

Исследование зависимости степени полимеризации эпоксидного связующего от скорости распространения ультразвуковых колебаний в образцах.

Целью исследований являлось выявление корреляции между степенью полимеризации эпоксидного связующего и скоростью распространения УЗ колебаний в образцах, представленных Бийским заводом стеклопластиков.

К настоящему времени были проведены два этапа исследований.

Этап 1

Для проведения измерений был использован стандартный измеритель скорости ультразвуковых колебаний УК-10ПМ, реализующий ультразвуковой импульсный метод с отдельным вводом в материал и последующим приемом прошедших через него колебаний.

Предел допустимой основной погрешности измерения времени распространения ультразвуковых колебаний в материалах, включающей систематическую и случайную, не более значения (согласно нормативно - технической документации на измеритель ЩЮ2.043.037 ТО) при проведении единичного измерения..

$$\Delta = \pm (0,0094t + 0,01)/t \times 100\%$$

где Δ – основная относительная погрешность измерения времени распространения колебаний, %;

t – время распространения колебаний в диапазоне от 20 мкс. и выше (погрешность при меньшем времени не нормируется).

При среднем времени распространения колебаний в представленных образцах, равном 50 мкс, расчеты по приведенной формуле показывают, что основная относительная погрешность не превысит 1%.

На практике разброс результатов при многократном измерении скорости распространения акустической волны одного и того же образца не превышает 50 м/с, при средней измеряемой скорости, равной 4700 м/с. Эти данные позволяют считать, что среднеквадратичное отклонение не превышает 20 м/с и абсолютная погрешность составляет 0.42%.

Кроме того, полученное расчетное значение погрешности справедливо при измерении параметров одного образца. При статистической обработке результатов измерения параметров нескольких образцов, погрешность будет уменьшаться в \sqrt{N} раз (N – количество измерений).

Эксперимент 1:

Измерения проводились на 2 группах образцов по 5 изделий в каждом.

Группа №1 – термостатированные образцы, группа №2 – нетермостатированные образцы. Возраст изделий – 1 сутки.

В результате измерений скорости распространения были получены следующие результаты:

Термостатированные				
	Т, мкс	L, см	C, м/с	Ср, м/с
1	42.43	20	4713	4695.6
2	42.84	20.1	4691	
3	42.49	20.05	4718	
4	42.75	20	4678	
5	42.64	19.95	4678	
Нетермостатированные				
1	42.42	20	4714	4732.8 ±3,4
2	42.64	20.2	4737	
3	42.17	20	4742	
4	42.27	20.1	4755	
5	42.50	20.1	4729	

Известно, что степень полимеризации у термостатированных образцов около 100%. Из таблицы видно, что наблюдается существенное различие скорости распространения акустической волны между термостатированными образцами и нетермостатированными. При 100% полимеризации скорость ниже, чем в нетермостатированных образцах. Это объясняется тем, что ультразвуковые колебания проходят в основном через стекловолокно, имеющую большую скорость, а в 1-ом случае, когда стекловолокно имеет хороший акустический контакт со связующим. Хорошая акустическая связь обеспечивает усреднение скорости.

С учетом ранее проведенных исследований, позволивших установить линейную корреляцию скорости распространения и содержания связующего в изделии, для исследованных образцов получено содержание связующего, равное 22,53%.

Эксперимент 2:

Образцы, использовавшиеся в эксперименте 1, находились в теплом помещении в течение 3 суток.

При проведении измерений наблюдается смещение скоростей к некоторому среднему значению. Это объясняется тем, что за прошедшие 3 суток в нетермостатированных образцах продолжался процесс полимеризации, а термостатированные образцы, вследствие высокой полимеризации, имели большие механические напряжения, которые с течением времени, возможно, приводили к разрушению акустических связей между связующим и наполнителем.

Термостатированные				
	Т, мкс	L, см	C, м/с	Ср, м/с
1	42.26	20	4732	4714
2	42.62	21.1	4716	
3	42.23	19.95	4724	
4	42.67	20	4787	
5	42.54	20.05	4713	
Нетермостатированные				
1	42.44	20	4712	4722.8
2	42.70	20.0	4683	
3	42.60	20.2	4741	
4	42.23	20.1	4759	
5	42.59	20.1	4719	

В результате исследований установлено следующее:

1. Предполагая, что в течение 3 суток происходит незначительное изменение степени полимеризации связующего, то за счет этого изменения происходит изменение скорости распространения УЗ колебаний. За 3 суток средняя скорость распространения УЗ колебаний уменьшилась на 10 м/с. Допуская, что такое незначительное изменение скорости распространения при малом количестве измеряемых образцов, не может обеспечить необходимой достоверности полученных результатов, были проведены исследования на большем числе образцов и использованы специальные методы обработки результатов.

