

УДК 621.891

В.І. Ситар, А.В. Клименко, Є.В. Колесник

АДГЕЗИЯ ФЕНИЛОНОВИХ ПОКРИТТІВ ДО МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Досліджена адгезійна здатність фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи. Визначено вплив матеріалу субстрату на міцність адгезійного з'єднання фенілонових покриттів з підкладкою при зсуві та відшаруванні. Встановлено залежність адгезійних властивостей фенілонових покриттів від вмісту фериту у складі сталевго субстрата. Досліджена адгезія фенілонових покриттів до електроосаджених Fe–Zn сплавів.

Вступ

Актуальним питанням машинобудування завжди залишається проблема підвищення довговічності важконавантажених вузлів тертя, що працюють у складних умовах експлуатації. Одним із шляхів збільшення їх терміну служби стало застосування антифрикційних полімерних матеріалів, що пов'язано з їх перевагами: високою зносостійкістю, низьким коефіцієнтом тертя і скороченням витрат на експлуатацію і ремонт механізмів [1–3].

Особливо перспективним напрямом є нанесення на поверхні деталей вузлів тертя полімерних покриттів, для формування яких можна застосовувати різноманітні полімерні матеріали з широким спектром фізико-хімічних і механічних властивостей. Нанесення тонкого полімерного покриття на металеві поверхні пов'язано зі зміною певною мірою характеру машинобудівного виробництва і технології подальшого ремонту, роблячи їх більш досконаліми, ефективними та економічно вигідними [4].

Так відомо [5], що тонке поліамідне покриття може сприймати навантаження, що створюють напруження, які значно перевищують межу міцності поліамідного матеріалу в моноліті. Це пояснюється тим, що покриття, міцно утримується на металевій поверхні силами адгезії, має обмежену можливість до деформування. А завдяки малій товщині полімерного шару збільшується його теплопровідність, що істотно зменшує теплову напруженість вузла тертя.

Перевагою полімерних покриттів є і та обставина, що допустимий знос деталей машин може бути встановлений у межах шару, що наноситься [4].

У той же час треба відзначити, що безперер-

вне зростання навантажень, швидкостей і температури, ускладнення умов експлуатації вузлів тертя вимагає постійного поліпшення властивостей антифрикційних матеріалів (покриттів). Поряд зі зносостійкістю створювані покриття повинні мати і високу адгезію до підкладки. Тим не менш, багаторічний досвід застосування полімерних композицій говорить про те, що позитивні властивості полімерних покриттів обмежені недостатньо високою адгезійною міцністю з основою (металевою деталлю), що різко скорочує ресурс вузла тертя і машини в цілому.

Адгезія полімерних покриттів залежить від природи полімеру, субстрату, а також від стану його поверхні [6]. Рівень адгезійного з'єднання полімерного покриття з матеріалом підкладки визначається інтенсивністю їх молекулярної і хімічної взаємодії на поверхні контакту двох фаз [7].

У результаті взаємодії полімерного покриття з субстратом відбуваються фізико-хімічні процеси, а також змінюється енергія одиниці зв'язку та число зв'язків, що визначає величину адгезійної міцності. Фізико-хімічні процеси (хімічна взаємодія контактуючих тіл, адсорбція молекул і груп молекул на межі розподілу фаз, дифузія компонентів одного з контактуючих тіл в об'єм іншого, що сприяє зростанню площі фактичного контакту і посиленню адгезії) ініціюються зміною температури і залежать від часу контакту полімерного покриття (до повного його затвердіння) з поверхнею підкладки.

З широкого загалу полімерних матеріалів, найбільш прийнятними стосовно застосування у вузлах тертя є ароматичні поліаміди [1–3]. За зносостійкістю ароматичні поліаміди перевершують не тільки інші полімери, але і багато антифрикційних металів і сплавів. Проте відомо [8–11],

що поряд із високими показниками триботехнічних властивостей ароматичні поліаміди мають низьку адгезію до металів, що ускладнює отримання якісних покриттів.

