

А.В. Букетов, А.В. Акимов, В.Д. Нигалатий, Н.В. Браило,
Аль-Джавахеери Али Андан Мансур

*Херсонская государственная морская академия, Украина
(E-mail: buketov@tstu.edu.ua)*

Применение методов математической статистики для оптимизации состава защитных покрытий

В статье методом математической статистики определено оптимальное содержание в полимерном композитном материале модификатора, ультрадисперсного алмаза и мелкозернистого наполнителя карбоната лития для формирования адгезионного и функционального слоев защитного покрытия. В процессе эксперимента было изучено влияние трех факторов (содержание добавок) на физико-механические (модуль упругости при изгибе, ударная вязкость) и теплофизические (теплостойкость по Мартенсу, термический коэффициент линейного расширения) свойства композитов. Доказана адекватность полученных моделей и согласованность их с результатами оптимизации по критерию желательности.

Ключевые слова: математическая модель, полимерный композит, матрица, наполнитель, модификатор, защитное покрытие.

Введение

Экспериментальные исследования, связанные с оптимизацией состава защитных покрытий, являются, как правило, многофакторными (оптимизация свойств композитов и содержание наполнителей). Методы математической статистики позволяют адекватно оценить содержание нескольких компонентов различной дисперсности с учетом технологических факторов и комплекса физико-механических и теплофизических свойств [1–3]. В работе методом математической статистики определяли оптимальное содержание в полимерном композитном материале (ПКМ) модификатора (бензен-1,3-диамина), ультрадисперсного алмаза и мелкозернистого наполнителя карбоната лития для формирования адгезионного и функционального слоев защитного покрытия. Цель работы — методом математической статистики определить оптимальное содержание в полимерном покрытии дисперсных ингредиентов.

Материалы исследования

В виде основы для связующего при формировании ПКМ использовали эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), который характеризуется комплексом свойств: высокой адгезионной прочностью к металлической основе, возможностью отверждения при низких температурах, незначительной усадкой, отсутствием выделения летучих веществ при формировании в изделия, технологичностью при нанесении на детали сложного профиля.

В качестве модификатора использовали бензен-1,3-диамин (ДБ). Модификатор вводили в связующее при содержании от 0,10 до 2,00 масс.ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера ЭД-20. Формула бензен-1,3-диамина имеет вид $C_6H_8N_2$.

Для сшивания эпоксидных композиций использовали отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА (ТУ 6-05-241-202-78), что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Отвердитель ПЭПА является низкомолекулярным веществом, которое состоит из взаимосвязанных компонентов $[-CH_2 - CH_2 - NH -]_n$. Разные стадии сшивания моделировали и исследовали при введении отвердителя в композицию при содержании 10 масс. ч. на 100 масс.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20 с целью определения оптимального для соответствующих характеристик соотношения компонентов в системе «связующее – модификатор».

В виде наполнителя использовали ультрадисперсный алмаз (УДА), полученный при помощи детонационного синтеза. Методом электронной микроскопии определили размер частиц алмаза, который составляет $d = 4...6$ нм. УДА состоит из углерода (80 ... 88 %), который в основном находится в алмазной фазе.

Дополнительно в частицах присутствуют кислород (10 % и больше), водород (0,5...1,5 %), азот (2...3 %) и огнестойкий остаток (0,5...8,0 %), который состоит из оксидов, карбидов и солей разных элементов, таких как *Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb* и т. п.

В виде наполнителя также использовали частицы карбоната лития (КЛ) зернистостью 8 ... 10 мкм. Карбонат лития – белый порошок, малорастворяемый в воде, практически нерастворяемый в спирте. Используют его при производстве керамики, защитных покрытий камер сгорания и сопел ракетных двигателей, эмалей, кислотостойких покрытий и грунтовок для алюминия, листовой стали, чугуна, стекла с повышенной прочностью и стойкостью к атмосферной коррозии.

Обсуждение результатов исследования

На предварительном этапе экспериментально исследовали физико-механические и теплофизические свойства ПКМ, модифицированного бензен-1,3-диамином и наполненного каждым из указанных наполнителей различной зернистости и физической природы. Для прогнозирования свойств и оптимизации содержания каждого наполнителя в ПКМ проводили их статистическую обработку с помощью прикладного пакета STATGRAPHICS® Centurion XVI.

Для описания экспериментальных данных использовали трехфакторный центральный композиционный план ротatable типа.

В процессе эксперимента было изучено влияние на физико-механические (модуль упругости при изгибе, *E*, ГПа; ударная вязкость, *W*, кДж/2) и теплофизические (теплостойкость по Мартенсу, *T*, К; термический коэффициент линейного расширения, α , $^{-1}$) свойства ПКМ трех факторов: содержание модификатора бензен-1,3-диамина, ультрадисперсного алмаза и карбоната лития.

