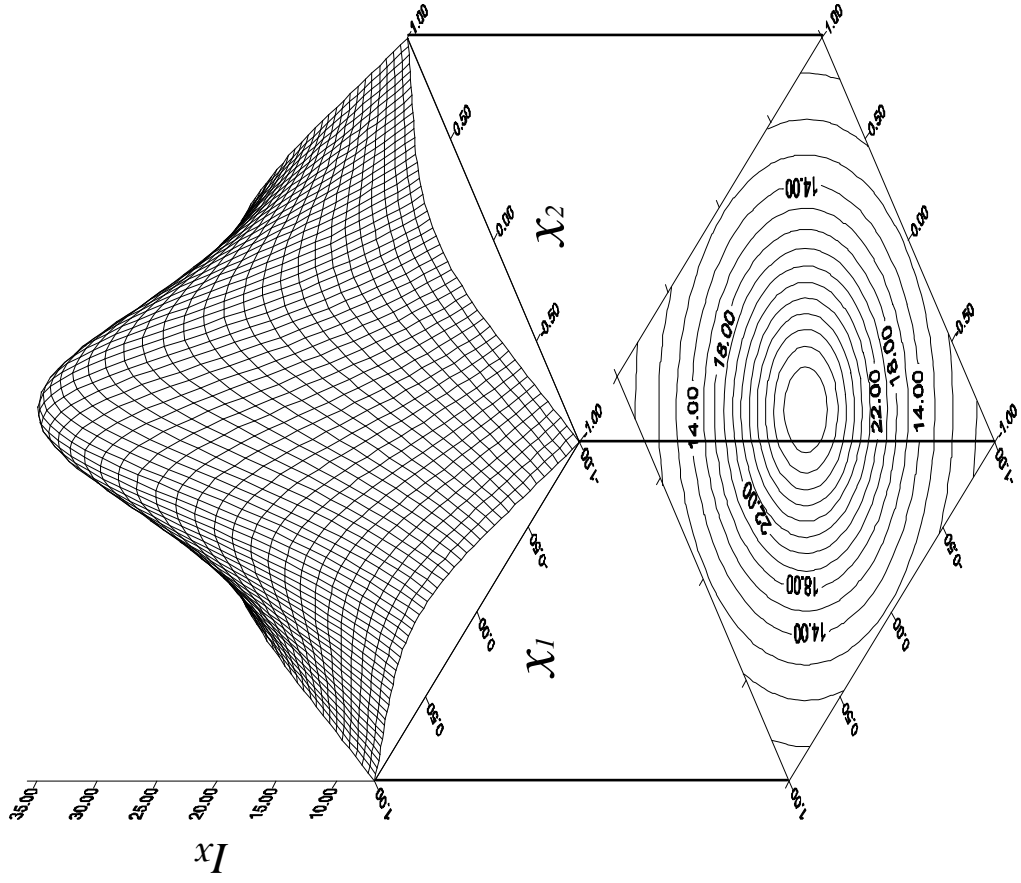


Рис. 7.2. Информационная функция плана «бхб» для линейной ЭС - модели

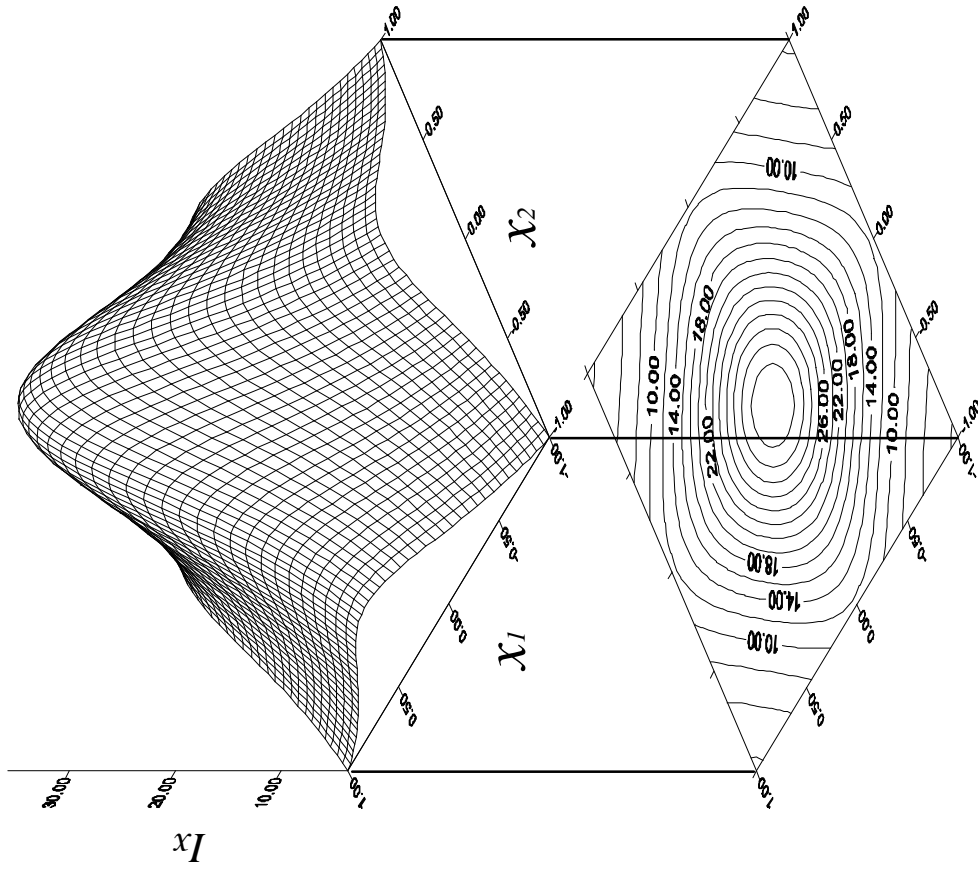


Рис. 7.3. Информационная функция плана «бхб» для неполной квадратичной ЭС - модели

