

Р.А. ХАЧАТРЯН

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭМАЛИРОВАННЫХ ПРОВОДОВ

Исследуется влияние физико-механических свойств окисных пленок металлов на прочность адгезионной связи полимеров с металлами. Показано, что соединение меди с эмалевыми пленками достигает максимальной адгезионной прочности при толщине пленки Cu_2O на меди 10^{-9}м .

Ключевые слова: адгезия, электрическое напряжение, лак, изоляция.

Высокое качество эмалированных проводов во многом обусловлено процессом адгезии эмалевой пленки к поверхности проволоки. Изучение данного вопроса становится особенно актуальным в производстве тончайших эмальпроводов. Вышеизложенное диктует необходимость изучения на основании литературных данных условий адгезии и смачивания медной проволоки эмальлаком с учетом степени коррозии поверхности медной проволоки.

В производстве эмалированных проводов важное значение имеет определение условий адгезии, поскольку чем больше величина адгезии эмалевой пленки к поверхности проволоки, тем выше качество эмалированных проводов [1].

Под адгезией понимают молекулярную связь между поверхностями приведенных в контакт разнородных тел. Адгезия обычно определяется по удельной силе и удельной работе разрушения адгезионного соединения, т.е. по адгезионной прочности. Последняя зависит не только от молекулярного взаимодействия на границе раздела фаз, но и от условий формирования соединений, формы и размеров образцов, механических характеристик соединяемых материалов, условий приложения разрушающего напряжения и многих других факторов, не имеющих к адгезии непосредственного отношения. При разрушении адгезионного соединения значительная часть работы затрачивается на деформацию компонентов адгезионного соединения. Адгезионная прочность может быть приравнена к адгезии только тогда, когда адгезионное соединение лишено каких-либо дефектов, а разрушение соединения производят с бесконечно малой скоростью. Практически эти условия невыполнимы, поэтому понятия адгезии и адгезионной прочности не могут быть отождествлены [2].

Используя такие термодинамические понятия, как свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение, можно описать некоторые этапы адгезионного взаимодействия, например, смачивание адгезивом поверхности субстрата. Процесс смачивания в производстве эмалированных проводов является одним из важнейших [3].

Рассмотрим условия смачивания жидкостью твердой поверхности. Если до соприкосновения с подложкой капля жидкости имела поверхность S_k , а поверхность твердой подложки – S_T , то в состоянии равновесия, когда жидкость образует на поверхности тела каплю определенной формы, площадь поверхности соприкосновения капли с подложкой составит $S_{Tж}$, а площадь поверхности капли – $S_{ж}$. Общая свободная поверхностная энергия в начальный момент равна

$$F_1 = S_k \gamma_{ж} + S_T \gamma_T, \quad (1)$$

а в конечный момент, после достижения равновесия, составит

$$F_2 = S_{ж} \gamma_{ж} + S_{Tж} \gamma_{Tж}. \quad (2)$$

Необходимое условие самопроизвольного протекания процесса смачивания заключается в том, чтобы происходило уменьшение свободной поверхностной энергии:

$$\Delta F = F_2 - F_1 < 0. \quad (3)$$

Тогда справедливо неравенство

$$\frac{\lambda_T - \lambda_{Tж}}{\gamma_{ж}} > \frac{S_{ж} - S_k}{S_{Tж}}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что при $\gamma_T > \gamma_{Tж}$ (где $\gamma_{ж}$, γ_T и $\lambda_{Tж}$ – поверхностные энергии, соответственно, жидкости, твердого тела и межфазная поверхностная энергия) происходит увеличение поверхности соприкосновения жидкости со средой ($S_{ж} > S_k$). Таким образом, смачивание термодинамически возможно при условии $\gamma_T > \gamma_{Tж}$.

Равновесие капли на поверхности твердого тела (без учета шероховатости поверхности и силы тяжести) подчиняется уравнению Юнга, из которого следует

$$\cos \theta = \frac{\gamma_T - \gamma_{Tж}}{\gamma_{ж}}, \quad (5)$$

где θ – краевой угол, или угол смачивания, т.е. угол между поверхностью твердого тела и касательной к контуру капли, проведенной через точку, в которой соприкасаются все три фазы (твердая, жидкая и газообразная), измеренную со стороны жидкости. Очевидно, при $\gamma_T < \gamma_{Tж}$ и $\cos \theta < 0$, т.е. когда жидкость не смачивает поверхность, величина θ должна быть больше 90° . В случае, когда угол смачивания меньше 90° , происходит частное смачивание.

При $\theta = 0$, т.е. когда не образуется конечный краевой угол, имеет место полное смачивание или растекание. Условие растекания жидкости по поверхности твердого тела выражается неравенством

$$\gamma_T > \gamma_{ж} + \gamma_{Tж}. \quad (6)$$

Таким образом, θ или $\cos \theta$ – мера смачивания, а растекание – частный случай смачивания.

