

УДК 667.64:678.026

Н.А. Долгов¹, А.В. Букетов², В.М. Красненький², А.В. Бесов³¹Институт проблем прочности им. Г.С.Писаренко НАН Украины²Херсонская государственная морская академия³Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ НА ВЕЛИЧИНУ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОРОШКОМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Исследована адгезионная прочность на сдвиг и отрыв наполненных порошком оксида алюминия полимерных покрытий к металлу. Результаты исследований показали, что величина адгезионной прочности полимерных покрытий зависит от метода испытаний. Обоснована необходимость учета концентрации касательных и нормальных напряжений при определении адгезионной прочности полимерных покрытий.

Постановка задачи. Качество и надежность адгезионного соединения зависит от прочности связи между его составляющими. Одним из важных показателей адгезионных соединений, к которым также относятся и системы основа-покрытие, является адгезионная прочность. Следует отметить, что адгезия, как явление, учитывает физико-химические процессы межфазного взаимодействия, следствием которого является формирование физических и химических связей между адгезивом и субстратом. Для количественной оценки такого межфазового взаимодействия, как результирующего фактора, используют понятие «адгезионной прочности» или «прочности адгезионных соединений». Методы определения адгезионной прочности часто не вполне удовлетворяют современным требованиям. Кроме того, адгезионная прочность зависит от множества факторов, в том числе и от вида приложенных нагрузок.

Анализ последних публикаций. В работах [1-6] определяли прочность сцепления адгезионных соединений при приложении как нагрузок нормальных к плоскости адгезионного контакта, так и нагрузок касательных к плоскости адгезионного контакта. Результаты исследований показывают, что величины адгезионной прочности при испытаниях на отрыв и сдвиг отличаются. В работе [7] сделан вывод о том, что для определения прочности сцепления полимерных композиционных материалов к керамике более подходят испытания на отрыв, чем испытания на сдвиг. Поэтому интересным с научной точки зрения является проведение сравнительного анализа нескольких методик исследования адгезионной прочности композитных материалов (КМ). Следует учесть, что от выбора методики проведения эксперимента существенно зависит адгезионная прочность покрытий. Поэтому актуальным является проведение анализа ряда методик определения адгезионной прочности покрытий. В данной работе на основе анализа методик для определения адгезионной прочности полимерных покрытий сделана попытка учесть один из основных факторов – концентрацию напряжений, который влияет на корректное определение величины адгезионной прочности.

Цель работы – исследовать влияние концентрации напряжений на величину адгезионной прочности наполненных порошком оксида алюминия полимерных покрытий.

Методики проведения эксперимента. Для исследования влияния концентрации напряжений на величину характеристик прочности эпоксидных композиционных покрытий (ЭКП) использовали три различных методики для определения адгезионной прочности покрытий (рис. 1):

- 1) метод осесимметричного растяжения плоского образца с покрытием [8];
- 2) метод нормального отрыва [9, 10];
- 3) метод сдвига.

Для всех этих конструктивных схем образцов характерны концентрации напряжений в окрестности свободной кромки покрытия (рис. 1). Были проведены испытания по определению адгезионной прочности ЭКП при приложении к плоскости адгезионного контакта как нормальных, как и касательных нагрузок.

Материалы и оборудование. Для создания покрытий использовали эпоксидную диановую смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). В диановую смолу вводили отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-05-241-202-78), тщательно перемешивали и довели до

рабочей вязкости. Дополнительно использовали наполнитель Al_2O_3 дисперсностью 63 мкм. Концентрацию дисперсного наполнителя изменяли от 30 до 150 мас. ч на 100 мас. ч эпоксидного связующего. Формирование композитного материала для покрытий проводили по следующим температурным режимам: отверждение при комнатной температуре в течение 24 часов с последующей термообработкой при температуре $T = (393 \pm 2)$ К в течение 2 часов, отверждение при комнатной температуре в течение 48 часов.

Экспериментальные исследования и обсуждение. Определение методом нормального отрыва адгезионной прочности ЭКП $\sigma_{отр}$ производили при растяжении склеенных цилиндрических образцов, изготовленных из стали Ст. 3, диаметром 10 мм на разрывной машине P-5 при скорости нагружения 10 Н/с (рис. 2). Толщина покрытия составляла 200 мкм. Цилиндрический образец после испытаний на растяжение с частично отслоившимся наполненным порошком оксида алюминия полимерным покрытием показан на рис. 3. В отличие от стандартных методик для измерения адгезионной прочности газотермических покрытий [11-13], в которых клей на основе эпоксидной смолы используется в качестве адгезива, ЭКП выступает в роли клея и не вносит погрешности в эксперимент [14].

