

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИ ЗГИНІ СИСТЕМИ “ЕПОКСИДНЕ КОМПЗИТНЕ ПОКРИТТЯ – СТАЛЬНА ОСНОВА”

*Букетов А.В.,*

*Херсонський державний морський інститут,*

*Стухляк П.Д., Чихіра І.В.,*

*Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя,*

*Долгов М.А.,*

*Інститут проблем міцності ім. Г.С. Писаренка, м. Київ*

*Досліджено модуль пружності, когезійну і адгезійну міцність епоксидних одношарових і градієнтних захисних покриттів. Встановлено, що максимальними показниками фізико-механічних властивостей характеризуються градієнтні покриття, сформовані на основі епоксидної діанової смоли і дисперсних часток коричневого шламу, діоксиду титану і карбїду кремнію. Обґрунтовані оптимальні технологічні режими формування градієнтних покриттів.*

*Ключові слова: властивості, покриття, смола.*

**Вступ.** Важливим напрямком наукових і технологічних досліджень, спрямованих на підвищення рівня протикорозійного захисту технологічного устаткування у різних галузях промисловості і машинобудування, є розробка нових методик для дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей композитів та захисних покриттів на їх основі. У цьому напрямку перспективним є дослідження властивостей полімерних композитних покриттів при згині, позаяк під час експлуатації деталі та вузли технологічного устаткування піддаються впливу згинаючих циклічних навантажень, що суттєво погіршує їх експлуатаційну довговічність. На сучасному етапі розвитку матеріалознавства перспективними і цікавими з наукової точки зору є дослідження властивостей і деформацій систем “покриття – основа” з використанням діаграм напруженого стану на різних етапах навантаження виробів. Аналіз таких результатів дозволяє встановити адгезійні та когезійні властивості захисних покриттів, які визначають довговічність експлуатації технологічного обладнання [1, 2].

**Постановка проблеми.** Відомо [3, 4], що основними напрямками підвищення ресурсу роботи машин і механізмів є розробка нових матеріалів і покриттів, що забезпечують необхідний комплекс фізико-механічних властивостей та багаторазове відновлення робочих поверхонь. Серед широкого спектру полімерних матеріалів, які використовують для антикорозійного захисту технологічного устаткування в умовах впливу агресивних середовищ і циклічних навантажень важливе місце займають захисні покриття на епоксидній основі. Епоксидні покриття відзначаються поліпшеними адгезійно-когезійними, теплофізичними, діелектричними властивостями і незначними залишковими напруженнями, які, відповідно, визначають їх довговічність при експлуатації у критичних умовах. З метою підвищення експлуатаційних характеристик формують багатшарові захисні

покриття, у яких перший шар забезпечує підвищення адгезійної міцності, а поверхневі шари поліпшують когезію і, відповідно, антикорозійні властивості матеріалів [5]. У цьому плані перспективним є використання функціонально-градієнтних покриттів (ФГП), які відзначаються поліпшеною взаємодією між шарами. Це, у свою чергу, в цілому визначає основні властивості захисних покриттів при експлуатації.

**Мета роботи** – дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей при згині одношарових та градієнтних захисних покриттів.

**Матеріали і методика досліджень.** У якості об'єкта досліджень обрано промисловий епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною і когезійною міцністю, невеликою усадкою, а також достатніми технологічними властивостями при нанесенні на поверхні зі складним профілем, розвинутою сировинною базою на Україні. Для полімеризації епоксидних композицій використовували отверджувач поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). При формуванні одношарових композитних покриттів (КП) з рівномірним розподілом двокомпонентного полідисперсного наповнювача в епоксидний зв'язувач вводили частки коричневого шламу (КШ) з дисперсністю 63 мкм і вмістом 40 мас.ч., діоксиду титану з дисперсністю 10-20 мкм і вмістом 60 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 і 10 мас.ч. ПЕПА (тут і далі за текстом вміст наповнювача наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язувача). При формуванні функціонально-градієнтних покриттів вводили КШ і діоксид титану при тому ж вмісті і додатково вводили карбід кремнію при вмісті 80 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20.

