

ARTYKUŁY I MATERIAŁY

Wiesław JARGULIŃSKI*

Janusz SZELKA**

EKSPERYMENTY Z ELEKTRYCZNĄ WARSTWĄ PODWÓJNĄ NA GRANICY METAL TWORZYWO SZTUCZNE

1. Wstęp

Publikacja jest podsumowaniem wszystkich badań eksperymentalnych, przeprowadzonych na naszej uczelni i w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej w ramach prac naukowo- badawczych, dotyczących zmian wytrzymałości zmęczeniowej metali powlekanych tworzywem sztucznym. Chciano dociec związku między wytrzymałością zmęczeniową, a elektryczną warstwą podwójną powstającą samorzutnie na granicy metalu i powłoki. Opisane zostały wszystkie doświadczenia z tego zakresu znane autorom i przytoczone opinie cytowanych autorów.

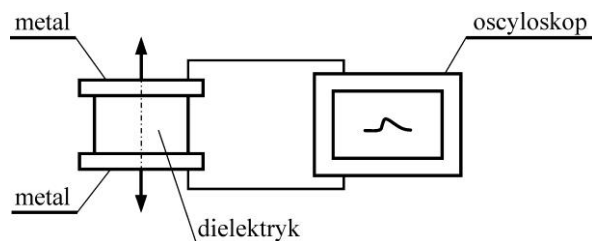
Elektryczna warstwa podwójna EWP na granicy metal-tworzywo sztuczne odkryta została w 1953r. przez S. Skinnera i współautorów [11,12]. Zastosowali oni układ pokazany na rys.1 , składający się z próbki, którą stanowiły dwie miedziane płytki sklejone tworzywem sztucznym, przewodów i oscyloskopu.

W trakcie rozrywania próbki, jak pokazano strzałkami na ekranie oscyloskopu, pokazywał się „ pik” świadczący o przepływie prądu elektrycznego. Najwyższe „ piki” otrzymano, kiedy rozerwanie następowało na granicy metal tworzywo sztuczne (dielektryk). Autorzy podali, że na tej granicy istnieje elektryczna warstwa podwójna (EWP), podobna do kondensatora elektrycznego i jej rozdzielanie powoduje przepływ prądu przez oscyloskop. Według autorów przyciąganie się różnoimiennych ładunków elektrycznych tej warstwy stanowi część siły adhezji powłoki z tworzywa sztucznego do metalu. Według nich wartość tej siły początkowo szybko rośnie wraz z grubością powłoki, aż do pewnej stałej wartości niezależnej już od grubości tworzywa sztucznego. Źródłem elektronów wchodzących do tworzywa – dielektryka jest, wg autorów [11,12], chmura elektronowa nad powierzchnią metalu. Elektrony te osiągają największą gęstość na powierzchni styku metalu i tworzywa sztucznego, natomiast maleje ona szybko w miarę oddalania się w głąb dielektryka. Przeprowadzono dalsze badania nad wykryciem istnienia EWP, powtarzając badania autorów [11,12], udoskonalając układ

* dr inż. Wiesław JARGULIŃSKI – były pracownik Wyższej Szkoły Oficerskiej Wojsk Lądowych

** dr hab. inż. Janusz SZELKA - prof. Wyższej Szkoły Oficerskiej Wojsk Lądowych

pomiarowy poprzez dodanie wzmacniacza ładunków i rejestratora [2,3]. Elektryczną warstwę podwójną (EWP) na granicy z metalem miały: żywica epoksydowa Epidion 5, PCW, polietylen, octano maślan. Nie miały jej papier i szkło. Znaki EWP były różne, uzyskiwano przepływ prądu elektrycznego w obu kierunkach.



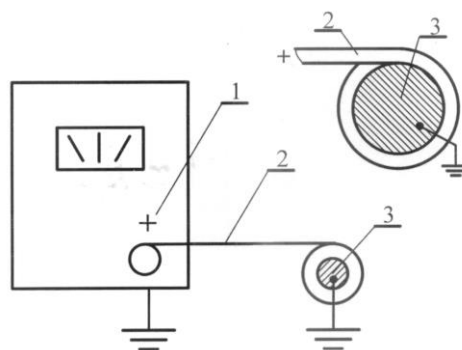
Rys. 1. Schemat układu pomiarowego

Elektryczna warstwa podwójna podobna do kondensatora elektrycznego powstaje w sposób naturalny. można więc Podziałać na nią polem elektrostatycznym.

