第 16 卷 第 2 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 2
1999 年 5 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA May 1999

耐磨胶粘涂层的动态吸湿过程研究

郭源君 文建国 谢献忠 刘泽军*
(湘潭工学院 基础科学部, 湖南 湘潭 411201) (* 华天集团新材料研究所, 长沙 411000)

摘 要 依据矩形试件吸湿过程的实测数据描绘出涂层材料的吸湿浓度与吸湿应变曲线, 同时利用 Fick 扩散定律的有关吸湿结论进行数据处理得到了扩散系数近似值。以此为基础, 进一步分析了实用涂层的吸湿浓度变化规律及吸湿引起的内应力。结果表明, 涂层平衡吸湿浓度 4% 左右, 而相对材料初始强度, 吸湿引起的内应力很小。

关键词 耐磨涂层, 吸湿, 吸湿应力
中图分类号 TB332; V258

耐磨胶粘涂层为树脂基颗粒填充复合材料, 用于水轮机叶片磨蚀区的修复和预保护, 效果很好且施工方便, 成本低[1]。因涂层浸于水中, 吸湿对其性能影响很大, 涂层吸湿特性的研究结论是其强度与寿命预测的重要依据。

曾经研究了耐磨胶粘涂层固化过程产生的残余应力及吸湿不均匀性[2, 3], 本文中研究涂层材料的有关吸湿特性, 并以此为基础分析了实用涂层近表面区域的吸湿浓度及吸湿应力。

1 试件吸湿过程实测与分析

1.1 涂层材料的平衡吸湿浓度与扩散系数

试件浸水 t 时间的吸湿浓度 $C(t)$ 由下式计算:

$$C(t) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: W ——试件浸水 t(天)时的重量; W_0——试件浸水前(干燥)的重量。

另一方面, 有研究表明, 吸湿过程与热传导一样均符合 Fick 扩散定律, 且针对矩形试件吸湿边界条件解得吸湿浓度理论公式[4, 5]

$$C(t) = \frac{4C_m}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{b} + \frac{1}{h} \right) \qquad (t < T) \tag{2}$$

式中: C_m ——试件材料平衡吸湿浓度(最大吸湿浓度); D ——扩散系数(mm^2/天); t——吸湿时间(天); T ——达到平衡吸湿浓度时所用浸湿时间(天); l, b, h ——试件长, 宽, 厚(mm)。

为减少测试过程的时间, 本研究采用矩形薄片试件, 则有 $\frac{1}{h} \gg \frac{1}{l} + \frac{1}{b}$, (2) 式简化为

$$C(t) = \frac{4C_m}{\sqrt{\pi} h} \sqrt{Dt} = k\sqrt{t} \qquad (t < T) \tag{3}$$

收修改稿、初稿日期: 1998-11-24, 1998-08-12。湖南省计委 94、97 连续资助项目

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

令上式中　$k=\frac{4C_m}{\sqrt{\pi h}}\sqrt{D}$　则　$D=\frac{\pi}{16}\left(\frac{kh}{C_m}\right)^2$　(4)

k 为 $C(t)$ 曲线上某点的切线斜率, 由实测数据描出 $C(t)$ 曲线, 则可从曲线上直接读取 C_m 值, 同时可由曲线上 N 个点的切线斜率平均值 k 代入(4)式计算涂层材料扩散系数的近似值。

