

УДК 621.891

В.І. Ситар, канд. техн. наук

А.В. Клименко, аспірант

Є.В. Колесник, канд. техн. наук

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ І ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФОРМУВАННЯ ФЕНІЛОНОВИХ ПОКРИТТІВ

В.И. Сытар, канд. техн. наук

А.В. Клименко, аспирант

Е.В. Колесник, канд. техн. наук

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ ФЕНИЛОНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

V.I. Sytar, PhD in Technical Sciences

A.V. Klymenko, PhD student

Ye.V. Kolesnyk, PhD in Technical Sciences

SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipropetrovsk, Ukraine

RESEARCH AND SELECTION OF THE OPTIMAL TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF PHENYLONE COATINGS FORMATION

Розглянуто вплив технологічних факторів на процес формування фенілонових покриттів. Визначена залежність адгезійної міцності та фізико-механічних властивостей покриттів від температури та часу їх формування. Встановлені оптимальні режими формування фенілонових покриттів на металевих субстратах різної природи.

Ключові слова: фенілонове покриття, адгезія, технологічні параметри, міцність адгезійного з'єднання.

Рассмотрено влияние технологических факторов на процесс формирования фенилоновых покрытий. Определена зависимость адгезионной прочности и физико-механических свойств покрытий от температуры и времени их формирования. Установлены оптимальные режимы формирования фенилоновых покрытий на металлических субстратах различной природы.

Ключевые слова: фенилоновое покрытие, адгезия, технологические параметры, прочность адгезионного соединения.

The influence of technological factors on the formation of phenylone coatings is considered. The dependence of adhesive strength and physico-mechanical properties of the coatings on the temperature and the time of their formation is determined. The optimal modes of formation of phenylone coatings on metallic substrates of various nature have been established.

Key words: phenylone coating, adhesion, technological parameters, durability of adhesive connection.

Постановка проблеми. Актуальним питанням машинобудування завжди залишається проблема підвищення довговічності важконавантажених вузлів тертя, що працюють у складних умовах експлуатації.

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 підложкою, тобто з робочою поверхнею деталі. Практичний досвід показує, що саме низький рівень адгезії антифрикційного шару до підложки обмежує широке застосування тонкошарових полімерних покриттів у вузлах тертя [3].

Адгезія полімерних покриттів, у свою чергу, залежить від природи полімеру, субстрату та стану його поверхні [4]. Рівень адгезійного з'єднання полімерного покриття з матеріалом підложки визначається інтенсивністю їх молекулярної і хімічної взаємодії на межі контакту двох фаз.

Вибір оптимального субстрату і підготовка його поверхні є важливими способами активного впливу на міцність адгезійного з'єднання, але вони не вичерпують всієї різноманітності можливостей регулювання адгезійної міцності. Так, досить ефективним є вибір оптимальних умов формування адгезійних з'єднань [5].

До факторів, що впливають на умови формування адгезійного контакту, в першу чергу, слід віднести термічний режим, який характеризується температурою і часом формування покриття. Всі 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 та ін.), що відбуваються при взаємодії адгезиву з субстратом, ініціюються саме зміною температури і залежать від часу контакту полімерного покриття з поверхнею підложки до повного його затвердіння.

Роль термічного фактора особливо велика в тих випадках, коли адгезив являє собою розплав або розчин. Підвищення температури в момент формування адгезійного контакту викликає зниження в'язкості розчину, в результаті чого полегшується процес заповнення мікронерівностей поверхні субстрату.

Для встановлення температурно-часових параметрів процесу формування покриттів необхідно знати ступінь завершеності плівкоутворення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Серед багатьох відомих полімерних матеріалів, за найбільш вдалим поєднанням властивостей для вузлів тертя, можна виділити ароматичні поліаміди [6; 7]. Одним з перспективних термостійких полімерів триботехнічного призначення є ароматичний поліамід фенілон. Як антифрикційний матеріал фенілон використовується у важконавантажених вузлах тертя, які працюють при підвищених температурах [8].

Проте відомо [7; 9], що поряд із високими показниками триботехнічних властивостей ароматичні поліаміди мають низьку адгезію до металів, що ускладнює отримання якісних покриттів.

Авторами роботи [10] розроблена методика отримання антифрикційних покриттів на основі ароматичного поліаміду фенілон, де як підложку використовують газоармовану бронзу з упорядкованою структурою пор – газар. Проте слід зазначити, що процес отримання такого субстрату є досить трудомістким і дорогим, а специфічність його властивостей викликає деякі обмеження в його використанні.