2. Wpływ pola elektrostatycznego

Postanowiono przeprowadzić badania zmęczeniowe na metalowych próbkach powlekanych tworzywem sztucznym mających na granicy metal dielektryk elektryczną warstwą podwójną. Zastosowano układ elektryczny pokazany na rys. 2, składający się z próbnika przebicia dającego stałe wysokie napięcie (do 5 kV) oraz izolowanego przewodu nawijanego zwój przy zwoju na powlekaną próbkę. Metalową próbkę podłączono do minusa próbnika i uziemiono, plus podłączono do przewodu nawijanego, tak że powłoka z tworzywa sztucznego znajdowała się w polu elektrostatycznym wytworzonego W ten sposób sztucznego kondensatora elektrycznego. Wybrano dwa rodzaje tworzywa sztucznego użytego na powłoki, różniące się znakami EWP: żywicę epoksydową Epidian 5 i PCW. Jako metale na próbki wybrano miedź i stali [4, 5].

Badania zmęczeniowe przeprowadzono przy stałym napięciu 2 kV, którego wartość dobrano eksperymentalnie [3, 4, 5]. Porównywano żywotności zmęczeniowe pakietów próbek obciążanych na tym samym poziomie naprężenia, z przyłożonym napięciem 2 kV i bez przyłożonego napięcia. Na jeden pakiet przypadało 6-8 próbek.

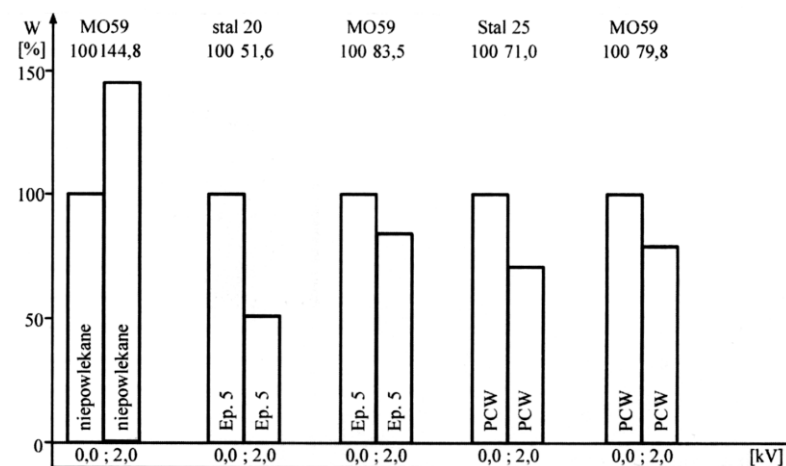


Rys. 2. Układ elektryczny do badań

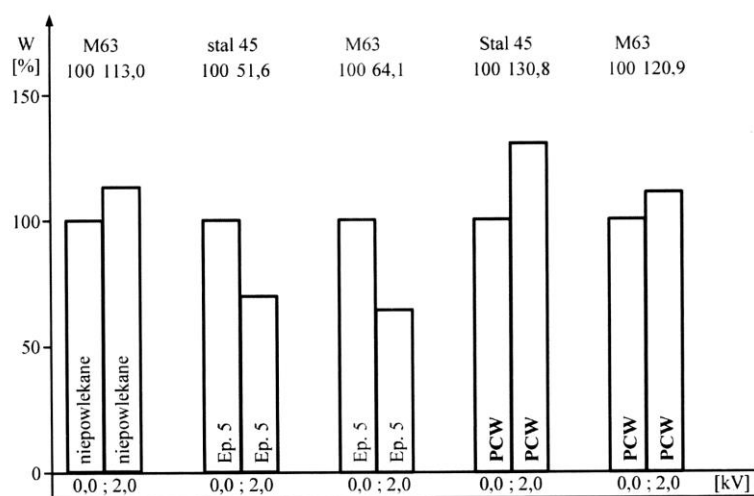
1 – próbnik przebicia, 2 – przewód izolowany, 3 – próbka z nawiniętym przewodem

Badania zmęczeniowe przeprowadzono dla obustronnego skręcania i wahadłowego płaskiego zginania dla $R = -1$. Wszystkie powłoki miały jednakową grubość 0,1 mm. Szcze-

główne dane dotyczące materiałów, urządzeń i opisu badań zawarte są w sprawozdaniu z pracy badawczej [5]. W wyniku badań otrzymano zmiany żywotności zmęczeniowej, przyrosty i spadki, w zależności od rodzaju użytej powłoki oraz stosowanego obciążenia. Procentowe zmiany żywotności zmęczeniowej przedstawiono w formie wykresów słupkowych na rys. 3 i rys. 4.



