

ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА ПОЛИМЕРНОГО ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ К МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ТРУБЕ НА НОРМАЛЬНЫЙ ОТРЫВ

УДК 620.197

В.Б. Злобин, к.т.н., ООО «Метаклэй Исследования и Разработки» (Москва, РФ), vladimir.zlobin@metaclay.com

Ф.Н. Бахов, к.х.н., ООО «Метаклэй Исследования и Разработки», fyodor.bahov@metaclay.com

П.Г. Шеленков, ООО «Метаклэй Исследования и Разработки», pavel.shelenkov@metaclay.com

В статье представлена лабораторная методика, позволяющая в условиях центральной заводской лаборатории оценивать адгезионную прочность защитного покрытия труб и конструкций. Приведен краткий обзор методов оценки величины прочности адгезионного контакта, показаны ограничения их применения и усовершенствованная методика оценки прочности адгезионного контакта при нормальном отрыве методом грибка. Изложена схема испытания прочности адгезионного контакта, даны описания подбора адгезива и оборудования для проведения опытов. Для основных типов адгезива приведены результаты испытаний контакта на отрыв в соответствии с формулой для расчета максимального напряжения. Показаны структуры адгезионного, когезионного и смешанного характера отрыва и обсуждены типы разрушения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА, КОГЕЗИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ, АДГЕЗИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ, НАПРЯЖЕНИЕ ОТРЫВА, НАПРЯЖЕНИЕ ОТСЛАИВАНИЯ, ОТВЕРЖДЕНИЕ, ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ, ПРАЙМЕР, ЗАЩИТНОЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЕ ПОКРЫТИЕ.

Разработка новых методик оценки адгезионной прочности защитных покрытий труб весьма актуальна в связи с устойчивым ростом производства труб с полимерным защитным покрытием.

В работе [1] показано, как в условиях центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) можно не только оценить прочность адгезионного контакта (ПАК), но и смоделировать новый защитный пакет «металл + праймер + адгезив + защитное полиэтиленовое (ПЭ) покрытие». Вместе с тем нередки случаи, когда вышеописанное отслоение защитного покрытия от основы невозможно, поскольку его жесткость и толщина ограничивают эластичность, не позволяя выделить подходящий фрагмент в виде ремня, необходимого для реализации отрыва покрытия под 90° согласно ГОСТ Р 51164–98 [2].

Такое ограничение значительно сужает круг объектов и приводит к использованию косвенных

методов оценки величины ПАК, например методов надреза [3] и царапания [4] для лакокрасочных покрытий. К перечисленным близок и метод, применяемый для оценки адгезионной прочности лакокрасочных покрытий к деревянным изделиям [5], но в нем усилие прибора ограничено возможностями пружины устройства – 180 кг (6 МПа при диаметре грибка 20 мм). Материалы, применяемые для ремонта поврежденных защитных покрытий [6], как правило, не склонны к отслаиванию под 90°, а трескаются при изгибе.

Предлагаемая методика оценки ПАК с помощью метода нормального отрыва (метода грибка) лишена вышеуказанных ограничений. В основе метода лежит стандартная процедура определения ПАК методом нормального отрыва [6], модифицированная для использования в условиях ЦЗЛ и испытательных лабораторий трубных заводов.

ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ

Данная методика нацелена на определение напряжения в МПа при отрыве адгезионного контакта между полимерным покрытием и металлической поверхностью. Реализуется схема (рис. 1а) нормального отрыва, выполненного на основе ГОСТ 14760–69 [7].

Элементом, передающим усилие от динамометра разрывной машины к испытуемому адгезионному контакту (АК), служит металлический круглый грибок (5, см. рис. 1а), который приклеен с использованием служебного адгезива 4 к поверхности защитного полимерного покрытия 3. Тестируется величина ПАК между металлической основой 1 и покрытием 3, связанными штатным адгезивом 2.