У роботі [11] нами детально досліджена адгезійна здатність фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи, визначені матеріали, з якими фенілонове покриття має найбільшу міцність адгезійного з'єднання.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Оскільки адгезійна міцність фенілонового покриття з більшістю субстратів є відносно невисокою, що потребує використання додаткових коштовних операцій оброблення поверхні перед нанесенням покриттів, вважається доцільним подальші дослідження спрямувати на вивчення впливу технологічних факторів процесу формування на адгезійну здатність фенілонових покриттів.

Мета статті. Головною метою цієї роботи є дослідження впливу основних параметрів технологічного процесу на адгезійні властивості фенілонових покриттів та встановлення оптимальних режимів їх формування.

Викладення основного матеріалу. Покриття отримували через нанесення розчину ароматичного поліаміду фенілон на металеву поверхню з наступним випаровуванням розчинника. Як розчинник використовували диметилформамід (ДМФА). Відповідно до попередніх досліджень [11], як субстрат використовували металеві пластини з вуглецевої сталі (Ст3) та міді (М1). Поверхню субстрату перед нанесенням покриттів очищали та знежирювали.

Покриття одержували наступним чином. Розчин фенілону наносили на металеву підложку з попередньо підготовленою поверхнею. Потім здійснювали сушіння отриманих зразків у сушильній шафі. Температуру та тривалість сушіння змінювали з метою встановлення оптимального режиму формування покриття з огляду на ступінь завершеності плівкоутворення. Цими ж параметрами варіювали для дослідження адгезійних властивостей фенілонових покриттів.

На практиці завершеність процесу плівкоутворення легко оцінювати за показниками твердості полімерного покриття. Критерієм оцінювання ступеня завершеності плівкоутворення може слугувати й адгезійна міцність [5]. Оскільки максимум адгезії відповідає завершенню процесу випаровування розчинника, при якому досягається граничний ступінь контакту полімеру з підложкою.

Проведено дослідження отриманих покриттів з визначенням таких показників, як мікротвердість та адгезійна здатність.

Вимірювання мікротвердості покриттів проводили на приладі ПМТ-3 відповідно до ГОСТ 9450-76.

Рівень адгезії фенілонового покриття до підложки встановлювали методом нерівномірного відшарування на спеціально розробленій установці, що дозволяє визначити зусилля, яке необхідно прикласти для відшарування плівки певної ширини від металеві поверхні при постійній швидкості відшарування (рис. 1). Випробування проводили на зразках, які отримували за допомогою нанесення одного шару покриття (товщиною 80-85 мкм) на металеву підложку.

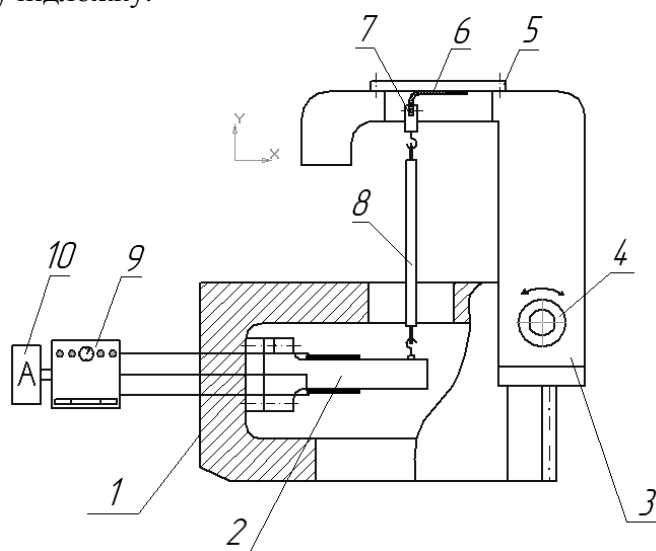


Рис. 1. Схема установки для визначення міцності адгезійного з'єднання при відшаруванні: 1 – станина; 2 – тензометрична балка; 3 – рухома каретка; 4 – рукоятка приводу каретки; 5 – підложка покриття; 6 – досліджуване покриття; 7 – затискач; 8 – тяга; 9 – тензометричний підсилювач; 10 – реєструючий прилад (мікроамперметр)

За результатами проведених досліджень визначено вплив температури та тривалості формування фенілонових покриттів на їх адгезійну здатність та мікротвердість.