Одношарові покриття з рівномірним розподілом двокомпонентного дисперсного наповнювача формували за такою технологією: дозування компонентів, їх гідродинамічне суміщення, введення отверджувача ПЕПА і затвердження композиції. Затверджували покриття за експериментально встановленим режимом [5]. Далі проводили дослідження зразків.

Градiєнтні покриття формували за такою технологією:

- формування адгезійного шару товщиною 100 мкм, який містить частки КШ і діоксиду титану; витримка упродовж 2 год. при температурі  $T = (293 \pm 2)$  К для забезпечення взаємодії між шарами градієнтного покриття;
- нанесення корозійностійкого шару товщиною 200 мкм не пізніше, ніж за 2 год. після нанесення адгезійного шару, котрий містить карбід кремнію; витримка покриття упродовж 72 год при температурі  $T = (293 \pm 2)$  К. Для стабілізації структуруючих процесів у матеріалі зразки витримували протягом  $\tau = 60$  год на повітрі при температурі  $T = (293 \pm 2)$  К з наступним проведенням випробувань на згин.

Для досліджень у вигляді основи використовували плоский зразок зі сталі Ст. 3, на який з одного боку основи наносили покриття. Геометричні характеристики зразка з покриттям:

- товщина: основи –  $1,00 \pm 0,01$  мм, покриття – 0,4-1,4 мм;
- довжина: основи –  $90 \pm 0,1$  мм, відстань між опорами –  $85 \pm 0,1$  мм, покриття –  $25 \pm 0,1$  мм;

- ширина: основи і покриття –  $10 \pm 0,1$  мм.

За результатами досліджень будували криві залежності “навантаження ( $P$ ) – прогин ( $\Delta l$ )” для зразків з покриттями. Потім визначали модуль пружності ( $E_s$ ), максимальні значення тангенціальних ( $\tau$ ) і нормальних ( $\sigma$ ) напружень, які характеризують відповідно адгезійну та когезійну міцність покриттів.

Дотичні напруження в області адгезійного контакту основи і покриття визначали з виразу:

$$\tau = \frac{P}{2} \cdot \frac{[2eH + H^2]}{J_s + \frac{E_c}{E_s} J_c},$$

де  $P$  – навантаження, яке спричиняє відшарування покриття;

$J_s, J_c$  – моменти інерції основи і покриття відповідно;

$e$  – відстань нейтральної лінії від поверхні основи, яка визначається геометричними і пружними характеристиками системи “основа – покриття”:

$$e = \frac{E_c h^2 - E_s H^2}{2[E_c h + E_s H]},$$

де  $H$  – товщина основи;

$h$  – товщина покриття;

$E_s, E_c$  – модуль пружності основи і покриття відповідно.

Максимальні нормальні напруження, які викликають розтріскування покриття і характеризують його когезійну міцність при згині, визначали з виразу:

$$\sigma_{coh} = -\frac{P_{coh} l}{4} \cdot \frac{(e-h)E_c}{J_s E_s + J_c E_c},$$

де  $P_{coh}$  – навантаження, яке спричиняє розтріскування покриття;

$l$  – відстань між опорами.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Дослідження зразків провели на триточковий згин. Місця виникнення критичних дотичних ( $\tau$ ) і нормальних ( $\sigma$ ) напружень, які спричиняють відшарування і розтріскування покриття відповідно показано на рисунку 1. Типову криву “навантаження – прогин” для зразка з покриттям наведено на рисунку 2. Різке падіння навантаження пояснюють відшаруванням покриття.

