

УДК 620.193.2:629.7.023

В.А. Кузнецова¹, В.Г. Железняк¹, А.А. Силаева¹**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ГРУНТОВОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМ
ЭРОЗИОННОСТОЙКИХ ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ
К ЦИКЛИЧЕСКИМ МЕХАНИЧЕСКИМ НАГРУЗКАМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-59-67

Изучено влияние механических свойств свободных пленок грунтовочных покрытий на эксплуатационные свойства систем на основе дисперсно-армированных лакокрасочных покрытий, определены прочность пленки покрытия при разрыве, относительное удлинение пленки при разрыве для грунтовок ЭП-0214, ВГ-28, ЭП-076, ЭП-0215, а также эрозионностойкого дисперсно-армированного покрытия. Для систем покрытий определены физико-механические свойства и оценена долговечность. Механические свойства грунтовок в системе эрозионностойких покрытий оказывают существенное влияние на их эксплуатационные свойства.

Ключевые слова: эрозионностойкие покрытия, адгезионная прочность, полимерная матрица, лакокрасочные материалы, системы лакокрасочных покрытий, коррозионная усталость.

V.A Kuznetsova¹, V.G. Zheleznyak¹, A.A. Silaeva¹**INFLUENCE OF MECHANICAL CHARACTERISTICS
OF PRIMING COVERINGS ON STABILITY TO
CYCLIC MECHANICAL LOADS OF SYSTEMS OF THE
EROSION RESISTANT DISPERSE REINFORCED COATINGS**

Influence of mechanical properties of free films of priming coverings on operational properties of systems on the basis of the disperse reinforced paint coatings was studied, tensile strength at break for coating film was defined, relative lengthenings of film at break for primers ЭП-0214, ВГ-28, ЭП-076, ЭП-0215, and also the erosion resistant disperse reinforced covering. For systems of coatings physical and mechanical properties are defined and the durability is evaluated. Mechanical properties of primers in coating system of erosion resistant coverings make essential impact on their operational properties.

Keywords: erosion resistant coverings, adhesion strength, polymeric matrix, paint and varnish materials, systems of paint coatings, corrosion fatigue.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Разнообразие областей применения лакокрасочных покрытий (ЛКП), условий их работы и предъявляемых к ним требований вызывает необходимость создания покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками – высокой прочностью, эластичностью, а также эрозионной стойкостью [1–3].

Анализ основных тенденций в области разработки современных лакокрасочных материалов (ЛКМ) позволяет сделать вывод о практическом достижении предела свойств традиционно применяемых ЛКМ [4, 5]. Дальнейшее развитие новых ЛКМ и технологий в приоритетных областях, таких как авиастроение, судостроение, энергетика и др., возможно только на основе использования принципиально новых классов материалов – в частности, наполнителей, так как они оказывают существенное влияние на свойства лакокрасочных материалов и покрытий [6, 7].

В настоящее время разработаны дисперсно-армированные эрозионностойкие покрытия с применением армирующих наполнителей – нитевидных кристаллов ZnO, которые обладают высокими физико-механическими свойствами, высокой прочностью пленки покрытия при разрыве, а также эрозионной стойкостью [8, 9].

Эксплуатационная стойкость ЛКП определяется длительностью его защитного действия при воздействии коррозионной среды, высокой влажности, эрозии и др. [10, 11].

Многолетний опыт эксплуатации различных металлических конструкций показал, что при правильном выборе системы покрытий обеспечивается надежная защита металлов – в частности, алюминиевых сплавов. Особенно важную роль играет выбор грунтовочного покрытия для систем эрозионностойких покрытий, подвергающихся в процессе эксплуатации знакопеременным динамическим нагрузкам, так как в этом случае покрытие испытывает значительные деформационные нагрузки [12–14].

При деформировании многослойных систем (систему «металл–грунтовка–покрытие» можно рассматривать как многослойную), механические свойства слоев материалов изменяются в значительно меньшей степени, чем прочность связи между ними. Из этого следует, что работоспособность систем эрозионностойких покрытий существенно зависит от их длительной адгезионной прочности, которая в процессе эксплуатации обычно уменьшается со временем и в значительной степени зависит от совокупности физико-механических свойств как грунтовочного, так и эрозионностойкого покрытий [15–20].