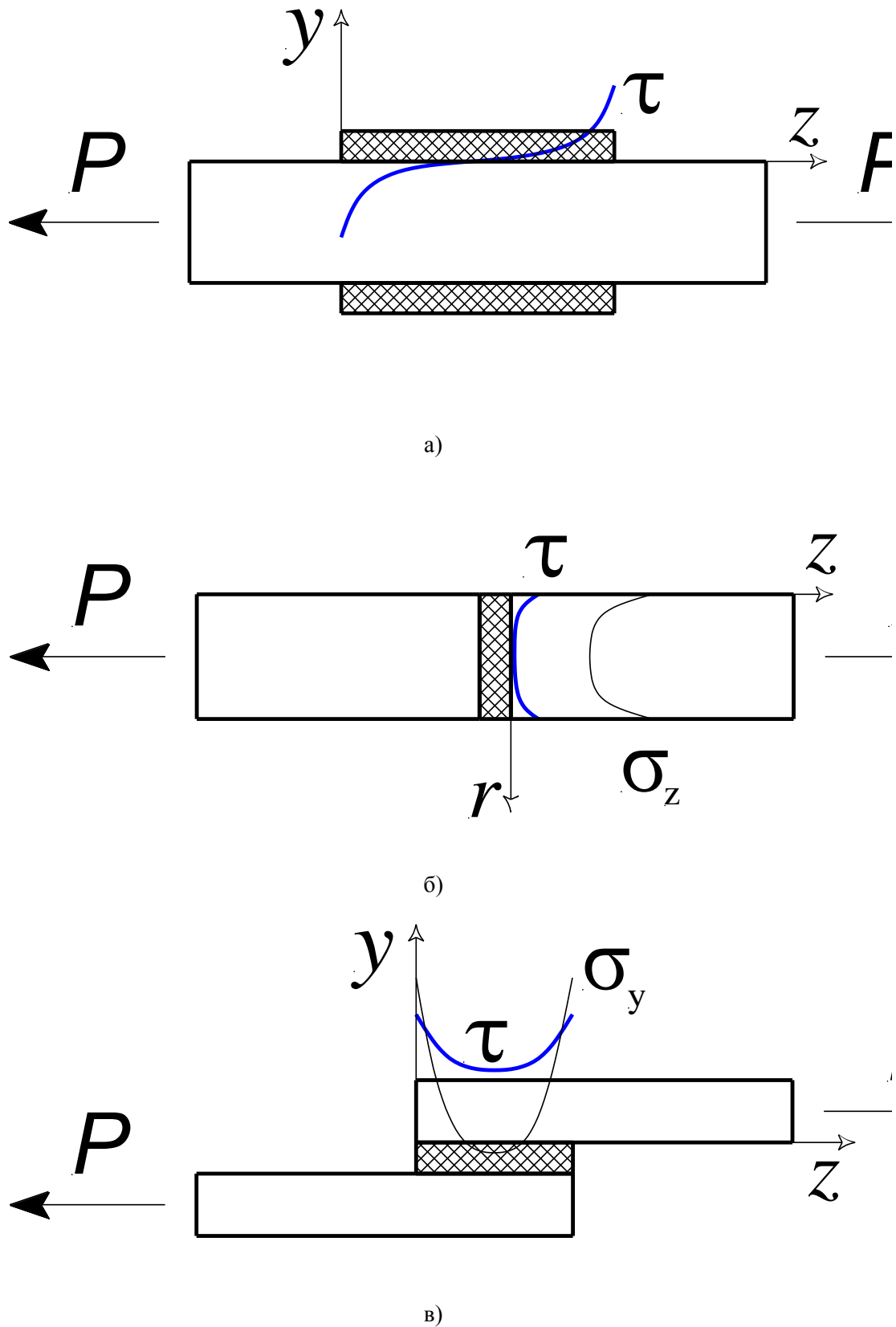


Рис.1. – Концентрация напряжений в образцах при определении адгезионной прочности:
 а) методом растяжения плоского образца с двусторонним покрытием;
 б) методом нормального отрыва;
 в) методом сдвига.