З рис. 2 видно, що залежність адгезійної міцності з'єднання фенілон-сталь від температури формування носить екстримальний характер. При температурі $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається плавне зростання значень показників адгезії; якщо температура формування покриттів $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – адгезійна міцність поступово знижується.

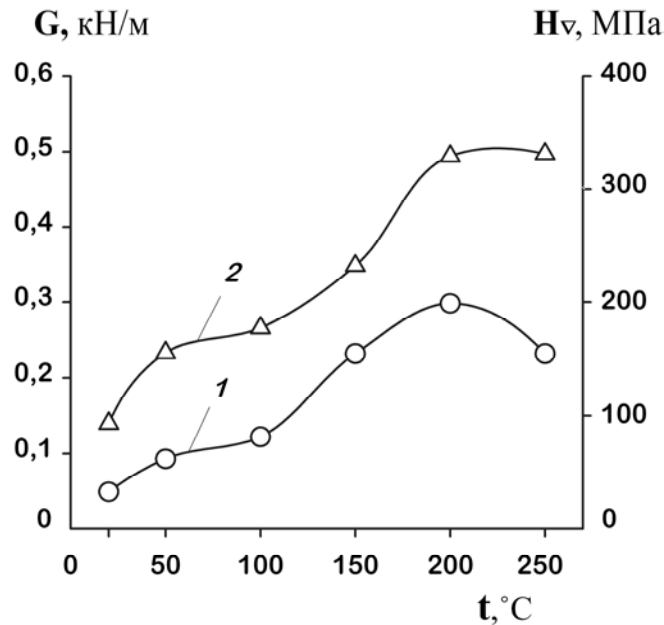


Рис. 2. Залежність адгезійної міцності (1) та мікротвердості (2) від температури формування адгезійного контакту при постійній тривалості формування (1 година) покриттів на поверхні сталевого субстрату

Таке зменшення адгезійної міцності в основному пов'язане з появою різноманітних дефектів на поверхні покриттів (порожнини, “комірки Бенарда”), що викликані занадто високою швидкістю випаровування розчинника.

Найбільшу міцність адгезійного з'єднання зі сталевим субстратом фенолонове покриття має при температурі формування 200 °С, яка становить 298 Н/м.

Порівняно низька адгезійна здатність фенолонових покриттів, яка спостерігається при температурах формування нижче температури кипіння ДМФА (153 °С), пояснюється великим вмістом розчинника у складі сформованої плівки. Наявність розчинника в зоні адгезійного контакту локально перешкоджає зчепленню полімеру з поверхнею субстрату. Про наявність значної кількості розчинника в таких плівках свідчить і мікротвердість покриттів, яка відображає ступінь їх практичного висихання. Слід також зазначити, що значення мікротвердості зразків, сформованих при температурі 200-250 °С, істотно не відрізняються, що свідчить про завершеність процесу плівкоутворення при заданому термічному режимі формування.

Невисокі значення адгезійної міцності при порівняно низьких температурах формування можна пояснити також підвищеною в'язкістю розчину, що наноситься, в результаті чого він неповністю заповнює мікронерівності підложки. У зв'язку з цим фактична площа з'єднання полімеру з металом виявляється меншою, ніж при оптимальній температурі (200 °С). Слід також відзначити, що зниження температури уповільнює дифузійні процеси, чим ускладнюється процес видалення розчинника та ліквідацію мікропорожнин, що знаходяться на межі адгезійного контакту.

На рис. 3 показано вплив тривалості формування на міцність адгезійного з'єднання фенолон-сталь та мікротвердість отриманих покриттів.

Отримані дані (рис. 3) показують, що процес плівкоутворення при заданій температурі відбувається протягом перших 60 хвилин. Це чітко відображають отримані криві, з яких видно, що процес випаровування розчинника, як уже зазначалося вище, супроводжується зростанням таких показників, як мікротвердість та адгезійна міцність. Збільшення часу формування з 15 до 60 хвилин призводить до збільшення адгезійної міцності в 2,2 рази. Подальше збільшення тривалості формування покриттів (>60 хв) не призводить до суттєвої зміни показників адгезії фенолону до сталевго субстрату.