После приклеивания грибка площадь контакта ограничивают круглой фрезой (коронкой). Коронка должна дойти до металла подложки, полностью освободив, изолировав круг тестируемого

V.B. Zlobin, Candidate of Sciences (Engineering), METACLAY R&D Ltd. (Moscow, Russian Federation), vladimir.zlobin@metaclay.com

F.N. Bakhov, Candidate of Sciences (Chemistry), METACLAY R&D Ltd., fyodor.bahov@metaclay.com

P.G. Shelenkov, METACLAY R&D Ltd., pavel.shelenkov@metaclay.com

Laboratory methodology for strength assessment of the adhesive contact of polymer protective coating to the metal pipe for normal fracture

The article presents a laboratory technique that allows in the conditions of the central plant laboratory to assess the adhesive strength of the protective coating of pipes and structures. A brief review of methods for assessment of the strength of adhesive contact is given, the limitations of their use are shown, and the improved method for assessment of the strength of adhesive contact with normal fracture by the method of mushroom-shaped adhesion tester. The scheme of testing the strength of adhesive contact is described, descriptions of the selection of adhesive and equipment for carrying out the experiments are given. The results of contact tensile tests are given for the main types of adhesives in accordance with the formula for calculation of the maximum stress. The structures of adhesive, cohesive and mixed nature of breakaway are shown and the types of destruction are discussed.

KEYWORDS: ADHESIVE CONTACT STRENGTH, COHESIVE FRACTURE, ADHESION FRACTURE, BREAKING STRESS, FLAKING STRESS, CURING, SURFACE PREPARATION, PRIMER, PROTECTIVE PLASTIC COATING.

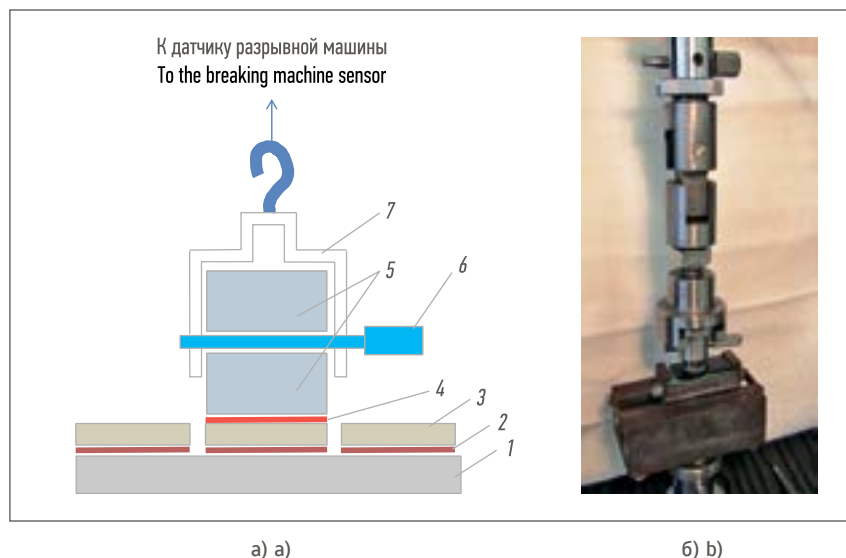


Рис. 1. Грузозахватное устройство на разрывной машине с использованием нижнего захвата в виде подвижной тележки для измерения величины ПАК по методу нормального отрыва: а) схема, где 1 – стальная основа; 2 – тестируемый адгезив; 3 – защитное покрытие на основе ПЭ; 4 – адгезив, клей служебного назначения; 5 – грибок Ø20 мм; 6, 7 – грузозахватное устройство; б) реализация
Fig. 1. Load gripping device on the testing machine using the lower grip in the form of a mobile trolley for measurement of the adhesive contact strength value by the normal breakaway method: a) scheme, where 1 – steel base; 2 – test adhesive; 3 – protective coating on the basis of polyethylene; 4 – adhesive, service glue; 5 – mushroom-shaped adhesion tester Ø20 mm; 6, 7 – gripping device; б) implementation

полимерного покрытия от связи с периферией.

Если тестируется участок трубы или изделие с фигурной поверхностью, лучше использовать грибок с такой же ответной кривизной. Следует избегать большой толщины слоев служебного адгезива, поскольку теряется его прочность. Его толщина не долж-

на превышать 0,5–1 мм. В расчетах величины площади контакта необходимо учесть небольшое увеличение последней за счет заданной кривизны.

Оборудование и материалы. Успешное применение методики зависит от правильного выбора служебного адгезива для приготовления прочного сцепления

грибка с защитным покрытием. Важно, чтобы прочность этого сцепления превосходила прочность испытуемого контакта защитного покрытия с основой.

