

УДК 620.186-032.36:620.173

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

© 2014 К.А. Стряпунина¹, Л.Е. Макарова², А.И. Дегтярев², Д.М. Караваев²,
Е.В. Матыгуллина², Л.Д. Сиротенко²

¹ ООО «Навигатор-Новое машиностроение», г. Пермь

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Поступила в редакцию 18.03.2014

Получена фрактальная размерность и мультифрактальные характеристики композиционного материала на основе терморасширенного графита. Установлена связь упорядоченности структуры от модуля упругости. Определены зависимости микротвердости исследуемого материала от упорядоченности и однородности.

Ключевые слова: *терморасширенный графит, фрактал, мультифрактал, механические испытания, микротвердость*

В работе исследована возможность применение фрактальной теории [1] для изучения структурной неоднородности композиционного материала на основе терморасширенного графита (ТРГ). ТРГ является слоистым материалом со сложной структурой [2]. Данный материал получается путем термообработки при температуре 900-1500⁰С интеркалированных частиц графита. Интеркалированные частицы – это соединение внедрения графита, получаемое внедрением в межслоевое пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов определенных веществ (интеркалантов), иногда в присутствии активаторов (как правило, окислителей). При высоких температурах интеркалированный графит расширяется, расслаивается, т.е. разделяется на отдельные слои. Расслоение приводит к более чем 300-ому расширению. В данной работе расширенный графит проходит стадии измельчения, образуя порошок с заданной насыпной плотностью. В качестве испытуемого материала использовалась смесь порошка с частицами общей размерностью менее 400 мкм.

Для применения фрактального анализа в исследовании структур ТРГ возникает необходимость обоснования того, что ТРГ является фракталом. Фрактал – структура, состоящая из частиц, которые в каком-то смысле подобны целому. Это рекурсивная модель, каждая частица которой структурно повторяет в своем развитии развитие всей модели в целом. В данном случае идентификация, т.е. самоподобие – одно из основных свойств фрактальных структур. Второе важное свойство – изменение характеристик (масса, плотность, площадь поверхности, модуль упругости и т. д.) с изменением размера фрактального объекта или пространственного масштаба, в котором этот объект рассматривают. Для фрактального анализа частиц ТРГ использовался метод островов среза [3]. Компьютерная реализация данного метода осуществлялась в программном пакете MATLAB по следующему алгоритму:

- бинаризация изображения (преобразование изображения в черно-белое);
- преобразование изображения в негатив (выделение границ частиц);
- определение периметра и площади каждой частицы (размерность в пикселях);
- преобразование размерности площади и периметра частиц из пикселей в мкм;
- графическое изображение полученных данных в логарифмических координатах;
- аппроксимация с помощью метода наименьших квадратов полученных данных в виде линейной зависимости;

Стряпунина Ксения Анатольевна, инженер-конструктор. E-mail: ksisha_@mail.ru

Макарова Луиза Евгеньевна, ведущий инженер. E-mail: l.e.makarova@ya.ru

Дегтярев Александр Иванович, кандидат технических наук, профессор. E-mail: mtf-dekanat@pstu.ru

Караваев Дмитрий Михайлович, ассистент. E-mail: km1tom@ya.ru

Матыгуллина Елена Вячеславовна, доктор технических наук, профессор. E-mail: matik68@rambler.ru

Сиротенко Людмила Дмитриевна, доктор технических наук, профессор. E-mail: sirotenko@pstu.ru

- нахождение фрактальной размерности, как тангенса наклона полученной прямой.

Для исследования фрактальной природы ТРГ использовался измельченный порошок в виде насыпной смеси частиц с общей размерностью <400 мкм. Изображения частиц были получены при помощи оптического микроскопа «Альтами МЕТ 5» при увеличении в 50 раз с использованием проходящего света в светлом поле (рис. 1).



