

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ

Долгов Н.А.,

Институт проблем прочности им. Г.С. Писаренко НАН Украины,

Букетова Н.Н.,

Херсонская государственная морская академия

В работе рассмотрены различные подходы для исследования остаточных напряжений в полимерных композиционных покрытиях. Показано, что величина остаточных напряжений существенно зависит от технологии формирования покрытий, их ингредиентов, а также от методики проведения эксперимента.

Ключевые слова: остаточные напряжения, покрытие, свойства.

Постановка проблемы. Сегодня полимерные композиционные материалы (КМ) широко используют с целью повышения эксплуатационных характеристик технологического оборудования различных отраслей промышленности. В первую очередь это связано с их высокими экономическими показателями от внедрения, сравнительно с традиционными металлами и сплавами, а также улучшенными адгезионными и когезионными свойствами. Следует заметить, что среди широкого спектра полимерных композитов в виде защитных покрытий широко используют материалы на эпоксидной основе. Эпоксидные композиционные покрытия (КП) используют в химической, нефтеперерабатывающей промышленности и морском флоте в основном для повышения антикоррозионных свойств контейнеров, бункеров, машин и механизмов. При этом для увеличения долговечности на поверхность оборудования наносят двух- или многослойные функциональные покрытия, которые характеризуются улучшенной когезионной и адгезионной прочностью и, как следствие, коррозионной стойкостью.

Анализ последних публикаций. Влияние остаточных напряжений на несущую способность конструкций при статическом и циклическом нагружении общеизвестно [1, 2]. Следует отметить, что при статическом нагружении технологического оборудования в условиях нормальных температур остаточные напряжения несущественно влияют на понижение прочности материалов. Однако в условиях циклического нагружения, особенно при нагружении с малым уровнем напряжений в условиях эксплуатации оборудования морского флота, их влияние однозначно проявляется в существенном снижении предела выносливости материала и повышении скорости развития усталостной трещины. Кроме этого, растягивающие статочные напряжения являются основной причиной коррозионного растрескивания, вследствие чего наблюдали хрупкое разрушение металла при одновременном действии коррозионно-активной среды и механических напряжений [3].

Снижение остаточных напряжений в конструкциях и защитных покрытиях, как правило, является сложной проблемой. Как правило для снижения напряжений в защитные покрытия вводят волокнистые и дисперсные наполнители, проводят дополнительную термо- и импульсную электрообработку адгезивов, что способствует «электропластическому эффекту» и, как следствие, релаксации напряжений [1-3].

При этом следует отметить важное значение выбора методики оценки величины остаточных напряжений, что в свою очередь влияет на прогнозирование режимов формирования покрытий и подбор ингредиентов при оптимальных концентрациях для создания материалов с улучшенными прочностными свойствами. Исходя из этого, в работе предложен метод снижения остаточных напряжений в защитных покрытиях путем модификации частиц наполнителя, а также проведен сравнительный анализ недостатков и позитивных сторон двух простейших методик исследования остаточных напряжений.

Цель работы – исследовать влияние модификации частиц наполнителя на остаточные напряжения в эпоксидных покрытиях, а также провести сравнительный анализ недостатков и позитивных сторон методик исследования остаточных напряжений.

Материалы для исследований. В работе при создании полимерных КМ и КП использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). Полимерную матрицу формировали при таком соотношении компонентов [4, 5]:

- эпоксидный диановый олигомер марки ЕД-20 – 100 масс.ч.;
- пластификаторы: полидиэтилакрилат ПДЭА-4 – 20 масс.ч.;
полиэфир ПЭ-220 – 10 масс.ч.;
- отвердитель полиэтиленполиамин – 13 масс.ч.

При исследовании использовали дисперсные наполнители с различными магнитными свойствами и активностью к эпоксидной матрице. В частности, это ферромагнетик – коричневый шлам (КШ), парамагнетик – CuO и диамагнетик – Al_2O_3 . Дисперсность добавок – 63 мкм. Для улучшения степени сшивки матрицы дисперсные частицы модифицировали олигомерными компонентами. Как модификаторы для улучшения термодинамической совместимости компонентов гетерогенных систем выбраны ингредиенты связующего – эпоксидная диановая смола ЭД-20, полиэфир ПЭ-220 и ПДЭА-4.