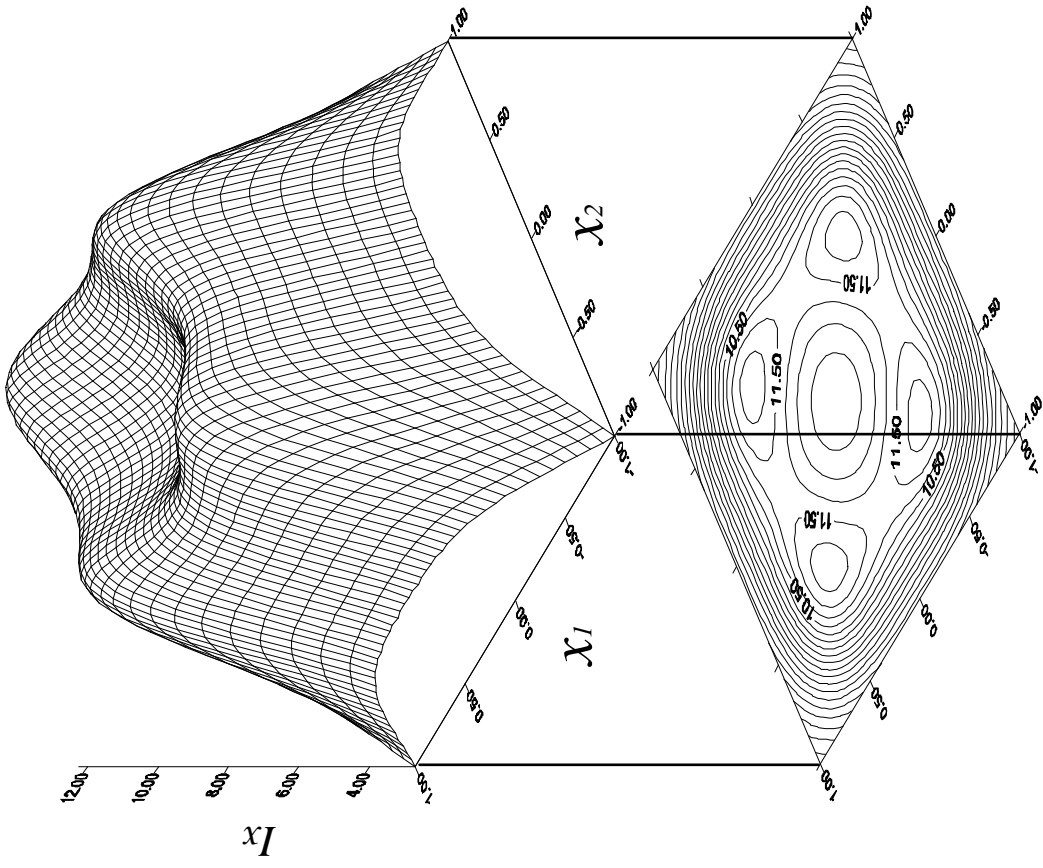


Рис. 7.4. Информационная функция плана «6х6» для квадратичной ЭС - модели

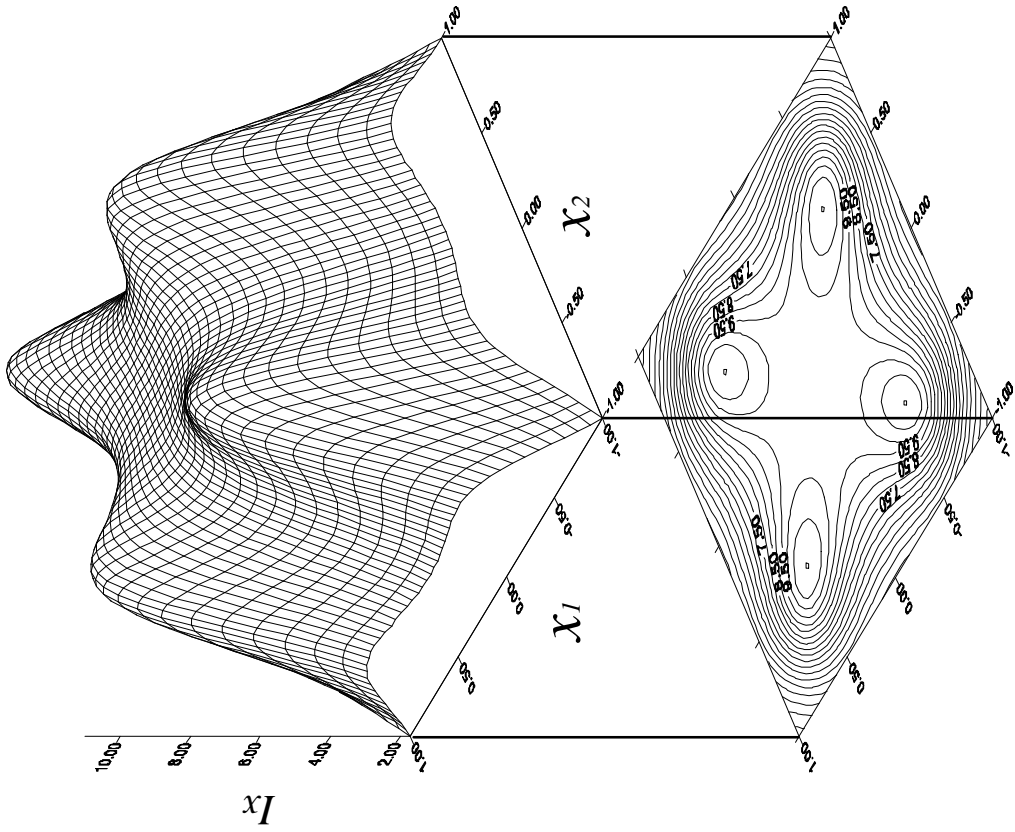


Рис. 7.5. Информационная функция плана «6х6» для ЭС - модели неполного третьего порядка