Рис. 1. Изображение частиц ТРГ фракция 100-63. x50

Проведенная обработка по вышеприведенному алгоритму позволила получить линейную зависимость в логарифмических координатах. Анализ полученных результатов позволил установить, что ТРГ является фракталом, и к нему применим аппарат фрактального анализа. Фрактальная размерность D оказалась различной (в диапазоне 0,890-1,598), причем с уменьшением фракции значение фрактальной размерности увеличивается. На рис. 2 представлена логарифмическая зависимость площади и периметра частиц с размерностью в диапазоне 315-63 мкм.

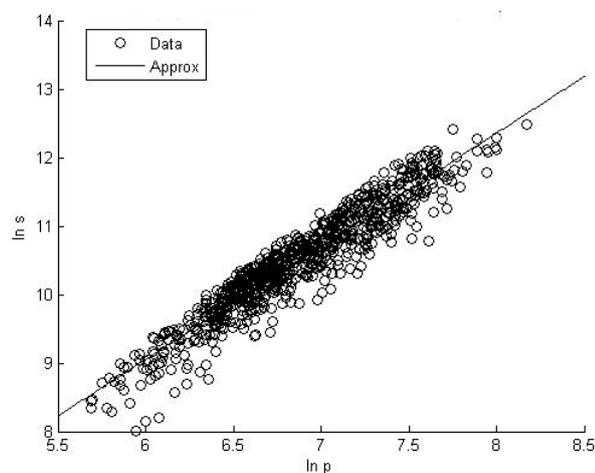


Рис. 2. Линейная зависимость площади и периметра частиц ТРГ для фракций 315-63 мкм

Полученные значения фрактальной размерности позволили установить их взаимосвязь с некоторыми механическими свойствами ТРГ, в частности, с модулем упругости. С этой целью было проведено испытание ряда образцов цилиндрической формы на сжатие. Образцы изготавливались из композита, содержащего частицы ТРГ разных фракций и модифицированную силиконовую смолу. Соотношение частиц ТРГ и модифицированной силиконовой смолы в композите составляло 40/60 масс.%. Образцы подвергались последующей термической обработке при температуре 200⁰С в течение 30 мин. На рис. 3 представлена зависимость модуля упругости от фрактальной размерности.

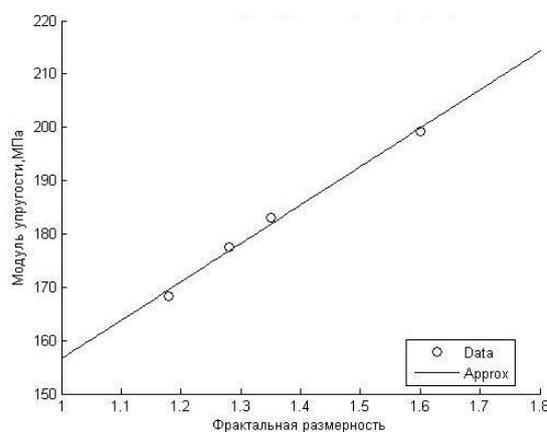


Рис. 3. Зависимость модуля упругости от фрактальной размерности

Для более полного описания неупорядоченных структур требуется определение спектра различных размерностей, т.е. использование мультифрактального формализма [4]. Мультифрактал – неоднородный фрактальный объект, для полного описания которого недостаточно введения одной фрактальной размерности D , а необходим целый спектр таких размерностей. Реализация метода мультифрактальной параметризации проводилась способом покрытия сетками [5], алгоритм получения мультифрактальных характеристик состоит из следующих этапов:

- бинаризация изображения изучаемой структуры – преобразование полученного изображения в черно-белое;
- разбиение площади изображения на квадратную сетку с ячейками определенного размера;
- построение для каждого разбиения вероятности распределения частиц ТРГ в ячейках $P_i = n_i / N$, где n_i – количество точек в ячейке с номером i ; N – общее количество частиц в матрице крупных ячеек;
- оценка обобщенной корреляционной функции:

$$Z(q) = \sum (p_i)^q$$

Показатель q может принимать любые значения.

