

УДК 621.891

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

## **ВПЛИВ СТАНУ ПОВЕРХНІ СУБСТРАТА НА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕНІЛОНОВИХ ПОКРИТТІВ**

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

Досліджено вплив стану поверхні субстрата на адгезійну здатність фенілонових покриттів. Визначено залежність адгезійної міцності від концентрації полімерного розчину та мікрорельєфу поверхні субстрата. Показано вплив різних способів обробки поверхні підкладки на міцність адгезійного з'єднання. Встановлена оптимальна температура технологічного нагріву поверхні субстрата.

### **Вступ**

Однією з основних причин порушення нормальної роботи машин і механізмів та передчасного виходу їх з ладу є низька зносостійкість поверхонь тертя. Прогресивним методом покращення триботехнічних властивостей таких поверхонь є нанесення на них різних типів зносостійких покриттів [1].

Нанесення полімерних покриттів на металеву матрицю дозволяє успішно вирішити завдання створення поверхонь тертя з певним комплексом експлуатаційних параметрів, а застосування

тонких покриттів є досить перспективним напрямком, який відкриває широкі можливості управління фізико-механічними властивостями контактуючих поверхонь [1,2]. Однак це стає можливим тільки при забезпеченні надійного з'єднання покриття з металеву підкладкою. Практичний досвід показує, що саме низький рівень адгезії антифрикційного шару до підкладки обмежує широке застосування тонкошарових полімерних покриттів у вузлах тертя.

Адгезія полімерних покриттів, в першу чергу, залежить від природи полімерного матеріалу

та субстрату і визначається інтенсивністю їх молекулярної та хімічної взаємодії.

На здатність адгезива вступати в близький контакт з субстратом впливає в'язкість полімерного розчину (розплаву), чистота поверхні підкладки та її морфологія. Висока в'язкість перешкоджає розтіканню розчину по поверхні субстрату, та його проникненню у западини [3].

Важливим способом спрямованого регулювання міцності адгезійного з'єднання є підготовка поверхні субстрату. Мета підготовки – очистити поверхню від жирів, іржі, окалини та інших забруднень, що перешкоджають адгезії, та активувати поверхню. Слід мати на увазі, що навіть незначне забруднення може повністю змінити умови утворення полімерної плівки. Якщо забруднення розташовуються на підкладці у формі невеликих ізольованих один від одного острівців, то залежно від того, яка енергія зв'язку більше: між матеріалом плівки і матеріалом забруднення, або ж між матеріалом плівки і підкладкою, плівка може утворитися або на цих острівцях, або на чистій частині підкладки [4].

Різноманіття жирових забруднень, різна їх природа вимагають застосування різних засобів і методів їх видалення. Вибір знежирюючого засобу та способу його застосування залежить від виду забруднень, природи субстрату, необхідного ступеня очищення та вартості.

Одним з відомих способів обробки поверхні субстрату є травлення. В результаті травлення з поверхні металу видаляються забруднення, оксидні плівки та одночасно збільшується площа поверхні підкладки. Підбираючи склади травильних розчинів та умови обробки, можна отримувати поверхню різного ступеня шорсткості [5].

Поширеним методом підготовки поверхні субстрату є створення штучного мікрорельєфу та надання шорсткості гладкій поверхні. Збільшуючи шорсткість поверхні, можна іноді досягнути кращого розтікання рідкого адгезиву та збільшити площу контакту покриття з підкладкою [3].

Серед багатьох відомих полімерних матеріалів, за найбільш вдалим поєднанням властивостей для вузлів тертя, можна виділити ароматичні поліаміди [6–8]. Одним з перспективних термостійких полімерів триботехнічного призначення є ароматичний поліамід фенілон. В якості антифрикційного матеріалу фенілон використовується у важконавантажених вузлах тертя, які працюють при підвищених температурах [9].

Проте відомо [8,10], що поряд із високими показниками триботехнічних властивостей ароматичні поліаміди мають низьку адгезію до металів, що ускладнює отримання якісних покриттів.

Авторами роботи [11] розроблена методика отримання антифрикційних покриттів на основі ароматичного поліаміду фенілон, де в якості підкладки автори використовують газоармовану брон-

зу з упорядкованою структурою пор – газар. Проте, слід відмітити, що процес отримання такого субстрату є досить трудомістким і дорогим, а специфічність його властивостей викликає деякі обмеження в його використанні.