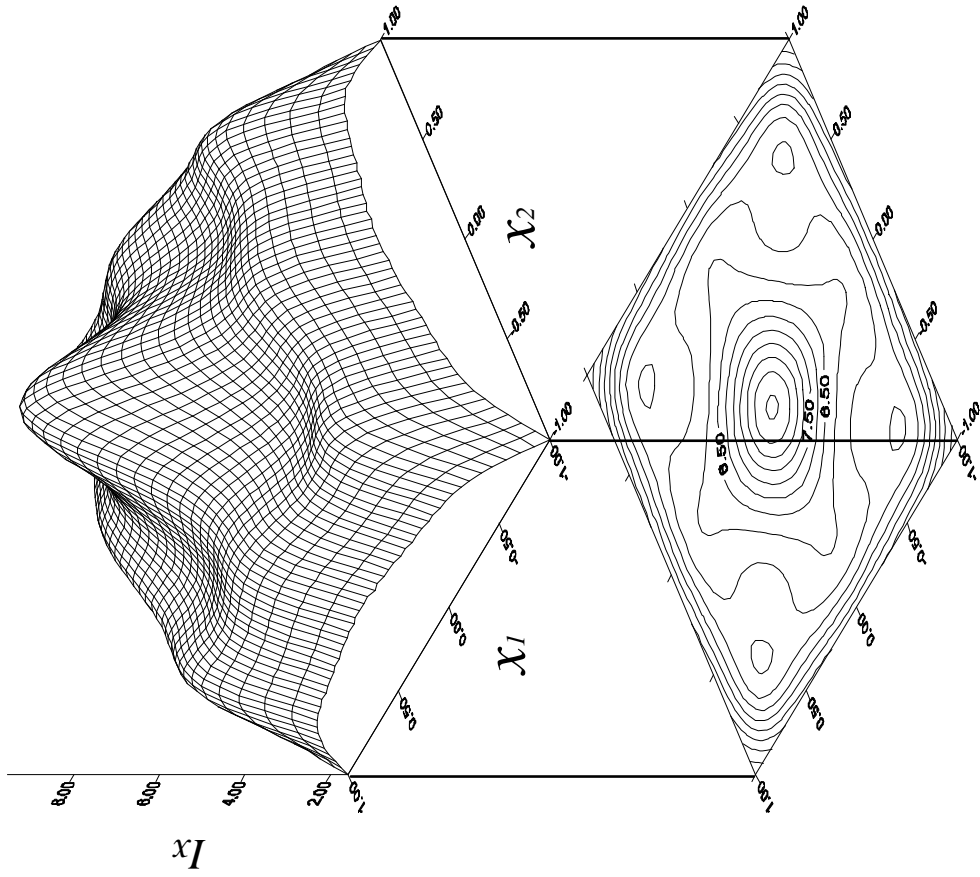


Рис. 7.6. Информационная функция плана «бхб» для ЭС - модели третьего порядка

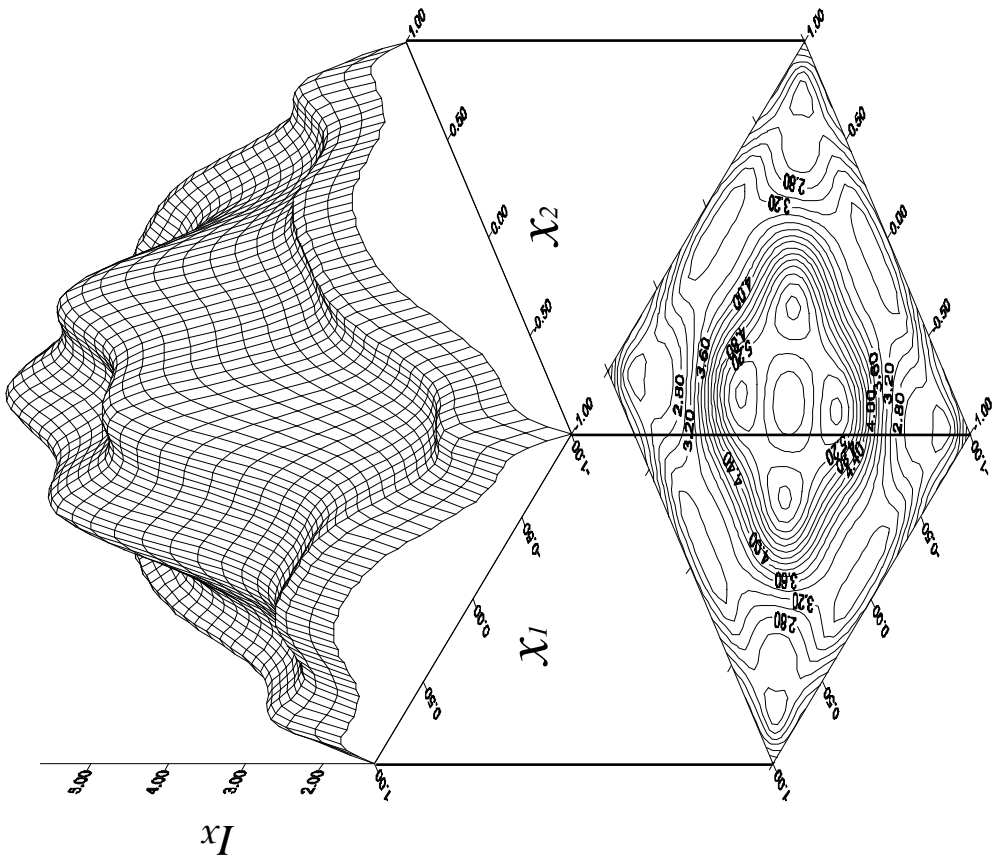


Рис. 7.7. Информационная функция плана «бхб» для ЭС - модели неполного четвертого порядка

В пределах области (19) (в особенности — вблизи ее центра) значение информационной функции *достаточно велико*.

Прогностическая способность ЭС - модели неполного четвертого порядка весьма сложным образом изменяется в зависимости от координаты точки в кодовом пространстве. В последнем могут быть выделены три прямоугольные области; центральная область:

$$D_1 = \begin{cases} -0,5 < x_1 < 0,5 \\ -0,5 < x_2 < 0,5 \end{cases} \quad (20)$$

Промежуточная область:

$$D_2 = \left\{ \begin{cases} -0,9 < x_1 < 0,9 \\ -0,9 < x_2 < 0,9 \end{cases} \right\} \setminus D_1. \quad (21)$$

Периферийная область:

$$D_3 = \left\{ \begin{cases} -1 < x_1 < 1 \\ -1 < x_2 < 1 \end{cases} \right\} \setminus (D_1 \cup D_2). \quad (22)$$

Удовлетворительная прогностическая способность ЭС - модели имеет место только в области  $D_1$ . При переходе к области  $D_2$  и, в особенности — к периферийной области  $D_3$ , значение информационной функции снижается до недопустимо низкой величины. Последнее обстоятельство совершенно нивелирует основное преимущество предлагаемого плана эксперимента — плотное покрытие факторной области.

Таким образом, несмотря на то, что информационная функция содержит «карманы» с высокой плотностью в угловых областях и не является постоянной на окружностях  $|\bar{x}| = const$ , ее значение на большей части факторной области для ЭС - моделей от первого до третьего порядков остается высоким. Это позволяет рекомендовать план «бхб» для построения полиномиальных ЭС - моделей до третьего порядка включительно.