Rys. 3. Zmiany żywotności zmęczeniowej dla obustronnego skręcania



Rys. 4. Zmiany żywotności zmęczeniowej dla obustronnego zginania

Dla powłok z żywicy epoksydowej Epidian 5 otrzymano spadki żywotności zmęczeniowej niezależnie od materiału próbki i rodzaju obciążenia.

Dla powłok z PCW otrzymano spadki żywotności zmęczeniowej dla obciążenia niezależnie od materiału próbek, ale uzyskano wzrost żywotności zmęczeniowej dla obciążenia zginaniem również niezależnie od rodzaju metalu próbek.

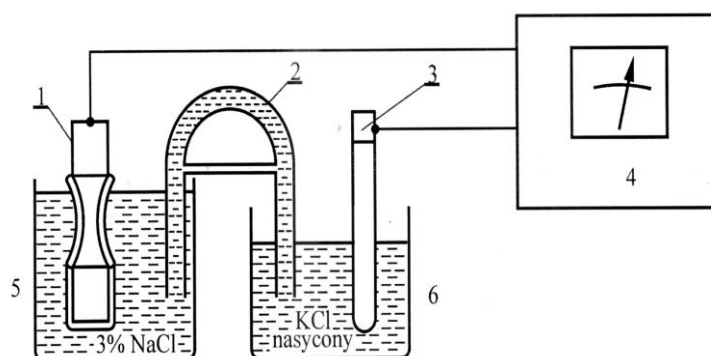
3. Potencjał elektrodowy i adhezja

Wyniki badań zmian wytrzymałości zmęczeniowej w polu elektrostatycznym zwróciły uwagę na rolę adhezji powłoki z tworzywa sztucznego do metalu i na jej związek z wytrzymałością zmęczeniową próbek powlekanymi. Według autorów [1, 10, 11, 12] część wartości sił adhezji pochodzi od EWP.

Poniżej opisano badania eksperymentalne związane z tym zagadnieniem, a wykonane przez autorów [1, 7]. Dotyczyły one:

- pomiarów potencjału elektrodowego metali powlekanych tworzywem sztucznym, posiadającym EWP;
- pomiarów wartości siły adhezji powłoki do metalicznego podłoża, a także zmian wytrzymałości zmęczeniowej.

Były to pomiary porównawcze, łączące te trzy eksperymenty w jedną całość. Układ do pomiaru potencjału elektrodowego jest prosty. Jego schemat pokazano na rys. 5. Badanie polega na pomiarze potencjału elektrody metalowej powlekanej tworzywem sztucznym wobec elektrody wzorcowej (przeważnie kalomelowej) przy pomocy czułego przyrządu (mostka potencjometrycznego), potencjometrycznego ciągu dłuższego okresu czasu (pięć godzin). Uzyskane wyniki przedstawia się na wykresach funkcji potencjał – czas.

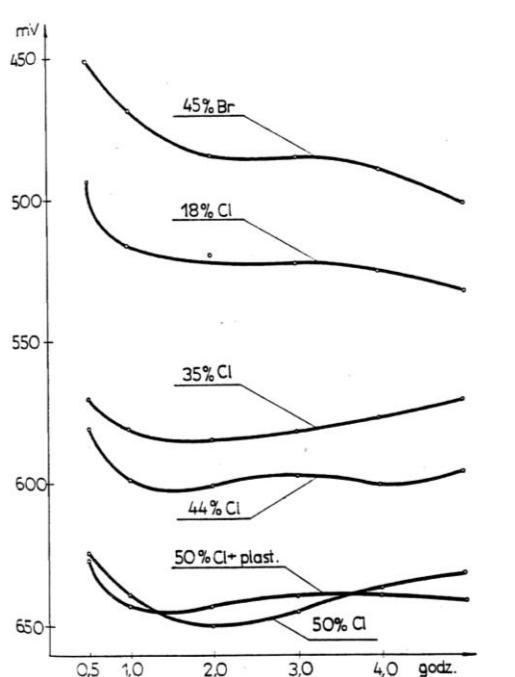


Rys. 5. Układ do pomiaru potencjału elektrycznego:

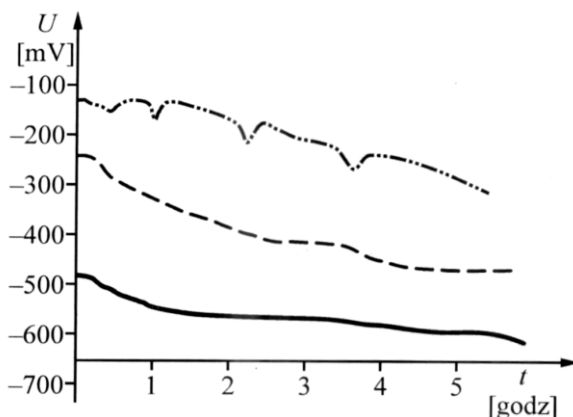
- 1 – badana próbka, 2 – klucz elektrolityczny, 3 – elektroda kalomelowa, 4 – mostek potencjometryczny, 5 – naczynie elektrolityczne z 3 % roztworem NaCl, 6 – naczynie elektrolityczne z nasyconym roztworem KCl

Na rys. 6 zaprezentowano krzywe potencjału elektrodowych próbek ze stali St3S powlekanych chlorowcowanym i bromowanym polietylenem [1]. Na osi odciętych oznaczono czas (w godzinach), a na osi rzędnych potencjał o wartościach ujemnych (ujemnych Mv). Próbki z powłoką zawierającą mniej chloru (np. 18 % Cl) mają wyższy potencjał od tych zawierających go więcej (np. 50 % Cl).

Na rys. 7 w formie wykresów podano wyniki pomiarów potencjału elektrod wykonanych za stali 20 powlekanych powłokami żywicy epoksydowej Epidian 5 i PCW. Widać wyraźnie, że w porównaniu do czystego metalu, przesunięcie tego potencjału występuje w kierunku wartości dodatnich, większe dla Epidian 5 aniżeli dla PCW [6].



Rys. 6. Potencjały elektrod z chlorowanego i bromowanego polietylenu na stali St3S



Rys. 7. Potencjały elektrod ze stali 20 powlekanych tworzywem sztucznym:
 — niepowlekane, - - - - PCW, - · - · - Epidian 5

Pomiary potencjałów elektrodowych świadczą o porowatości powłok z tworzyw sztucznych [1]. Im powierzchnia pór i kanalików jest mniejsza, tym bardziej występuje utrudnienie dla przepływu jonów elektrolitu, a także większe jest przesunięcie potencjału w kierunku wartości dodatnich i tym bardziej powłoka jest szczelna.

Adhezją nazywamy zjawisko powierzchniowe polegające na oddziaływaniu typu fizycznego bądź chemicznego między ciałami stałymi przy ich kontakcie molekularnym [10]. Połączenia adhezyjne powstają dzięki siłom przyciągania między cząstkami stykających się ośrodków. W warstwie adhezyjnej mogą też powstawać wiązania chemiczne [10].

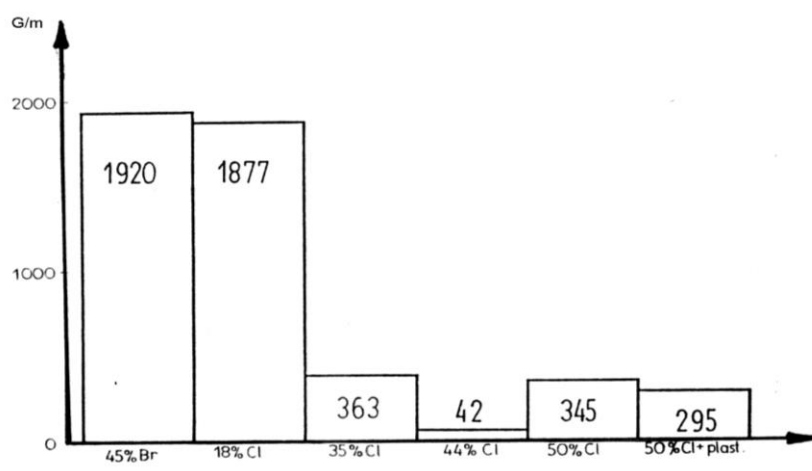
Część siły adhezyjnej powstaje z faktu istnienia na granicy metal-tworzywo sztuczne elektrycznej warstwy podwójnej. Przyciąganie się ładunków powierzchniowych o przeciwnych znakach wnosi dodatkowy wkład do przyciągania adhezyjnego spowodowanego przez siły międzycząsteczkowe [10]. Uważają tak również autorzy [11, 12]. Pracę adhezji wyznacza