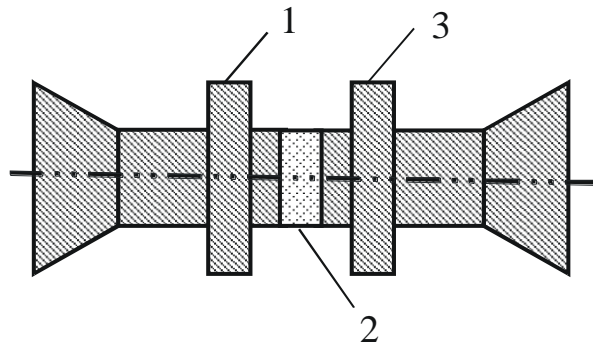


Рис. 2. – Схема образца для исследования адгезионной прочности на отрыв: 1,3 - основа из стали Ст.3; 2 - эпоксикомпозитное покрытие

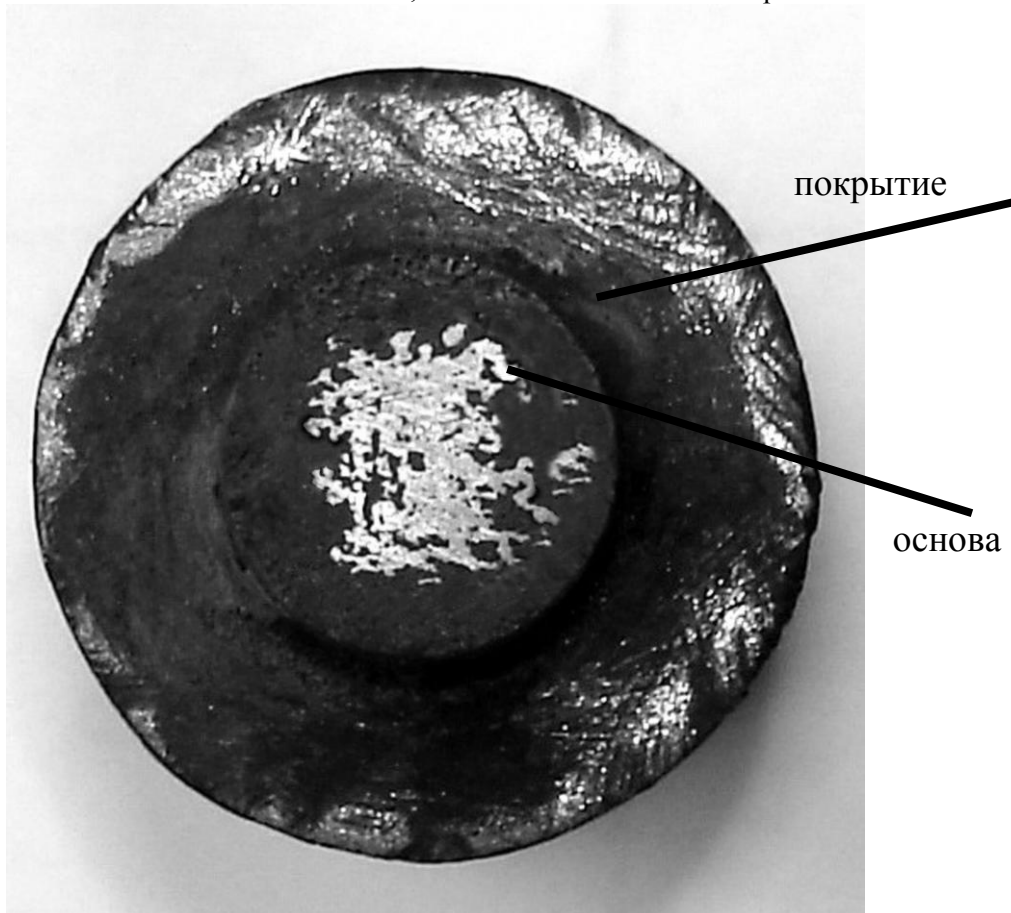


Рис. 3. – Образец с частично отслоившимся ЭКП после испытаний на отрыв

Для определения адгезионной прочности на сдвиг использовали соединение внахлестку. В плоскости адгезионного контакта покрытия и основы возникают касательные напряжения. В качестве адгезива выступает эпоксидная композиция. Первая работа, в которой было рассмотрена модель для определения полей напряжений в соединении внахлестку, была опубликована в 1944 году [15]. В многочисленных последующих работах [16-22] были предложены различные подходы для улучшения моделей определения напряженного состояния в таком соединении.

Схема определения адгезионной прочности ЭКП при испытаниях на сдвиг приведена на рис. 4. Толщина металлических пластинок из Ст. 3 составляла 3 мм, длина нахлестки – 10 мм, ширина пластинок – 10 мм, толщина покрытия – 200 мкм.