Исходные данные для статистической обработки результатов исследования свойств ПКМ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные данные для статистической обработки результатов исследований свойств ПКМ

Уровень варьирования	Переменные факторы		
	Содержание бензен-1,3-диамина, q_1 , масс.ч.	Содержание ультрадисперсного алмаза, q_2 , масс.ч.	Содержание карбоната лития, q_3 , масс.ч.
Верхний	1,75	0,10	5,5
Нижний	0,25	0,05	0,5

В таблице 2 приведены исходные данные и результаты реализации математической модели по результатам исследования свойств ПКМ.

Таблица 2

Исходные данные и результаты реализации математической модели по результатам экспериментальных исследований свойств ПКМ

№ опыта	Факторы			Отклики			
	$q_1(A)$, масс.ч.	$q_2(B)$, масс.ч.	$q_3(C)$, масс.ч.	<i>E</i> , ГПа	<i>W</i> , кДж/м ²	<i>T</i> , К	α , K^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,1	0,075	10,0	2,8	4,8	352	4,3
2	0,25	0,1	17,0	4,1	9,2	360	2,7
3	0,25	0,05	17,0	4,2	8,3	358	3,0
4	0,25	0,05	3,0	3,8	11,8	364	3,0
5	0,25	0,1	3,0	3,8	11,3	364	2,8
6	1,0	0,075	10,0	3,6	7,0	358	3,4
7	1,0	0,075	22,0	4,0	7,3	354	3,4
8	1,0	0,117	10,0	3,5	6,6	356	3,2
9	1,0	0,033	10,0	3,5	6,6	357	3,8

1	2	3	4	5	6	7	8
10	1,5	0,075	10,0	4,8	12,9	376	3,5
11	1,0	0,075	3,0	4,3	9,8	370	3,3
12	1,75	0,1	17,0	4,0	7,9	368	3,0
13	1,75	0,05	17,0	3,8	8,8	368	3,4
14	1,75	0,1	3,0	3,6	8,7	370	3,1
15	1,75	0,05	3,0	3,6	9,2	370	3,6
16	2,25	0,075	10,0	3,0	5,0	353	4,0

Примечание. A, B, C – обозначение концентраций q_1, q_2, q_3 (см. рис. 1).

Для определения значимости факторов использовали карты Парето (рис. 1, а-г) и графики нормального вероятностного распределения (рис. 2, а-г).

Анализ полученных с помощью прикладного пакета STATGRAPHICS® Centurion XVI результатов статистической обработки экспериментальных испытаний физико-механических (E, W) и теплофизических (T, α) свойств ПКМ, модифицированного бензен-1,3-диамином и наполненного частицами ультрадисперсного алмаза и карбоната лития, показывает следующее.

На картах Парето (рис. 1, а-г) показано, что статистически значимые эффекты имеют те факторы и их сочетания (соответствующие им колонки на картах Парето), пересекающие вертикальную линию – 95 %-ую доверительную вероятность. Также анализ полученных графиков диагностики ошибок прогноза значений (рис. 2, а-г) показывает, что факторы и сочетания, которые существенно отклоняются от прямой нормального распределения, являются значимыми в математической модели, в отличие от других факторов, расположенных непосредственно возле прямой распределения. Эти результаты являются подтверждением выводов о значимости факторов математической модели, сделанных с помощью карты Парето (рис. 1, а-г).

Исключив незначимые факторы и сочетания, получили поверхности отклика для физико-механических (T, α) и теплофизических (T, α) свойств ПКМ. Результаты статистической обработки экспериментальных данных представлены поверхностями отклика (рис. 3, а-г), а также контурными графиками (рис. 4, а-г).

Математические модели рассматриваемых физико-механических и теплофизических свойств композиционного материала приведены в таблице 3. Оптимальные значения показателей физико-механических и теплофизических свойств ПКМ при соответствующих содержаниях наполнителей (бензен-1,3-диамин – q_1 , ультрадисперсный алмаз – q_2 и q_3 – карбонат лития), согласно данным статистической обработки, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Математические модели физико-механических и теплофизических свойств ПКМ

Регрессионная модель	Коэффициент детерминации R^2 , %	Уточненный коэффициент детерминации R^2_{adj} , %
$E = 5,04 - 0,0079 \cdot q_3 + 0,304 \cdot q_1^2 - 0,021 \cdot q_3^2$	92,3	86,2
$W = 14,45 - 0,757 \cdot q_1 - 0,959 \cdot q_3 + 0,108 \cdot q_3^2$	84,8	75,2
$T = 372,4 + 16,09 \cdot q_1 - 5,434 \cdot q_1^2 - 3124,8 \cdot q_2^2$	98,2	96,1
$\alpha = 1,943 + 0,409 \cdot q_1 + 0,0943 \cdot q_3 - 162,5 \cdot q_2^2$	99,8	98,7