- нахождение распределения

$$P1_i = \frac{(p_i)^q}{Z(q)}$$

- определение двух характеристик

$$A(q) = \sum P1_i \cdot \ln (P_i)$$

$$F(q) = \sum P1_i \cdot \ln (P1_i)$$

- построение графика зависимости $A(q)$ и $F(q)$. По методу наименьших квадратов определяется угол наклона прямых.

$$\alpha(q) = \frac{\Delta A(q)}{\Delta \ln (l_k)} \quad f(q) = \frac{\Delta F(q)}{\Delta \ln (l_k)}$$

- определение $\tau(q)$ и обобщенной фрактальной размерности D_q

$$\tau(q) = q \cdot \alpha - f(q)$$

$$D_q = \tau(q)/(q - 1)$$

- определение упорядоченности:

$$\Delta_q = D_q - D_0$$

Для установления мультифрактального характера ТРГ были изготовлены шлифы образцов, полученных при одноосном прессовании [6]. Соотношение компонентов ТРГ и модифицированной силиконовой смолы 60/40 масс.% соответственно, максимальная нагрузка прессования 43 МПа. Снимок поверхности шлифа был получен на микроскопе «Альтами МЕТ5» при увеличении $\times 200$ с размером пикселей 1024×768 (рис. 4). Для расчетов был взят фрагмент бинаризованного изображения размером 512×512 пикселей (рис. 5).

Представленные на рис. 6 данные показывают, что спектр обобщенных фрактальных размерностей D_q зависит от степенного показателя q . Если D_q меняется в зависимости от q , то рассматриваемое множество точек является мультифракталом. На это также может указывать нелинейность функции $\tau(q)$ (рис. 7). По характеру полученных функций сделан вывод, что материал на основе ТРГ является мультифракталом.

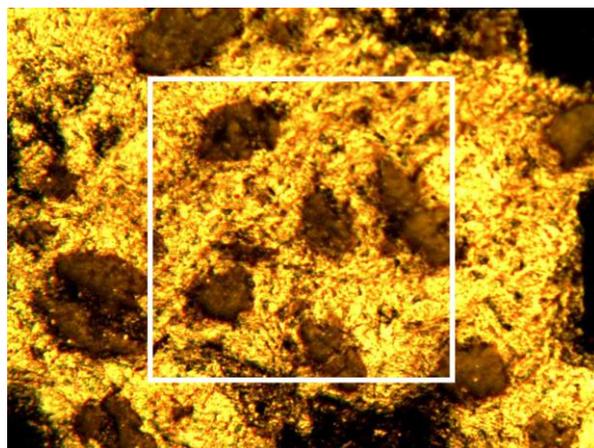


Рис. 4. Изображение шлифа поверхности композиционного материала на основе ТРГ. ($\times 200$)

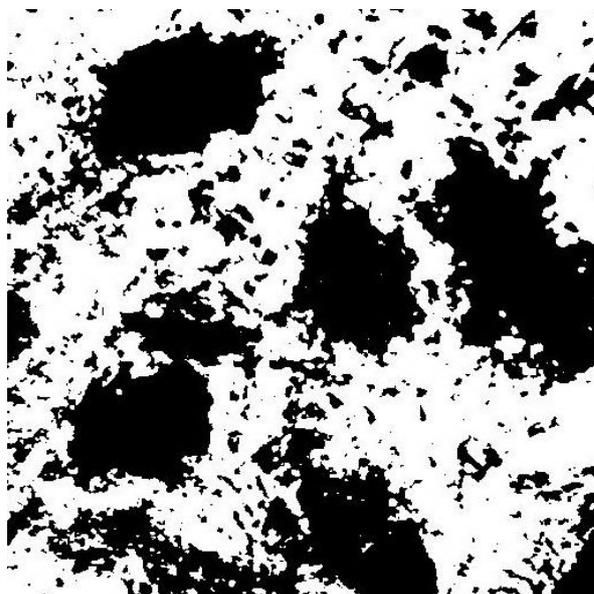


Рис. 5. Бинарное изображение фрагмента поверхности композиционного материала на основе ТРГ