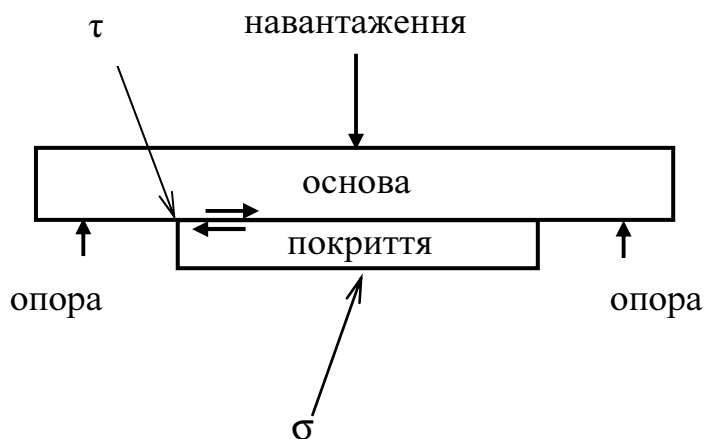


Рисунок 1 – Схема досліджень зразків на триточковий згин

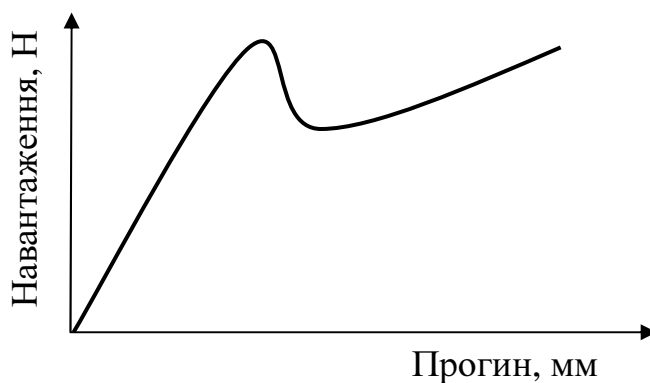


Рисунок 2 – Типова крива “навантаження – прогин” для зразка з покриттям

Записували діаграми згину зразків з покриттями (рис. 3-5). Фіксували деформації, за яких відбувається розтріскування і відшарування покриттів. У результаті аналізу кривих деформування зразків встановлено, що руйнування покриттів відбувається у пружній області деформації системи “покриття – основа”. Доведено, що у пружній області деформації системи “покриття – основа” криві є ідентичними, що свідчить про несуттєвий вплив покриттів на зміну модуля пружності основи (рис. 3-5). На основі цього можна стверджувати, що захисні епоксикомпозитні покриття не суттєво впливають на підвищення характеристик міцності сталюї основи при її деформації у пружній області. Водночас показано, що під час збільшення сили навантаження (при переході в область пластичних деформацій) товщина покриття має важливе значення. Зокрема встановлено, що для досягнення прогину у діапазоні  $\Delta l = 7-9$  мм сталі з покриттям на основі ненаповненої матриці товщиною 0,4 мм необхідно прикласти навантаження  $P = 420-440$  Н (рис. 3). Тоді як для досягнення аналогічного прогину сталі з покриттям товщиною 0,7 мм необхідно прикласти навантаження  $P = 600-640$  Н. Це

свідчить, що товщина покриття впливає на властивості системи “покриття – основа” при згині у даній області деформацій. Отримані дані можна пояснити адгезійною взаємодією покриття з основою, а також поліпшеними когезійними властивостями захисних покриттів, які при пластичній деформації сталі поліпшують її характеристики.