实测过程按玻璃钢浸水试验标准(GB 2527—81)进行。分析天平称重。试件尺寸 30 mm ×20 mm ×1 mm。试件所用涂层材料配方见表 1。

表 1　各试件材料配方

Table 1　Different prescription of material

试件号	胶料	固化剂	填充量/%
1	复合树脂	固 1 号	0
2	复合树脂	固 2 号	0
3	复合树脂	固 1 号	30
4	复合树脂	固 1 号	50

根据实测数据描出表 1 中四种配方试件的 $C(t)$ 曲线如图 1 所示。

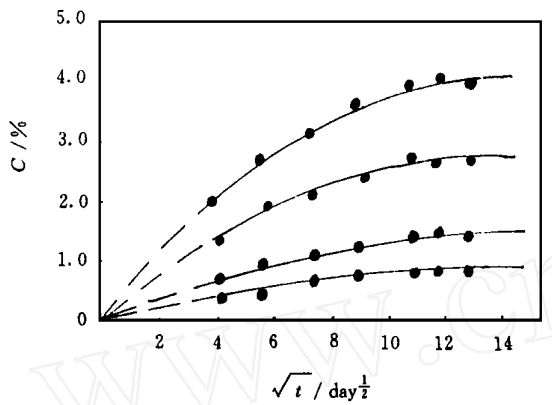

图 1　各配方吸湿曲线

Fig. 1　Absorbing moisture consistency curves of different prescription

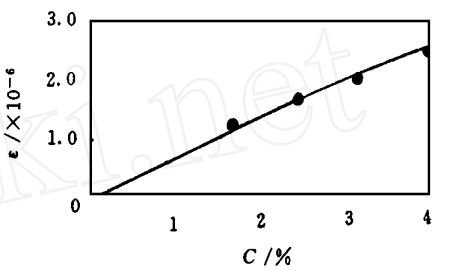

图 2　吸湿应变曲线

Fig. 2　Strain curves of absorbing moisture

由图 1 读得各配方材料的 C_m 值如下:

$$C_{m1}=0.8\%,\ C_{m2}=1.2\%,\ C_{m3}=2.8\%,\ C_{m4}=4.1\%$$

取 $C(t)$ 曲线上三个点的切线斜率计算平均 k 值

$$k_1=0.00125,\ k_2=0.002,\ k_3=0.0048,\ k_4=0.00725$$

将 C_m、k 代入(4)式, 分别计算得出各配方材料扩散系数(化成 mm^2/s)

$$D_1=5.5\times10^{-8},\ D_2=6.3\times10^{-8},\ D_3=6.6\times10^{-8},\ D_4=7.0\times10^{-8}$$

可见涂层材料吸湿特性与配方有关, 随填充量增大, 吸湿增加且扩散系数增大。

1.2　涂层材料的吸湿应变与吸湿系数测试

为分析实用涂层的吸湿应力, 本研究中同时实测了试件吸湿线应变 ϵ 与吸湿浓度的关系曲线 $\epsilon(C)$。测定方法是, 在试件长度方向标定出浸水前的有效长度(可认为各向同性), 在光电显微镜下测出具体数值。吸湿前有效长度为 l_0, 经 t 天吸湿后达到吸湿浓度 C 时的值为 l_C, 吸湿线应变表示为

$$\epsilon(C)=\frac{l_C-l_0}{l_0}\qquad(5)$$

对于填充量为 50% 的涂层(接近实用配方), 绘出试件应变曲线如图 2 所示。可以看出吸湿线应变与吸湿浓度基本成线性关系, 令图线斜率为 β, 称为吸湿系数, 则有关系

$$\epsilon(C)=\beta C\qquad(6)$$

计算得 $\beta\approx6.5\times10^{-4}$。这样, 服从于同一扩散定律的吸湿与热传递两种情况, 其应力分析也应

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

服从相同的定律和结论。

2 实用涂层吸湿浓度与吸湿应力分析

2.1 分析模型

涂于机械磨蚀面的耐磨胶粘涂层, 因吸湿边界不同, 用 FICK 定律得出的吸湿浓度规律将有别于(3)式, 实用涂层面积可达数平方米, 厚度在 8～10 mm, 因吸湿是由表及里的缓变过程, 对吸湿反应敏感的是涂层中近表面区域, 吸湿破坏也应首先发生于该区域。实测表明[2], 粘结界面对近表面区域的约束作用可忽略, 这样, 对该区域的吸湿浓度与吸湿应力分析都可简化为半无限体模型, 认为材料各向同性, 吸湿浓度与应力均对称于 Z 轴(厚度方向), 二者还具有动态特征。

2.2 实用涂层吸湿浓度分析

显然, 这是一维问题, 应用 FICK 扩散定律分析如下:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned} &C(z,0) = 0,\ \lim C(z,t) < M\ (\text{有界}) \\ &C(0,t) = C_m t/T \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

式中: C、C_m、D、T 均与前述相同。(8)式的边界条件针对实用涂层列出(半无限模型)。

显然, (7)、(8)方程与半无限模型的热传导相同。应用拉氏变换法不难求得以下余误差函数形式的解

$$C(z,t) = \frac{2C_m}{T\sqrt{\pi}}\int_{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-V^2}\left(t - \frac{Z^2}{4DV^2}\right)dV \tag{9}$$

将(9)式展开并分步积分有

$$C(z,t) = \frac{2C_m}{T\sqrt{\pi}}\left[\left(t - \frac{Z^2}{2D}\right)\int_{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-V^2}dV - \frac{Z\sqrt{t}}{2\sqrt{D}}e^{-\frac{z^2}{4Dt}}\right] \tag{10}$$