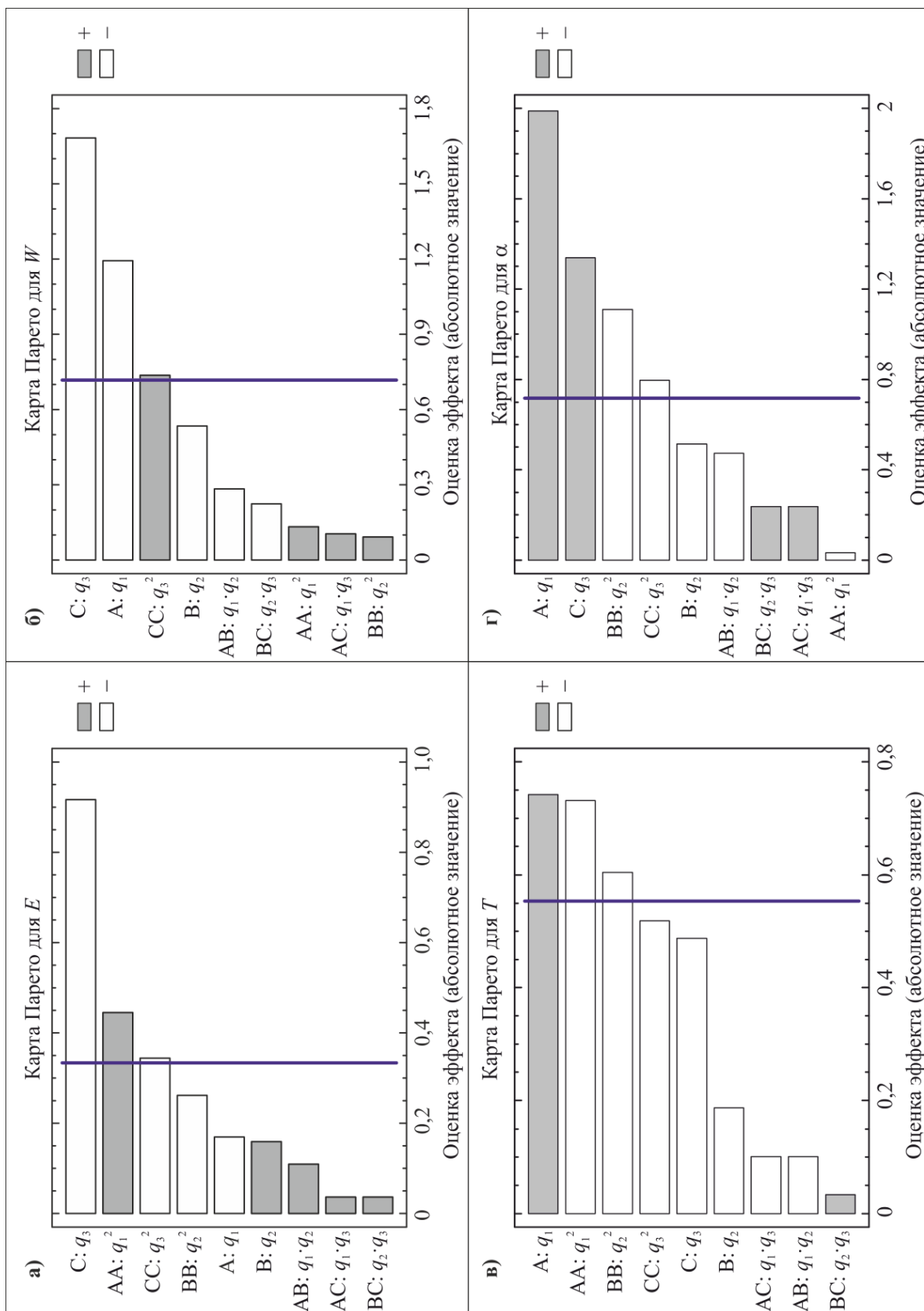


Рисунок 1. Карты Парето (а-г) для откликов E, W, T и alpha

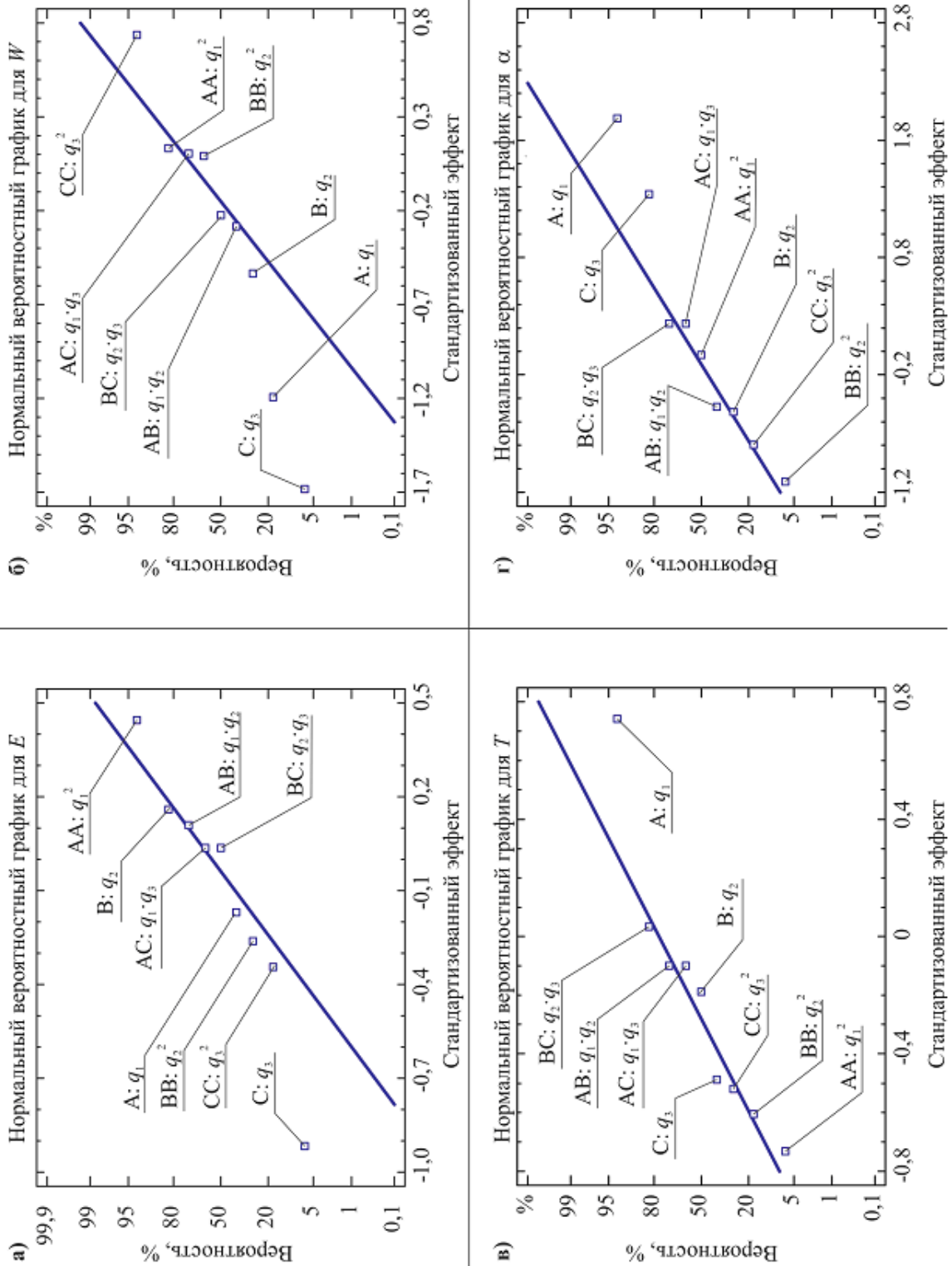


Рисунок 2. Графики диагностики отклонения ошибок прогнозирования значений выходного параметра от нормального распределения (а-г) для откликов E, W, T и α