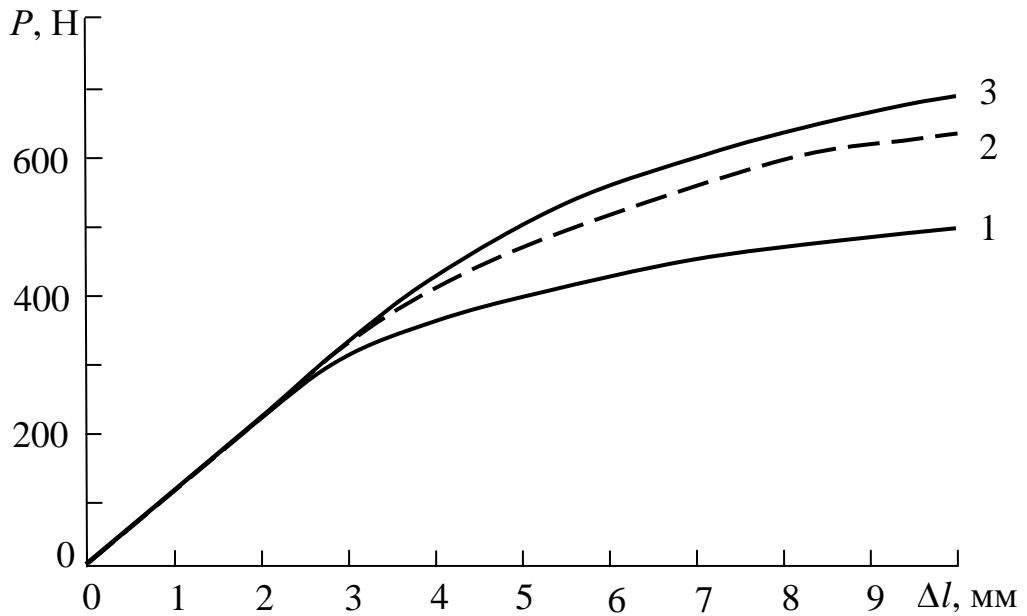


Рисунок 3 – Криві деформування зразків зі сталі з покриттям на основі ненаповненої матриці при товщині покриття, мм: 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 0,7

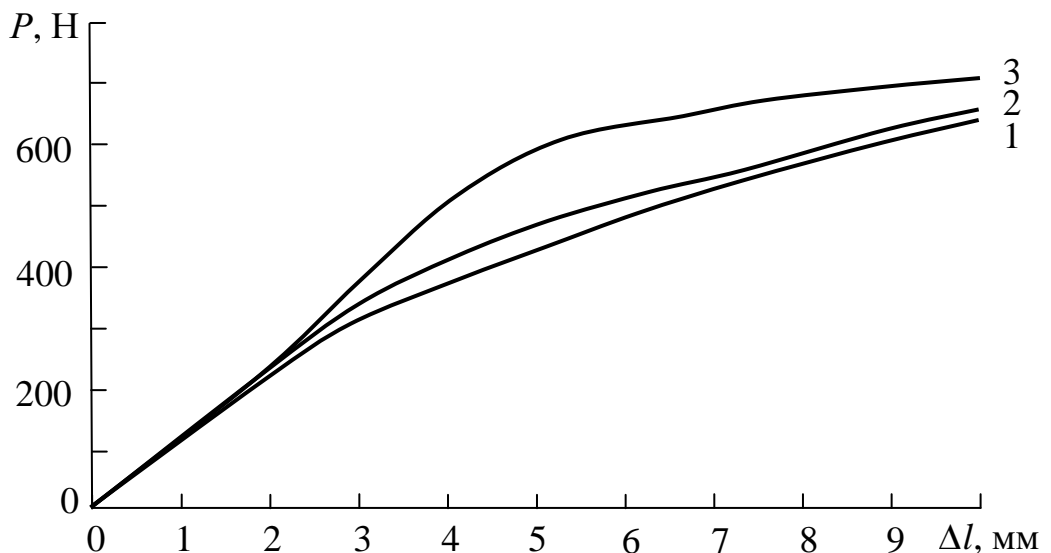


Рисунок 4 – Криві деформування зразків зі сталі з одношаровим покриттям (матриця + КШ +  $\text{TiO}_2$ ) при товщині покриття, мм: 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 1,1