Так как анализ планов не требует никаких предположений относительно структуры массива данных  $\bar{x}_u$  (числа различных значений фактора или их комбинаций по опытам эксперимента), то для обработки результатов эксперимента по планам «бхб» может быть использован общий алгоритм оценки параметров, выраженный системой (7).

Построение ЭС - моделей для свойств РЗЭКМ в данной работе производили по результатам экспериментов, поставленных в соответствии с б - точечным симплекс - решетчатым планом. Статистический анализ ЭС - моделей производили на основе ис-

пытаний в контрольных точках, расположенных в узлах решетки симплекс - плана высшего порядка.

### Программная реализация аппарата регрессионного анализа

Применение методов МТЭ как математической дисциплины сопряжено со значительными вычислительными трудностями, обусловленными необходимостью привлечения громоздкого математического аппарата для выполнения значительного количества однотипных вычислений по соотношениям (7)...(13). Существующее программное обеспечение (ПО) преимущественно ориентировано на построение деловой графики и в большинстве случаев содержит лишь средства сплайновой интерполяции. Использование ПО подобного рода для выполнения многомерной регрессии не вполне корректно.

Возможность получения качественно новых технологических выводов при использовании средств вычислительной техники совместно с ПО многомерного статистического анализа отмечена в работе [30]. Не переоценивая значимость единой программной основы для расчета параметров ЭС - моделей, следует в то же время вслед за [30] отметить важнейшую роль ПО в практике оптимизации свойств КМ.

Нами были сформулированы требования к ПО планирования эксперимента, которое должно стать концептуальной основой будущих разработок в данной области.

1. Возможность использования как известных планов для систем «технология - свойство», так и планов, спектр которых определен на основе требований к описанию системы в отдельных областях факторного пространства.
2. Возможность выполнения регрессионного анализа произвольной линейной по параметрам ЭС - модели, базисные функции которой выбираются на основе анализа доминирующих в системе процессов.
3. Возможность поиска экстремального значения ЭС - модели в исследуемой факторной области без привлечения информации о значениях частных производных модели.
4. Возможность построения сечений многомерной зависимости  $\hat{y} = \hat{y}(\bar{x})$  произвольным числом плоскостей, на которых значения выбранных факторов остаются постоянными.
5. Устойчивость численных методов и пригодность их для анализа планов с плохо обусловленной информационной матрицей.
6. Расширяемость ПО и простота его сопровождения.



7. Переносимость ПО между наиболее распространенными программными платформами.

С учетом приведенных требований нами было разработано ПО математического планирования эксперимента<sup>3</sup>, использование которого позволяет упростить применение методов МТЭ в научных исследованиях. ПО предназначено для ЭВМ на основе x86 - совместимых процессоров, работающих под управлением операционных систем фирмы *Microsoft* (*Windows NT 4.0/2000* или *Windows 9x/ME*). Функциональная схема разработанного ПО представлена на рис. 7.8.



Рис. 7.8. Архитектура ПО математического планирования эксперимента

*Первое требование* достигается выделением уровня, представляющего абстрактный (т.е. лишенный конкретного инженерного содержания) спектр плана. Вместе с базой данных, содержащей спектры для наиболее распространенных двух- и трех-

<sup>3</sup> Распространяется свободно, доступно на сайте автора: <http://dev.sleepgate.ru/gradient>

факторных планов первого и второго порядков, указанный уровень образует *обобщенный набор входных данных*.

*Второе требование* достигается выделением основных численных методов в самостоятельные единицы компиляции, а также применением:

- в качестве основного расчетного соотношения — системы (7);
- в качестве оценок дисперсий параметров ЭС - модели — диагональных элементов ковариационной матрицы  $(X^T X)^{-1}$ ;
- в качестве квантилей статистик Стьюдента и Фишера — значений, получаемых расчетом на основании значений соответствующих специальных функций.

*Третье требование* достигается применением для поиска экстремального значения ЭС - модели модифицированного симплекс - метода (метода Нелдера и Мида, [138]). Сущность метода состоит в построении правильного симплекса в факторном пространстве и выполнении последовательности отражений его от оптимальной грани. После каждого отражения симплекс заменялся на пересечение его с остальной факторной областью. Критерием окончания поиска считалось первое циклическое повторение в последовательности отражений или вырождение деформируемого многогранника. В ПО также реализован поиск экстремального значения методом Монте-Карло. Применение последнего метода целесообразно в случае высокой размерности факторного пространства или полимодальности ЭС - модели.

*Четвертое требование* достигается введением в состав ПО алгоритмов сеточных представлений значений ЭС - моделей систем «технология - свойство» и «состав - свойство».

*Пятое требование* достигается реализацией защиты как от внутренних ошибок, так и от некорректных внешних данных. Численные методы выбраны таким образом, что наличие неоднозначности в исходных данных не приводит к получению неопределенных результатов.