się doświadczalnie, przy czym wyniki pomiarów nie zawsze są powtarzalne [10]. Na rys. 8 przedstawiono wyniki pomiarów sił adhezji pomierzone przez cytowanego poprzednio autora [1], a w tab. 1 podano wyniki pomiarów stopnia adhezji dla powłoki z PCW i żywicy Epidian 5 [7]. Autor [1] mierzył siłę adhezji powłoki polietylenowej na miedzianym podłożu. Była to próba na ścinanie powłoki. Wyniki (podane w G – gramach siły przypadającej na 1 m szerokości powłoki) przedstawiano na wykresach słupkowych. Powłoki zawierające 45% Br i 18% Cl, mające największe przesunięcie potencjału elektrodowego w kierunku dodatnim, mają najwyższe wartości siły adhezji.

Podobnie powłoka z żywicy Epidian 5 (tab. 1) dająca większe przesunięcie potencjału elektrodowego w kierunku dodatnim w porównaniu do powłoki z PCW, wykazuje wyższe wartości sił adhezji do stali zarówno dla ścinania (wartości R_t), jak i dla rozrywania (wartości R_m). Polietylen, żywica Epidian 5 i PCW tworzą na granicy z metalem elektryczną warstwę podwójną [1, 2, 3, 4, 6, 11, 12].

Tabela 1. Średnie wartości z pomiarów stopnia adhezji powłoki do metalu

Rodzaj tworzywa	Stal 20	Stal 45	
	R_t	R_t	R_m
	$\frac{MN}{m^2}$	$\frac{MN}{m^2}$	$\frac{MN}{m^2}$
PCW	0,139	0,107	0,033
Epidian 5	12,622	16,078	0,259

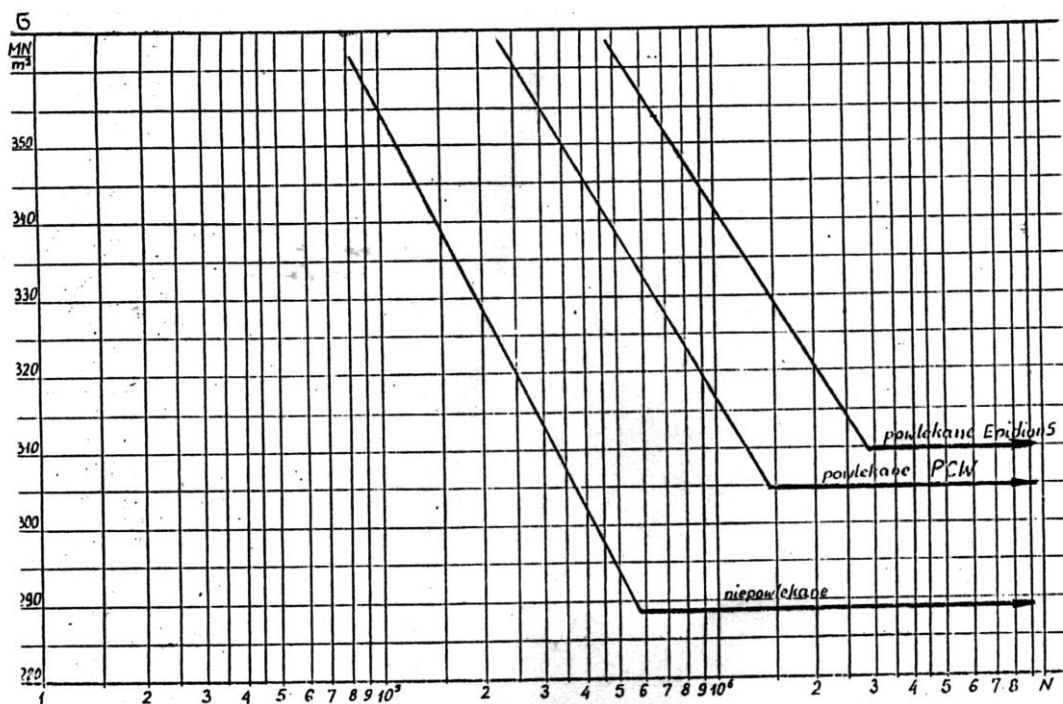


Rys. 8. Zależność adhezji powłoki z polietylenu od zawartości chlorowca, 1000 g = 9,81 N