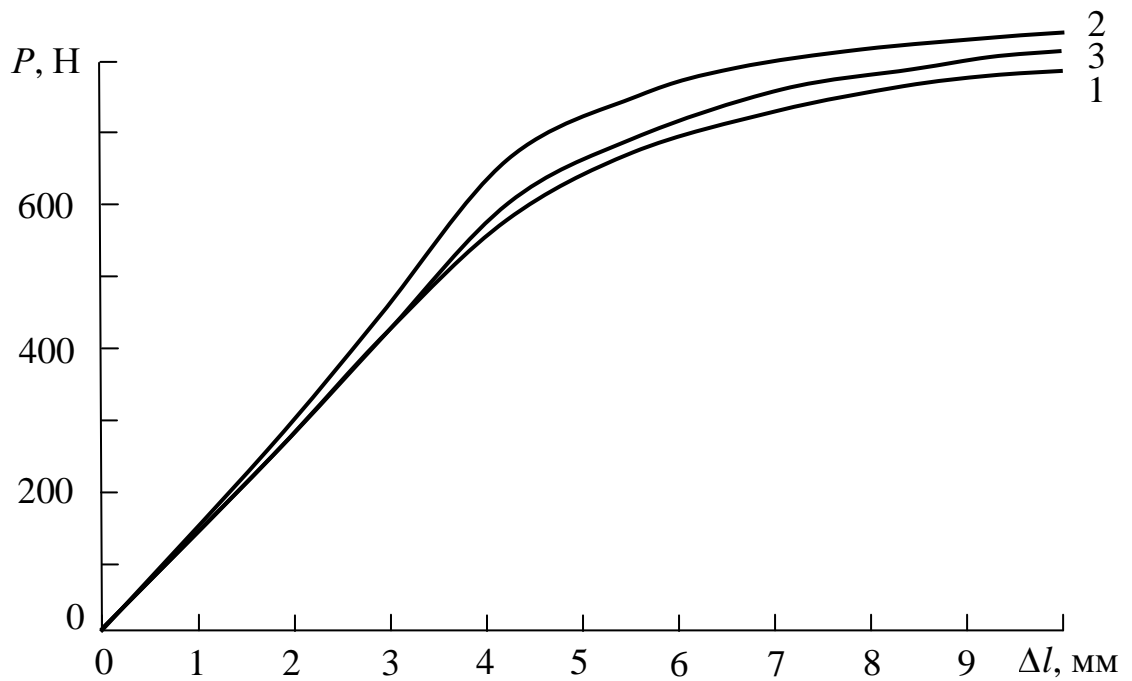


Рисунок 5 – Криві деформування зразків зі сталі з градієнтним покриттям (матриця + КШ +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiC}$ ) при товщині покриття, мм: 1 – 0,6; 2 – 1,0; 3 – 1,3

Стадії росту тріщини під час дослідження зразка з покриттям при згині наведено на рисунку 6.