*Шестое требование* достигается модульной архитектурой и возможностью динамической компоновки с *внешними модулями* (содержащими описание ЭС - моделей и спектров планов) и *расширениями*, функциональность которых определяется в соответствии с возникающими требованиями к ПО. Простота сопровождения достигается открытостью исходного текста ПО и применением для его построения широко распространенных инструментальных средств.

*Седьмое требование* достигается использованием языков программирования, переносимых между целевыми платформами, а также использование общего для целевых платформ подмножества системных вызовов.

ПО содержит широкий набор процедур для планирования и анализа экспериментов и предоставляет унифицированный интерфейс *Windows* - совместимого приложения. Вид главного окна программного обеспечения приведен на рис. 7.9.

Процесс параметрического моделирования с использованием разработанного ПО можно представить в виде последовательности следующих взаимосвязанных этапов.

1. Анализ предварительной информации и выбор значений действующих на систему факторов.
2. Выбор ЭС - модели, пригодной для описания исследуемой системы.
3. Выбор плана эксперимента, достаточного для определения параметров выбранной ЭС - модели.
4. Постановка натурального эксперимента.
5. Определение параметров ЭС - модели.
6. Проверка адекватности отдельных слагаемых ЭС - модели; в случае необходимости производится возврат к пункту 2.
7. Формулировка выводов по построенному описанию системы.

На первом этапе производится анализ доступных сведений, касающихся поведения исследуемой системы, а также выбор действующих факторов и отклика. После этого устанавливаются границы факторной области — пределы, в которых предполагается изменять действующие на систему факторы. Разработанное ПО позволяет проводить регрессионный анализ систем с произвольным числом факторов, однако полный набор ЭС - моделей будет доступным только для планов с числом факторов не более 4.

Второй этап, также предполагающий использование априорной информации о системе, включает выбор способа ее описания — ЭС - модели системы. Разработанное ПО позволяет применить для анализа полиномиальные модели от первого до третьего порядка. Выбор порядка полиномиальной ЭС - модели должен производиться на основании числа и характера экстремумов целевой функции: для одномерных целевых функций математически оправдан выбор ЭС- модели второго порядка и т.д.

