УДК 667.64:678.026
І.Г.Добротвор
Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя

МОДЕЛЮВАННЯ РОСТУ МІКРОСТРУКТУР ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ФУНКЦІЯМИ ДИСКРЕТНИХ ВІДЛІКІВ

У роботі досліджено залежності динамічних характеристик зовнішніх поверхневих шарів від послідовності станів тверднення епоксикомпозитів з частками різної фізичної природи. Експериментальними дослідженнями структуро–утворення зовнішніх поверхневих шарів у часі підтверджено наявність часових проміжків тверднення композитних матеріалів, які характеризують різну швидкість процесу тверднення.

Вступ. Розробка нових полімерних матеріалів ставить задачу підвищення експлуатаційних характеристик за рахунок керування між фазною взаємодією на межі поділу зв’язувач – наповнювач. Значний інтерес тут представляє дослідження динаміки етапів процесу формування зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) композитних матеріалів (КМ) в околі дисперсної частки (зерна) наповнювача, тобто такого періоду, коли динамічна рівновага практично встановлена на межі поділу фаз «олігомер – ЗПШ», але процес твердіння композиту ще не завершений [1]. Відомо, що ЗПШ за своїми фізико-механічними властивостями суттєво відрізняються від матеріалу матриці в об’ємі КМ. Явище формування мікроструктур композитів (ЗПШ, надмолекулярні конформації, ділянки залишкових напружень) при наявності дисперсних включень моделюється системами, в яких враховується не лише миттєвий (теперішній) стан чи початкові значення параметрів, що визначають її початковий стан, але також уся передісторія даної системи. В таких випадках залежності досліджуваних явищ (адсорбція, хемосорбція, абсорбція), у даному випадку розвитку структур ЗПШ, що має фіксований початок, його називають ередитарним [2].

Мета роботи – встановити аналітичну залежність між стохастичними характеристиками зміни ресурсів елементарних комірок плівок композитних матеріалів в процесі структуроутворення і параметрами росту мікроструктур зовнішніх поверхневих шарів, а також створити моделі вимірювання і аналізу протяжності та швидкості поширення мікроструктур у процесі тверднення композитів з дисперсними наповнювачами різної фізичної природи.

Матеріали для досліджень. Формування структур ЗПШ розглянемо на прикладі зразків епоксикомпозиту на основі зв'язувача - епоксидного діанового оліґомера марки ЕД-20. Тверднення здійснювали поліетеленполіаміном (ПЕПА). Як наповнювачі використано порошки електрокорунду, фериту марки 1500 НМ3, карбіду кремнію та карбіду бору з дисперсністю 63мкм, які вводили у зв'язувач при вмісті 20мас.ч. на 100мас.ч. епоксидної смоли. На різних етапах зшивання зв'язувача у присутності часток наповнювачів фотографували зразки за допомогою мікроскопа МБС – 10 і фотоапарата марки OLYMPUS C-8080, в результаті чого отримували фотографії у форматі BMP при збільшенні у 10^4 разів, що забепечувало масштаб 6,84мкм/піксел. Обробляли фотографії у інтерактивному режимі з використанням програмного забезпечення у системі MathCad. Досліджували області КМ, суміжні з вибраним ізольованим зерном наповнювача. Шляхом обчислень максимального градієнту матриці A яскравостей фотозображень зразків КМ оцінювався прояв ЗПШ в певний момент часу проведення експерименту [1], як ресурс, розподіл якого здійснюється вздовж вибраних ліній в околі дисперсної частки. На основі цього робились оцінки швидкості поширення мікроструктур в КМ.

Обговорення результатів. Проведемо ряд математичних аналогій. Представимо однотипні елементи простору, залежні від їх розміщення в однорідному середовищі R деякої області в околі точки X , яка містить ресурс і елементи, як деяку синергічну єдність, що в результаті створює систему. Під ресурсом будемо розуміти набір структурних, хімічних і фізичних параметрів елементарних комірок зв'язувача, у тому числі і ЗПШ, які можуть змінюватися з плином часу. Під системою будемо розуміти синергічну суму параметрів елементарних комірок, яка проявляється у досліджуваному просторі у даний момент часу.