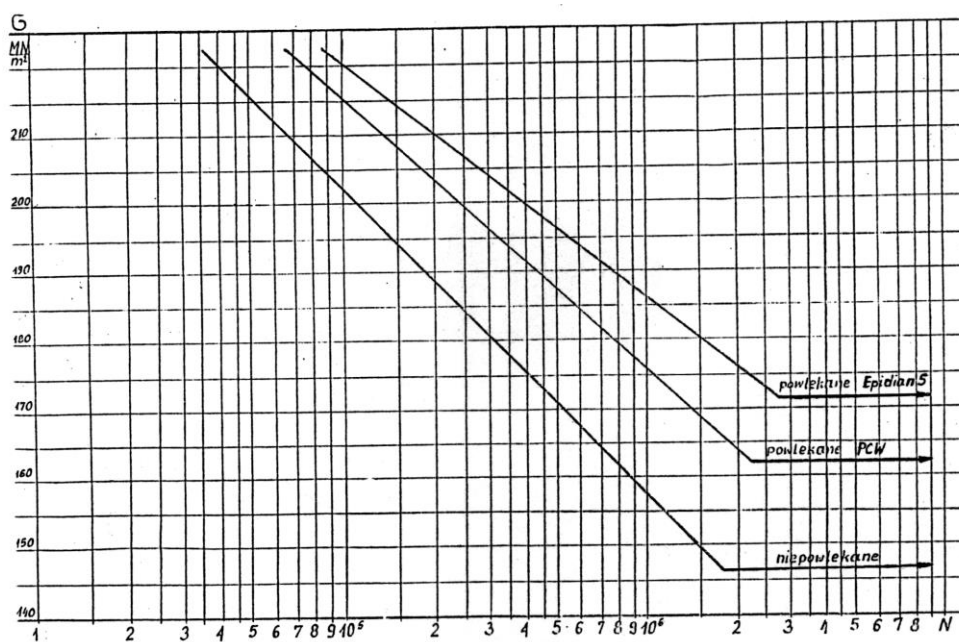
Wyniki badań zmęczeniowych próbek stalowych powlekanych żywicą epoksydową Epidian 5 i PCW, obciążanych zginaniem i skręcaniem, korespondują z wynikami pokazanymi na rys. 7 i w tab. 1. Pokazano je na rys. 9 i rys. 10 [7].

W całym zakresie zmęczenia, dla zginania (stal 45) i skręcania (stal 20), przyrost wytrzymałości zmęczeniowej są większe dla powłoki z żywicy Epidian 5 w porównaniu do PCW.

Również powłoka z żywicy Epidian 5 wykazuje większe przesunięcie potencjału elektrodowego w kierunku dodatnim (rys. 7) i większą wartość sił adhezji do metalu (tabela 1), co według autora [1] świadczy o jej większej szczelności w porównaniu do powłoki z PCW.



Rys. 9. Wytrzymałość zmęczeniowa stali 45 powlekanych żywicą Epidian 5 i PCW badanych na obustronne zginanie



Rys. 10. Wytrzymałość zmęczeniowa stali 20 powlekanych żywicą Epidian 5 i PCW badanych na obustronne skręcanie

4. Wpływ grubości próbki

Autorzy pracy [11, 12] podali, że źródłem elektronów, które wnikają do powłoki z tworzywa sztucznego jest chmura swobodnych elektronów będąca nad powierzchnią metalu przed jej nałożeniem.

Największą gęstość osiągają te elektrony na powierzchni metalu i tworzywa sztucznego. Maleje ona szybko w miarę oddalania się od niej w głąb tworzywa sztucznego. Postawiono sprawdzić podaną przez autorów [11, 12] zależność gęstości elektronów w funkcji grubości powłoki. Wykorzystano układ z rys. 1, w którym zastosowano wzmacniacz pozwalający na dokładną rejestrację przebiegu „pików”. Dielektryk przylegał do dolnej płytki, a górna płytka metalowa (mosiężna) była przykładana i odrywana.

Odrywanie górnej płytki wiązało się z likwidacją elektrycznej warstwy podwójnej przez jej rozerwanie. Wykonano badania na trzech grubościach polietylenu. Na jeden punkt pomiarowy (na jedną grubość powłoki) przypadło od 3 do 6 pomiarów.

