

Е. М. Марков, Ю. И. Воронежцев, В. А. Гольдаде,
В. В. Терехов

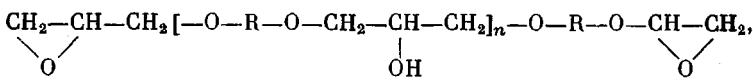
ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ТОК И ПОРИСТОСТЬ ПОЛИМЕРА В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ 1 — ПОЛИМЕР — МЕТАЛЛ 2

Исследована взаимосвязь между величиной термостимулированного тока, протекающего в полимерной прослойке, термообработанной в контакте с разнородными металлами, пористостью и адгезией к металлу дискретного полимерного покрытия. Экспериментально установлен рост пористости полимерного материала в зоне контакта с подложкой при увеличении разности электрохимических потенциалов металлов подложки и электрода, между которыми осуществляется термообработка. Показана корреляция между величиной термостимулированного тока, пористостью и адгезионной прочностью соединений покрытие — подложка. Приведены объяснения экспериментально установленных зависимостей. Выделен диапазон потенциалов между подложкой и электродом, в котором наблюдается незначительный рост пористости и наибольшие значения адгезионной прочности покрытий.

Термообработка полимера в системе металл 1 — полимер — металл 2 с замкнутыми электродами обуславливает существенное изменение прочности адгезионных соединений полимер — металл [1, 2]. В частности, адгезия к металлической подложке дискретного полимерного покрытия зависит от материала электрода, в контакте с которым проводилась термообработка полимера после его нанесения на металл [3]. Кроме того, известно [4], что при формировании покрытий значительное влияние на адгезионную прочность соединения полимер — металл оказывает пористость полимерного слоя в зоне адгезионного контакта с металлом. Пористость в свою очередь зависит от разности электрохимических потенциалов покрываемой подложки и контактирующего с покрытием электрода [3]. Однако влияние этих важных факторов на адгезионные свойства полимерных покрытий, контактирующих с замкнутыми разнородными металлами, не исследовано.

Цель данной работы — установление взаимосвязи между величиной термостимулированного тока (TCT), протекающего в полимерной прослойке, термообработанной в контакте с разнородными металлами пористостью и адгезией покрытия к металлу.

Исследованы образцы дискретных покрытий, сформированных из порошковых красок П-ЭП-177 (ТУ-10-1575-76, серая на магниевой подложке) и П-ЭП-91 (ТУ-6-10-100-427-83, черная на алюминиевой подложке). Использовали эпоксидные краски П-ЭП-91, П-ЭП-177 на основе продуктов конденсации 2,2'-бис-(*n*-оксидафенил) пропана с эпихлоргидрином общей формулы



где $\text{R}=\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$, с относительной молекулярной массой 1400–2500 и содержанием эпоксидных групп 2,5–5%. Кроме того, в состав красок входят фенольформальдегидный олигомер (2–5%), дициандиамид (2–5%), утропин (1–2%), регуляторы растекания (0,5–3,0%), пигменты.

Каждый участок покрытия представляет собой шаровой сегмент высотой 0,8–1,0 мм с диаметром основания около 1,5 мм. Сегменты появлялись после воздействия ИК-излучения на участки порошкового материала, равномерно распределенного в углублениях технологического приспособления, и термо контактного прищепления сформированных в углублениях технологического приспособления заготовок покрытий.

ия к поверхности подложки. Покрытия приводили в контакт со сменными электродами (алюминий, медь, сталь), имеющими разные электрохимические потенциалы, и термообрабатывали в течение 20 мин с одновременной регистрацией ТСТ. ТСТ в системах подложка – покрытие – электрод измеряли нагревая образцы в экранированной ячейке с постоянной скоростью и замыкая подложку и электрод на электрометрический усилитель У5-11, позволяющий измерять токи в диапазоне 10^{-3} – 10^{-13} А. Выходной сигнал усилителя и сигнал термопары, измеряющей температуру образца, регистрировали с помощью графоностроителя Н-307. По зависимости тока от температуры, которая представляет собой кривую с максимумом, определяли максимальное значение ТСТ. Для определения адгезионной прочности использовали адгезиометр АДГ-ЗМ [5], снабженный приспособлением для определения адгезии при сдвиге.