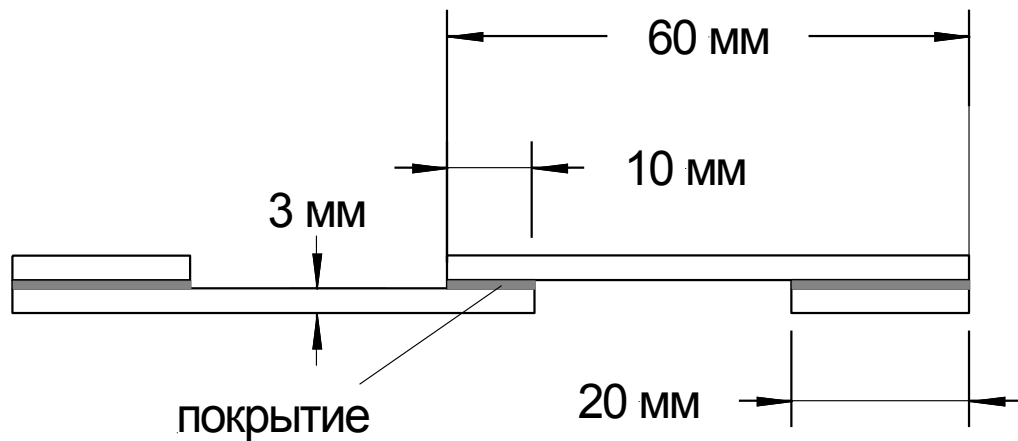


Рис. 4. – Схема определения адгезионной прочности покрытий при испытаниях на сдвиг

Следует отметить, что при исследовании адгезионных свойств данным методом большое значение имеет учет краевых эффектов. Экспериментально подтверждено (рис. 5), что разрушение покрытия происходит в области концентрации напряжений, то есть на краях адгезионного соединения. На фотографии видны трещины, которые появились в областях концентрации напряжений (показано стрелками). Поэтому при определении адгезионной прочности этим методом необходимо учитывать распределение как касательных, так и нормальных напряжений в плоскости адгезионного контакта (рис. 1, в).

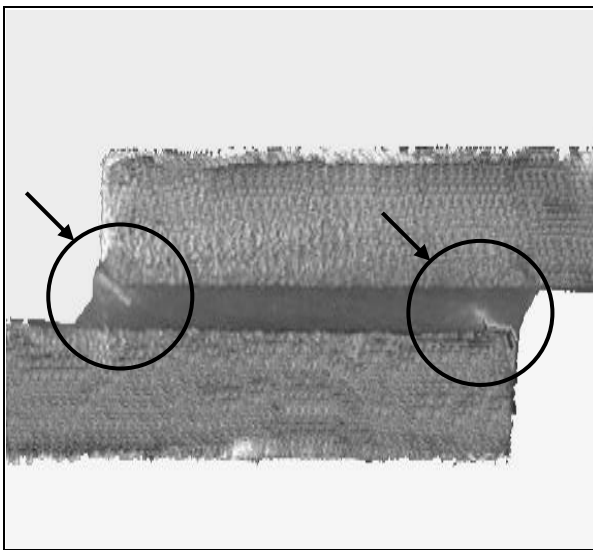


Рис. 5. – Начало адгезионного разрушения ЭКП при испытаниях на сдвиг

Величину максимальных касательных напряжений τ_{max} и максимальных нормальных напряжений отрыва σ_{max} определяли в соответствии с зависимостями, приведенными в работе [23]:

$$\tau_{max} = \frac{\sigma}{8}(1 + 3k) \sqrt{\frac{8G_c H}{E_s h}} \quad (1)$$

$$\sigma_{max} = \sigma \left(\frac{H}{c} \right)^2 \cdot \left[\lambda^2 \frac{k \operatorname{sh}(2\lambda) - \sin(2\lambda)}{2 \operatorname{sh}(2\lambda) + \sin(2\lambda)} - \lambda k' \frac{\operatorname{ch}(2\lambda) + \cos(2\lambda)}{\operatorname{sh}(2\lambda) + \sin(2\lambda)} \right] \quad (2)$$