Елементи (комірки) такої системи можуть обмінюватись між собою у вигляді «миттєвих» парних взаємодій вище згаданими ресурсами.

Розглянемо *s* пронумерованих елементів системи і ресурс кожного з них у відносних одиницях деякої величини. Побудуємо функцію дискретних відліків *f* одного із вибраних компонент ресурсу. Для цього складемо таблицю розподілу, в якій елементи розміщені у встановленому порядку, вказавши для кожного з них дискретну величину n_x, вміщеного в ньому ресурсу із певного діапазону, що можна представити графічно [3].

Однак, побудоване наближення функції відліків *f* може і не бути оптимальним для моделювання процесу ресурсообміну між елементами у зв'язувачі. Крім того, така функція не є диференційовна і не інтегровна, що затруднює роботу з нею. В якості прикладу розглянемо функцію *f(x)*, відліків яскравості зображення КМ з дисперсним наповнювачем ферит1500 НМ3, де *x* – протяжність у пікселях зображення перерізу, (рис.1 та 2):

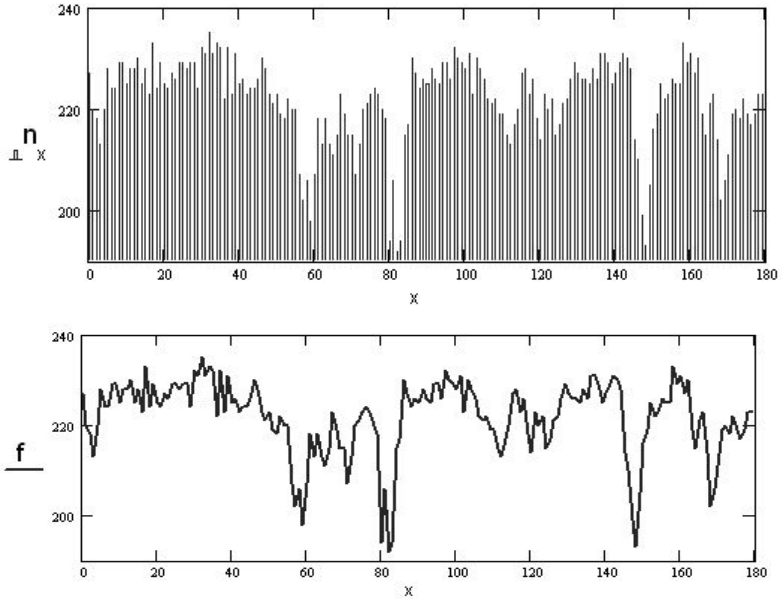


Рис. 1. а) дискретні відліки n_x яскравості перерізу зображення КМ по прямій, що проходить лише по ділянках зв'язувача; б) наближення *f* функції відліків дискретних відліків яскравості n_x даного перерізу

Оцінимо тепер кількісно густину розміщення об'єктів n_x вздовж осі x і представимо це графічно у вигляді стовпців n_x^l на відрізках Δx з довжиною l одиниць x. Отримана функція n_x^l також може бути не достатньо інформативною, порівняно з попередньою, а тому на кожному з наступних етапів аналізу наближення функції відліків збільшували крок дискретизації вибраного параметру оцінки ресурсу. У випадку, коли отриману гістограму n_x^k можна буде апроксимувати достатньо гладкою огинаючою кривою $f(x)$, стане можливо записати аналітично вигляд функції відліків і проводити над нею дослідження. Таку функцію для кожного вибраного моменту часу t називатимемо грубозернистою функцією відліків $f(x)$ дискретності l .