Данная работа посвящена исследованию влияния механических характеристик (σ_p , ϵ_p) грунтовочных покрытий на эксплуатационные свойства систем ЛКП на основе эрозионностойких дисперсно-армированных лакокрасочных покрытий.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» по комплексной проблеме 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11].

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбрали серийно выпускаемые грунтовки на основе модифицированных эпоксидных олигомеров (ЭП-0214, ВГ-28, ЭП-076, ЭП-0215), а также дисперсно-армированное эрозионностойкое покрытие на основе эпоксидного олигомера, модифицированного каучуком и отвержденного кремнийорганическим амином. Полученная таким образом полимерная матрица представляет собой двухфазную полимерную систему, в которой непрерывной фазой является эпоксидный олигомер, а дискретной фазой – каучук. Наличие дисперсной фазы каучука способствует не только повышению эластичности полимерной композиции, но и повышению эрозионной стойкости за счет перераспределения механических напряжений, возникающих при ударе абразивных частиц. В качестве дисперсно-армирующего наполнителя использовали нитевидные кристаллы ZnO, частицы которого имеют пространственную конфигурацию осей тетраэдра.

С этой целью изготовили свободные пленки грунтовочных покрытий (ГОСТ 14243–78) толщиной – от 25 до 30 мкм, а также эрозионностойкого дисперсно-армированного покрытия толщиной – от 100 до 110 мкм. Из свободных пленок готовили образцы в виде двухсторонних лопаток с длиной рабочей части 25 мм и шириной 5 мм. Определены механические характеристики свободных пленок покрытий (ГОСТ 18299–72):

- прочность при разрыве (σ_p);
- разрывное удлинение (ϵ_p).

Лакокрасочные материалы наносили на образцы из сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр методом пневматического распыления. Качество покрытий оценивали с помощью стандартных методик: прочность при ударе (ГОСТ 4765–73) – на приборе У-1А; прочность пленки покрытия при растяжении (эластичность) – на приборе «пресс Эриксона» (ГОСТ 29309–2007); адгезию – по ГОСТ 15140–78 (метод параллельных надрезов); адгезионную прочность систем покрытий при нормальном отрыве определяли в соответствии с ГОСТ 32299–2013 (ISO 4624:2002) в исходном состоянии и после длительных циклических испытаний на изгиб при амплитуде изгибающих напряжений $\sigma_{max}=78,4$ МПа с наработкой 10^6 циклов.

Эрозионную стойкость систем покрытий определяли на установке центробежно-го типа «Тайфун» в соответствии с СТП 1-595-9-110–84. В качестве абразива использовали песок (ГОСТ 6139–70) дисперсностью 0,5–0,8 мм. Критерием оценки являлась масса абразива, расходуемая на разрушение покрытия до подложки. Один цикл испытаний соответствовал воздействию на образцы 0,8 кг песка в течение 60 с [13].

Результаты

В табл. 1 приведены результаты определения механических характеристик свободных пленок грунтовочных покрытий и эрозионностойкого дисперсно-армированного покрытия.

Таблица 1

Механические свойства пленок покрытий

Материал покрытия	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ЭП-0214	28,9	13,0
ВГ-28	35,9	5,6
ЭП-076	36,2	2,1
ЭП-0215	39,6	1,5
Эрозионностойкое покрытие	80,0	5,2

Из полученных результатов следует, что наиболее высокой прочностью при разрыве обладают пленки дисперсно-армированного эрозионностойкого покрытия ($\sigma_p=80$ МПа), при этом относительное удлинение $\epsilon_p=5,2\%$. Грунтовочные покрытия по механическим характеристикам свободных пленок условно можно разделить на:

- эластичную грунтовку ЭП-0214 ($\epsilon_p=13,0\%$, $\sigma_p=28,9$ МПа);
- неэластичные (жесткие) грунтовки ЭП-076 и ЭП-0215 (ϵ_p : 2,1 и 1,5%, σ_p : 36,2 и 39,6 МПа соответственно);
- грунтовку с повышенной эластичностью ВГ-28 ($\epsilon_p=5,6\%$, $\sigma_p=35,9$ МПа), которая по прочности при разрыве близка к жестким грунтовкам, а по эластичности (разрывному удлинению) – к дисперсно-армированному эрозионностойкому покрытию;

В табл. 2 приведены результаты определения адгезии, а также физико-механических свойств эрозионностойких дисперсно-армированных систем покрытий.