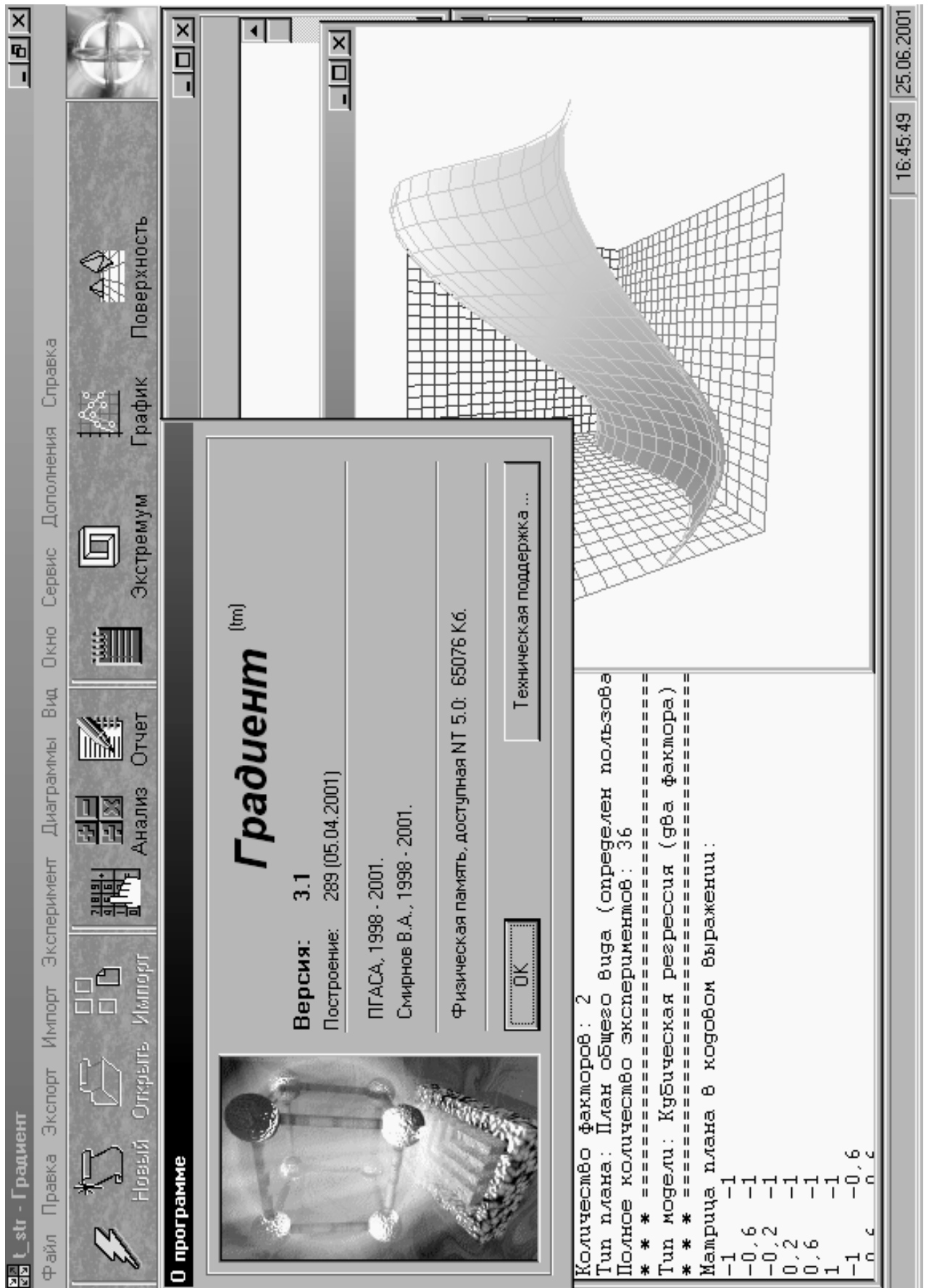


Рис. 7.9. Вид главного окна ПО математического планирования эксперимента

Третий этап включает выбор плана эксперимента, количество опытов в котором достаточно для определения неизвестных параметров ЭС - модели. Как правило, количество последних должно быть в 1,5...2 раза меньшим по сравнению с числом опытов, однако ПО допускает анализ насыщенных планов. База данных ПО включает спектры планов для определения параметров полиномиальных ЭС - моделей первого и второго порядков, а также планы для определения параметров приведенных полиномов второго и третьего порядков.

На четвертом этапе, после определения спектра плана, ПО выполняет построение плана эксперимента, включающего ненормализованные значения действующих факторов. Результатом выполнения четвертого этапа параметрического моделирования является матрица *откликов*, строки которой представляют наборы параллельных испытаний:

$$\mathbf{Y} = \{y_{uk}\}, \quad u = \overline{1, N}, \quad k = \overline{1, r}, \quad (23)$$

где  $N$  — количество экспериментов (количество различных строк в матрице плана);

$r$  — выбираемое на основе требуемого уровня значимости число повторений каждого эксперимента.

Пятый этап включает нахождение параметров ЭС - модели на основе полученной матрицы откликов при условии однородности испытаний во всех  $N$  сериях.

Шестой этап включает использование соответствующих статистик для определения с заранее заданной вероятностью истинности гипотез адекватности отдельных слагаемых (6) и адекватности ЭС - модели в целом.

Седьмой этап, составляющий суть исследования, включает определение точки факторного пространства, отвечающей оптимальному значению целевой переменной. На этом этапе возможно графическое представление результатов регрессионного анализа, а также *профессионально - логический анализ в технологических терминах, алгебраических категориях и геометрических образах* [30] итогов параметрического моделирования.

Таким образом, полнота представления аппарата регрессионного анализа для линейных по параметрам моделей, удобство использования и развитые средства представления информации делают разработанное ПО весьма полезным инструментом оптимизации эпоксидных композиционных материалов специального назначения.

Параметры ЭС - моделей пористости ЭК, модифицированных ПМФС

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	3,449	3,3341	2,6399	2,4493
B1	0,13597	0,11528	0,34748	0,83808
B2	0,93061	0,78599	0,3647	0,30679
B12	0	0	0,028112	-0,22604
B11	-0,17478	-0,09003	-0,18657	0,26339
B22	0,73371	0,64435	0,97303	1,1372
B112	-0,12832	0	0,12364	-0,005676
B122	0,10552	-0,087532	-0,10914	-0,28697
B111	0,025463	0,49045	0	-0,26042
B222	0,4973	0	0,93629	0,7982

Параметры ЭС - моделей пористости ЭК на основе  
аппретированного наполнителя

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	3,018	2,7159	2,1043	2,0651
B1	0,15857	0,15262	0,20147	0,17817
B2	0,76492	0,53108	-0,063605	0,41464
B12	0,010663	0,10429	0,10133	0
B11	0,089286	0,082403	0,11198	0,1981
B22	0,88114	0,54669	1,1455	1,0982
B112	-0,092474	-0,071987	0	0,22058
B122	0,05126	0,1863	0	-0,096301
B111	-0,086323	-0,13913	0	-0,073544
B222	0,63151	0,42655	1,6127	0,62211