Одним з перспективних представників термостійких полімерів триботехнічного призначення є ароматичний поліамід фенілон. В якості антифрикційного матеріалу фенілон використовується у важконавантажених вузлах тертя, які працюють при підвищених температурах і швидкостях ковзання [3].

У роботі [12] розроблена методика одержання антифрикційних покриттів на основі ароматичного поліаміду фенілон. Враховуючи низьку адгезійну здатність фенілону, в якості підкладки автори використовують газоармовану бронзу з упорядкованою структурою пор – газар. Наявність у газарах наскрізних пор сприяє деякому підвищенню зчеплення полімеру з субстратом. Проте, слід відмітити, що трудоемність при отриманні такого матеріалу, висока вартість та специфічність його властивостей викликає деякі обмеження в його використанні.

Виходячи з цього, метою даної роботи є детальне дослідження адгезійних властивостей фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи та вивчення особливостей взаємодії фенілону з поверхнею субстрату в залежності від структури останнього.

Експериментальна частина

Полімерні покриття одержували шляхом нанесення розчину ароматичного поліаміду фенілон на поверхню субстрату з наступним випаровуванням розчинника. В якості розчинника використовували диметилформамід (ДМФА). Для детального дослідження адгезійних властивостей фенілонових покриттів, застосовували металеві матеріали різної природи, які набули широкого поширення у машинобудуванні: конструкційні (вуглецеві та леговані) сталі, чавун, кольорові метали та їх сплави.

Фенілонові покриття одержували наступним чином. Приготовляли розчин фенілону в диметилформаміді (ДМФА), після чого наносили його на металеву підкладку, поверхню якої попередньо очищали та знежирювали. Потім здійснювали сушіння одержаних зразків у сушильній шафі при температурі 418 К впродовж 1 год. Кількість циклів нанесення покриттів визначалося необхідною товщиною покриття.

Адгезія полімерного покриття до субстрату визначається адгезійною міцністю з'єднання [7]. Слід також мати на увазі, що поряд з кількісною характеристикою міцності адгезійного з'єднання необхідно знати характер руйнування – когезійний, адгезійний або змішаний.

Рівень адгезії фенілонового покриття до підкладки встановлювали двома методами: методом рівномірного відшарування та методом зсуву.

Міцність адгезійного з'єднання полімерного покриття з субстратом при відшаруванні визначали на установці, сконструйованій на кафедрі хімічного машинобудування ДВНЗ УДХТУ, що дозволяє визначити зусилля, яке необхідно прикласти для відшарування плівки певної ширини від поверхні субстрату при постійній швидкості відшарування. Випробування виконували на зразках, які одержували шляхом нанесення одного шару покриття (товщиною 80–85 мкм) на металеві підкладки, виготовлені з різних матеріалів (рис. 1). Ширина полімерної плівки – 10 мм. Шорсткість поверхні субстрату – Ra 1,32.



Рис. 1. Зразки для визначення міцності адгезійного з'єднання при відшаруванні

Для визначення межі міцності адгезійного з'єднання при зсуві зразки одержували відповідно до ГОСТ 14759-69. Суть цього методу полягає у визначенні величини руйнівної сили при розтязі стандартного зразка, який уявляє собою дві металеві пластини які з'єднані внапуск, зусиллями, що намагаються зсунути одну половину зразка відносно іншої. Шар полімерного покриття є проміжним елементом системи субстрат–полімер–субстрат. Межу міцності адгезійного з'єднання при зсуві визначали на розривній машині 2166 Р-5, що дозволяє здійснювати випробування на розтягування і вимірювати величину зусилля з точністю до $\pm 1\%$.