Свойства систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе дисперсно-армированного эрозионностойкого покрытия

Грунтовка, применяемая в системе покрытий	Суммарная толщина системы ЛКП, мкм	Адгезия по ГОСТ 15140–78		Прочность при ударе*, Дж	Эластичность при растяжении, мм
		в исходном состоянии	после 10 сут увлажнения		
ЭП-0214	125–135	1	1	5,0/5,0	7,0
ВГ-28	120–130	1	1	5,0/4,0	6,8
ЭП-0215	125–130	1	1–2	5,0/–	6,3
ЭП-076	125–135	1–2	2	5,0/–	6,2

* Характеристика дана в соотношении – прочность к прямому удару/прочность к обратному удару.

Из приведенных результатов следует, что механические свойства грунтовки оказывают существенное влияние на адгезионные и физико-механические свойства систем покрытий. Системы эрозионностойких покрытий, полученные с применением грунтовок ЭП-0214 и ВГ-28, обладают более высокими физико-механическими свойствами:

- эластичность при растяжении этих систем покрытий 6,8–7,0 мм
- прочность при ударе:
 - прямом 5,0 Дж
 - обратном 4,0–5,0 Дж

Системы эрозионностойких покрытий, полученные с применением жестких грунтовок ЭП-0215 и ЭП-076, менее эластичны – эластичность при растяжении 6,2–6,3 мм. При определении прочности (при обратном ударе) в покрытии образуется мелкая сетка трещин, адгезия этих покрытий также ниже, чем у покрытий, полученных с применением грунтовок ЭП-0214 и ВГ-28.

Для систем дисперсно-армированных эрозионностойких покрытий определена адгезия при нормальном отрыве $\sigma_{адг}$ (рис. 1). Из полученных данных следует, что механические характеристики грунтовочного покрытия влияют на адгезионную прочность систем покрытий на основе дисперсно-армированного эрозионностойкого покрытия.

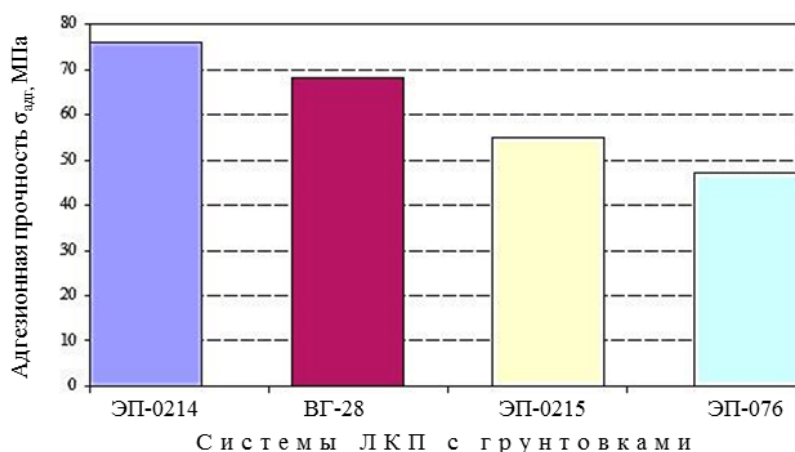


Рис. 1. Адгезионная прочность систем с эрозионностойким дисперсно-армированным покрытием с различными грунтовками при нормальном отрыве

Анализируя полученные результаты можно заключить следующее:

- наиболее высокой адгезионной прочностью при отрыве обладает система эрозионностойких покрытий с применением эластичной грунтовки ЭП-0214 – $\sigma_{адг}=75,0$ МПа;

– применение жестких (неэластичных) грунтовок ЭП-076 и ЭП-0215 приводит к снижению адгезионной прочности на 27–35% по сравнению с системой покрытий с применением эластичной грунтовки ЭП-0214;

– применение грунтовки ВГ-28 с повышенной эластичностью приводит к снижению адгезионной прочности на 9–10% по сравнению с системой покрытий с применением эластичной грунтовки ЭП-0214.