Выбор конкретного адгезива основывается на фактических экспериментальных данных применительно к покрытиям на основе ПЭ. Эта задача не может быть выполнена на основе литературных данных (например, [8, 9]) и решается за счет методически выверенных опытных работ.

Для выполнения поставленной задачи необходимо следующее оборудование и аксессуары: термошкаф до 200 °С; плитка с функцией регулирования температуры; контактный термометр или пирометр; термостойкие перчатки; грузы 500 г (минимум 2 шт.); стеклоткань, армированная фторопластовая пленка; электронный штангенциркуль; секундомер, таймер; пинцет и (или) захват для малых тиглей; адгезив – одно- или двухкомпонентный клей-герметик; металлические грибки диаметром 20 мм и высотой 27 мм с отверстиями (5, см. рис. 1а, б).

При отсутствии других нормативных указаний металлическая поверхность и поверхность грибка перед нанесением адгезива должны иметь шероховатость 50–100 мкм и быть обезжирены

Таблица 1. Основные характеристики двухкомпонентных адгезивов
Table 1. Main characteristics of two-component adhesives

Номер образца Sample number	Температура контакта поверхности, °С Surface contact temperature, °C	Время отверждения, мин Cure time, min	Самопроизвольный разогрев при смешении Spontaneous heating by mixing	Максимальная проектная адгезионная прочность, МПа Maximum design adhesive strength, MPa
1	250	15	Слабо выражен Low	9
2	250	12	Слабо выражен Low	7
3	70	6	Сильно выражен High	6

ацетоном. Требования к качеству поверхности заданы условиями нормативов [10]. Грибок изготовлен из стали, но возможно применение других сплавов, в том числе на основе алюминия, который обладает большей адгезией к клеям на основе ПЭ.

Проанализированы три различных адгезива, рекомендуемых производителями для ПЭ: образец 1 – Araldite 2000 (Huntsman); образец 2 – DP460 (3M); образец 3 – CIG-12 (CIG, КНР) (табл. 1).

Нанесение двухкомпонентных клеевых адгезивов. При нанесении вышеуказанных образцов 1 и 2 для равномерного смешения компонентов клея А и В используется специальный пистолет. Компоненты смешиваются в пропорции 1:1 по объему. Для приготовления адгезива необходимо выдавить в пластиковый стаканчик указанное количество компонентов и интенсивно перемешать их пластиковым шпателем в течение 1 мин. Свежеприготовленный адгезив следует использовать в течение 15 мин, иначе масса затвердеет с саморазогревом из-за реакции компонентов.

Небольшое количество адгезива нужно нанести на нижнюю, предварительно разогретую до 250 °С поверхность металлического грибка. Используя термоперчатки, грибок следует крепко прижать руками к полимерной поверхности на 10 с, а затем отпустить. Важно, чтобы центральная ось грибка располагалась перпендикулярно плоскости металлической пласти-

ны, покрытой тестируемым полимерным покрытием. Часть адгезива должна выдавиться вокруг посадочной площадки грибка. Образцы оставляют охлаждаться до комнатной температуры на 24 ч. На следующий день излишки адгезива после отверждения удаляются специальной круглой фрезой – коронкой. Рекомендуется выполнить не менее трех тестов для достоверности воспроизведения результатов.

Рассмотрим нанесение двухкомпонентного клеевого адгезива из указанного выше образца 3. Предварительно поверхность металлического грибка протирают ацетоном, нагревают до 70 °С. Компоненты клея А и В смешивают в пластиковом стаканчике вручную в пропорции 1:3 по объему. Приготовленный адгезив следует использовать в течение 5–7 мин после смешивания, иначе произойдет сильный разогрев компонентов и затвердевание полимерной массы.

Небольшое количество приготовленного адгезива наносят на нижнюю контактную поверхность грибка, после чего грибок вручную вдавливают в полимерную поверхность на 10–15 с. Далее контакт отпускают и ставят образец на 15 мин в сушильный шкаф, прогретый до 70 °С, затем вынимают из шкафа и испытывают не ранее чем через 16 ч.

Рекомендации по ориентации оси грибка и способу удаления избытков адгезива аналогичны вышеописанным.