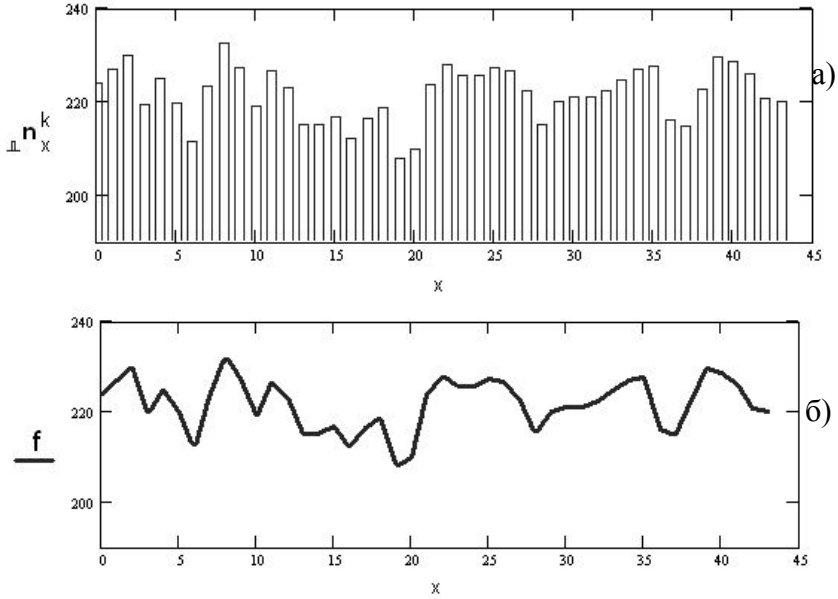


Рис. 2. Побудова для кроку $l = 4$: а) гістограми відліків для прикладу КМ (рис.1.а); б) апроксимації відповідної для отриманої гістограми грубозернистої функції відліків. Протяжність досліджуваного перерізу у пікселях на рис.2 у 4 рази менша ніж на графіку рис.1 цього ж перерізу

Кількість s інтервалів n_x^k , $k=1,...,s$; залежить від об'єму N вибірки ресурсу n_x. В літературі приводяться рекомендації по вибору числа s , однак вони суттєво відрізняються одна від іншої. Як оцінку знизу для великих n можна використати формулу Старджеса:

$$s \approx \log_2 N + 1.$$

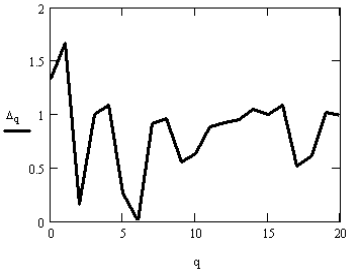
Оцінку грубозернистості l_i , де i – номер ітерації, можна проводити шляхом мінімізації похибки Δ_i при чисельному обчисленні похідної функції $f(x)$ на деякому інтервалі зміни просторовоподібної (або часової в деяких задачах) змінної x:

$$\Delta_i = \left| \frac{df(x)}{dx} - \frac{f(x+l_i) - f(x)}{l_i} \right|. \qquad (1)$$

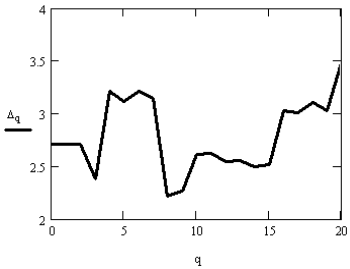
Це пов'язано із наявністю неусувних похибок вимірювань, які зокрема обумовлені дискретним представленням числових даних. Звідси можна зробити висновок про те, що значення кроку l_i не потрібно вибирати дуже малим, інакше за рахунок похибок обчислення $f(x)$ чисельний результат диференціювання буде невірним, крім того малий крок суттєво впливає на швидкість та об'єм подальших обчислень. В результаті дискретизації лінійного простору зміни $x_k = x_0 + kh$, $h = \underset{i}{opt}(l_i)$, $k=1,...,s;$ отримуємо послідовність значень функції дискретних відліків $f_k=f(x_k)$ як зважених δ-функцій для одновимірного випадку зміни x [3]. Аналогічна побудова здійснюється і у випадку багатомірного лінійного простору зміни x.