Исследована эрозионная стойкость дисперсно-армированных систем покрытий с применением грунтовочных покрытий с различными механическими характеристиками (рис. 2). Из полученных результатов следует, что эрозионная стойкость систем покрытий также зависит от механических свойств и адгезионных характеристик грунтовочного покрытия, причем стойкость покрытия определяется прочностными свойствами самого эрозионностойкого покрытия.

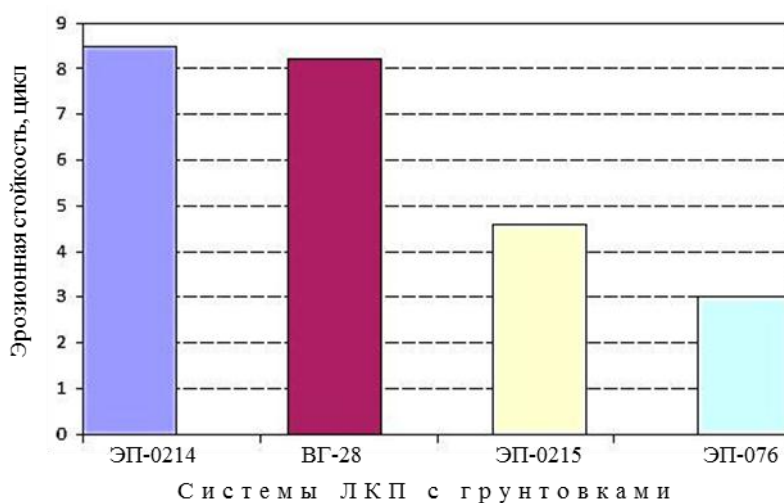


Рис. 2. Эрозионная стойкость систем с эрозионностойким дисперсно-армированным покрытием с различными грунтовками

На рис. 3 представлены образцы, окрашенные системами ЛКП на основе дисперсно-армированных покрытий с применением эластичной грунтовки ЭП-0214 и жесткой грунтовки ЭП-0215. Визуальный осмотр зоны разрушения образцов после испытаний систем дисперсно-армированных покрытий показал, что разрушение системы покрытий с применением эластичной грунтовки ЭП-0214 происходит в результате постепенного уноса частиц поверхностных слоев покрытия, т. е. имеет место постепенное разрушение покрытия до подложки. Снижение эрозионной стойкости системы покрытий с применением грунтовки ЭП-0215 обусловлено ослаблением адгезионного взаимодействия грунтовки с защищаемой поверхностью. В этом случае не удастся в полной мере реализовать высокую эрозионную стойкость дисперсно-армированного покрытия. Это связано с тем, что при многократно повторяющихся ударах абразивных частиц остаточные напряжения возникают не только в толще покрытия, но и на границах раздела «грунт–подложка» и «грунт–покрытие». Результатом концентрации остаточных напряжений на границах раздела являются отслаивание и разрушение покрытия. Наличие эластичной грунтовки ЭП-0214 в системе покрытия способствует релаксации напряжений на границах раздела «грунт–подложка» и «грунт–покрытие» и сохранению адгезионного взаимодействия покрытия с подложкой, что в конечном итоге способствует повышению эрозионной стойкости системы покрытий.