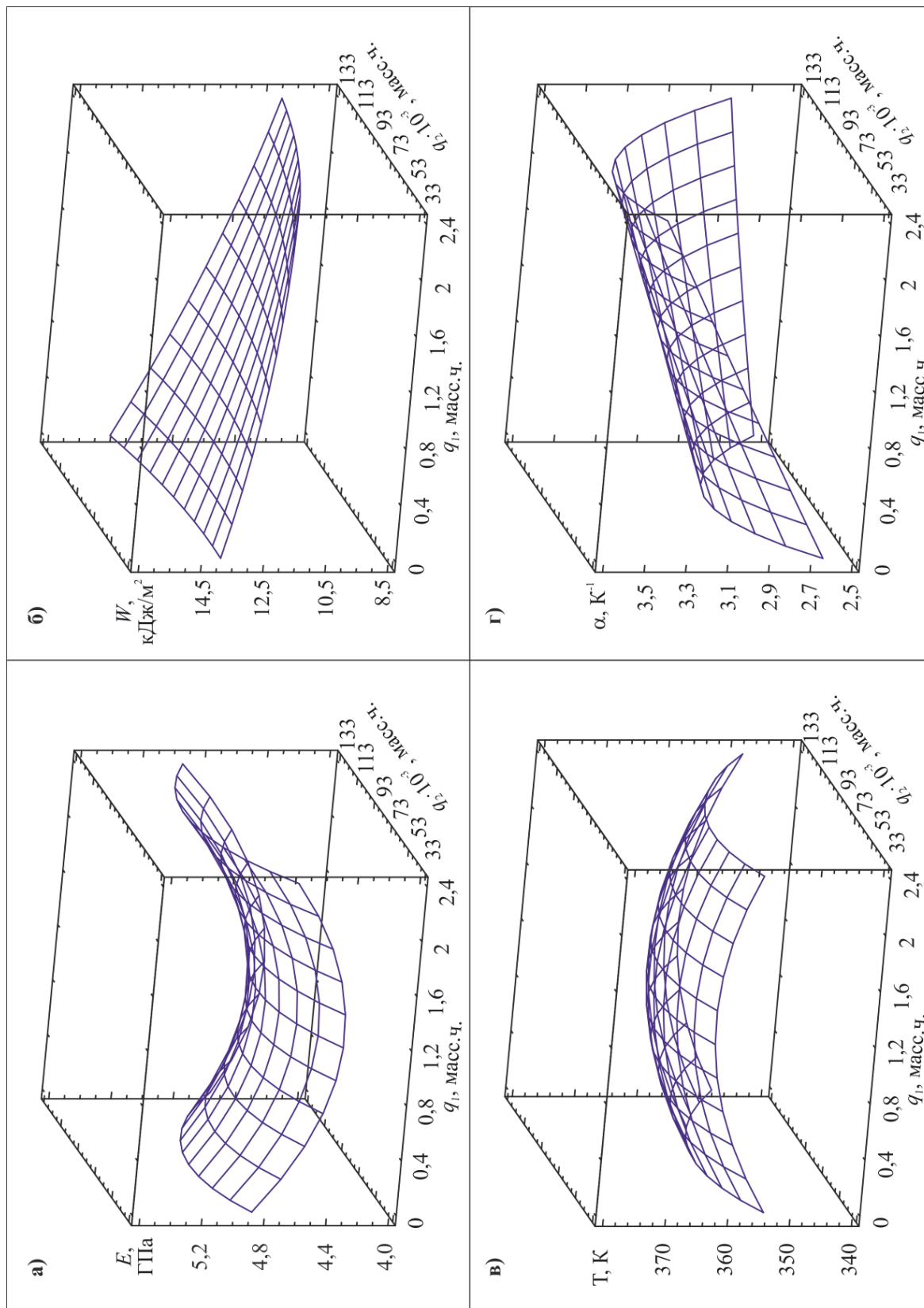


Рисунок 3. Поверхности отклика (а-г) для откликов E, W, T и α при значениях q_3 , приведенных в таблице 4