注意到上式中

$$\int_{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-V^2}dV = \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}} e^{-V^2}dV$$

展开 $\int_0^{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}} e^{-V^2}dV$ 为级数, 并忽略 Z 的高次项(近表面区域 Z 较小)。有: $\int_0^{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}} e^{-V^2}dV \approx \frac{Z}{2\sqrt{Dt}}$, 将其代入(10)式有近表面区域吸湿浓度理论解

$$C(z,t) = \frac{C_m}{T\sqrt{\pi}}\left[\left(t - \frac{Z^2}{2D}\right)\left(\sqrt{\pi} - \frac{Z}{\sqrt{Dt}}\right) - \sqrt{\frac{t}{D}}Z\,e^{-\frac{z^2}{4Dt}}\right] \qquad (0 < t \le T) \tag{11}$$

2.3 实用涂层的吸湿应力分析

如前所述, 吸湿是缓慢的过程, 则可忽略惯性, 将吸湿应力分析简化为准静态问题[6], 对半无限体轴对称模型, 位移只有 $u_z = u_z(z,t)$, 应力位移关系参考弹性问题给出

$$\sigma_z = \frac{2G}{1-2\nu}\left[(1-\nu)\frac{\partial u_z}{\partial Z} - (1+\nu)\beta C\right] \tag{12}$$

$$\sigma_x = \sigma_y = \frac{2G}{1-2\nu}\left[\nu\frac{\partial u_z}{\partial Z} - (1+\nu)\beta C\right] \tag{13}$$

忽略惯性项时 Z 方向平衡方程为

$$\frac{\partial \sigma_z}{\partial Z} = 0 \tag{14}$$

由(12), (14)式有

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial Z^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu}\beta\frac{\partial C}{\partial Z} \tag{15}$$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

解上式得:

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{1+\nu}{1-\nu}\beta C + g(t) \tag{16}$$

将(16)式再代回(12)式得

$$\sigma_z = \frac{2G(1-\nu)}{1-2\nu} g(t) \tag{17}$$

涂层浸入水中, 若表面水压力- σ_0, 则由(16)式知 $g(t)$ 为常数

$$g(t) = -(1-2\nu)\sigma_0 / 2G(1-\nu) \tag{18}$$

将(16), (18)二式分别代入(12), (13)式即得近表面区域涂层内吸湿应力

$$\left.\begin{aligned} \sigma_z &= -\sigma_0 \\ \sigma_x = \sigma_y &= \frac{2(\nu+1)}{\nu-1} G\beta C(z,t) - \frac{\nu}{1-\nu}\sigma_0 \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

式中: G、ν、β、$C(z,t)$ 分别为涂层材料的剪切弹性模量、泊松比及吸湿系数, $C(z,t)$ 为某点在时刻 t 时的吸湿浓度, 实测得 G= (3.5～4) GPa, ν= 0.3～0.4, β 即为前述的试件测试值, β= 6.5×10^{-4}, 而涂层吸湿浓度不应超过实测得的 C_m 值。

吸湿与热传导都遵从 FICK 扩散定律且实测表明具有相同的应变特征, 所以按照热弹性理论分析得出的吸湿内应力(19)式可直接用于实用胶粘涂层近表面区域的吸湿应力预测。

由(19)式计算出 Z= 0 的涂层表面达到平衡吸湿浓度时三方向应力为

$$\sigma_z = -\sigma_0 \quad (\text{Pa})$$

$$\sigma_x = \sigma_y = -(0.42\sigma_0 + 3.69\times 10^5) \quad (\text{Pa})$$

目前涂层应用的电站水头在 100M 左右, 算得涂层表面的最大吸湿应力也只有 1MPa 左右, 相对于涂层初始压缩强度(80～100MPa)、吸湿引起的内应力是很小的。吸湿破坏的原因可能要从化学与老化方面作进一步研究。有资料介绍, 玻璃钢吸湿浓度 1.5% 时, 其强度已降为干燥时的 50% 以下[7]。

值得注意, 因填充粒子的存在, 涂层结构是微观不均匀的, 这将引起应力集中, 还有涂刷过程造成的气泡和微孔都影响吸湿强度。

3 结　论

本文研究表明, 耐磨胶粘涂层的吸湿特性与材料配方有关, 填充量 50% 左右的涂层, 通过实测得其平衡吸湿浓度 C_m≈ 4.1%, 水扩散系数 D≈ 7.0×10^{-8} mm^2/s, 吸湿线应变与吸湿浓度成线性关系, 吸湿系数 β= 6.5×10^{-4}。