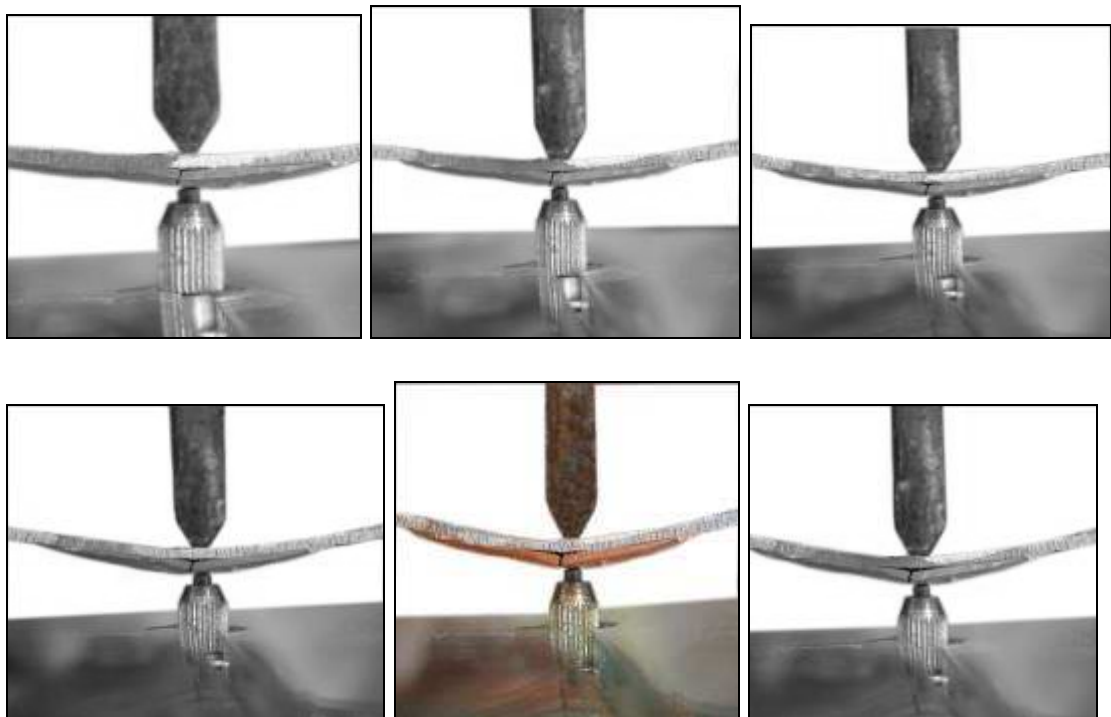


Рисунок 6 – Стадії росту тріщини при згині покриття

Встановлено, що покриття при згині, в основному, руйнуються у місці прикладання навантаження. Виняток становлять лише функціонально-градієнтні покриття товщиною 1,3 мм, відшарування яких спостерігали у місці стику з основою. Після руйнування покриття спостерігали поширення тріщини спочатку в одному напрямку (ліворуч від осі), внаслідок чого відбувалось відшарування частини адгезиву (рис. 6). На наступних етапах збільшення навантаження спостерігали утворення і поширення тріщини в протилежному напрямку, що зумовило відшарування іншої частини покриття.

Результати дослідження модуля пружності, когезійної та адгезійної міцностей покриттів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості захисних покриттів

Матеріал	Товщина, h, мм	Eс, ГПа	$\sigma$ , МПа	$\tau$ , МПа	Параметри, при яких руйнувалось покриття		Вид руйнування покриття
					P, Н	$\Delta l$ , мм	
Матриця	0,4	3,6	9,4	33,0	310	7,5	розтріскування
Матриця	0,6	3,6	14,8	42,7	400	7,6	розтріскування
Матриця	0,7	3,6	15,4	45,6	380	7,0	розтріскування
КП	0,4	6,4	31,3	61,9	580	1,1	розтріскування
КП	0,6	6,4	41,2	66,5	620	2,0	розтріскування
КП	1,1	6,4	51,7	56,6	520	4,0	розтріскування
ФГП	0,6	7,2	56,2	68,1	720	4,5	розтріскування
ФГП	1,0	7,2	59,4	63,8	695	4,0	розтріскування
ФГП	1,3	7,2	58,9	39,7	640	3,5	відшарування

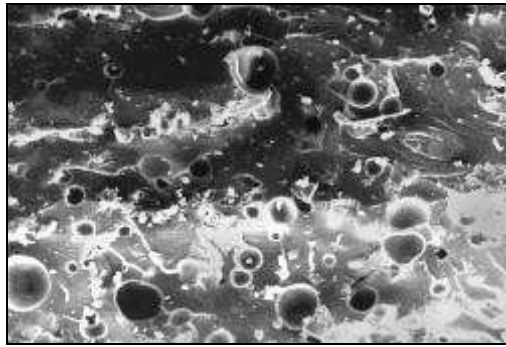
Крім того встановлено, що зі збільшенням товщини покриттів їх когезійна міцність зростає (табл. 1). Показано, що збільшення товщини покриттів на основі ненаповненої епоксидної матриці від 0,4 до 0,7 мм забезпечує збільшення максимальних нормальних напружень від  $\sigma = 9,4$  до  $\sigma = 15,4$  МПа (табл. 1). Одночасно збільшення товщини КП з дисперсними частками від 0,4 до 1,1 мм забезпечує збільшення максимальних нормальних напружень від  $\sigma = 31,3$  до  $\sigma = 51,7$  МПа. Встановлено, що це пов'язано з підвищенням когезійної міцності покриттів при введенні дисперсних часток за оптимального вмісту. Крім того, максимальними когезійними властивостями характеризуються функціонально-градієнтні покриття. Збільшення товщини таких покриттів від 0,6 до 1,0 мм забезпечує підвищення максимальних нормальних напружень від  $\sigma = 56,2$  до  $\sigma = 59,4$  МПа. Водночас надалі збільшення товщини покриттів до 1,3 мм призводить до зменшення максимальних нормальних напружень до  $\sigma = 58,9$  МПа. Слід зазначити, що такі покриття відшаровуються при згині у місці стику покриття з основою. Це свідчить про недоцільність збільшення

товщини ФГП понад 1,0 мм, позаяк у такому випадку погіршуються когезійні властивості системи “покриття – основа”.