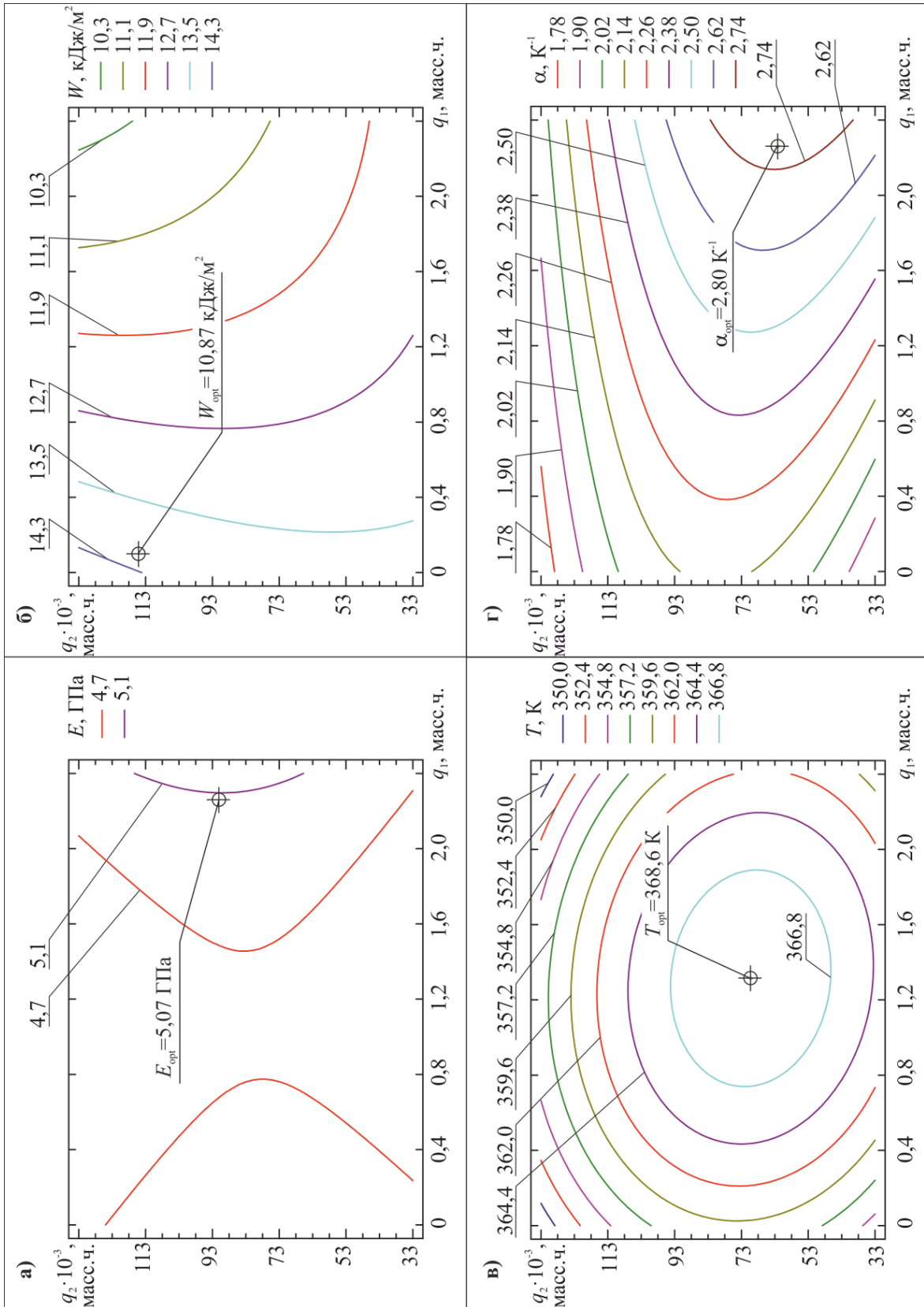


Рисунок 4. Контурные графики (а-г) для откликов E , W , T и α при значениях q_3 , приведенных в таблице 4

Оптимальные значения показателей физико-механических и теплофизических свойств ПКМ

Оптимальные значения		Содержание наполнителей		
		q_1 , масс.ч.	q_2 , масс.ч.	q_3 масс.ч.
E_{opt} , ГПа	5,07	2,26	0,100	0,60
W_{opt} , кДж/м ²	14,1	0,10	0,115	0,50
T_{opt} , К	368,6	1,31	0,070	1,95
α_{opt} , К ⁻¹	2,80	2,26	0,062	5,08

Примечание. q_1 – содержание бензен-1,3-диамина в ПКМ; q_2 – содержание ультрадисперсного алмаза в ПКМ1; q_3 – содержание карбоната лития в ПКМ.

С помощью прикладного пакета STATGRAPHICS® Centurion XVI (модуль Multiple Response Optimization) провели оптимизацию полученных результатов статистической обработки для ПКМ.

После получения полиномиальных уравнений регрессии (табл. 3), связывающих зависимые и независимые переменные, математическую модель оптимизировали с одновременным учетом всех откликов – показателей физико-механических (E , W) и теплофизических (T , α) свойств ПКМ с целью определения оптимального содержания компонентов. Функцию желательности (предпочтительного использования) оценивали во всем диапазоне рассматриваемой модели. Результаты оптимизации приведены на рисунке 5 и в таблице 5. При оптимизации определяли комбинацию экспериментальных факторов по всем заданным откликам путем максимизации каждого из них.