Технология формирования покрытий и изготовления образцов. Физическую модификацию проводили вследствие аппретирования дисперсных частиц ингредиентами связующего. На начальном этапе вводили частицы в эпоксидную смолу или пластификатор и перемешивали композицию без отвердителя на протяжении $\tau = 4 \dots 5$ мин [4]. Далее на фильтровальную бумагу наносили композицию с минимально возможной толщиной слоя – $h = 80 \dots 100$ мкм. На следующем этапе термообработывали частицы наполнителя с целью формирования физических связей на границе

раздела фаз. Весовим методом установлено концентрацію модифікаторів на поверхні дисперсних частинок – 8...12 мас.ч. на 100 мас.ч. дисперсного наповнювача. Дальніша термічна обробка наповнювача при $T = 353 \pm 2$ К на протязі $\tau = 30 \pm 2$ мин забезпечує збільшення адсорбції і взаємодії макромолекул олигомера з кінетически активними центрами на поверхні частинок.

Формували захисні покриття на сталій основі (сталь Ст. 3) за експериментально установленим режимом: формування образців і їх висування на протязі двох годин при температурі $T = (293 \pm 2)$ К; нагрів зі швидкістю 3 К/мин до температурі $T = (413 \pm 2)$ К і висування – 2,0 ч; повільне охолодження до температурі 293 ± 2 К. Далі образці висували на протязі 60 ч при кімнатній температурі з наступним проведенням випробувань.

Методика випробувань. Порошкові наповнювачі в епоксидних КМ мають практично ізотропне розподілення частинок. Тому ці матеріали і покриття на їх основі можна розглядати як ізотропні. Прочність при випробуваннях на вигин і модуль еластичності при вигині визначали за ГОСТ 4648-71 [6] і ГОСТ 9550-81 [7] відповідно.

Решоткові напруження визначали при консольному вигині образців (рис. 1) за формулою [8]:

$$\sigma_r = \frac{zE_s H^3}{3hL^2(H+h)(1-\mu_s)} + \frac{zE_c(H+h)}{L^2(1-\mu_c)},$$

Де z – відхилення зразка; E_s , E_c – модулі еластичності основи і покриття відповідно; H – товщина основи; L – довжина консолі з покриттям; h – товщина полімерного покриття; μ_s , μ_c – коефіцієнти Пуассона основи і покриття відповідно.

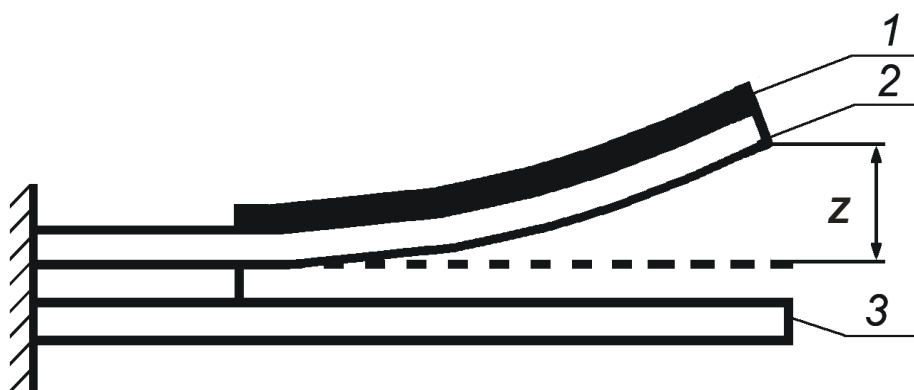


Рисунок 1 – Схема методу визначення решоткових напружень в покриттях при консольному вигині зразків (1 – покриття; 2 – основа; 3 – основа для вимірювання відхилення консолі)

Так як в конструкціях, деталях і изделиях полімерні покриття наносять на відносно жорстку основу, то величина деформації системи основа-покриття, викликана решотковими напруженнями в покритті,

незначительна. Также при лабораторных испытаниях образцов на растяжение полимерные покрытия наносят на металлическую основу, которая не изгибается после полимеризации композиционного материала [9, 10]. Это сильно отличается от подходов методик изгиба образцов при определении остаточных напряжений, в которых используется основа более малой толщины. Тонкая металлическая основа подвергается изгибу, измерение которого позволяет определить остаточные напряжения в покрытиях. Поэтому для измерения остаточных напряжений в покрытиях изготавливали два типа образцов. Образцы первого типа могли изгибаться в процессе полимеризации покрытия, а второго – были жестко закреплены и не могли изгибаться до окончания процесса полимеризации. Изгиб образцов второго типа измеряли только после окончания процесса полимеризации.