Этап 2

Эксперимент 1

Бийским заводом стеклопластиков представлены 68 образцов приблизительно одинаковой длины. Время, прошедшее с момента изготовления – 1 сутки. Проведенные измерения скорости распространения позволили получить следующие результаты:

N	T мкс	L см	C м/с	N	T мкс	L см	C м/с
1	53,00	25,1	4735	39	53,58	25,25	4712
2	53,06	25,3	4860	40	53,18	25,2	4738
3	52,59	25,3	4810	41	53,05	25,3	4769
4	52,55	25,05	4771	42	52,78	25,05	4746
5	52,80	25,05	4744	43	53,49	25,35	4739
6	52,43	25,1	4697	44	53,08	25,15	4738
7	53,46	25,3	4732	45	53,11	25,2	4744
8	53,34	25,3	4743	46	53,22	25,3	4753
9	52,92	25,3	4780	47	53,26	25,2	4731
10	53,14	25,1	4723	48	53,31	25,1	4708
11	53,02	25,3	4771	49	53,29	25,15	4719
12	53,39	25,3	4738	50	53,01	25,2	4753
13	53,49	25,15	4701	51	53,05	25,2	4750
14	53,19	25,4	4715	52	53,20	25,1	4718
15	53,16	25,3	4759	53	52,81	25,15	4762
16	53,07	25,1	4729	54	52,40	25,1	4790
17	52,80	25,1	4753	55	52,95	25,1	4740
18	53,82	25,3	4700	56	53,52	25,2	4708
19	53,04	25,1	4732	57	53,41	25,2	4718
20	52,91	25,2	4762	58	53,29	25,0	4691
21	53,02	25,1	4734	59	52,93	25,1	4742
22	52,42	25,0	4769	60	53,19	25,25	4747
23	53,74	25,1	4670	61	53,17	25,1	4720
24	53,14	25,2	4742	62	53,52	25,35	4736
25	53,12	25,3	4762	63	52,96	25,1	4739
26	53,16	25,15	4731	64	53,42	25,2	4717
27	52,95	25,0	4721	65	52,99	25,15	4746
28	53,02	25,1	4734	66	53,40	25,35	4747
29	53,27	25,05	4702	67	53,03	25,15	4742
30	53,20	25,15	4727	68	52,84	25,2	4769
31	53,22	25,3	4753				
32	53,30	25,3	4746				
33	53,48	25,1	4693				
34	53,54	25,45	4753				
35	53,39	25,3	4738				
36	52,80	25,3	4791				
37	53,86	25,25	4732				
38	53,10	25,1	4726				

Средняя скорость равна 4741, что соответствует процентному содержанию связующего, равному 22.22%.

Эксперимент 2

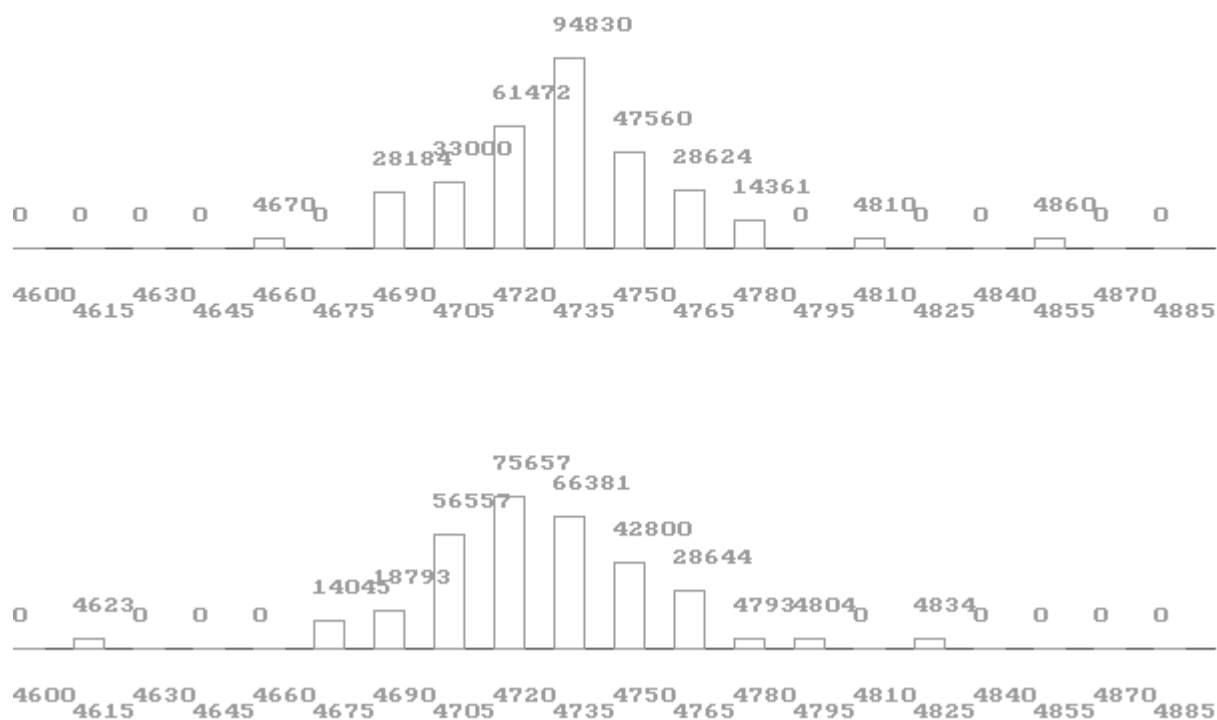
Через 1 неделю повторили измерения на представленных образцах, предполагая, что процесс полимеризации продолжался. В результате измерений получены следующие результаты:

N	T мкс	L см	C м/с	N	T мкс	L см	C м/с
1	53,43	25,1	4697	39	53,15	25,25	4742
2	52,82	25,3	4700	40	53,24	25,2	4733
3	53,30	25,3	4746	41	52,78	25,3	4793
4	52,82	25,05	4742	42	53,11	25,05	4716
5	53,08	25,05	4719	43	53,54	25,35	4734
6	53,23	25,1	4715	44	53,31	25,15	4717
7	53,68	25,3	4713	45	53,23	25,2	4734
8	53,40	25,3	4737	46	53,71	25,3	4710
9	53,85	25,3	4698	47	53,55	25,2	4705
10	53,50	25,1	4783	48	53,03	25,1	4733
11	53,59	25,3	4721	49	52,88	25,15	4756
12	53,36	25,3	4741	50	53,26	25,2	4731
13	52,62	25,15	4779	51	53,15	25,2	4741
14	53,37	25,4	4769	52	52,55	25,1	4776
15	53,33	25,3	4744	53	52,84	25,15	4822
16	52,82	25,1	4851	54	53,10	25,1	4723
17	53,58	25,1	4684	55	52,76	25,1	4757
18	54,72	25,3	4623	56	53,37	25,2	4721
19	53,14	25,1	4723	57	52,75	25,2	4771
20	53,06	25,2	4749	58	52,82	25,0	4733
21	53,09	25,1	4727	59	52,74	25,1	4759
22	52,03	25,0	4804	60	53,56	25,25	4714
23	53,03	25,1	4733	61	52,98	25,1	4737
24	53,04	25,2	4751	62	53,40	25,35	4747
25	53,61	25,3	4719	63	52,54	25,1	4771
26	52,86	25,15	4757	64	53,11	25,2	4744
27	53,44	25,0	4678	65	52,02	25,15	4834
28	53,21	25,1	4717	66	53,31	25,35	4778
29	53,32	25,05	4698	67	53,05	25,15	4740
30	53,43	25,15	4707	68	53,56	25,2	4705
31	53,42	25,3	4736				
32	53,04	25,3	4769				
33	52,77	25,1	4756				
34	53,53	25,45	4754				
35	53,45	25,3	4733				
36	53,44	25,3	4734				
37	53,42	25,25	4726				
38	53,10	25,1	4726				

Средняя скорость — 4734 м/с

Сравнение результатов

Гистограмма зависимости скорости распространения колебаний от количества образцов, результаты измерения которых попадают в данный интервал скоростей, изображена на рисунке.



Верхняя гистограмма для эксперимента 1, нижняя для эксперимента 2.

Средние скорости примерно одинаковы, однако на гистограмме отчетливо наблюдается увеличение дисперсии распределения скоростей и смещение максимума распределения в сторону уменьшения скоростей. Уменьшение скорости указывает на увеличение полимеризации образцов, а увеличение дисперсии указывает на то, что полимеризация образцов происходит у разных образцов не одинаково.

Рассмотрим измеренные средние скорости в ходе 2-х последних экспериментов: 4741 м/с и 4734 м/с. Оценим насколько существенна разность средних скоростей. Выше было найдена максимальная погрешность одного измерения – 0.42%. Погрешность среднего значения равна $\sigma_{cp} = \sigma / \sqrt{N}$.

Отсюда $\sigma_{cp}=0.05\%$. При средней скорости 4730-4740 это отклонение не превышает ± 2.4 м/с. В наихудшем случае разность между 2-мя средними равна 4.8 м/с. В проведенных нами измерениях, разность равна 7 м/с. Таким образом мы наблюдаем уменьшение среднего значения в пределах допустимой погрешности.

В результате экспериментов были получены следующие значения среднеквадратичного отклонения: 29.02 и 31.02 для 1-го и 2-го экспериментов соответственно.

Рассмотрим допустимую погрешность среднеквадратичного отклонения: относительная погрешность 0.05%. Отсюда абсолютная погрешность 0.015, что значительно меньше разности отклонений этих 2-х экспериментов.