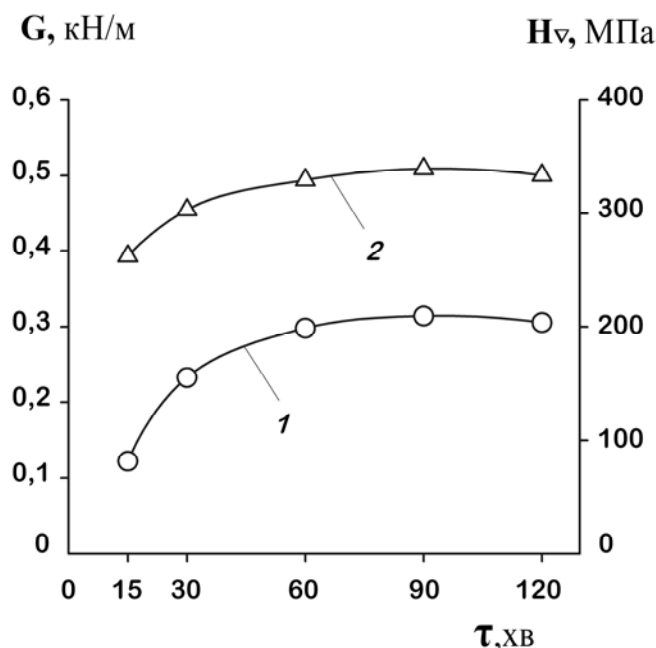


Рис. 3. Залежність адгезійної міцності (1) та мікротвердості (2) від тривалості формування адгезійного контакту при постійній температурі формування (200°C) покриттів на поверхні сталевого субстрату

Слід зазначити, що при визначенні міцності адгезійного з'єднання при відшаруванні вдалося отримати суцільну плівку на всіх зразках, що свідчить про адгезійний характер руйнування металополімерного з'єднання фенолон-сталь.

При формуванні фенолонових покриттів на мідному субстраті температурна залежність адгезійної міцності при постійній тривалості оброблення, як і для сталевого субстрату, описується кривою з максимумом (рис. 4).

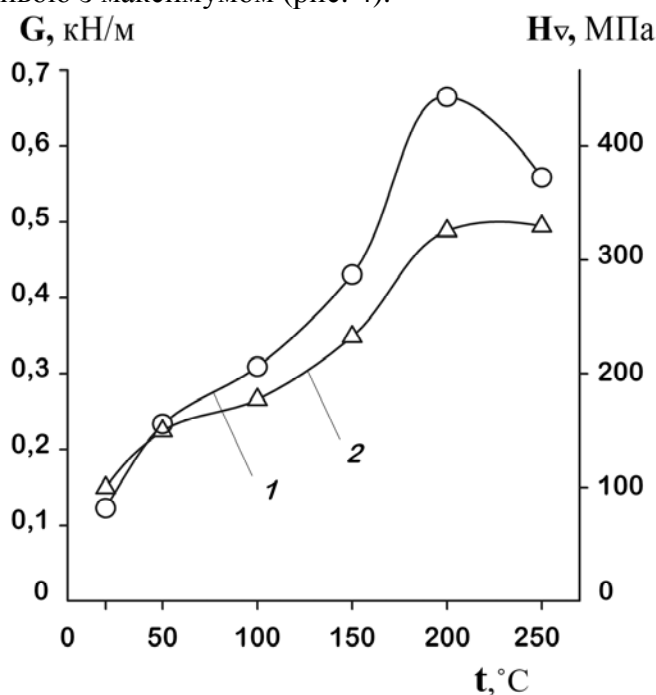


Рис. 4. Залежність адгезійної міцності (1) та мікротвердості (2) від температури формування адгезійного контакту при постійній тривалості формування (1 година) покриттів на поверхні мідного субстрату

З рис. 4 видно, що зі збільшенням температури формування значення показників адгезії фенолонового покриття до мідної підложки зростають. Причому, в порівнянні з ре-

зультатами, отриманими зі сталевим субстратом (рис. 2), адгезійна міцність з'єднання збільшується більш різко та має значно більшу величину. Це можна пояснити тим, що при формуванні адгезійного з'єднання в середовищі повітря відбувається інтенсивне окислення мідного субстрату під розчином фенілону та виникнення на його поверхні шару оксиду міді, який має порівняно міцні макродифузійні зв'язки з покриттям. Чим вище температура формування з'єднання, тим інтенсивніше окислюється мідь у зоні адгезійного контакту.

Найвищі показники адгезії до мідної підложки фенілонове покриття має при температурі формування 200 °С. Випробування показали, що при визначенні міцності адгезійного з'єднання, що сформоване при такій температурі, покриття при досягненні зусилля 665 Н/м не відшаровується від основи, тобто міцність отриманої полімерної плівки, при такому характері навантаження, менша ніж міцність її з'єднання з підложкою – спостерігається когезійний характер руйнування.