Работа адгезии W_a характеризует взаимодействие двух конденсированных фаз в расчете на единицу площади контакта. Рассмотрим изменение свободной энергии, происходящее в трехфазной системе твердое тело – жидкость – газ при изотермическом отделении слоя жидкости от твердой поверхности.

При площади контакта $\omega_{Тж}$ работа W , затраченная на отделение жидкости от твердого тела, равна разности свободных поверхностных энергий в конечном и начальном состояниях системы:

$$W = (f_{ТГ} + f_{жГ} + f_{Тж})\omega_{Тж}. \quad (7)$$

Если фазы однокомпонентны, удельные свободные поверхностные энергии $f_{ТГ}, f_{Тж}, f_{жГ}$ равны соответствующим поверхностным натяжениям. Отсюда

$$W_a = \frac{W}{\omega_{Тж}} = \sigma_{ТГ} + \sigma_{жГ} - \sigma_{Тж}, \quad (8)$$

т.е. работа адгезии тем больше, чем сильнее взаимодействие с контактирующими фазами.

Работа когезии W_k характеризует взаимодействие частиц одной фазы. При изотермическом разделении объема жидкости на две части работа разделения в расчете на единицу поверхности равна $2\sigma_{жГ}$ (коэффициент 2 учитывает, что образуются новые поверхности). Отсюда $W_k = \sigma_{жГ}/2$.

Подставляя значения работы адгезии и когезии в (5), получим

$$\cos \theta_0 = \frac{(2W_a - W_k)}{W_k}. \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает, что величина равновесного краевого угла определяется соотношением сил притяжения жидкости к поверхности твердого тела и сил взаимного притяжения частиц жидкости. С этой точки зрения основные случаи взаимодействия жидкости с твердым телом реализуются при следующих соотношениях работы адгезии и когезии:

- несмачивание - $W_a < \frac{1}{2} W_k$;
- смачивание - $W_a > \frac{1}{2} W_k$;
- полное смачивание - $W_a > W_k$.

Работа адгезии всегда положительна, поскольку между телами любой природы всегда действуют силы молекулярного притяжения. Поэтому равновесные краевые углы всегда меньше 180° (т.е. нельзя реализовать полное несмачивание). Из уравнения (1) следует также, что чем меньше работа когезии W_k и, соответственно, поверхностное натяжение жидкости $\omega_{жГ}$, тем легче эта жидкость смачивает различные твердые тела. Напротив, жидкости с высоким поверхностным натяжением (например, жидкие металлы) не смачивают многие твердые тела.

Таким образом, для полного смачивания необходимо, чтобы работа адгезии, по крайней мере, была в два раза больше поверхностного натяжения жидкости на границе с окружающей средой.

В таблице приведены энергии для различных веществ [4].

Таблица

	Твердое тело неорганической природы	Поверхностная энергия, эрг/см.ч
1	Медь	1710
2	Алюминий	570
3	Железо	1910
Полимеры		
1	Поливинилбутираль	24
2	Полиуретановый лак, ул-1129 м	31,7
		35,4
3	Полиэфирный лак ПЭ-943	36,1

Из условия смачивания жидкостью твердой поверхности приходим к выводу, что для достижения высокой адгезии необходимо выполнение условия $\gamma_{\text{субст}} > \gamma_{\text{адг}}$.

При изучении адгезии полимеров к металлам установлено следующее:

1. Зависимость адгезионной прочности в системе металл-реактопласт от условий формирования соединения (в частности, температуры) оказывается более сложной, чем в системе металл-термопласт: в данном случае изменяются условия отверждения клеевого слоя, глубина отверждения и другие факторы, влияющие на прочность связи.

2. Установлено значительное влияние толщины и физико-механических свойств окислых пленок металлов на прочность адгезионной связи полимеров с металлами.

Вследствие активного влияния окислов на поверхности металлов на прочность адгезионного соединения исследованы процессы коррозии металлов, в том числе и меди в различных условиях. Показано, что:

а) при определенной влажности наиболее агрессивными средами для меди являются атмосферы газов SO_2 , H_2S , пары HCl , минеральные кислоты, органические кислоты, спирты; фенольные смолы действуют слабо;

б) рост температуры, как правило, ведет к интенсификации коррозии, изменению продуктов и характера коррозии. Учитывая, что для изготовления эмалированных проводов в основном используют медную проволоку, необходимо в первую очередь изучить процессы коррозии меди.

Коррозия меди сильно изменяется с ростом относительной влажности воздуха лишь при наличии загрязнений в атмосфере [5]. Например, содержание газа SO_2 оказывает влияние на коррозию меди лишь при наличии в воздухе минимального количества относительной влажности 50...60 %.

Резкое увеличение коррозии меди возникает лишь при влажности 7,5% - это критическая влажность, при которой резко возрастает скорость коррозии.