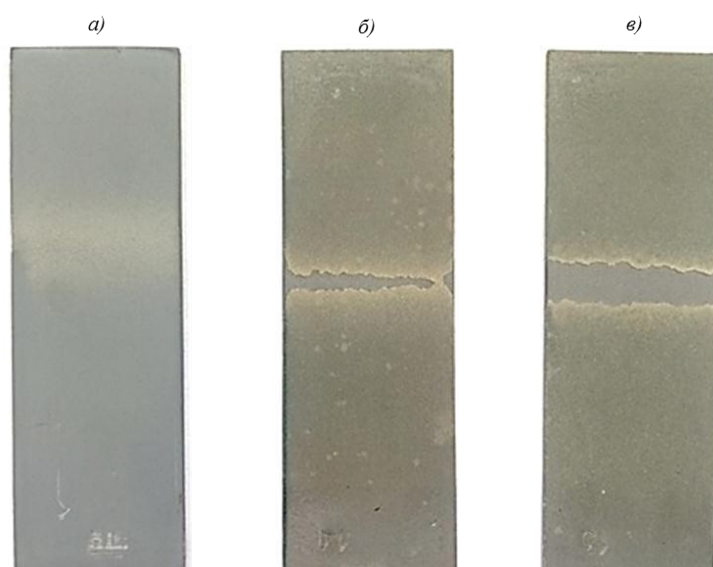


Рис. 3. Внешний вид образцов после испытаний на установке «Тайфун» эрозионностойких дисперсно-армированных лакокрасочных покрытий с грунтовками ЭП-0214 (а) и ЭП-0215 (б, в)

Для систем дисперсно-армированных покрытий проведены длительные циклические испытания на изгиб – амплитуда изгибающих напряжений $\sigma_{\max}=78,4$ МПа при наработке 10^6 циклов. Исследована адгезионная прочность при отрыве на лопатках в зоне максимальных напряжений при изгибе. На рис. 4 приведены результаты определения адгезионной прочности систем покрытий после циклических испытаний на изгиб в сравнении с исходными значениям. Из полученных результатов следует, что для системы эрозионностойких дисперсно-армированных покрытий с применением эластичной грунтовки ЭП-0214 адгезионная прочность после циклических испытаний на изгиб снижается на 15%, а для системы покрытий с применением неэластичной грунтовки ЭП-0215 – на 42%.

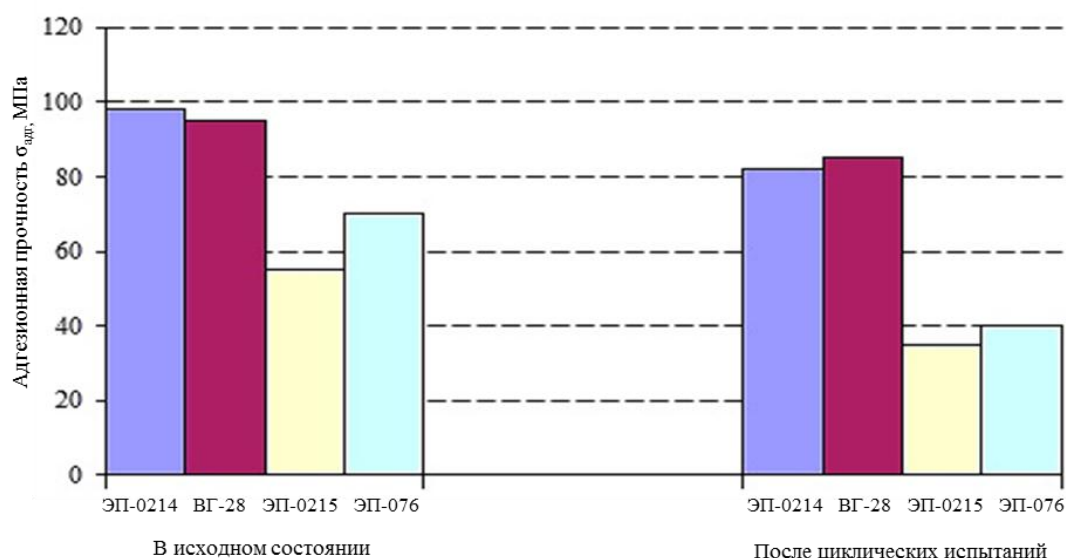


Рис. 4. Адгезионная прочность систем с эрозионностойким дисперсно-армированным покрытием с различными грунтовками до и после циклических испытаний на изгиб