ИСПЫТАНИЕ КОНТАКТА НА ОТРЫВ

Тестируемую пластину с покрытием вырезают под захват роликовой тележки (60 × 25 мм), оставляя грибок по центру. Отличие предлагаемой схемы от рекомендованной в ГОСТ [2] состоит в том, что вместо нижней части, аналогичной верхней, присутствует грибок, жестко приклеенный к тестируемой плоскости образца. Иногда при отсутствии роликовой тележки для закрепления тестируемой пластины используют приспособление, аналогичное служащему для теста на трехточечный изгиб с соответствующими прорезями в стойках для удерживания испытываемой пластины. Пластины вставляют в прорези подвижных стоек так, чтобы грибок оказался по центру. Условия испытания соответствуют заданным нормативам: типовой считается скорость растяжения – 10 мм/мин. Фиксируются максимальное усилие и площадь контакта.

В отчете отображается величина максимального напряжения τ , рассчитываемого по формуле:

$$\tau = P/A, \quad (1)$$

где P – это максимальное усилие, H , A – площадь адгезионного контакта, см².

Результаты сравнительных испытаний по трем образцам адгезивов представлены в табл. 2.

Прочность адгезионного контакта при нормальном отрыве

Таблица 2. Результаты сравнительных испытаний по трем адгезивам
Table 2. Results of comparative tests for three adhesives

Номер образца Sample number	Максимальное усилие, Н Maximum force, N	Максимальная адгезионная прочность, МПа Maximum adhesive strength, MPa	Характер разрушения Nature of destruction
1	2568,1	8,17	Адгезионно-когезионное разрушение между клеевой основой и покрытием Adhesion-cohesive failure between the adhesive base and the coating
2	1949,0	6,20	Когезионное разрушение между клеевой основой и покрытием Cohesive failure between adhesive base and coating
3	1261,9	4,02	Адгезионное разрушение между клеевой основой и покрытием Adhesive failure between adhesive base and coating

(23 °С) [7]. Тестирование на отрыв проводилось с использованием программы U-60 на разрывной машине Gotech AI-7000 (Тайвань).

Наибольшую величину ПАК обеспечивает адгезив из образца 1 (см. табл. 2). Несмотря на смешанный, адгезионно-когезионный характер отрыва с применением данного адгезива (рис. 2а), абсолютная величина ПАК максимальна среди рассмотренных (>8 МПа). Величина ПАК для образца 2 составляет 6,2 МПа (рис. 2б).

Сравнивая характер разрушения образцов 1 и 2 (см. рис. 2а, б), можно сделать вывод, что последний имеет явно когезионный характер, где вся величина ПАК определяется прочностью покрытия на расслаивание. В обоих случаях искомая величина ПАК до конца не выявляется, поскольку она превышает прочность защитного покрытия. В структуре подобного покрытия содержится много пор (см. рис. 2б).

При применении данной методики следует учитывать: чем лимитируется результат отрыва; чем определяется найденная величина ПАК; где расположен слабый слой.

Наблюдаются следующие типы характера разрушения:

- когезионный – трещина идет по телу одного из контактирующих субстратов (см. рис. 2б);
- адгезионно-когезионный, смешанный (см. рис. 2а);

– адгезионный – трещина идет между слоями контактирующих субстратов (рис. 2в).

К адгезионному типу относятся разрушения между слоями 3 и 4 (см. рис. 1а), продемонстрированные образцом 3 при ПАК = 4,02 МПа (см. табл. 2, рис. 2в). Как видно на рис. 2в, данный вид адгезива имеет слабое сцепление с поверхностью защитного покрытия и отслаивается от последнего целиком. Результаты испытаний величины ПАК не могут быть засчитаны.

Подобный эффект слабой связи грибка с тестируемой поверхностью будет наблюдаться, если адгезив 4 отслоится целиком от поверхности грибка 5 (см. рис. 1а).

Важно, чтобы грибок отрывался вместе с испытуемым покрытием, а в отчете были зафиксированы данные о характере разрушения (адгезионный, когезионный) и о том, между какими слоями прошел отрыв. В зачет берутся лишь те результаты, где грибок после отрыва остался склеенным с полимерным покрытием или его частью.