Starano się zachować jednakowe prędkości odrywania górnej płytki, posługując się specjalnie wykonanym przyrządem odrywającym opisanym w pracy [4].

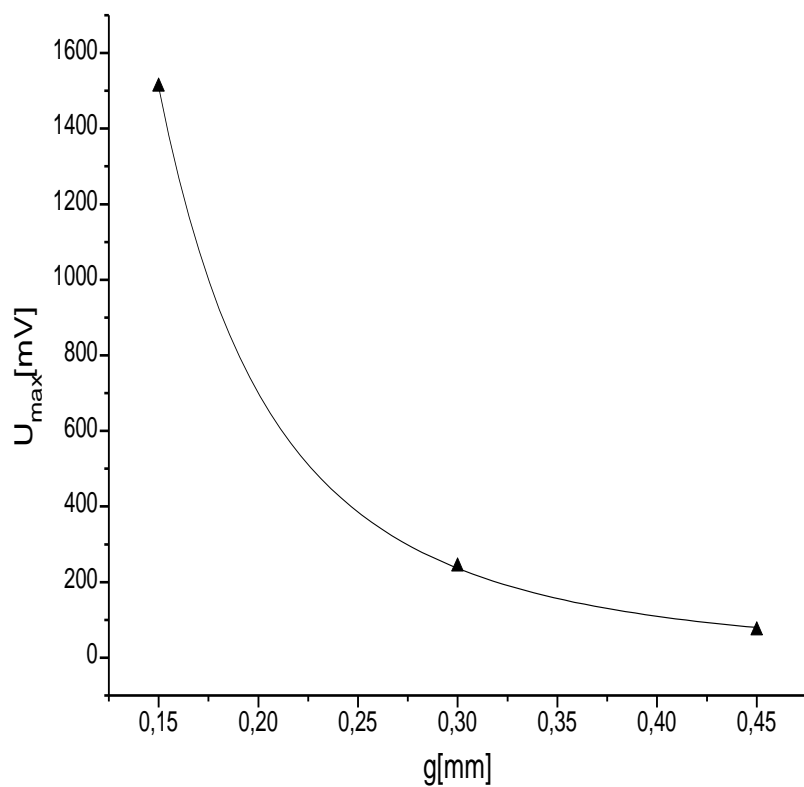
W tab. 2 podano średnie wartości wysokości „pików” (w mV) oraz średnie wartości pola P pod wykresami tych „pików” (w mV · μ s – miliwołty razy mikrosekundy).

Wartościom pól pod wykresami „pików” odpowiada wielkość ładunku elektrycznego (ilość elektronów) płynąca przez układ pomiarowy w chwili likwidacji EWP przez jej rozerwanie.

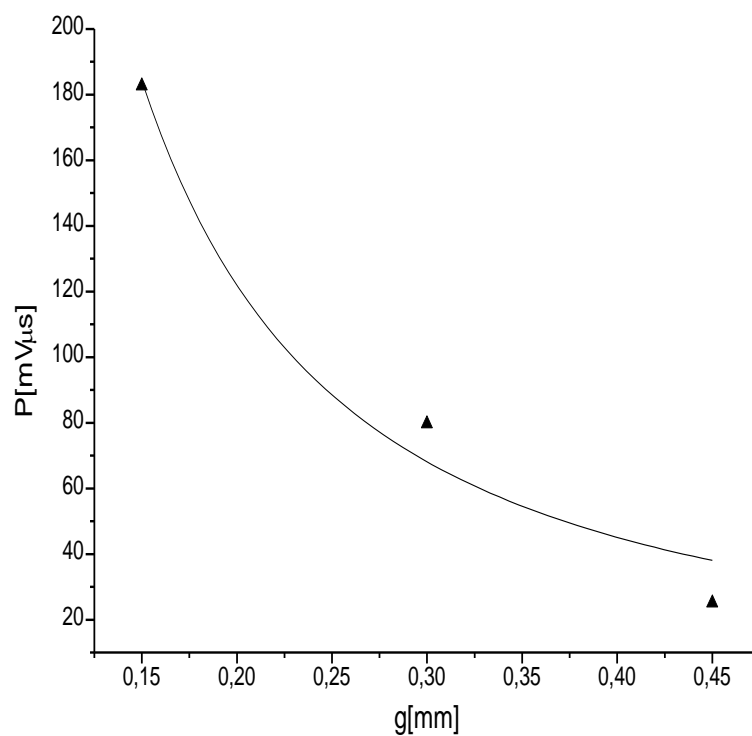
Tabela 2. Średnie wartości U_{\max} i P

Lp	Grubość powłoki [mm]	Wartość „pików” U_{\max}	Pole pod wykresem P
1	0,15	1510,30	182,650
2	0,30	240,90	79,657
3	0,45	71,80	25,047

Na rys. 11 i 12 przedstawiano wyniki z tab. 2 w formie wykresów. Kształty tych wykresów odpowiadają wykresom teoretycznym podanym przez autorów [11, 12].