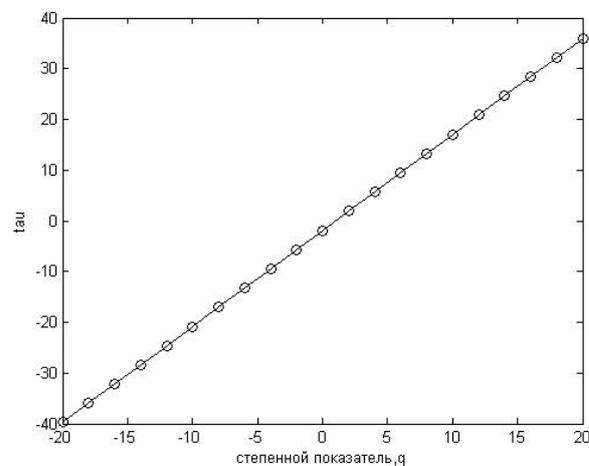


Рис. 6. Зависимость обобщенной фрактальной размерности от степенного показателя q

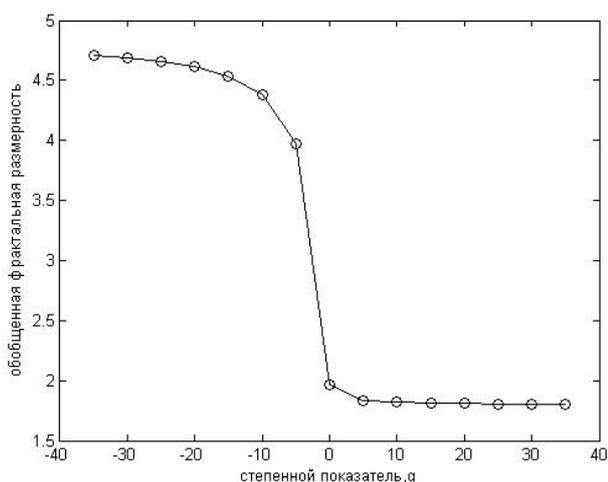


Рис. 7. Зависимость функции $\tau(q)$ от степенного показателя q

Для исследования взаимосвязи механических характеристик ТРГ с мультифрактальными характеристиками использовались два параметра: упорядоченность и однородность структуры. Фракционный состав исследуемого композиционного материала на основе ТРГ составлял 300-215 мкм. Образцы цилиндрической формы размером $\varnothing 12 \times 18$ мм получали путем одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 180°C . Микроструктура полученного материала на основе ТРГ и модифицированной силиконовой смолы исследовали с помощью микроскопа «Альтами МЕТ5» и цифровой фотосъемки при диапазонах увеличения $\times 50$, $\times 100$, $\times 200$, $\times 400$. Анализ полученных мультифрактальных характеристик однородности f_q и упорядоченности Δ_q в зависимости от расчетного параметра q позволил выбрать для дальнейшего рассмотрения увеличение в 100 раз.

В качестве изучаемого параметра исследовалась микротвердость поверхности образца. Для определения микротвердости использовался метод царапания (склерометрии) [7]. Измерение твердости методом склерометрии заключается в анализе профиля царапин, нанесенных на поверхность материала. Значение твердости исследуемого материала определяется относительно известного значения твердости стандартного образца по соотношению нагрузок на образец и ширины царапин, полученных на исследуемом и стандартном образцах. Устройство для нанесения царапин позволяет проводить эксперименты на образцах размером $30 \times 30 \times 30$ мм со скоростью перемещения индентора 4 мм/мин и нагрузкой 1-5 Н [7]. В качестве индентора использовалась четырехгранная пирамида, установленная гранью служащей в качестве царапающей кромки. Расчет микротвердости осуществлялся по формуле $H = P/b^2$, где H – микротвердость, P – нагрузка на индентор, b – средняя ширина царапины, мм. Далее для определения микротвердости