Результати випробувань надані у таблиці. Порівняно невисокі значення адгезійної міцності можна пояснити відсутністю у складі фенілону функціональних груп, які б сприяли утворенню міцних хімічних зв'язків між металевою поверхнею і полімерним покриттям. Слід відмітити, що при визначенні міцності адгезійного з'єднання при відшаруванні вдалося одержати суцільну плівку на всіх зразках, що свідчить про адгезійний характер руйнування металополімерного з'єднання. При визначенні межі міцності адгезійного з'єднання при зсуві всі зразки мали адгезійний характер руйнування, за виключенням зразків з вуглецевих сталей та міді, де з'єднання руйнувались або по об'єму полімеру, тобто когезійно, або змішано.

Отримані дані (табл. 1) показують, що найбільшу міцність адгезійного з'єднання фенілонове покриття має з мідним і сталевим субстратами марок М1 та 08кп відповідно. Це підтверджують обидва методи випробувань. Такий результат можна пояснити порівняно міцними макроцифузійними зв'язками [5] між оксидною плівкою, що

Адгезійні властивості фенілонового покриття

Матеріал субстрату	Міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні, кН/м	Межа міцності адгезійного з'єднання при зсуві, МПа
Титан (BT1-0)	0,206	0,291
Мідь (M1)	0,416	0,401*
Алюмінієвий сплав (Д16)	0,192	0,155
Латунь (Л85)	0,085	0,146
Чавун (СЧ20)	0,086	0,210
Сталь (40Х)	0,209	0,362
Сталь (12Х18Н10Т)	0,196	0,244
Сталь (Ст3)	0,232	0,400*
Сталь 08кп	0,305	0,402*
Сталь 20	0,228	0,400*
Сталь 45	0,196	0,393
Сталь 60	0,190	0,370

Примітка: * – спостерігається когезійний характер руйнування з'єднання

виникає на поверхні мідного субстрату під час формування покриття (зокрема, при його сушінні при температурі 418 К), та полімером. Проте слід відмітити, що практичне застосування міді як субстрату для нанесення фенілонового покриття є економічно невиправданим через високу вартість цього металу. Тому в подальших дослідженнях увага приділялась вивченню механізму взаємодії між покриттям і сталевими субстратами.

Найнижчі адгезійні показники фенілон має до латуні (Л85) та чавуну (СЧ20). Це можна пояснити тим, що на поверхні латунної підкладки, при формуванні фенілонового покриття, виникають низькомолекулярні продукти термооксидної деструкції, що перешкоджають гарному зчепленню полімера з субстратом. Низька адгезія до чавунної підкладки обумовлена наявністю у сірому чавуні включень пластинчастого графіту, який перешкоджає отриманню якісних зв'язків покриття з підкладкою. Порівняно високі значення міцності адгезійного з'єднання покриття з підкладкою спостерігається при використанні в якості субстрату сталі 40Х. Однак слід відмітити, що ці значення наближаються до адгезійних показників, які отримані з вуглецевою сталлю подібної структури (сталь 45). Це свідчить про те, що наявність легуючого елементу, а саме: хрому, у складі сталі 40Х не сприяла суттєвому покращенню міцності адгезійного з'єднання покриття з підкладкою. Приблизно однакові показники адгезії фенілонового покриття до алюмінієвого сплаву (Д16), титану (BT1-0) та сталі 12Х18Н10Т можна пояснити подібністю просторової будови кристалічних решіток (гранецентрована кубічна) даних субстратів, яка безпосередньо впливає на інтенсивність молекулярного контакту між покриттям і підкладкою.

Для більш детального дослідження адгезії фенілонового покриття до вуглецевих сталей в якості субстрату обрано пластини марок 08кп, Ст3, 20, 45, 60. Одержані значення адгезійних властивостей розглянуто у зв'язку із структурним скла-

дом цих матеріалів, які, як відомо, в рівноважному стані мають ферито-перлітну структуру. Результати дослідження наведено на рис. 2.