У роботі [12] нами детально досліджена адгезійна здатність фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи. Визначені матеріали, з якими фенілонове покриття має найбільшу міцність адгезійного з'єднання.

Виходячи з цього, метою даної роботи є детальне дослідження впливу стану поверхні субстрату та способу її обробки на адгезійну здатність фенілонових покриттів.

#### *Експериментальна частина*

Покриття отримували шляхом нанесення розчину ароматичного поліаміду фенілон на поверхню субстрату з наступним випаровуванням розчинника. В якості розчинника використовували диметилформамід (ДМФА). У відповідності з попередніми дослідженнями [12], у якості субстрату обрано металеві пластини з вуглецевих сталей (08кп і Ст3) та міді (М1). Проте, враховуючи на те, що результати подальших досліджень для обраних вуглецевих сталей істотно не відрізняються, у статті частині представлені дані лише для Ст3.

Для дослідження адгезійних властивостей фенілонових покриттів і визначення оптимальних умов їх нанесення варіювали наступними технологічними факторами: концентрацією полімерного розчину (С, %), шорсткістю (Ra, мкм) та чистотою поверхні субстрату, температурою технологічного нагріву підкладки.

Поверхня металу перед нанесенням покриттів піддавалася спеціальній обробці. Перш за все, з поверхні видаляли жирові і масляні забруднення за допомогою різних органічних розчинників (ДМФА, уайт-спірит, ацетон, бензин та керосин). Обрані розчинники добре розчиняють забруднення як органічного, так і мінерального походження, легко видаляють товсті шари мастил, полірувальні пасти.

Хімічне очищення поверхні від окалини та іржі здійснювали шляхом кислотного травлення у водному розчині сірчаної кислоти та лужного травлення у водному розчині їдкого натру з наступним промиванням у гарячій і холодній воді.

Мікрорельєф поверхні отримували абразивним шліфуванням. У якості абразива використовували шліфувальні круги з різним розміром абразивних частинок.

Фенілонові покриття отримували наступним чином. Готували розчин фенілону в диметилформаміді (ДМФА) відповідної концентрації, після чого наносили його на металеву підкладку з попередньо підготовленою поверхнею. Потім здійснювали сушіння отриманих зразків у сушильній шафі при температурі 153°C впродовж 1 год. Кількість циклів нанесення покриттів виз-

началося необхідною товщиною покриття.

Рівень адгезії фенілонового покриття до підкладки встановлювали методом відшарування згідно з ГОСТ 15140-78 на установці, сконструйованій на кафедрі хімічного машинобудування ДВНЗ УДХТУ, що дозволяє визначити зусилля, яке необхідно прикласти для відшарування плівки заданої ширини від поверхні субстрату при постійній швидкості відшарування.

Аналіз результатів досліджень (рис. 1) свідчить про те, що найбільшу міцність адгезійного з'єднання фенілонове покриття має з субстратом, поверхня якого попередньо знежирена уайт-спіритом. Найменшу адгезійну здатність фенілон має до субстратів, очищених бензином. Причому, така особливість справедлива як для мідної, так і для сталеві підкладки. Таку закономірність можна пояснити різним ступенем очистки поверхні субстрату, що зумовлена природою обраних знежирюючих розчинників. Так, зокрема, виявлена певна кореляція між значеннями адгезійної міцності, одержаними на зразках, що оброблені вуглеводневими розчинниками (уайт-спірит, керосин, бензин) та вмістом ароматичних вуглеводнів у їх складі (відповідно 16%, 14%, 4%). Тобто із збільшенням концентрації ароматичних вуглеводнів у складі розчинника його знежирююча здатність покращується.

Рис. 1. Міцність адгезійного з'єднання (G) фенілонового покриття з субстратом, поверхня якого знежирена:

- 1 – уайт-спіритом; 2 – керосином; 3 – бензином;  
4 – ДМФА; 5 – ацетоном

Вплив способу травлення поверхні сталеві підкладки на міцність адгезійного з'єднання представлено на рис. 2. Випробування показали, що кращу адгезійну здатність фенілонове покриття має до субстрату поверхня якого оброблена кислотним травником. Це можна пояснити тим, що на відміну від лужного травника (їдкого натру), який роз'їдає оксидні плівки та забруднення, не торкаючись металу, сірчана кислота одночасно з оксидами частково розчиняє і залізо, що призводить до збільшення площі поверхні субстрату. Слід також відмітити, що зі збільшенням тривалості перебування сталеві субстрату у сірчаноокислій ванні показники міцності адгезійного з'єднання дещо зростають, що пояснюється формуванням більш розвиненої поверхні субстрату.