композиционного материала на основе ТРГ использовались образцы с процентным соотношением связующего вещества равного 20, 40 и 60% от общей массы. Изображения царапины были получены с помощью микроскопа «Альтами МЕТ5» и цифровой фотосъемки при увеличении $\times 100$ (рис. 8). Размер царапины определялся с помощью программного обеспечения Almati-Studio. Анализ проведенных исследований показал, что оптимальной нагрузкой является нагрузка в 1,5 Н, поскольку при этом сохраняется линейный характер зависимости между микротвердостью и упорядоченностью структуры (рис. 9).

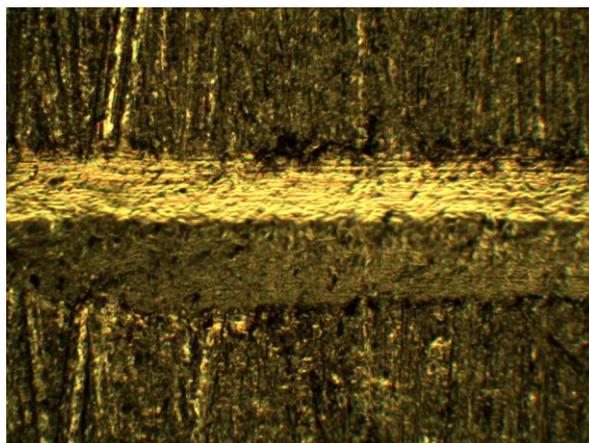


Рис. 8. Изображения шлифа при 40% концентрации полимера и при нагрузке царапания 1,5 Н

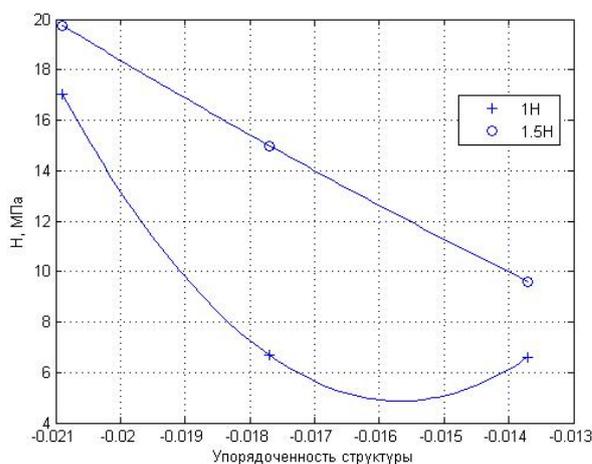


Рис. 9. Взаимосвязь микротвердости от упорядоченности структуры для нагрузок 1 Н и 1,5 Н при $q = -0,5$

Установлено также, что линейная связь характерна и для зависимости концентрации связующего вещества от упорядоченности материала (рис. 10). По диаграмме, представленной на рис. 11, можно установить локализацию экспериментальных точек при меньших концентрациях связующего и небольшой разброс с увеличением связующего материала.

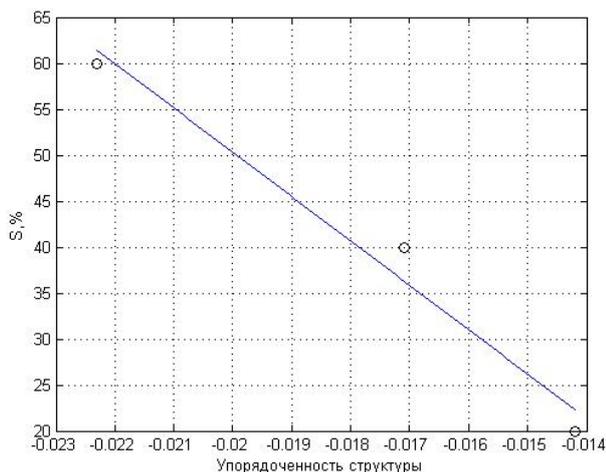


Рис. 10. Взаимосвязь концентрации связующего вещества от упорядоченности структуры при $q=-0,5$