а б
Рис. 2. Залежність міцності адгезійного з'єднання фенілонового покриття з підкладкою при відшаруванні (а) та при зсуві (б) від вмісту фериту у складі сталевго субстрату: 1 – сталь 60; 2 – сталь 45; 3 – сталь 20; 4 – Ст 3; 5 – сталь 08кп

Отримані результати показують (рис. 2), що структурний склад вуглецевої сталі, а саме вміст феритної складової, має безпосередній вплив на міцність адгезійного з'єднання фенілону з підкладкою. Порівняльний аналіз обраних вуглецевих сталей, з яких виготовлений субстрат, дозволяє зробити висновок, що найбільше значення міцності адгезійного з'єднання фенілонове покриття має до сталі 08кп, яка має у своєму складі понад 90% фериту. Найменша адгезія полімеру – до підкладки із сталі 60, вміст феритної складової в якій мінімальний.

З рис. 2 видно, що зі збільшенням феритної фази у складі сталевго субстрату значення показників адгезії фенілонового покриття до підкладки зростають. Це можна пояснити структурною однорідністю даної складової, яка є твердим розчином вуглецю в кристалічній решітці α -заліза, в

той час як друга складова досліджених доевтектоїдних вуглецевих сталей – перліт є двофазною сумішшю фериту та цементиту (карбїду заліза Fe_3C). Очевидно, що саме наявність колоній цементиту в структурі перліту призводить до зменшення адгезійної міцності вуглецевих сталей із збільшенням об'ємної частки перлітної складової (тобто із відповідним зменшенням феритної складової їх структури).

Оскільки показники адгезійної міцності для більшості досліджених матеріалів субстрату є досить невисокими, становило інтерес провести дослідження з використанням підкладок, поверхня яких піддавалась обробленню з метою підвищення адгезійної міцності з полімерними покриттями. Зокрема, досліджено адгезійну здатність фенілонових покриттів до субстратів з вуглецевої сталі 08кп, на поверхню яких електрохімічним способом попередньо наносили шар сплаву Fe–Zn завтовшки 15 мкм з різним вмістом цинку. При нанесенні таких сплавів на поверхні зразка утворюється певна нерегулярна шорсткість, яка підвищує площу контакту, а також створює механічний опір відділенню покриття завдяки сприятливій мікрогеометрії поверхні. Вміст цинку у Fe–Zn сплаві варіювали, змінюючи співвідношення концентрацій іонів цинку та заліза в електроліті в межах від 1:80 до 10:80 [13]. Детальний склад електроліту та особливості електроосадження наведені в роботі [14].

З рис. 3 видно, що найвищі показники адгезії фенілон має до субстрату з підшаром, одержаним з електроліту з концентрацією іонів цинку 5:80. Випробування показали (рис. 3,а), що при визначенні міцності адгезійного з'єднання фенілону з цим субстратом, покриття при досягненні зусилля 672 Н/м не відшаровується від основи. Тобто міцність отриманої полімерної плівки, при такому характері навантаження, менша, ніж міцність її з'єднання з підкладкою – спостерігається когезійний характер руйнування (рис. 4). Слід відзначити, що шорсткість такого субстрату становить $Ra=4,50$ [13].

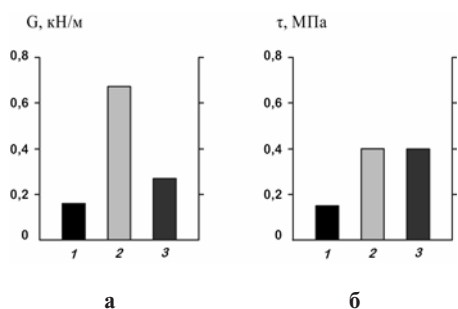


Рис. 3. Міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні (а) та при зсуві (б) фенілонового покриття з підкладкою із сталі 08кп з підшаром електроосадженого сплаву Fe–Zn, який одержано з електроліту з концентрацією іонів цинку (у відношенні до заліза, мас.): 1 – 1:80; 2 – 5:80; 3 – 10:80

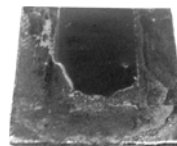


Рис. 4. Характер руйнування фенілонового покриття при відшаруванні від субстрату з підшаром електроосадженого сплаву Fe–Zn, одержаного з електроліту з концентрацією іонів цинку 5:80

Встановлено межу міцності адгезійного з'єднання при зсуві (рис. 3,б). Виявлено, що зразки з підшаром, одержаним з електроліту з концентрацією іонів цинку 5:80 та 10:80 мають когезійний характер руйнування з'єднання, а з 1:80 – адгезійний. Визначене максимальне зусилля при зсуві, яке складає 0,401 МПа, збігається з даними інших зразків з когезійним характером руйнування, розглянутих вище (таблиця).