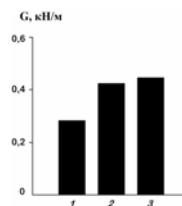


Рис. 2. Залежність міцності адгезійного з'єднання (G) фенілонового покриття зі сталевим субстратом від способу травлення: 1 – 50% р-н NaOH, 30 хв; 2 – 20% р-н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C, 10 с.; 3 – 20% р-н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C, 60 с

Визначене максимальне зусилля при відшаруванні покриття від субстрату з такою обробкою перевищує адгезійні показники, отримані із зразками, очищеними органічним розчинником.

Для спрямованого впливу на фактичну площу контакту системи адгезив-субстрат змінювали шорсткість поверхні підкладки. З метою покращення умов розтікання і заповнення полімером мікродфектів поверхні субстрату, також, змінювали концентрацію полімерного розчину, що наноситься. Результати дослідження наведено на рис. 3.

а б

Рис. 3. Залежність міцності адгезійного з'єднання (G) фенілонового покриття від шорсткості поверхні (Ra) мідного (а) та сталеві (б) субстрату при різних концентраціях полімерного розчину, що наноситься: 1 – 19%; 2 – 17%; 3 – 15%; 4 – 10%

З рис. 3 видно, що характер зміни адгезійних показників для обох типів підкладок істотно не відрізняється.

Отриманий вид залежності дозволяє пояснити механізм адгезії у досліджених металополімерних системах.

Очевидно, що при значеннях Ra близьких до нуля (ліва частина кривої) адгезія покриття обумовлена переважно силами міжатомної взаємодії. Подальше збільшення шорсткості до Ra 1,2–1,4 призводить до зменшення площі контакту, і спостерігається падіння значення міцності адгезійного з'єднання. Причому, зі збільшенні концентрації розчину, що наноситься, явище зниження адгезії виражено більш яскраво у зв'язку з

гіршим заповненням впадин підкладинки високов'язким матеріалом покриття.

У той же час, із зростанням параметра шорсткості Ra починає проявлятися механічна адгезія – виступи поверхні механічно перешкоджають відділенню покриття від підкладинки. Як видно з рис. 3, при Ra 1,2–1,4 механічна складова адгезії починає переважати над механізмом міжатомної взаємодії, про що свідчить перелом на кривій.

Слід відмітити, що такий перелом при Ra 1,2–1,4 спостерігається для всіх досліджених матеріалів підкладок, що підтверджує переважання механічної адгезії для дослідження фенілонових покриттів. Винятком є лише адгезійні показники покриттів, отриманих з 19%-го розчину, де з ростом шорсткості адгезійна міцність продовжує знижуватися. Виявлено, що при формуванні покриттів з розчину концентрацією >17% на поверхні полімерних плівок утворюються пухирі та зморшки (рис. 4,а). Це пояснюється тим, що такий розчин мав властивості, які не сприяють дифузії молекул газу (повітря) у полімерний розчин і, відповідно, дифузії через розчин в навколишнє середовище. Саме за таким механізмом і відбувається видалення газових мікропорожнин, що знаходяться на межі адгезійного контакту. Поява численних зморшок на поверхні також обумовлено надмірною товщиною покриття через погане розтікання високов'язкої маси розчину.

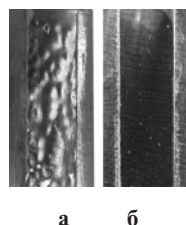


Рис. 4. Поверхня зразків фенілонових покриттів отриманих з розчинів різної концентрації: а – 10–17%; б – 19%

При формуванні фенілонових покриттів з розчину концентрацією 10–17% полімерна плівка має рівну та гладку поверхню (рис. 4,б). Однак слід зазначити, що при використанні низькоконцентрованих розчинів (<15%) кількість циклів нанесення покриттів для досягнення необхідної товщини збільшується у декілька разів.

Оскільки температура технологічного нагріву (температура поверхні субстрату в момент нанесення полімерного шару) є фактором, який суттєво впливає на ряд фізико-механічних властивостей полімеру [13], становило інтерес визначити вплив цього чинника на адгезійні властивості фенілонових покриттів. Результати випробувань представлені у таблиці.