Возможны нестандартные варианты, вид которых будет зависеть от состава слоев, предшествующих защитному. В частности, может и должен приниматься в зачет вариант разрушения, когда трещина прошла между слоями 1 и 2 или 2 и 3 (см. рис. 1а). Если защитный слой отслоился адгезионно, например вместе с прай-

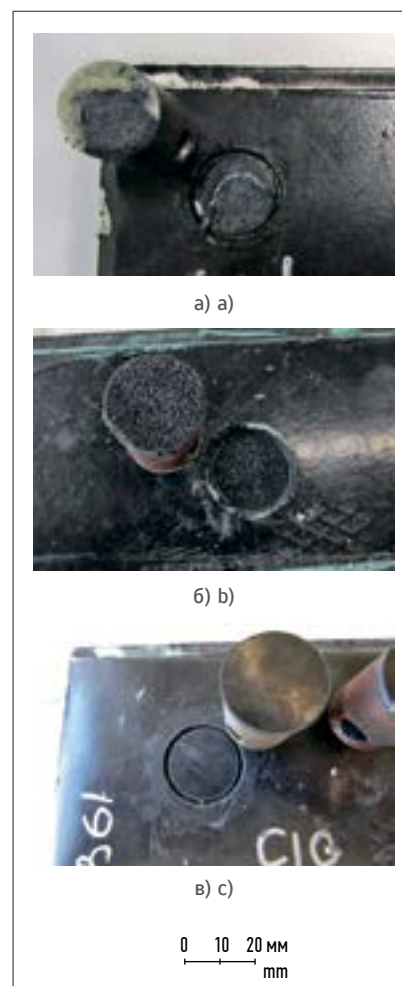


Рис. 2. Примеры отрыва грибка: а) смешанный, адгезионно-когезионного характера, образец 1; б) когезионного характера, образец 2; в) адгезионного характера, образец 3
Fig. 2. Types of breakaway of the mushroom-shaped adhesion tester: а) mixed, adhesive-cohesive nature, sample 1; б) cohesive nature, sample 2; в) adhesive character, sample 3

мером, то выбранный метод эффективен, выполняет свою роль, и оценка прочности полимерного слоя по отношению к металлической подложке засчитывается. И напротив, если величина ПАК оказалась низкой, клей нуждается в совершенствовании.

Возможны различные промежуточные адгезионно-когезионные варианты отрыва АК, которые фотобируются для детального отчета по данной методике.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прямое сопоставление данных, полученных с помощью отслоения покрытия под прямым углом по ГОСТ Р 51164–98 [2] и по предлагаемой методике путем нормаль-

ного отрыва, не вполне корректно, но, приняв определенные допущения, можно сделать несколько интересных выводов.

Например, в системе «сталь + ПЭ» последний нанесен газофазным методом [11], величина ПАК, полученная методом отрыва грибка, равна 5,3 МПа, а способом отслаивания [2] – 6,2 Н/мм (величина силы в Н на единицу ширины полосы в мм). Тип разрушения при нормальном отрыве – смешанный, а при отслаивании – адгезионный.

В другой системе «стеклопластик + адгезив термопластичный + ПЭ» (слои адгезива и полимера нанесены традиционным экструзионным методом [1]) нор-

мальный отрыв дает величину, близкую к первой оценке 6,0 МПа, но способ отслаивания под 90° демонстрирует увеличение почти в 3 раза – 17 Н/мм. В последнем случае наблюдается зависимость величины ПАК от толщины, эластичности верхнего полимерного слоя, угол отслаивания которого существенно меняется в зависимости от перечисленных показателей, что сказывается на концентрации напряжения в устье растущей трещины [12]. Следовательно, наибольшие искажения в оценке величины ПАК встречаются, если используется отслаивание под прямым углом при адгезионном типе разрушения. ■