Спектр оптимального кроку h суттєво залежить від структури досліджуваного середовища R , а тому по його характеристиках (екстремумах, періодичності, монотонності) можна судити про клас і структуру ділянок середовища R , які прилягають до ліній (осей) вздовж яких змінюється параметр x. І навпаки, можна стверджувати, що характер спектрів похибок диференціювання практично не змінюється для однотипних ділянок КМ. На рис.3 приведено спектри похибок Δ_q результатів диференціювання наближень функції відліків яскравостей прояву комірок зображення зразка КМ відносно параметру q грубозернистості дискретизації матриці яскравостей зображення для суттєво різних по своїй структурі ділянок КМ. Для прикладу показано спектри двох

ділянок. У першого мінімуми припадають на: 3, 6, 9 та 18 лінійних одиниць, що відповідають пікселям зображення, тобто, як найбільший спільний дільник, вибирається *h=3* (пікселі). У другого ж спостерігається серія мінімумів: 4, 8, 16; тобто є підстави при дослідженні об'єктів даної ділянки вибрати крок *h=4*.



а)



б)

Рис. 3. Спектри похибок Δ_q оператора диференціювання $\frac{df(x)}{dx}$ відносно величини параметра грубозернистості *q* для функції *f(x)* відліків яскравостей зразка КМ із феритовим наповнювачем. Просторова змінна *x* змінюється вздовж прямих на зображенні зразка, що проходять: а) лише по ділянках зв'язувача; б) перетинаючи як зв'язувач, так і проекції дискретних часток і ЗПШ

Обчислення максимального градієнту прояву ЗПШ здійснювалось шляхом вибору оптимального розміру елементарних комірок $D^k{}_{h\times h}$ матриці яскравостей зображення $A_{N\times N}$: $k=\overline{1,K^2}$; $K=\frac{N}{h}$; $h=\underset{i}{opt}(l_i)$ при $\Delta_i \to \min$ у формулі (1) [4]. В результаті отримували тривимірний графік інтенсивності прояву ЗПШ $f(X)$, $X(x_1,x_2)$ - точка двовимірної досліджуваної області КМ, динаміку протяжності яких здійснювали з допомогою функції відліків, яка залежала від двох просторових і однієї часової змінної: $f(x_1,x_2,t)$. властивості останньої досліджували по вибраних напрямах відносно центрів проекцій дисперсних часток наповнювача. В результаті аргументами функції відліків залишалась лише одна просторова змінна *x* та час *t*.

Нижче наведено діаграми апроксимації експериментальних даних зміни параметрів ЗПШ (протяжності та швидкості зміни розмірів). Динаміку параметрів наведено в умовних одиницях

(пікселях фотозображень) відносно часу тверднення КМ. Діаграми вимірювань протяжності (перпендикулярних до поверхні зерна наповнювача) та швидкості росту ЗПШ, проаналізовані через рівні проміжки часу (15 хв.) дають можливість оцінити параметри функції відліків швидкості (піксел/хв.) поширення мікроструктур КМ з різними наповнювачами як швидкості обміну ресурсами між елементами структур композитів на початкових стадіях тверднення (рис. 5). Протяжність ЗПШ оцінювали застосовуючи до матриці цифрового зображення оператор максимуму модуля градієнта функції $f_h(x)$ відліків яскравостей x для вибраного параметра грубозернистості h. Комірки проявів ЗПШ - результату застосування оператора - з необхідністю міститимуть хоча б одну точку (піксел), що відповідатиме ЗПШ зображення оригіналу. Отримані діаграми для $\max_{i,j}(\left| grad\, f_h(x_{i,j}) \right|$ при відомому масштабі дають змогу прослідкувати динаміку протяжностей проявів ЗПШ для зразка КМ у вибрані моменти часу (рис.4).