где $\sigma = \frac{q}{H}$; $c = \frac{l}{2}$; $u_1 = 2\sqrt{2}u_2$; $u_2 = \sqrt{\frac{3\sigma(1-\mu^2)}{2E_s H^2}}$; $k' = kc \sqrt{\frac{3\sigma(1-\mu^2)}{2E_s H^2}}$;

$$k = \frac{ch(u_2c) \cdot sh(u_1l)}{sh(u_1l) \cdot ch(u_2c) + 2\sqrt{2}ch(u_1l) \cdot sh(u_2c)}; \lambda = \frac{c}{H} \left(\frac{6E_c H}{E_s h} \right)^{\frac{1}{4}}.$$

q - погонная нагрузка;

l - длина адгезионного контакта;

H - толщина металлической пластины;

E_s - модуль упругости пластины;

G_c - модуль сдвига покрытия;

h - толщина покрытия;

E_c - модуль упругости покрытия;

μ - коэффициент Пуассона пластины.

Модуль упругости эпоксикомпозитных материалов, которые используются для покрытий, определяли при испытаниях на изгиб по ГОСТ 9550-81 [24]. Значения модулей упругости для различных концентраций наполнителя в матрице ЭД-20 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Модуль упругости эпоксикомпозитных материалов, наполненных частицами оксида алюминия

Концентрация наполнителя, мас. ч	Модуль упругости E , ГПа
0	3,8
30	6,2
50	6,7
80	7,3
100	7,6
150	8,8

По формулам (1) и (2) определяли максимальные касательные напряжения τ_{max} и максимальные нормальные напряжения отрыва σ_{max} , которые вызывают адгезионное разрушение ЭКП. Кроме этого, дополнительно для сравнения определяли адгезионную прочность тех же ЭКП без учета концентрации напряжений в плоскости адгезионного контакта $\tau_{сов}$ по формуле:

$$\tau_{сов} = \frac{P_{отр}}{l \cdot b}, \quad (3)$$

$P_{отр}$ - усилие, при котором происходит отрыв покрытия;

l - длина адгезионного контакта;

b - ширина образца.

Результаты испытаний образцов по разным методикам приведены в табл. **Ошибка! Источник ссылки не найден.** 2.

Таблица 2

Адгезионная прочность эпоксикомпозитных покрытий (наполнитель Al_2O_3)

Концентрация наполнителя, мас. ч	Испытание на растяжение образца с двусторонним покрытием τ_{max} , МПа [25]	Испытание на отрыв $\sigma_{отр}$, МПа [9]	Испытание на сдвиг		
			Адгезионная прочность без учета концентрации напряжений $\tau_{сдв}$, МПа (3)	Максимальные напряжения, МПа	
				τ_{max} (1)	σ_{max} (2)
0	34,4	39,0	27,5	30,2	38,6
30	63,1	79,1	39,2	54,8	69,5
50	58,4	74,6	36,1	52,5	66,7
80	58,6	72,8	35,9	54,5	69,1
100	56,4	68,6	32,7	50,7	64,4
150	52,2	64,7	30,8	51,4	65,1

Анализ результатов испытаний показывает, что при определении адгезионной прочности необходимо учитывать концентрацию напряжений. Кроме того, необходимо отметить, что величина адгезионной прочности эпоксикомпозитных покрытий на сдвиг меньше адгезионной прочности на отрыв. Все три метода показывают одинаковый характер изменения адгезионной прочности при увеличении концентрации наполнителя. Учет концентрации напряжений в области свободной кромки покрытия позволяет более точно и корректно определить величину адгезионной прочности. В тоже время при сравнительном анализе адгезионных прочностей нескольких покрытий можно не учитывать концентрацию напряжений в образцах вследствие краевого эффекта, так как относительное изменение адгезионной прочности для рассмотренных выше методик является величиной постоянной. Эти особенности покрытий необходимо учитывать при проектировании конструкций с покрытиями и для более корректного трактования результатов экспериментов по определению адгезионной прочности, полученных при разных способах приложения нагрузки к плоскости адгезионного контакта покрытия и основы.

Выводы. Величина адгезионной прочности ЭКП зависит от метода испытаний. Однако при изменении концентрации наполнителя увеличение (или уменьшение) значения адгезионной прочности покрытия является приблизительно одинаковой величиной для различных методик. Это позволяет не учитывать концентрацию напряжений при сравнении величин адгезионных прочностей, полученных в результате единого экспериментального цикла.

1. Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings / G.Marot, J.Lesage, P.Démarécaux et al. // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V.201, No5. – 2080 – 2085.
2. Cardoso P.E. Evaluation of micro-tensile, shear and tensile tests determining the bond strength of three adhesive systems / P.E.Cardoso, R.R.Braga, M.R.Carrilho // Dental Materials. – 1998. – V.14, No6. – P.394 – 398.
3. Shear and tensile bond testing for resin cement evaluation / Y.Kitasako, M.F.Burrow, T.Nikaido et al. // Dental Materials. – 1995. – V.11, No5–6. – P.298 – 304.
4. Jassem H.A. Tensile and shear strengths of bonded and rebonded orthodontic attachments / H.A.Jassem, D.H.Retief, H.C.Jamison // American Journal of Orthodontics. – 1981. – V.79, No6. – P.661 – 668.
5. Yamada T. Tensile and shear bond strengths of orthodontic direct-bonding adhesives / T.Yamada, D.C.Smith, R.Maijer // Dental Materials. – 1988. – V.4, No5. – P.243 – 250.
6. Bao Y. A simple method for measuring tensile and shear bond strength of ceramic-ceramic and metal-ceramic joining / Y.Bao, H.Zhang, Y.Zhou // Materials Research Innovations. – 2002. – V.6, No5. – P.277 – 280.

7. Della Bona A. Shear vs. tensile bond strength of resin composite bonded to ceramic / A.Della Bona, R.Van Noort // *Journal of Dental Research*. – 1995.– V.74, No9. – P.1591 – 1596.
8. 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.
9. Стухляк П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П.Д.Стухляк, А.В.Букетов.-Тернопіль: Збруч.-2009.- 237с
10. Стухляк П.Д. Епоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості / П.Д.Стухляк, А.В.Букетов, О.І.Редько. – Тернопіль: Крок, 2011. – 165 с
11. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля: ГОСТ 9.304:1987. – Введ. 01.07.87. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7с.
12. Standard method of test for adhesion or cohesive strength of flame-sprayed coatings: ASTM C633-01:2008 – Annual Book of ASTM Standards, American STM. – Philadelphia, PA, 1982. – Part 17. – P.636 – 642.
13. Долгов Н.А. Стандартизация в области определения прочностных свойств покрытий / Н.А.Долгов // "Качество, стандартизация, контроль: Теория и практика": матер. 9-й Междунар. научн.-практ. конф., 21-25 сентября 2009, Ялта. – К.: АТМ Украины. – 2009. – С.53–55.
14. Долгов Н.А. Сопротивление деформированию и разрушению материалов с функциональными покрытиями / Н.А.Долгов. – Тернополь: Крок, 2010. – 231с.
15. Goland M. The stress in cemented joints / M.Goland, E.Reissner // *Journal of Applied Mechanics*. – 1944. – V.11. – P.17 – 27.
16. Carpenter W.C. A comparison of numerous lap joint theories for adhesively bonded joints // *The Journal of Adhesion*. – 1991. – V.35, No1. – P.55 – 73.
17. Banea M.D. Adhesively bonded joints in composite materials: an overview / M.D.Banea, L.F.M.da Silva // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. – 2009. – V.223, No1. – P.1 – 18.
18. Zhao B.A. Two-dimensional approach of single-lap adhesive bonded joints / B.Zhao, Z.H.Lu // *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. – 2009. – V.16, No2. – P.130 – 159.
19. Li C.L. Theoretical study on stress state in adhesive layer of single lap joint under eccentric tensile load / C.L.Li, J.Zhou // *Advanced Materials Research*. – 2010. – V.97. – P.3944 – 3947.
20. Evaluation of fatigue damage in adhesive bonding: Part 2: single lap joint / A.Wahab, I.Hilmy, I.A.Ashcroft, A.D.Crocombe // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2010. – V.24, No2. – P.325 – 345.
21. Park J.H. Evaluating the strengths of thick aluminum-to-aluminum joints with different adhesive lengths and thicknesses / J.H.Park, J.H.Choi, J.H.Kweon // *Composite Structures*. – 2010. – V.92, No9. – P.2226 – 2235.
22. Ascione F. Failure criteria for FRP adhesive lap joints: A Comparative Analysis / F.Ascione, G.Mancusi // *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. – 2010. – V.17, No2. – P.157 – 164.
23. Structural design of polymer composites: EUROCOMP design code and handbook: ed. J.L. Clarke. – London: E. and FN Spon, 1996. – 751p.
24. Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе: ГОСТ 9550-81. Введ. 01.07.82. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 8с.
25. Уманский Э.С. Условия адгезионной и когезионной равнопрочности жаростойких покрытий / Э.С.Уманский, Б.А.Ляшенко // *Космические исследования на Украине*. – 1975. – Вып.6. – С.58 – 64.