ЛИТЕРАТУРА

1. Злобин В.Б., Хилаждинов В.В. Лабораторная методика оценки прочности адгезионного контакта полимерного защитного покрытия к металлической трубе на отслаивание // Газовая промышленность. 2014. № 8. С. 62–65.
2. ГОСТ Р 51164–98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200001879> (дата обращения: 15.01.2019).
3. ГОСТ 32702.2–2014 (ISO 16276–2:2007). Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом X-образного надреза [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200115467> (дата обращения: 15.01.2019).
4. ISO 12137:2011. Paints and Varnishes. Determination of Mar Resistance [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.iso.org/ru/standard/59595.html> (дата обращения: 15.01.2019).
5. ГОСТ 27325–87. Детали и изделия из древесины и древесных материалов. Метод определения адгезии лакокрасочных покрытий [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200017874> (дата обращения: 15.01.2019).
6. РД-1390–001–2001. Инструкция по технологии ремонта мест повреждений заводского полиэтиленового покрытия труб [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://stscom.ru/gost/003.pdf> (дата обращения: 15.01.2019).
7. ГОСТ 14760–69. Клеи. Метод определения прочности при отрыве (с Изменениями № 1, 2) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200020782> (дата обращения: 15.01.2019).
8. Потсус А.В. Клеи, адгезия, технология склеивания. СПб.: Профессия, 2007. 376 с.
9. Petrie E.M. Handbook of Adhesives and Sealants. McGraw-Hill, 2007. 902 p.
10. ГОСТ 9.402–80. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием (с Изменениями № 1, 2, 3) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200003954> (дата обращения: 15.01.2019).
11. Марьянко В.Н. Газоплазменное напыление полимерных порошковых красок // Промышленная окраска. 2014 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.lkmportal.com/articles/gazoplazmennoe-napylenie-polimernyh-poroshkovyh-krasok> (дата обращения: 15.01.2019).
12. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 333 с.
13. ГОСТ 411–77. Резина и клей. Методы определения прочности связи с металлом при отслаивании (с Изменениями № 1, 2) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200018627> (дата обращения: 15.01.2019).

REFERENCES

1. Zlobin V.B., Khilazhdinov V.V. Laboratory Method for Assessment of the Strength of the Adhesive Contact of the Polymer Protective Coating to the Metal Pipe for Flaking. Gazovaya promyshlennost' = Gas Industry, 2014, No. 8, P. 62–65. (In Russian)
2. State Standard GOST R 51164–98. Steel Trunk Pipelines. General Requirements for Corrosion Protection [Electronic source]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200001879> (access date: January 15, 2019). (In Russian)
3. State Standard GOST 32702.2–2014 (ISO 16276–2:2007). Paint Materials. Determination of Adhesion by X-Cut Test Method [Electronic source]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200115467> (access date: January 15, 2019). (In Russian)
4. ISO 12137:2011. Paints and Varnishes. Determination of Mar Resistance [Electronic source]. Access mode: <https://www.iso.org/ru/standard/59595.html> (access date: January 15, 2019). (In Russian)
5. State Standard GOST 27325–87. Elements and Products of Wood and Wood Materials. Method for Determination of Paint Coatings Adhesion [Electronic source]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200017874> (access date: January 15, 2019). (In Russian)
6. Regulation Document RD-1390–001–2001. Instructions for the Technology of Repair of Damages to Factory Polyethylene Pipe Coating [Electronic source]. Access mode: <https://stscom.ru/gost/003.pdf> (access date: January 15, 2019). (In Russian)
7. State Standard GOST 14760–69. Adhesives. Method of Determination of Tensile Strength (with Amendments No. 1, 2) [Electronic source]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200020782> (access date: January 15, 2019). (In Russian)
8. Potsius A.V. Adhesives, Adhesion, Bonding Technology. Saint Petersburg, Profession, 2007, 376 p. (In Russian)
9. Petrie E.M. Handbook of Adhesives and Sealants. McGraw-Hill, 2007, 902 p.
10. State Standard GOST 9.402–80. Unified System of Corrosion and Ageing Protection. Paint Coatings. Metal Surface Preparation for Painting (with Amendments No. 1, 2, 3) [Electronic source]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200003954> (access date: January 15, 2019). (In Russian)
11. Maryanko V.N. Gas-Plasma Spraying of Polymer Powder Paints. Promyshlennaya okraska = Industrial Painting, 2014 [Electronic source]. Access mode: <https://www.lkmportal.com/articles/gazoplazmennoe-napylenie-polimernyh-poroshkovyh-krasok> (access date: January 15, 2019). (In Russian)
12. Babaevsky P.G., Kulik S.G. Crack Resistance of Hardened Polymer Compositions. Moscow, Khimiya, 1991, 333 p. (In Russian)
13. State Standard GOST 411–77. Rubber and Glue. Methods for Determination of Metal Bond Strength at Separation (with Amendments No. 1, 2) [Electronic source]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200018627> (access date: January 15, 2019). (In Russian)