Образец для измерения остаточных напряжений представляет собой пластину из Ст.3 толщиной 0,3 мм, на которую наносили покрытие. При нанесении покрытия металлические пластины находились в горизонтальном положении. В процессе полимеризации формировали покрытия толщиной 0,4...10 мм.

Результаты испытаний и обсуждение. Измеренные остаточные напряжения приведены в табл. 1. Остаточные напряжения в покрытиях на образцах, которые не могли изгибаться до окончания процесса полимеризации существенно ниже, чем в покрытиях, которые могли изгибаться в процессе полимеризации. Подобный эффект был также отмечен в работе [11].

Остаточные напряжения растяжения в эпоксидном покрытии не могут вызвать его растрескивания. Для подтверждения этого были изготовлены образцы с покрытиями разных толщин (0,4 мм; 4 мм; 10 мм). Образцы только второго типа можно было изготовить для эпоксидных покрытий больших толщин (4 мм и 10 мм). Исследования показали, что остаточные напряжения растяжения имеют небольшую величину и не могут вызвать растрескивания покрытия (рис. 2 – рис. 4).

Анализ результатов испытаний показал, что модификация частиц эпоксидной смолой повышает предел прочности на изгибе полимерных КМ на 39...55% независимо от типа наполнителя (табл. 1). При этом необходимо отметить, что модификация наполнителя олигомерами ПДЭА-4 и ПЭ-220 приводит к снижению характеристик прочности полимерных КМ. Также следует заметить, что остаточные напряжения растяжения в полимерных КП в 7,6...20,3 раза меньше прочности на изгиб соответствующего КМ. Поэтому в полимерных покрытиях остаточные напряжения слабо влияют на характеристики прочности как самого покрытия, так и металлической основы на которую они наносятся. Такой же низкий уровень остаточных напряжений в полимерных покрытиях, рассчитанный после изгиба образцов, был отмечен во многих работах. Так, например, в работах [11, 12] показано, что остаточные напряжения растяжения в термореактивных эпоксидных

покрытиях изменяются от 0,1 до 0,6 МПа. В термопластичных акриловых покрытиях остаточные напряжения составляют от 0,2 до 3,5 МПа [13].

Таблица 1 – Механические характеристики полимерных покрытий

| Наполнители | Модификатор наполнителя | Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа [4, 5] | Модуль упругости при изгибе E , ГПа [4, 5] | Остаточные напряжения σ_R , МПа | |
|----------------|-------------------------|---|--|--|----------------------|
| | | | | Образцы первого типа | Образцы второго типа |
| – | – | 38,4 | 3,0 | 5,6 | 1,9 |
| Оксид меди | ПДЭА-4 | 28,4 | 2,7 | 1,4 | 0,5 |
| | ПЭ-220 | 29,7 | 2,9 | 1,7 | 0,6 |
| | ЭД-20 | 59,5 | 4,6 | 7,9 | 2,6 |
| | без модификации | 45,1 | 3,7 | 5,9 | 1,9 |
| КШ | ПДЭА-4 | 39,5 | 2,4 | 2,4 | 0,7 |
| | ПЭ-220 | 36,6 | 2,5 | 2,0 | 0,8 |
| | ЭД-20 | 59,2 | 4,8 | 3,9 | 1,3 |
| | без модификации | 41,2 | 3,1 | 3,9 | 1,2 |
| Оксид алюминия | ПДЭА-4 | 35,1 | 3,0 | 1,1 | 0,4 |
| | ПЭ-220 | 37,9 | 2,5 | 2,2 | 1,7 |
| | ЭД-20 | 53,4 | 4,7 | 5,3 | 1,8 |
| | без модификации | 40,2 | 3,4 | 3,7 | 1,2 |

Примечание. Концентрация наполнителя – 80 масс. ч. на 100 масс. ч. связующего

Снизить остаточные напряжения в полимерных КП можно за счет изменения вида наполнителя и его физической модификацией (табл. 1), а также с помощью нанесения подслоя. При нанесении эпоксидных (терморезистивных) покрытий на подслоя из термопластичного покрытия остаточные напряжения снижаются [14, 15]. Изменением соотношений толщин слоев двухслойного полимерного покрытия можно добиться как остаточных напряжений растяжения (при большей толщине эпоксидного слоя), так и сжатия (при большей толщине термопластичного слоя) [14].