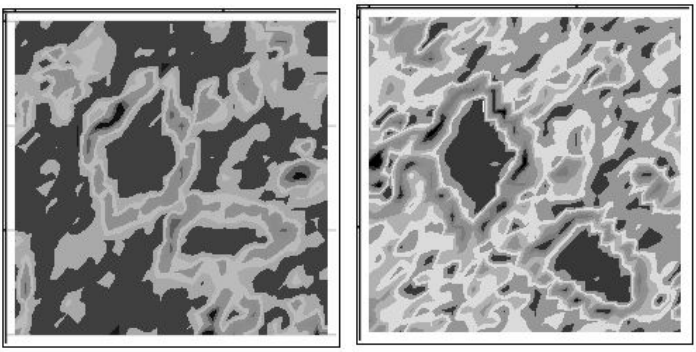


Рисунок 4 - Діаграми проявів ЗПШ зерен (часток) наповнювача, отримана для максимуму модуля градієнту яскравостей зображення вибраного зразка КМ з дисперсним наповнювачем ферит1500 НМ3, отримані на 15-й та 30-й хвилині тверднення КМ

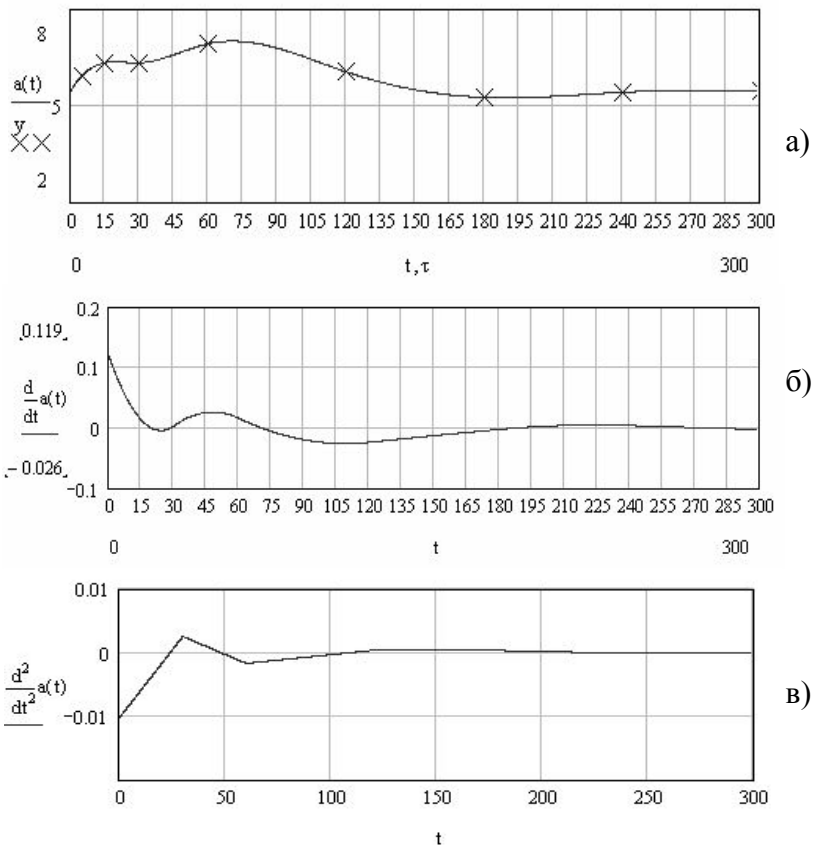


Рисунок 5 - Діаграми геометричних характеристик ЗПШ у КМ, наповнених феритом: а) апроксимації *a(t)* експериментальних даних (*y*) зміни протяжності ЗПШ; б) швидкості росту структур ЗПШ; в) зміни швидкості росту ЗПШ

Для зразків КМ із дисперсними наповнювачами: електрокорунд, ферит, карбід кремнію та карбід бору функцію відліків швидкості поширення ЗПШ $f(t) = \dfrac{da(t)}{dt}$ шукаємо як наближення експоненціальної у виді:

$$f(x) = \alpha \cdot e^{-\beta^2 x^2}, \qquad (2)$$

де α,β – деякі константи, що можуть бути визначені чисельними методами для кожного із видів наповнювача та умов тверднення КМ для спостережуваних через рівні (15хв.) проміжки часу значень x швидкостей поширення ЗПШ на початку (до другого нуля $\frac{d^2a(t)}{dt^2}$ або ж другої точки перегину графіку швидкості поширення ЗПШ, який важче візуалізувати), тобто до t_p=120хв. процесу тверднення КМ.