对涂层近表面区域吸湿应力分析表明, 既使达到平衡吸湿浓度 C_m, 表面吸湿应力也只有 1MPa 左右。对涂层吸湿破坏原理还需进一步研究。

参 考 文 献

1　郭源君, 庞佑霞, 李文斌　自发热固化抗水力磨蚀胶粘涂层研究　润滑与密封, 1997, 20(1): 35～37

2　郭源君, 庞佑霞, 李文斌　耐磨胶粘涂层固化残余应力分析　磨擦学学报, 1997, 17(3): 285～288

3　郭源君, 谢献忠, 文建国　耐磨胶粘涂层微观吸湿应力分析　材料研究学报, 1999, 18(2)

4　Chi H S, George S. Springer, moisture absorption and desorption of composite materials. *J of Composite Materials*, 1976, 10(2): 2

5　汪泽霖, 王茂珍　短玻璃纤维增强热塑性塑料吸水性研究　复合材料学报, 1990, 7(1): 15～23

6　竹内洋一郎著(郭廷玮译). 热应力. 北京: 科学出版社, 1982. 50～60

7　Leslie N Phillips 著(理有亲译). 复合材料设计基础与应用, 北京: 航空工业出版社, 1992. 97

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

STUDY ON DYNAMIC ABSORBING MOISTURE PROCESS OF ANTI-ABRASION ADHESION COATING

Guo Yuanjun Wen Jianguo Xie Xianzhong Liu Zejun*
(Xiangtan Polytechnic University) (*Huatian Corporation New Material Institute)

Abstract In this paper, using the analytical conclusion of Fick rule, the absorbing moisture process of abrasion adhesion coating material is measured. Furthermore, the dynamic absorbing moisture consistency and stress of applied coating are analyzed. The results show that the absorbing moisture property of coating is affected by the filling quantity and curing dose; the maximum absorbing moisture consistency is about 4%; relative to the initial strength, the dynamic absorbing moisture stress of coating is a small quantity.

Key words anti-abrasion adhesion coating, absorbing moisture, absorbing moisture stress

(上接第 51 页)

1. ECCM-8 (野村靖一, 得克萨斯大学)

第 8 届欧洲复合材料会议(ECCM-8, The Eighth European Conference on Composite Materials) 1998 年 6 月 3 日至 6 日在意大利南部海港城市那不勒斯举行。ECCM 开会周期为 2 至 3 年, ECCM-6 的开会地点是法国波尔多(Bordeaux), ECCM-7 在伦敦, 时间分别是 1993 年和 1996 年。据主办者公布, ECCM-8 的论文总数超过 450 篇, 是大型会议。

会议参加者无疑多为欧洲各国学者, 欧洲以外的参加者有 Delaware 大学的 J. R. Vinson 教授, Virginia 工科大学的 K. Reifsnider 教授, Tennessee 大学的 J. Weitsman 教授, Nebraska 大学的 Y. Dzenis 教授, 中国科学院的毛天祥教授, 东京理科大学的福田博教授, 千叶大学的浅沼博教授, 九州大学的黄木景二助手等。

会议主席是那不勒斯大学的 I. Crivelli Visconti 教授。除技术专题外, 设有世界各地区及欧洲各国代表团报告当地或本国复合材料研究开发现状的会场。基调讲演由剑桥大学的 A. Kelly 教授作题为"复合材料常见使用故障及对策"的讲演, 主题是解释复合材料的各向异性。但是报告大幅度超过给定时间, 且不可否认在讲演内容方面有准备不足之感。技术专题分为航空宇航、应用、土木建设、制造、设计·物性·试验法、高温 MMC、基础研究 7 方面的讲演和张贴论文, 同时进行。一位讲演者在一个会场发表, 而所有专题都充满热情的讨论。

会场中也有企业及出版社的展示, 但令人感到不够活跃。参加者的研究领域颇多, 难以吸引所有人, 但如果设法搞些发挥视觉作用的展示方法, 有可能有利于参加者收集信息。

这次会议参加人数多, 大概可评价为取得成功。在此, 也包含与过去的比较, 想提出几个应注意之点:

第一, 会议特点有了明显变化。不久前复合材料一直算是新兴领域, 现在已逐渐成为涉足广泛的成熟的应用学科。随着学科自身的这种发展, 以前全世界的研究者相互认识那种热望, 从这次的会议中不大感觉得到了。然而这仅是程度上的差异, 随着会议规模的扩大, 说不定在哪里都一样, 都可以说是进退两难。

(下转第 61 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net