Таким чином, встановлено, що використання електроосаджених сплавів Fe–Zn як підшару перед нанесенням фенілонового покриття суттєво сприяє підвищенню адгезійної міцності. Проте слід зазначити, що нанесення підшару є додатковою операцією яка потребує додаткового обладнання, персоналу та витрат, тобто підвищує вартість виробництва.

Висновки

Досліджена адгезійна здатність фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи.

Виявлено залежність адгезійних властивостей фенілонових покриттів від структурного складу вуглецевої сталі. Встановлено, що зі збільшенням кількості фериту у складі сталевго субстрату значення показників адгезії фенілонового покриття до підкладки зростають, а найбільш високу адгезійну міцність з досліджуваних сталей забезпечують сталі 08кп та Ст3.

Випробування показали високий рівень адгезії фенілонових покриттів до електроосаджених Fe–Zn сплавів, застосування яких в якості підшару для підвищення адгезійної міцності є перспективним для отримання триботехнічних покриттів на основі ароматичного поліаміду фенілон.

Оскільки адгезійна міцність фенілонового покриття з більшістю субстратів є відносно невисокою, що потребує використання додаткових високовартісних операцій оброблення поверхні перед нанесенням покриттів, вважається доцільним подальші дослідження спрямувати на вивчення впливу технологічних факторів контакту адгезив-субстрат на адгезійну здатність фенілонового покриття та розроблення адгезійних домішок до його складу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Берлин Ал. Ал. Современные полимерные компо-

- зиционные материалы (ПКМ) // Соросовский образовательный журн. – 1995. – № 1. – С.57-65.
2. *Буря А.И., Чигвинцева О.П.* Применение полимерных материалов и композитов на их основе в автомобилестроении. – Днепропетровск, 2010. – 236 с.
3. *Николаенко А.И.* Полимерные материалы в комбайностроении // Пластмассы. – 1981. – № 2. – С.50-51.
4. *Металлополимерные материалы и изделия* / Белый В.А., Егоренков Н.И., Корецкая Л.С. и др. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
5. *Шестаков В.М.* Работоспособность тонкослойных полимерных покрытий. – М: Машиностроение, 1973. – 160 с.
6. *Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М.* Адгезия полимеров к металлам. – Минск: Химия, 1974. – 328 с.
7. *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. – М.: Ростехиздат, 1960. – 244 с.
8. *Сытар В.И., Буря А.И.* Конструкционные материалы на основе гафитонаполненного фенилона // Придніпровський науковий вісник. Технічні науки. – 1998. – № 78(145). – С.1-31.
9. *Справочник по пластическим массам. Т.1* / Ред. М.И. Грабара, М.С. Акутина, В.М. Катаева. – М.: Химия, 1967. – 462 с.
10. *Берлин А.А., Басин В.Е.* Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1969. – 320 с.
11. *Нельсон У.Е.* Технология пластмасс на основе полиамидов. – М.: Химия, 1979. – 256 с.
12. *Сытар В.И., Стівник А.В.* Разработка методики получения и исследования свойств покрытий на основе фенилона // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 4. – С.84-89.
13. *Колесник Е.В.* Применение электроосажденных сплавов Fe-Zn для создания нерегулярной шероховатости металлоизделий перед нанесением полимерных покрытий // Химия и технология полимерных и композиционных материалов: Сб. матер. Всерос. молодежн. научн. школы. – М.: Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – 2012. – С.172.

Надійшла до редакції 19.02.2013