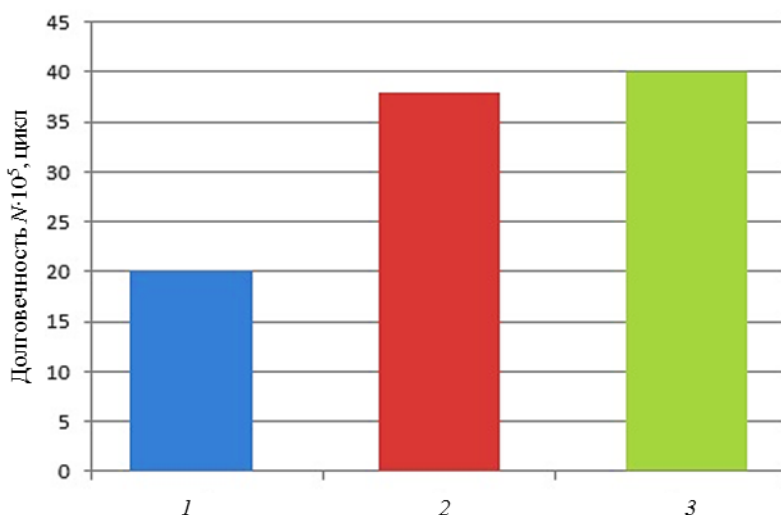


Рис. 5. Долговечность при циклическом изгибе плоских образцов из сплава Д1-Т с серийным покрытием ЭП-140 и грунтовкой ЭП-0215 (1), а также с эрозионностойким дисперсно-армированным покрытием и грунтовками ВГ-28 (2) и ЭП-0214 (3)

Сравнительные испытания на коррозионную усталость (долговечность) систем эрозионностойких дисперсно-армированных покрытий проводили в условиях чистого изгиба образца (при симметричном цикле нагружения) в сравнении с серийно применяемой системой ЛКП на основе грунтовки ЭП-0215 и эмали ЭП-140. В качестве коррозионной среды использовали 3%-ный раствор NaCl в воде, который подавался на образец. Испытания проводили на плоских образцах прямоугольного сечения из сплава Д1-Т при частоте циклов 25 Гц с амплитудой напряжения 117 МПа, а также на образцах из сплава 1163-Т круглого сечения $\varnothing 10$ мм при частоте циклов 50 Гц с амплитудой напряжения 196 МПа; определяли долговечность образцов с покрытием до разрушения (рис. 5 и 6).

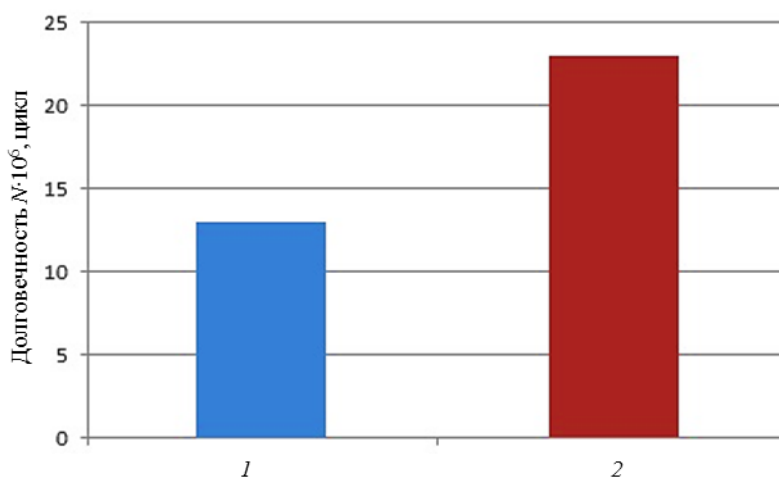


Рис. 6. Долговечность при циклическом изгибе образцов круглого сечения из сплава 1163-Т с серийным покрытием ЭП-140 и грунтовкой ЭП-0215 (1), а также с эрозионностойким дисперсно-армированным покрытием и грунтовкой ЭП-0214 (2)

Долговечность образцов при циклическом изгибе, окрашенных системами эрозионностойких дисперсно-армированных покрытий с применением грунтовок ЭП-0214

и ВГ-28 в 1,9–2,0 раза превышает долговечность аналогичных образцов, окрашенных серийной системой на основе грунтовки ЭП-0215 и эмали ЭП-140. Исследования характера разрушений образцов после испытаний на циклический изгиб показали, что снижение стойкости к коррозионно-усталостному разрушению образцов, окрашенных серийной системой, обусловлено значительным снижением адгезии покрытия в области развития усталостной трещины. При этом площадь разрушения серийной системы покрытий (грунтовка ЭП-0215 и эмаль ЭП-140) существенно превосходит площадь разрушения эрозионностойкой дисперсно-армированной системы покрытий с применением грунтовки ЭП-0214.