Таблица 5

Результаты оптимизации для ПКМ

№ п/п	Одновременная комбинация откликов для определения желательности				Частные желательности для соответствующего параметра оптимизации				Обобщенная желательность
	Y_j				d_i				
	E	W	T	α	$d_1(E)$	$d_2(W)$	$d_3(T)$	$d_4(\alpha)$	
	ГПа	кДж/м ²	К	К ⁻¹	–	–	–	–	
1	3,7	8,6	355	3,5	0,363	0,096	0,281	0,486	0,342
2	4,6	11,3	360	2,8	0,369	0,368	0,366	0,339	0,470
3	4,8	12,2	361	2,7	0,379	0,368	0,368	0,250	0,438
4	5,2	14,7	364	2,7	0,512	0,652	0,368	0,250	0,545
5	5,2	14,8	362	2,6	0,512	0,692	0,368	0,066	0,397
6	3,6	10,2	356	3,1	0,356	0,360	0,320	0,368	0,457
7	3,0	9,6	352	3,4	0,066	0,325	0,066	0,396	0,200
8	4,0	9,5	357	3	0,368	0,314	0,343	0,368	0,452
9	5,2	12,1	375	3,2	0,512	0,368	0,592	0,368	0,586
10	3,8	9,7	355	3	0,366	0,334	0,281	0,368	0,437
11	5,4	12,7	376	3	0,692	0,369	0,692	0,368	0,658
12	5,0	12,6	371	3,2	0,416	0,369	0,393	0,368	0,503
13	4,9	11,5	368	3	0,393	0,368	0,369	0,368	0,488
14	4,6	8,6	364	3,2	0,369	0,096	0,368	0,368	0,343
15	4,4	10,2	367	3,4	0,368	0,360	0,368	0,396	0,486
16	4,2	8,5	353	3,6	0,368	0,066	0,148	0,692	0,291

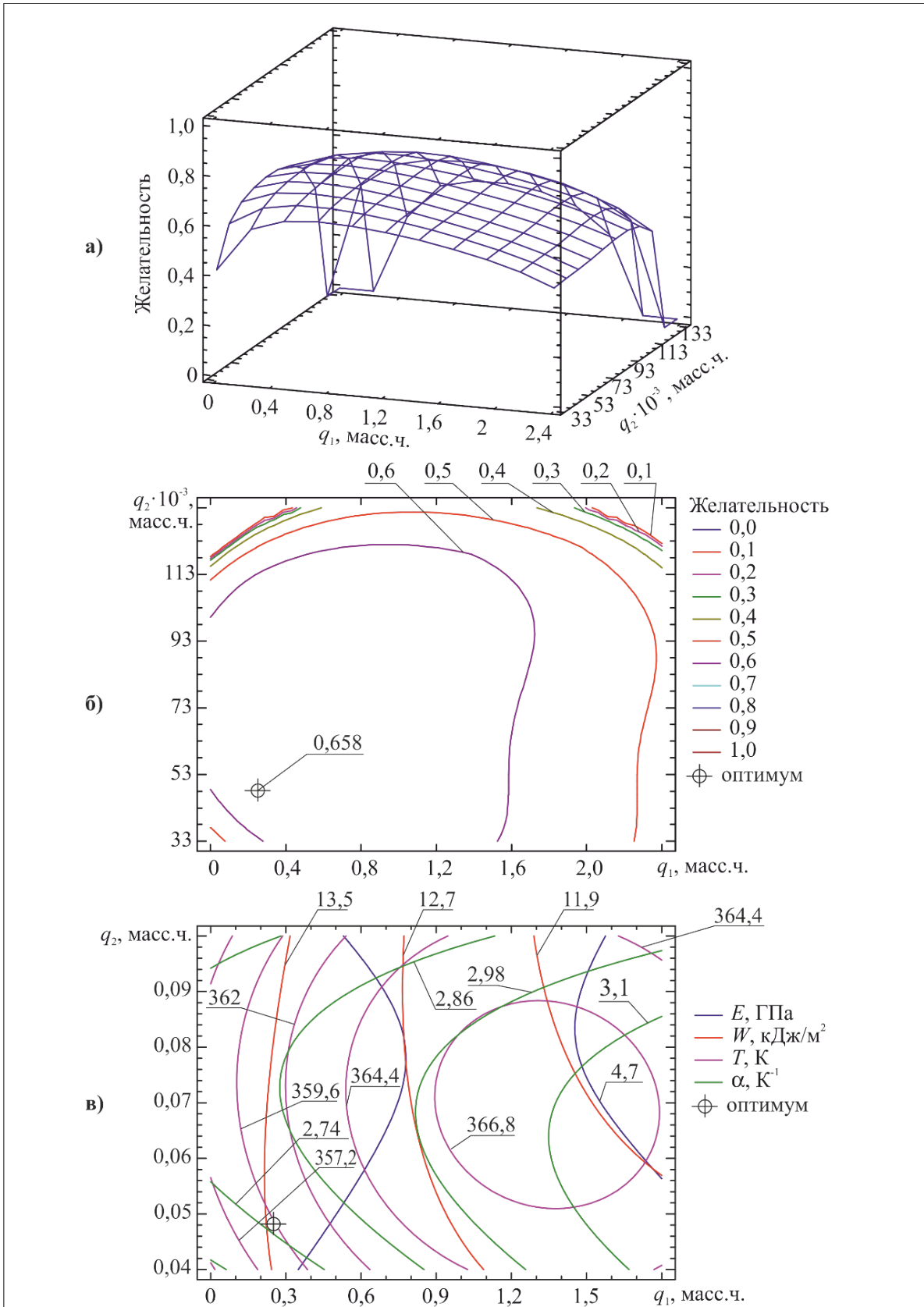


Рисунок 5. Поверхность желательности (а), контурный график желательности (б) и контурные графики (в) для откликов E , W , T и α при $q_3 = 0,5$ масс.ч.