**Вплив температури технологічного нагріву на адгезійні властивості фенілонових покриттів**

Температура субстрату, °С	Міцність адгезійного з'єднання при відшаруванні, кН/м	
	Матеріал субстрату	
	Ст3	М1
50	0,320	0,452
75	0,342	0,496
100	0,394	0,599
125	0,415	0,665
>150	0,372*	0,276*

Примітка: \* – спостерігається явище спінювання в об'ємі полімерного покриття

Отримані дані показують, що зі збільшенням температури технологічного нагріву міцність адгезійного з'єднання зростає. Це можна пояснити зростанням рухомості молекул полімеру і зміною їх орієнтації на поверхні субстрату. Проте, при нагріванні поверхні субстрату до температури, наближеної до температури кипіння розчинника 153°C і вище, спостерігається інтенсивне піноутворення (рис. 5) та зниження адгезійних показників. Це пояснюється тим, що при контакті з поверхнею підкладинки полімерний розчин практично миттєво твердіє, а розчинник, який при цьому інтенсивно випаровується, залишається в об'ємі полімеру у вигляді бульбашок.

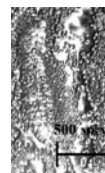


Рис. 5. Мікрофотографія зразка фенілонового покриття зформованого на поверхні субстрату з температурою технологічного нагріву >150°C;

**Висновки**

Досліджено вплив стану поверхні субстрату на адгезійну здатність фенілонових покриттів.

1. Показано вплив різних способів очистки поверхні підкладинки на міцність адгезійного з'єднання. Встановлено, що найбільшу міцність адгезійного з'єднання фенілонове покриття має зі субстратом, поверхня якого попередньо знежирена уайт-спіритом.

2. Випробування показали збільшення адгезійної здатності фенілонових покриттів до поверхонь, протравлених розчином сірчаної кислоти, у порівнянні з поверхнями, очищеними органічним розчинником, у 1,4–1,5 рази.

3. Виявлено залежність адгезійних властивостей фенілонових покриттів від концентрації полімерного розчину та шорсткості поверхні субстрату. Встановлено, що в досліджених металопо-

лімерних системах сталь-фенілон, мідь-фенілон при шорсткості поверхні  $Ra < 1,2-1,4$  мкм адгезія покриття визначається переважно силами між-атомної взаємодії, при  $Ra > 1,2-1,4$  мкм переважає механічний характер адгезії, при якому вис-тупи підкладинки механічно перешкоджають відділенню покриття.

4. Визначено оптимальну концентрацію фенілонового розчину, яка становить 15–17%.

5. Досліджено вплив температури технологічного нагріву на адгезійні показники фенілонових покриттів. Встановлено граничну температуру нагріву поверхні субстрату перед нанесенням покриття, яка становить 125°C.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Полимерные композиционные материалы в триботехнике* / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, М.Ю. Байбарацкая, О.А. Мамаев. – М.: Недра, 2004. – 262 с.
2. *Белый В.А., Довгяло В.А., Юркевич О.Р.* Полимерные покрытия. – Минск: Наука и техника, 1976. – 416 с.
3. *Берлин А.А., Басин В.Е.* Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
4. *Зимон А.Д.* Адгезия пленок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 351 с.
5. *Металлополимерные материалы и изделия* / Белый В.А., Егоренков Н.И., Корецкая Л.С. и др. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
6. *Термостойкие ароматические полиамиды* / Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М. и др. – М.: Химия, 1967. – 256 с.
7. *Коршак В.В.* Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969. – 391 с.
8. *Справочник по пластическим массам. Т.1* / Ред. М.И. Грабара, М.С. Акутина, В.М. Катаева. – М.: Химия, 1967. – 462 с.
9. *Сытар В.И.* Конструкционные триботехнические материалы на основе термостойких ароматических полиамидов // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2000. – № 1. – С.325-327.
10. *Нельсон У.Е.* Технология пластмасс на основе полиамидов. – М.: Химия, 1979. – 256 с.
11. *Сытар В.И., Стовпник А.В.* Разработка методики получения и исследования свойств покрытий на основе фенилона // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2008. – № 4. – С.84-89.
12. *Сытар В.И., Клименко А.В., Колесник Є.В.* Адгезія фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2013. – № 2. – С.37-41.
13. *Шестаков В.М.* Работоспособность тонкослойных полимерных покрытий. – М: Машиностроение, 1973. – 160 с.

Надійшла до редакції 4.06.2013