Параметры ЭС - моделей прочности ЭК, модифицированных ПМФС

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	104,83	97,297	143,09	115,23
B1	-11,827	-19,575	-17,211	-13,523
B2	33,577	22,911	40,622	42,524
B12	1,8827	3,3163	-2,5714	-3,7449
B11	0,055804	0,72545	2,1205	-0,68824
B22	3,3482	7,9241	-2,6786	4,7247
B112	-2,2879	-3,0533	2,838	-6,8638
B122	4,6875	4,8948	1,419	4,7991
B111	3,3999	11,646	10,61	-5,9558
B222	-17,265	-10,031	-28,164	-21,701

Параметры ЭС - моделей прочности ЭК на основе  
аппретированного наполнителя

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	101,46	109,06	148,08	127,12
B1	8,8513	-11,368	-16,014	-25,165
B2	23,851	22,742	52,878	39,109
B12	-5,6786	1,3673	-6,9694	-7,2908
B11	3,9249	-4,5387	-7,2173	-3,5528
B22	6,1012	5,0037	-2,3624	3,59
B112	-2,0966	-6,7124	-10,14	2,7025
B122	2,3278	1,0603	1,7777	7,4219
B111	-13,817	9,5968	6,2693	12,611
B222	-13,117	-8,4153	-33,685	-26,934

Параметры ЭС - моделей модуля упругости ЭК,  
модифицированных ПМФС

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	2842,7	4318,3	3136,4	4640,4
B1	-353,7	-547,46	-410,62	-210,5
B2	2507,7	3275,3	2059,4	2771,3
B12	127,44	-679,8	-307,83	-136,32
B11	269,07	-211,29	-73,828	-102,94
B22	3880,3	1662,1	3580,1	1589,9
B112	218,5	-212,09	-238,43	33,291
B122	50,51	-385,41	-103,4	-313,15
B111	-57,75	-147,93	-284,84	-54,061
B222	2195,7	144,53	2572,6	1322,7

Параметры ЭС - моделей модуля упругости ЭК  
на основе аппретированного наполнителя

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	3798,5	4697,1	3882,4	4586
B1	312,93	-191,42	-124,03	-161,31
B2	2716,7	3764,2	2769	2929,6
B12	-508,86	-381,28	-716,65	-500,1
B11	10,565	-141,76	-48,549	-5,5246
B22	2517,8	1845,2	2459,2	1865,1
B112	-87,739	-183,06	-105,25	101,52
B122	-614,96	-184,42	-615,05	-68,63
B111	-401,86	-63,296	-102,33	-352,45
B222	1087,8	-149,4	1048,8	1062,4

Параметры ЭС - моделей относительной деформации  
при разрушении ЭК, модифицированных ПМФС

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	3,3701	2,2458	4,3049	2,2908
B1	0,019646	-0,22985	0,13559	-0,18642
B2	-1,8052	-1,1463	-1,098	-0,32372
B12	-0,41489	0,034199	-0,45246	-0,1928
B11	-0,086276	0,17834	0,16066	0,13723
B22	-0,54465	0,17056	-0,80469	0,73928
B112	-0,19177	-0,13968	-0,13858	-0,28525
B122	0,3227	0,07743	0	0,39163
B111	0,1009	0,45503	0,53853	0
B222	0,14457	0,0069672	-1,1787	-1,3642

Параметры ЭС - моделей относительной деформации  
при разрушении ЭК на основе аппретированного наполнителя

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	2,6078	2,3442	3,6785	2,6586
B1	0,12609	-0,15916	-0,18352	-0,26384
B2	-1,2139	-1,3076	-1,3017	-0,70354
B12	-0,08377	0,097439	0,07517	0,011432
B11	0,089068	0	-0,095611	-0,052357
B22	-0,12672	0,0043184	-0,38585	0,42338
B112	0	0	0	0
B122	0,13937	0	0	0
B111	-0,14141	0,24481	0,20042	0,30136
B222	-0,13185	0,24409	-0,41211	-1,063

Параметры ЭС - моделей плотности ЭК, модифицированных ПМФС

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	1648,7	2479,5	1663	2503,2
B1	-2,51	-3,5535	-5,6097	-21,675
B2	334,62	920,47	347,49	943,65
B12	-2,0642	-6,1376	-1,4762	1,9109
B11	3,2026	2,4213	2,986	-6,7111
B22	-17,64	-24,256	-21,826	-40,573
B112	0	0	0	0
B122	0	0	0	10,063
B111	0	-12,606	0	0
B222	-11,511	-5,4755	-20,549	-32,278



Параметры ЭС - моделей плотности ЭК  
на основе аппретированного наполнителя

Коэффициент	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
B0	1656,2	2495,7	1672,4	2513,3
B1	-2,5986	-3,7202	-3,3016	-5,0404
B2	338,81	934,24	356,6	944,93
B12	0	0	0	0
B11	0	0	0	0
B22	-20,147	-23,391	-25,747	-39,82
B112	0	0	0	0
B122	0	0	0	0
B111	0	0	0	0
B222	-14,465	-15,324	-32,631	-27,022