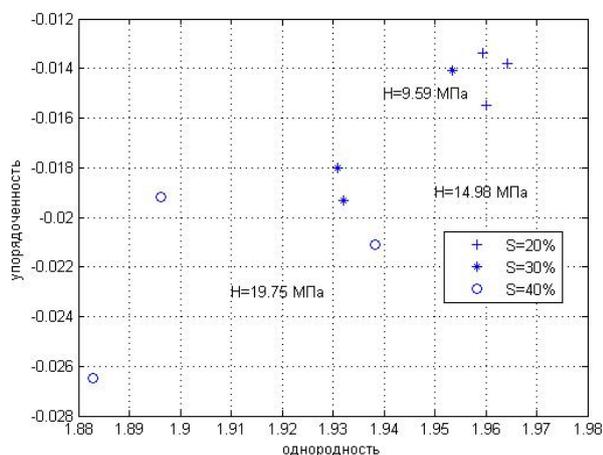


Рис. 11. Диаграмма упорядоченность-однородность для экспериментальных точек при $q=-0,5$

Выводы: по упорядоченности и однородности микрошлифов можно определить состав композиционного материала на основе ТРГ и его механические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мандельброт, Б.* Фрактальная геометрия природы. – М.: Институт компьютерных исследований, 2002. С. 656.
2. *Ханов, А.М.* Особенности строения и использования терморасширенного графита / *А.М. Ханов, Л.Е. Макарова, А.И. Дегтярев* и др. // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2012. Т. 14, №1. С. 92-106.
3. *Рис, Ф.* Фракталы в физике / *Ф. Рис, А. Вальдфогель*. – М.: Мир, 1988. С. 670.
4. *Козлов, Г.В.* Мультифрактальность структуры и пластичность полимерных композитов // Конструкции из композиционных материалов. 2005. С. 55-60.
5. *Божокин, С.В.* Фракталы и мультифракталы / *С.В. Божокин, Д.А. Паршин*. – Ижевск: РХД, 2001. С. 128.
6. *Караваяев, Д.М.* Механические свойства композиционного материала на основе терморасширенного графита / *Д.М. Караваяев, А.М. Ханов, А.И. Дегтярев* и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т.14, №1(2). С. 562-564.
7. *Караваяев, Д.М.* Определение твердости композиционных материалов на основе терморасширенного графита / *Д.М. Караваяев, В.К. Безматерных, В.А. Москалев, Л.Е. Макарова* // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2012. Т. 14, №3. С. 103-108.

THE MULTIFRACTAL ANALYSIS OF THE COMPOSITE MATERIAL ON THE BASIS OF THERMOEXPANDED GRAPHITE

© 2014 K.A. Stryapunina¹, L.E. Makarova², A.I. Degtyarev², D.M. Karavayev², E.V. Matygullina², L.D. Sirotenko²

¹ JSC Navigator-Novoye mashinostroyeniye, Perm

² Perm National Research Polytechnical University

The fractal dimension and multifractal characteristics of a composite material on the basis of thermoexpanded graphite (TRG) is received. Interrelation between orderliness of structure and elasticity module is established. Dependences of microhardness of studied material on orderliness and uniformity are defined.

Key words: *thermoexpanded graphite, fractal, multifractal, mechanical tests, microhardness*

Kseniya Stryapunina, Design Engineer. E-mail: ksisha@mail.ru; Luiza Makarova, Leading Engineer. E-mail: l.e.makarova@ya.ru; Alexander Degtyarev, Candidate of Technical Sciences, Professor. E-mail: mtf-dekanat@pstu.ru; Dmitriy Karavaev, Assistant. E-mail: kmitom@ya.ru; Elena Matygullina, Doctor of Technical Sciences, Professor. E-mail: matik68@rambler.ru; Lyudmila Sirotenko. Doctor of Technical Sciences, Professor. E-mail: sirotenko@pstu.ru