Результаты измерений ТСТ, адгезии к металлу и пористости образцов дискретных покрытий

Покрытие (подложка)	Электрод	ΔU_e^* , В	Адгезия, МПа	Пори- стость, %	Количе- ство пор на 1 мм ² , шт		Средняя площадь пор, мкм ²	Пори- стость, %	Количе- ство пор на 1 мм ² , шт		Средняя площадь пор, мкм ²	Макси- мальный ток, А
					Зона подложки				Зона электрода			
П-ЭП-177 (магний)	Алюминий	0,7	19,8	0,6	30	565,7	0,9	60	422,9	—	8·10 ⁻⁸	
	Медь	2,7	17,3	4,7	54	2368,3	3,4	76	1200,7	—	8·10 ⁻⁷	
	Сталь	3,2	17,3	1,9	64	814,0	7,5	—	—	—	8,5·10 ⁻⁷	
П-ЭП-91 (алюминий)	Алюминий	0	16,1	0,2	24	280,1	1,0	82	342,2	—	6·10 ⁻⁸	
	Медь	1,9	15,5	3,1	148	559,8	9,2	—	—	—	8,5·10 ⁻⁷	
	Сталь	1,2	15,0	0,4	28	396,1	8,4	180	1255,7	—	7,8·10 ⁻⁷	

* Разность электрохимических потенциалов подложки и электрода.

Адгезионную прочность характеризовали средним усилием сдвига 10 участков покрытия, отнесенным к площади их адгезионного контакта с подложкой. С учетом пористости покрытия в зоне адгезионного контакта формула для расчета адгезионной прочности имела вид

$$A = \frac{P}{S(1 - \Pi)},$$

где A – адгезионная прочность покрытия; P – усилие сдвига; S – площадь подложки, занятая участком покрытия; Π – пористость в зоне адгезионного контакта. Пористость определяли после отслаивания участка покрытия от подложки или электрода с помощью программы, реализованной на комплексе растровый электронный микроскоп (РЭМ) – микроЭВМ [6]. Программа обеспечивает ввод полутонового изображения с РЭМ в ЭВМ в формате 128×128 точек (256 уровней серого), преобразование полутонового изображения в бинарное с возможностью его коррекции в диалоговом режиме и позволяет рассчитать пористость исследуемой поверхности, а также измерить основные параметры пор. Одновременно осуществляли фотографирование ($\times 75$) исследуемых участков покрытия.

Для сравнения измеряли адгезионную прочность дискретных покрытий, термообработанных при 200° в течение 20 мин. Например, для покрытий из П-ЭП-177 на магниевых подложках значение адгезии составляло 14,2 МПа.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1 и в таблице. Рост максимальных значений ТСТ (кривые 2 и 6) наблюдается с увеличением разности электрохимических потенциалов, при этом адгезионная прочность покрытия к подложке уменьшается (кривые 1 и 5). В работе [3] высказывалось предположение о том, что на адгезионную прочность покрытия к подложке при поляризации покрытия между двумя разно-

родными металлами (короткозамкнутыми) влияют одновременно два конкурирующих процесса — появление объемного заряда в слоях покрытия, контактирующих с металлом, и накопление в этих же зонах низкомолекулярных продуктов электрохимических реакций. Последние при определенных условиях способствуют порообразованию. Действительно, из рис. 1 и таблицы следует, что в зоне адгезионного контакта с подложкой пористость покрытий растет с увеличением разности потенциалов (кривые 3 и 8). Исключение составляет уменьшение пористости для П-ЭП-177 при разности потенциалов выше 2,7 В. Кроме того, наблюдается увеличение в 2,0–2,5 раза количества пор и средней площади (рис. 2, таблица) при больших потенциалах и токах ТСТ.

Кривые изменения пористости в зоне контактирования с подложкой коррелируют с графиками для адгезии и подтверждают существующие представления о влиянии пористости на адгезионную прочность. Так, известно [4], что с увеличением объема пор, находящихся вблизи поверхности металла при формировании порошковых покрытий, уменьшается адгезионная прочность покрытий. Снижение пористости покрытий из П-ЭП-177 при постоянных величинах адгезии и ТСТ (разность электрохимических потенциалов металлов электрода

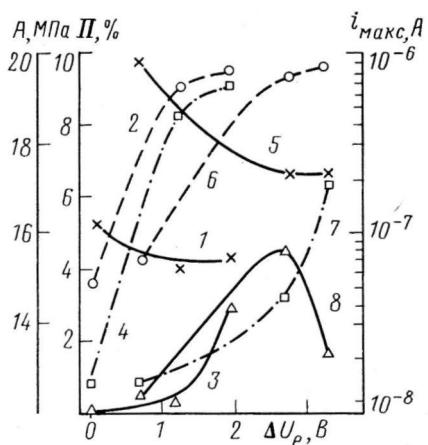


Рис. 1. Зависимости адгезионной прочности A (1, 5), максимального ТСТ i_{\max} (2, 6), пористости Π в зоне контактирования с подложкой (3, 8) и электродом (4, 7) от разности электрохимических потенциалов ΔU_e подложки и электрода для П-ЭП-91 (1–4) и П-ЭП-177 (5–8)