Rys. 11. Zmiany średnich wartości napięcia U_{\max} w funkcji grubości powłoki g



Rys. 12. Zmiany średnich wartości pól P pod „pikami” w funkcji grubości powłoki g

5. Wnioski

1. Działanie silnym polem elektrostatycznym na metale powlekane tworzywem sztucznym mające na granicy z nią elektryczną warstwę podwójną zmienia ich wytrzymałość zmęczeniową.
2. Występuje powiązanie między zmianą potencjału elektrodowego, szczelnością powłoki, wartością siły adhezji i wytrzymałością zmęczeniową metali powlekanych tworzywem sztucznym mającym na granicy z nim elektryczną warstwę podwójną.
3. Występuje zależność między grubością powłoki, a gęstością elektronów zawartych w tworzywie sztucznym mającym EWP. Wraz z grubością warstwy powłoki następuje gwałtowny spadek wielkości tej gęstości elektronów.

Literatura

1. Grzybowski Z., Badania wpływu niektórych podstawników w modyfikowanym polietylenie na jego własności antykorozyjne. Praca doktorska, ITOiTS Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1976 r.
2. Jarguliński W., Kielanowski W., Kunert J., Pietrzak L., Wpływ elektrycznej warstwy podwójnej na własności mechaniczne kompozycji metal-tworzywo sztuczne, III Konferencja naukowo-techniczna, Szklarska Poręba, 10-12.09.2001 r. s. 67-72.
3. Jarguliński W., Szelka J., Oddziaływanie pola elektrostatycznego na trwałość zmęczeniową metali, IX Krajowa Konferencja Mechaniki Pękania, Kielce-Cedzyna, 14-17.09.2003 r., s.121-127.
4. Szelka J z zespołem, Dynamika EWP w polu naprężeń metalowych konstrukcji składanych, WSOWLąd., WPPT, sprawozdanie z badań , etap II, Wrocław 2004 r.
5. Jarguliński W., Kielanowski W., Kunert J., Pietrzak L., Wpływ pola elektrycznego na wytrzymałość zmęczeniową metali, WSO im. T. Kościuszki, sprawozdanie z badań, Wrocław 2002 r.
6. Jarguliński W., Szelka J., Elektryczna warstwa podwójna a wytrzymałość zmęczeniowa metali, XX Sympozjum Zmęczenie i Mechaniki Pękania, Bydgoszcz-Pieczyska, 2004 r., s.121-127.
7. Jarguliński W., Wpływ pokryć z tworzyw sztucznych na wytrzymałość zmęczeniową stali przy zginaniu i skręcaniu, praca doktorska, IMiMT Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1977 r.
8. Jarguliński W. Szelka J., Wiewiórski P., Wykorzystanie elektrycznej warstwy podwójnej (EWP) w pomiarach konstrukcji metalowych, Zeszyty Naukowe WSOWLąd., Nr 1 (135), 2005 r., s. 51-57.
9. Jarguliński W. Szelka J., Wiewiórski P., Siła adhezji w wytrzymałości zmęczeniowej metali powlekanych tworzywem sztucznym, Zeszyty Naukowe WSOWLąd., Nr 3, 2005 r., s. 51-57.
10. Przygocki W., Włochowicz A., Fizyka polimerów, PWN, Warszawa 2001 r., rozdz 1.2 i s.234 i 235.
11. Skinner S., Savage R., Rutzler J., Electrical Phenomena in Adhesion Elektron Atmospheres in Dielectrics, Journal of Applied Physics, volume 25, No 4, 1953 r., s. 438-450.
12. Skinner S., Savage R., Rutzler J., Electrical Phenomena in Adhesion Elektron Atmospheres in Dielectrics, Journal of Applied Physics, volume 25, No 8, 1954 r., s. 1055.