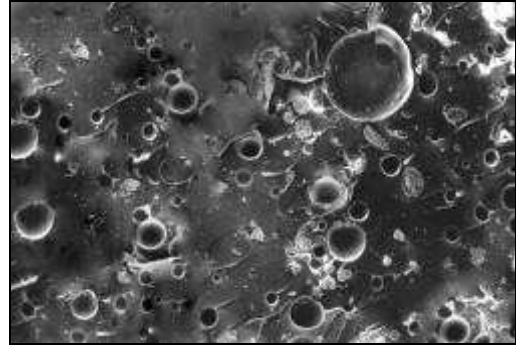
Результати досліджень показників максимальних тангенціальних напружень показують, що збільшення товщини покриттів на основі ненаповнені матриці забезпечує збільшення адгезійної міцності від  $\tau = 33,0$  до  $\tau = 45,6$  МПа. При цьому всі покриття руйнуються (спостерігали розтріскування). Для наповнених дисперсними частинками КП характерно спочатку підвищення показників адгезійної міцності (від  $\tau = 61,9$  до  $\tau = 66,5$  МПа) при збільшенні товщини покриттів від  $h = 0,4$  до  $h = 0,6$  мм. Збільшення товщини покриттів від  $h = 0,6$  до  $h = 1,1$  мм призводить до зниження їх адгезійної міцності від  $\tau = 66,5$  до  $\tau = 56,6$  МПа. Підтвердженням цього є результати аналізу виду руйнування КП. Встановлено, що покриття з відносно великою товщиною ( $h = 1,1-1,4$  мм) і незначними показниками адгезійної міцності відшаровуються (табл. 1). Експериментально встановлено, що при збільшенні товщини ФГП від  $h = 0,6$  до  $h = 1,3$  мм показники адгезійної міцності зменшуються від  $\tau = 68,1$  до  $\tau = 39,7$  МПа. Підтвердженням цьому є аналіз параметрів, при яких руйнувалось покриття. Показано, при товщині ФГП  $h = 0,6$  мм руйнування покриття спостерігали при силі навантаження  $P = 720$  Н і деформації  $\Delta l = 4,5$  мм, а при товщині ФГП  $h = 1,3$  мм руйнування покриття спостерігали при силі навантаження  $P = 640$  Н і деформації  $\Delta l = 3,5$  мм. Аналіз отриманих результатів дослідження дозволяє не лише запропонувати склад інгредієнтів для формування захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, але й встановити їх оптимальну товщину.

Аналіз результатів досліджень властивостей епоксидних композитних покриттів у цілому дозволяє стверджувати, що підвищеними характеристиками відзначаються функціонально-градієнтні покриття. ФГП товщиною  $h = 1,0$  мм характеризуються не лише найвищими показниками адгезійної і когезійної міцності, але й найвищим модулем пружності. Для таких адгезивів модуль пружності становить  $E_s = 7,2$  ГПа, тоді як покриттів з ненаповненої матриці  $E_s = 3,6$  ГПа, а для одношарових КП  $E_s = 6,4$  ГПа. Це зумовлено оптимальним підбором інгредієнтів для формування композиції (вміст, дисперсність і фізична природа наповнювачів), а також технологічними режимами полімеризації градієнтного покриття. Показано, що нанесення функціонального шару на адгезійний шар забезпечує на різних етапах полімеризації формування градієнтного покриття (рис. 7). Це зумовлено тим, що обидва шари сформовані на основі епоксидного зв'язувача, тому у процесі зшивання матриці між шарами відбувається взаємодія. При цьому утворюються як фізичні, так і хімічні зв'язки між макромолекулами епоксидного олігомера обох шарів. Седиментація наповнювача (у нашому випадку карбиду кремнію) функціонального шару забезпечує формування перехідної області (рис. 7, а). Це, у свою чергу, зумовлює утворення після формування градієнтного покриття з поліпшеною когезійною міцністю і, як наслідок, підвищеними експлуатаційними характеристиками (рис. 7, б).