Остаточні аналітичні вирази функцій відліку швидкостей поширення структур ЗПШ у процесі тверднення КМ із досліджуваними наповнювачами наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Коефіцієнти апроксимації функцій відліку швидкостей поширення структур ЗПШ у процесі тверднення для КМ наповнювачами (63мкм) різної фізичної природи та ефективні протяжності ЗПШ після завершення процесу

Дисперсний наповнювач	електрокорунд	ферит	карбід кремнію	карбід бору
α	0,217	0,112	0,227	0,248
$\beta \cdot 10^{-3}$	-8,176	-9,942	-7,2	-7,33
$\tilde{a}$ (мкм)	4,93	5,77	5,72	5,84

Параметри аналітичних виразів (2) функцій відліку швидкостей поширення ЗПШ отримані засобами MathCAD по статистичних даних результатів експериментів, описаних вище, по зафіксованому діапазону зміни швидкостей. Знаючи аналітичний вираз функцій відліків швидкостей для даного виду композиту, обчислюємо ефективну протяжність ЗПШ у відповідному масштабі (6,84 мкм/піксел) для окремої дисперсної частки наповнювачів по формулі:

$$\tilde{a} = a(t_1) + \int_{t_1}^{t_p} f(t)dt,$$

де t_1 – час першого заміру протяжності ЗПШ (табл.1).

Висновки. Отже, у роботі запропоновано математичну модель динаміки зовнішніх поверхневих шарів навколо дисперсних часток наповнювача в об'ємі матриці композиту. Експериментальними дослідженнями структуроутворення зовнішніх поверхневих шарів у часі підтверджено наявність часових проміжків тверднення композитних матеріалів, які характеризують різну швидкість процесу тверднення матеріалів з частками різної фізичної природи. Показано, що функції відліку швидкостей поширення зовнішніх поверхневих шарів є індивідуальними для кожного із дисперсних наповнювачів, що відрізняються один від одного як фізичними так і геометричними характеристиками часток і таким чином визначаються початковими умовами експерименту та ідентифікують вид композиту. Швидкості поширення міняють свій знак в процесі тверднення епоксикомпозитів, що спричиняє затухаючу коливніть протяжності шарів навколо певного значення і тим самим визначає ефективний розмір протяжності зовнішніх поверхневих шарів після завершення (≥72 год.) їх формування.

Подальші дослідження характеристик поширення зовнішніх поверхневих шарів зерен дисперсного наповнювача плануються в напрямку розвитку дослідження диференціальних рівнянь, що описують поширення і стабільність структуроутворень в просторі, а також асимптотику їх розв'язків.

1. П.Д.Стухляк, І.Г.Добротвор, Р.З.Золотий, А.В.Букетов. Дослідження впливу природи наповнювачів і товщини покриттів на зміну градієнта кольорів та внутрішні напруження в епоксикомпозитах. // Вісник КНУДТ №5, 2006, с.82-87.
2. Вольтерра В. Теория функционалов, интегральных и интегро-дифференциальных уравнений. – М.: Изд-во «Наука». – 1981. – 304с.
3. Быков Р.Е., Фрайер Р., Иванов К.В., Манцветов А.А. Цифровое преобразовоние изображений. - М.: Горячая линия – Телеком, 2003.- 228с.

I.Dobrotvor. Dynamical structure foming investigation of of the epoxycomposites on the multidimensional space forms. *The dynamical characteristics dependence changings of external surface layers around the solid particles of different physical nature from epoxycomposites solidifiability states sequences was investigated in the article. There confirmed an existance of time intervals epoxycomposites spreading solidifiability by the experimental investigations of external surface layers temporary formations. The intervals characterize different solidifiability process velocity.*

И. Добротвор. Моделирование роста микроструктур эпоксикомпозитов функциями дискретних отсчетов. *В работе исследованы зависимости динамических характеристик внешних поверхностных слоев от последовательности состояний отверждения эпоксикомпозитов с частицами различной физической природы. Экспериментальными исследованиями структурообразований внешних поверхностных слоев во времени подтверждено наличие временних промежутков, которые характеризуют различную скорость процесса отверждения..*