Для подтверждения выше сказанного дополнительно исследовали структуру КП с помощью сканирующей электронной микроскопии на примере материалов с наполнителем КШ. Исследования показали, что модификация пластификатором ПЭ-220 приводит к созданию пор в КМ. Это в свою очередь способствует снижению его модуля упругости. В тоже время введение КШ, модифицированного эпоксидной смолой, приводит к

формированию практически безпористого материала. Это подтверждает увеличение почти в два раза модуля упругости композиционного материала с данным наполнителем (см. табл. 1). Кроме того, введение модифицированного эпоксидной смолой дисперсного наполнителя КШ обеспечивает повышение его прочностных характеристик.



Рисунок 2 – Изгиб образца первого типа за счет действия в эпоксидном покрытии толщиной 0,7 мм остаточных напряжений



Рисунок 3 – Образец второго типа с эпоксидным покрытием толщиной 4 мм

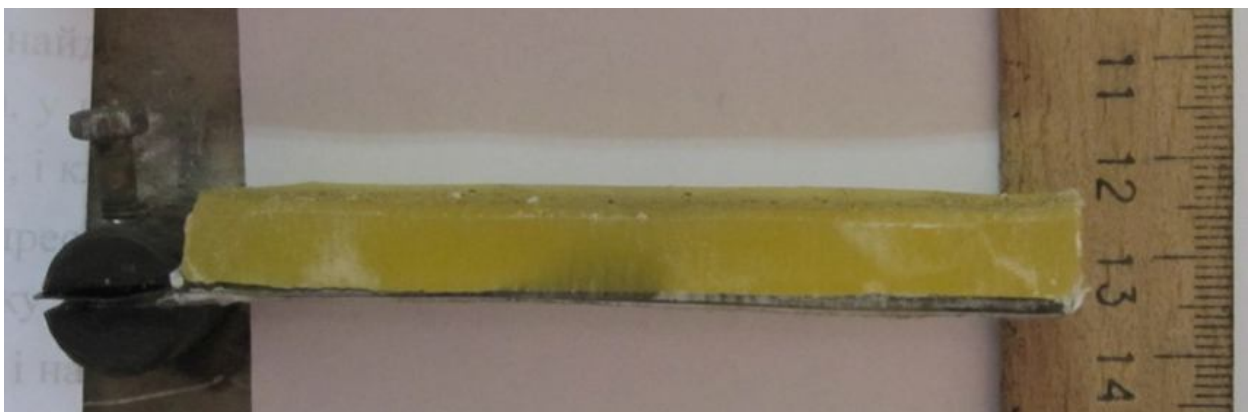


Рисунок 4. –Образец второго типа с эпоксидным покрытием толщиной 10 мм

Выводы. Таким образом исходя из выше изложенного можно констатировать следующее:

1. Анализ результатов испытаний показал, что модификация частиц эпоксидной смолой повышает предел прочности на изгибе полимерных КМ на 39...55% независимо от типа наполнителя.

2. Остаточные напряжения растяжения имеют небольшую величину и не могут вызвать растрескивания покрытия.

3. При исследовании на одних и тех же образцах остаточных напряжений в покрытиях наблюдали их увеличение в 2-3 раза в зависимости от методики испытаний. Показано, что при исследованиях целесообразно использовать образцы второго типа, когда основа жестко закреплена и не может изгибаться до окончания процесса полимеризации. При использовании такого подхода получают более достоверные результаты вследствие нивелирования краевых эффектов в процессе полимеризации. Это позволяет оперировать более приближенными результатами исследований к реальным промышленным условиям. В дальнейшем запланировано исследовать циклическую стойкость модифицированных эпоксидных покрытий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов Г. В. Перераспределение остаточных сварочных напряжений при обработке импульсным электромагнитным полем / Г. В. Степанов, А. И. Бабуцкий, И. А. Мамаев, Н. А. Пашин, В. В. Савицкий, Г. И. Ткачук // Проблемы прочности. – 2011. – № 3. – С. 123-131.