Обсуждение и заключения

Предполагается, что механические свойства грунтовочных покрытий влияют на эксплуатационные свойства эрозионностойких дисперсно-армированных систем покрытий. Указанные предположения полностью подтвердились в ходе выполнения данной работы, в которой исследовано влияние механических свойств грунтовок, применяемых в системе с дисперсно-армированными эрозионностойкими покрытиями, на эксплуатационные свойства систем покрытий.

Сопоставляя результаты, полученные при определении эрозионной стойкости, адгезионной прочности в исходном состоянии и циклическом изгибе, с результатами, полученными при определении механических свойств свободных пленок покрытий (табл. 1), можно сделать следующие выводы:

– высокая эрозионная стойкость, а также устойчивость к динамическим нагрузкам дисперсно-армированного эрозионностойкого покрытия в системе с эластичной грунтовкой ЭП-0214 достигаются благодаря высокой эластичности грунтовки, способствующей релаксации напряжений, возникающих при механическом воздействии (удары абразивных частиц, циклические изгибающие нагрузки, вызывающие напряжения) на границе раздела «покрытие–подложка»;

– высокая эрозионная стойкость дисперсно-армированного покрытия в сочетании с грунтовкой ВГ-28 можно объяснить тем, что механическая прочность грунтовочного покрытия ВГ-28 достаточно высока и, по-видимому, превышает величину остаточных напряжений, возникающих на границе раздела «покрытие–подложка» (соизмерима с прочностью свободных пленок грунтовок ЭП-0215 и ЭП-076), однако по эластичности в 3,5–4,0 раза превосходит указанные грунтовочные покрытия;

– грунтовки ЭП-0215 и ЭП-076, обладая достаточно высокой механической прочностью, не могут обеспечить стабильную адгезию дисперсно-армированного эрозионностойкого покрытия, так как эластичность грунтовок невысока и не может способствовать релаксации механических напряжений, возникающих на границе «покрытие–подложка». В результате происходит накопление остаточных механических напряжений, приводящих к отслаиванию покрытия.

Сделанные в результате данной работы выводы подтверждены также результатами, полученными при проведении испытаний образцов на коррозионную усталость. Установлено, что применение эластичной грунтовки, обеспечивающей более стабильные адгезионные свойства при циклическом нагружении, способствует также повышению защитных свойств эрозионностойких дисперсно-армированных систем покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.

2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
4. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных лакокрасочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
7. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецов Г.В. О влиянии формы частиц оксида цинка на эксплуатационные свойства полимерных покрытий // Материаловедение. 2012. №12. С. 12–14.
8. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
9. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Владимирский В.Н., Кузнецов Г.В. Дисперсно-армированные эрозионностойкие покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2003. Вып.: Лакокрасочные материалы и покрытия. С. 53–56.
10. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
11. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
12. Hong-Qi Yang, Qi Zhang San-Shan, Tu You Wang et al. A study on effects of elastic stress on protective properties of marine coatings on mild steel in artificial seawater // Progress in Organic Coatings. 2016. Vol. 99. P. 61–71.
13. Yu-Hsuan Huang, Jyhwen Wang. Prediction of coating adhesion loss due to stretching // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2013. Vol. 40. P. 49–55.
14. Grundwürmer M., Nuyken O., Meyer M. Sol-gel derived erosion protection coatings against damage caused by liquid impact // Wear. 2007. Vol. 263. Issues 1–6. P. 318–329.
15. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18–22.
16. Фрейдин А.С. Прочность и надежность клеевых соединений. М.: Химия, 1981. 270 с.
17. Кондрашов Э.К., Бейдер Э.Я., Владимирский В.Н. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1989. 135 с.
18. Ерасов В.С., Макарычева А.И. Определение модуля упругости межфазной зоны в слоистом полимерном композиционном материале // Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 53–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-53-55.
19. Лавров А.В., Ерасов В.С., Ландик Д.Н. Об одном подходе к трактовке объединенной теории прочности Я.Б. Фридмана // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 87–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-87-94.
20. Платонов А.А. Полимерные композиционные материалы на основе прошитого наполнителя с повышенной ударостойкостью // Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 43–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-43-47.