Выводы

Таким образом, в результате проведенной оптимизации получили максимальное значение обобщенной желательности $D_{opt} = 0,658$ (по шкале желательности соответствует допустимому и хорошему уровню качества), при котором содержание наполнителей в композите следующее:

- $q_1 = 0,25$ масс.ч. – содержание бензен-1,3-диамина;
- $q_2 = 0,05$ масс.ч. – содержание ультрадисперсного алмаза;
- $q_3 = 0,50$ масс.ч. – содержание карбоната лития.

При указанном содержании наполнителей в ПКМ значения откликов составляют: $E = 4,82$ ГПа – модуль упругости при изгибе; $W = 13,46$ кДж/м² – ударная вязкость; $T = 359,5$ К – теплостойкость по Мартенсу; $\alpha = 2,75$ К⁻¹ – термический коэффициент линейного расширения.

При сравнении полученных в результате оптимизации значений с экспериментальными установлено, что относительная погрешность следующая: для модуля упругости при изгибе – 4,93 %; для ударной вязкости – 4,54 %; для теплостойкости по Мартенсу – 2,47 %; для термического коэффициента линейного расширения – 1,79 %. Это говорит о достаточной адекватности полученных моделей и согласованности их с результатами оптимизации по критерию желательности.

Список литературы

- 1 *Buketov A.V.* Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites / A.V. Buketov, O.O. Saponov, M.V. Brailo, V.L. Aleksenko // *Materials Science.* — 2014. — Vol. 49. — No. 5. — P. 696–701.
- 2 *Buketov A.V.* Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler / A.V. Buketov, O.O. Saponov, M.V. Brailo // *Strength of Materials.* — 2014. — Vol. 46. — No. 5. — P. 717–723.
- 3 *Buketov A.* Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Saponov, M. Brailo, O. Leshchenko, L. Bencheikh, A. Menou // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* — 2016. — Vol. 628:1. — P. 167–179.

А.В. Букетов, А.В. Акимов, В.Д. Нигалатий, Н.В. Браило,
Аль-Джавахири Али Андан Мансур

Қорғаныш жабын құрамын оңтайландыру мақсатында математикалық статистика әдістерін қолдану

Мақалада математикалық статистика әдісімен полимерлі композициялық материалды модификатордың, ультрадисперсиялы гауһардың және қорғаныс жабындысының функционалды қабаттары мен адгезиялық қалыптасудағы ұсақ литий карбонатты толтырғыштың тиімді құрамы анықталған. Эксперимент барысында үш фактордың (қоспалардың құрамы), олар композиттердің қасиеттеріне физикалық және механикалық (серпінділік модулі, соққы тұтқырлығы) және жылулық (Мартенс бойынша жылудың тұрақтылығы, сызықтық кеңейтудің жылу коэффициенті) әсері зерттелді. Алынған модельдердің сәйкестігі және пайым критерий бойынша оңтайландыру нәтижелерімен келісімділігі дәлелденген.

Кілт сөздер: математикалық модель, полимерлі композиция, матрица, толтырғыш, модификатор, қорғаныш жабын.

A.V. Buketov, A.V. Akimov, V.D.Nigalatii, N.V. Brailo,
Al-Dzhavakheri Ali Andan Mansur

Application of methods of mathematical statistics to optimize the composition of protective coatings

In the method of mathematical statistics determined the optimal content of the polymer composite material modifier, ultrafine diamond and fine lithium carbonate filler to form an adhesive and the functional layers of the protective coating. During the experiment, we studied the effect of three factors (additive contents) on the physical and mechanical (flexural modulus, impact strength) and thermal (heat resistance according to Martens, the thermal coefficient of linear expansion) properties of the composites. We prove the adequacy of the obtained models and their consistency with the results of the optimization by the criterion of desirability.

Keywords: mathematical model, the polymer composite matrix filler modifier, composition of protective.

References

- 1 Buketov A.V. *Materials Science*, 2014, 49, 5, p. 696–701.
- 2 Buketov A.V. *Strength of Materials*, 2014, 46, 5. p. 717–723.
- 3 Buketov A. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2016, 628:1, p. 167–179.