a)



б)

Рисунок 7 – Мікросвітлини структури функціонально-градієнтних покриттів (×650) після їх формування упродовж: а) 24 год.; б) 72 год.

**Висновки.** У роботі досліджено модуль пружності, когезійну і адгезійну міцність епоксидних одношарових і градієнтних захисних покриттів. Встановлено, що максимальними показниками фізико-механічних властивостей характеризуються градієнти покриття, сформовані на основі епоксидної діанової смоли і дисперсних часток коричневого шламу, діоксиду титану і карбїду кремнію. Аналіз результатів досліджень властивостей епоксидних композитних покриттів дозволяє стверджувати, що підвищеними характеристиками відзначаються функціонально-градієнтні покриття товщиною 1,0 мм. Вони відзначаються найвищими показниками адгезійної ( $\tau = 63,8$  МПа), когезійної міцності ( $\sigma = 59,4$  МПа) та модулем пружності ( $E_c = 7,2$  ГПа). Цих показників досягали науково-обґрунтованим підбором інгредієнтів для формування композиції, а також технологічними режимами формування градієнтного покриття.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Wu D.S. Transparent barrier coatings on high temperature resisting polymer substrates for flexible electronic applications / D.S.Wu, T.N.Chen, E.Lay et al. // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – V.157, No2. – P. C47-C51.
2. Долгов Н.А., Ляшенко Б.А. Определение оптимальной адгезионной прочности покрытий: труды 6-й Междунар. конф. [«Пленки и покрытия – 2001»] / Под ред. В.С.Клубника. – СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001. – С. 613–617.
3. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, Є.М. Кальба. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
4. Стухляк П.Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов. – Тернопіль: Збруч. – 2009. – 237 с.
5. Патент № 33123 України, МПК (2006) C09D 4/00. Спосіб отримання

эпоксидного композитного покрытия с повышенной износостойкостью / Букетов А.В., Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Митник М.М. (Україна). – Заявл. 08.02.2008; опубл. 10.06.2008, Бюл. №11.

**Букетов А.В., Стухляк П.Д., Чихира И.В., Долгов Н.А.** ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ИЗГИБЕ СИСТЕМЫ “ЭПОКСИДНОЕ КОМПОЗИТНОЕ ПОКРЫТИЕ – СТАЛЬНАЯ ОСНОВА”

*Исследован модуль упругости, когезионная и адгезионная прочности эпоксидных однослойных и градиентных защитных покрытий. Установлено, что максимальными показателями физико-механических свойств характеризуются градиентные покрытия, сформированные на основе эпоксидной диановой смолы и дисперсных частиц коричневого ила, диоксида титана и карбида кремния. Обоснованы оптимальные технологические режимы формирования градиентных покрытий.*

*Ключевые слова: свойства, покрытие, смола.*

**Buketov A.V., Stuhlyak P.D., Chihira I.V., Dolgov M.A.** RESEACH PHYSIC-MECHANICAL PROPERTIES AT FLEXURE FOR SYSTEM “EPOXY COMPOSIT COATING – STEEL GROUND”

*Influencing modulus of elasticity, cohesive and adhesive strength epoxy single-layer and gradient protective coatings is investigated. It is erected that by the maximum value of physical-mechanical properties are have gradient coatings, formed on the basis of epoxy resin and dispersible particle of a brown slime, dioxide of the titan and silicon carbide. Optimum technological modes of forming gradient coatings are substantiated.*

*Key words: properties, coating, resin.*