Содержание углекислого газа в атмосфере при малой влажности не влияет на поведение меди в атмосфере, содержащей только SO_2 или только CO_2 . При более высокой влажности CO_2 и SO_2 оказывают менее агрессивное действие, чем лишь один SO_2 . Введение HCL в присутствии SO_2 приводит к ускорению коррозии. Сухой газ H_2S при нормальных температурах – весьма слабый коррозионный агент.

Влажный газ H_2S - сильный реагент (медь сильно изменяет внешний вид). Влияние температуры на скорость коррозии обычно возрастает, так как с ростом температуры увеличивается кинетика электрохимических реакций.

Таким образом, для достижения высокой адгезии необходимо, чтобы поверхностная энергия $\gamma_{\text{ж}}$ имела высокие значения, при этом должно выполняться условие $\gamma_{\text{T}} > \gamma_{\text{Tж}}$, обеспечивающее смачивание адгезивом поверхности субстратов. В общем случае можно считать, что для достижения высокой адгезии необходимо выполнение условия $\gamma_{\text{субст}} > \gamma_{\text{адг}}$.

Установлено значительное влияние толщины физико-механических свойств окисных пленок металлов на прочность адгезионной связи полимеров (в частности, соединение меди с полиуретановыми и полиэфирными лаками при толщине пленки Cu_2O на меди $\sim 10^{-9}\text{м}$) [5].

Зависимость окисления меди от температуры в атмосфере воздуха сводится к отысканию взаимосвязи между скоростью окисления и временем (см. рис.).

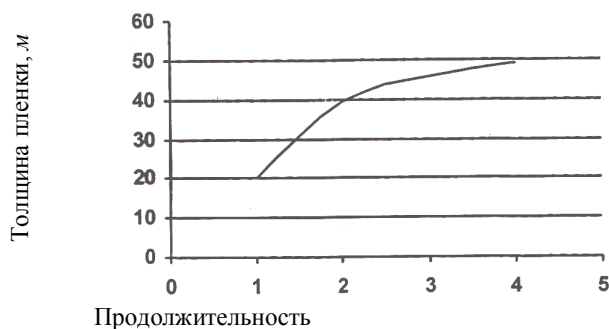


Рис. Влияние продолжительности окисления меди на толщину окислой пленки

Выводы

1. Для достижения высокой адгезии необходимо выполнения условия $\gamma_{\text{субст}} > \gamma_{\text{адг}}$.
2. Установлено значительное влияние толщины физико-механических свойств окисных пленок металлов на прочность адгезионной связи полимеров с металлами (в частности, соединение меди с эмальпленками достигает максимальной адгезионной прочности при толщине пленки Cu_2O на меди $\sim 10^{-9}\text{м}$).
3. Выявлено, что при определенной влажности наиболее агрессивными средами для меди являются атмосфера газов SO_2 , H_2S , пары HCL .
4. Показано, что рост температуры, как правило, ведет к интенсификации коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. N 638554. Способ получения модифицированного поливинилформальэтилала / **Р.А. Хачатрян** и др. - 1986.
2. **Кубашевский О., Гибкинс.** Окисление металлов и сплавов.-М.: Металлургия, 1985.
3. **Берсон В.С., Хачатрян Р.А.** Исследование возможности создания лакононосящих устройств с жесткими разъемными калибрами для высокоскоростных горизонтальных эмальагрегатов: Отчет. Инв. N 5925931 от 11 марта 1981.
4. **Розенфельд И.Л.** Атмосферная коррозия металлов. -М.: Изд. АН СССР, 1980. -22 с.
5. **Хачатрян Р.А.** Определение оптимального числа проходов при эмальировании проводов // Тезисы докладов НТК. - Ташкент, 1980.- С. 11-13.

ГИУА(П). Материал поступил в редакцию 11.07.2009.

Ռ.Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎԻՃԱԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՄԱԼԱՊԱՍ ՆԱԴՈՐԴԻՉՆԵՐԻ ԱՂԶԵԶԻՈՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Դիտարկվում է մետաղների օքսիդային թաղանթի ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների ազդեցությամբ պոլիմերների ադիզիվայի կապի ամրությունը մետաղների հետ, ցույց է տրված, որ պղնձի և էմալթաղանթների միացման դեպքում ադիզիվայի ամրությունը հասնում է իր առավելագույն մեծությանը Cu_2O – ի 10^{-9} մ հաստության դեպքում:

Առանցքային բառեր. ադիզիվ, էլեկտրական լարում, լաք, մեկուսիչ:

R.H. KHACHATRYAN

SURFACE STATE INFLUENCE ON ADHESIVE PROPERTIES OF ENAMEL WIRES

The physical-mechanical property influence of metal oxide films on polymer adhesive bond strength with metals is studied. It is shown that copper compound with enamel films reaches maximum adhesion strength when the film thickness is Cu_2O on copper 10^{-9} m.

Keywords: adhesion, voltage, varnish, insulation.