2. Стухляк П. Д. Вплив об'єму зовнішніх поверхневих шарів на залишкові напруження у епоксикомпозитах / П. Д. Стухляк, І. Г. Добротвор, А. В. Букетов, І. Т. Сорівка // Наукові нотатки. – 2011. – Вип. 31. – С. 375-380.

3. Петушков В. Г. Обработка взрывом сварных соединений металлоконструкций / В. Г. Петушков, В. М. Кудинов, Ю. И. Фадеенко. – М. : Metallurgy, 1993. – 160 с.

4. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П. Д. Стухляк, А. В. Букетов. – Тернопіль : Збруч, 2009. – 237 с.

6. Букетов А. Дослідження епоксикомпозитів, що містять модифіковані олігомерами наповнювачі / А. Букетов, П. Стухляк, В. Левицький, М. Долгов // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2004. – Т. 9, № 2. – С. 52-59.

7. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб : ГОСТ 4648-71. Введ. 25.11.71. – М. : Изд-во стандартов, 1992. – 12 с.

8. Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе: ГОСТ 9550-81. Введ. 01.07.82. – М. : Изд-во стандартов, 2004. – 8 с.

9. Corcoran E. M. Determining stresses in organic coatings using plate beam deflection / E. M. Corcoran // Journal of Paint Technology. – 1969. – V. 41, No 538. – P. 635-640.

10. Букетов А. В. Вплив агресивного середовища бензину на адгезійну та когезійну міцності градієнтних полімерних покриттів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, І. В. Чихіра, М. А. Долгов // Науковий вісник НЛТУ України. – 2010. – Вип. 20.14. – С. 115-122.

11. Долгов М. А. Дослідження механічних властивостей функціонально-градієнтних епоксидних покриттів під впливом водного середовища / М. А. Долгов, І. В. Чихіра, А. В. Букетов, Д. П. Стухляк // Нафтова і газова промисловість. – 2011. – № 1. – С. 42-46.
12. Abdelkader A. F. Comparison of internal stresses in coatings cured on rigid substrates and on unrestrained thin substrates / A. F. Abdelkader, J. R. White // Progress in organic coatings. – 2002. – V. 44, No 2. – P. 121-129.
13. Croll S. G. Residual stress in a solventless amine-cured epoxy coating / S. G. Croll // Journal of Coatings Technology. – 1979. – V. 51, No 659. – P. 49-55.
14. Moran D. The development of internal stress in films of thermoplastic polymers cast from solution / D. Moran, P. M. Whitmore // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1995. – V. 352. – P. 293-304.
15. Yan G. Residual stresses in marine coatings under simulated service conditions / G. Yan, J. R. White // Polymer Engineering & Science. – 1999. – V. 39, No 10. – P. 1866-1879.
16. Yan G. Residual stress development in a bi-layer coating / G. Yan, J. R. White // Polymer Engineering & Science. – 1999. – V. 39, No 10. – P. 1856-1865.

Долгов М.А., Букетова Н.М. ОСОБЛИВОСТІ ВИМІРЮВАННЯ ЗАЛИШКОВИХ НАПРУЖЕНЬ У ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТЯХ

У роботі розглянуто різні підходи до дослідження залишкових напружень у полімерних композитних покриттях. Показано, що величина залишкових напружень суттєво залежить від технології формування покриттів, їх інгредієнтів, а також від методики проведення експерименту.

Ключові слова: залишкові напруження, покриття, властивості

Dolgov M.A., Buketova N.M. FEATURES OF RESIDUAL STRESSES MEASUREMENT IN POLYMER COMPOSITE COATINGS

The paper discusses different approaches to residual stresses in polymeric composite coatings research. It is shown that the magnitude of residual stresses depend on the technology of coatings formation and their ingredients, as well as the methods of experiment.

Keywords: residual stresses, coatings, properties.