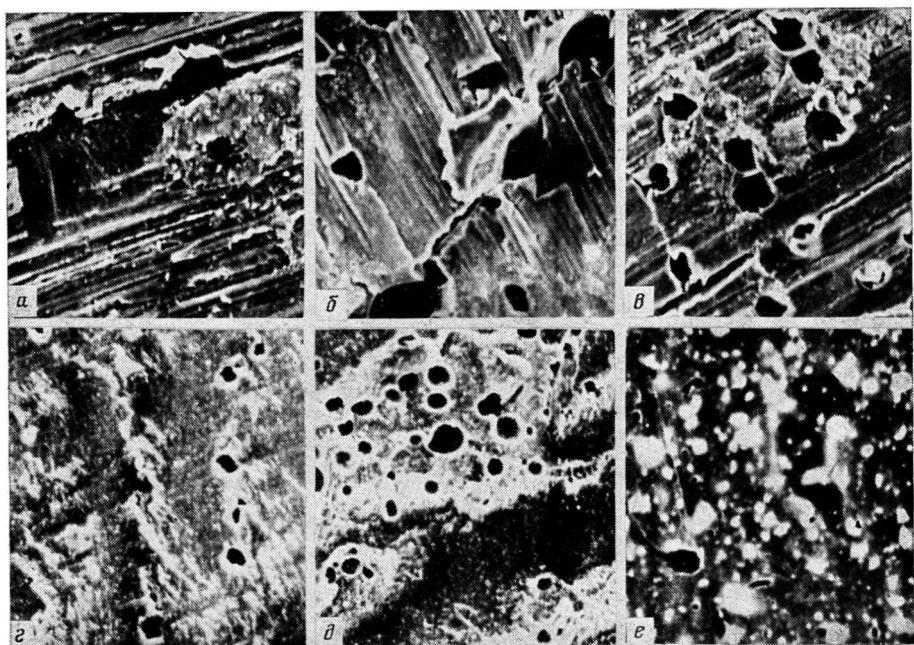


Рис. 2. Растровые электронные микрофотографии поверхности (со стороны подложки) покрытий П-ЭП-177 (a–e) и П-ЭП-91 (e–e), поляризованных в контакте с электродами из алюминия (a, e), меди (b, d) и стали (c, e)

и подложки выше 2,7 В), по-видимому, можно объяснить образованием частиц металла и металло содержащих соединений в дефектных зонах граничного с подложкой слоя полимерного материала [7]. Происходит своеобразное электрохимическое заливание пор при максимальных значениях ТСТ и блокирование путей диффузии низкомолекулярных продуктов к подложке. Рост пористости в зоне контакта с электродом (рис. 1, кривые 4 и 7) обусловлен выделением летучих веществ (этихлоридрина, толуола, фенола и др.) вследствие снижения вероятности рекомбинации ионов (генерируемых при термообработке в контакте с металлами) в объеме полимера и увеличения интенсивности реакций восстановления на электроде [8].

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют установить связь между порообразованием и электрохимическими процессами, протекающими при термообработке дискретных полимерных покрытий в контакте с разнородными металлами, а также выделить диапазон разностей потенциалов между подложкой и электродом, в котором наблюдается незначительный рост пористости и наибольшие значения адгезионной прочности покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Механика полимеров. 1977. № 4. С. 740.
2. Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Электретные пластмассы: Физика и материаловедение. Минск, 1987. 231 с.
3. Марков Е. М., Воронежцев Ю. И. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1989. № 2. С. 55.
4. Негматов С. С., Евдокимов Ю. М., Садыков Х. У. Адгезионные и прочностные свойства материалов и покрытий на их основе. Ташкент, 1979. 168 с.
5. Марков Е. М., Грудинина Н. П., Коклеев В. И. Тез. докл. XIV науч.-техн. конф. молодых ученых «Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров». Гомель, 1985. С. 56.
6. Сасов А. Ю. // Микропроцессорные средства и системы. 1986. № 1. С. 53.
7. Гольдаде В. А., Воронежцев Ю. И., Пинчук Л. С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 328.
8. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С., Тишков Н. И. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 8. С. 720.

Институт механики металлов полимерных
систем АН БССР

Поступила в редакцию
17.01.89