При збільшенні температури формування до 250 °С спостерігається різке зниження адгезійної міцності, як і для покриттів, що сформовані на сталевому субстраті, яке пояснюється тими ж причинами.

На рис. 5 показано вплив тривалості формування на міцність адгезійного з'єднання фенілон-мідь та мікротвердість отриманих покриттів.

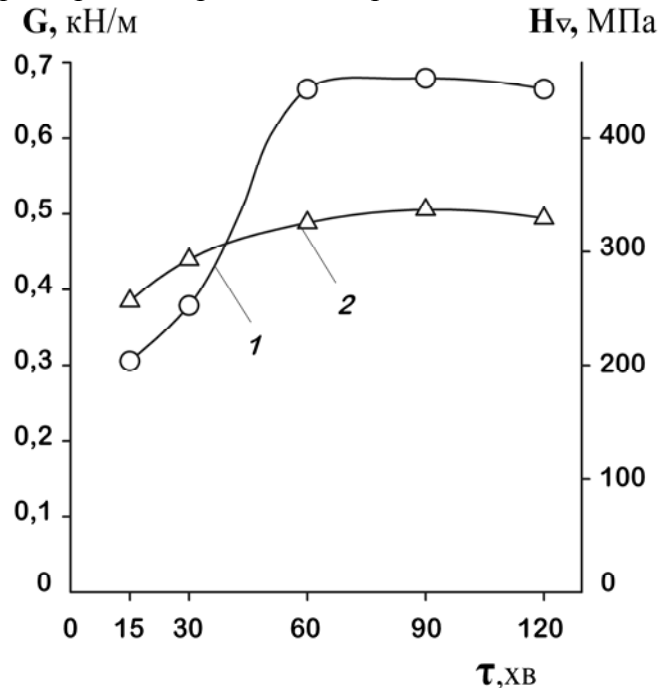


Рис. 5. Залежність адгезійної міцності (1) та мікротвердості (2) від тривалості формування адгезійного контакту при постійній температурі формування (200 °С) покриттів на поверхні мідного субстрату

З рис. 5 видно, що показники мікротвердості фенілонового покриття практично не відрізняються від результатів, отриманих при використанні сталеві підложки (крива 2 на рис. 3), що дозволяє зробити висновок, що матеріал субстрату суттєво не вплинув на кінетику випаровування розчинника. Проте слід зазначити, що адгезійна здатність фенілону до міді, зі збільшенням тривалості формування покриття, зростає більш різко ніж до сталі. Це пов'язано з утворенням та інтенсивним зростанням окисної плівки на поверхні мідної підложки.

Виявлено, що металополімерні зразки, які формувалися протягом 90 та 120 хвилин, мають когезійний характер руйнування з'єднання. Визначене максимальне зусилля при відшаруванні, яке дорівнює 665 Н/м, збігається з даними інших зразків з когезійним характером руйнування, розглянутих вище.

Детально досліджена поверхня зформованих покриттів з метою визначення наявності дефектів і причин їх утворення. Встановлено, що термічний режим формування суттєво впливає на якість поверхні фенілонових покриттів. Так, при температурі формування 20 °С на поверхні полімерної плівки проявляється дефект побіління (рис. 6, а). Це явище – результат незворотної коагуляції плівкоутворювача під дією води, сконденсованої з повітря. Побіління, як правило, спостерігається при отриманні покриттів в атмосфері з високою вологістю. При температурі формування 50-100 °С полімерна плівка має різні відтінки (рис. 6, б). Такий дефект може бути викликаний незадовільною температурою та відносною вологістю повітря для нанесення фенілонового покриття. При формуванні покриттів у межах температурного інтервалу 150-200 °С наявність технологічних дефектів не спостерігається (рис. 6, в). При температурі формування >200 °С на поверхні полімерного зразка виникають порожнини та “комірки Бенарда” (рис. 6, г). Утворення цих дефектів можна пояснити занадто високою швидкістю випаровування розчинника. Це пов'язано з тим, що розчинник, який випаровується, піднімаючись з глибини покриття, захоплює з собою і матеріал покриття. На одних ділянках нагору підіймається збагачений розчинником матеріал, на інших опускається збіднений і утворюються так звані “комірки Бенарда”, а зростання в'язкості перешкоджає вирівнюванню покриття.

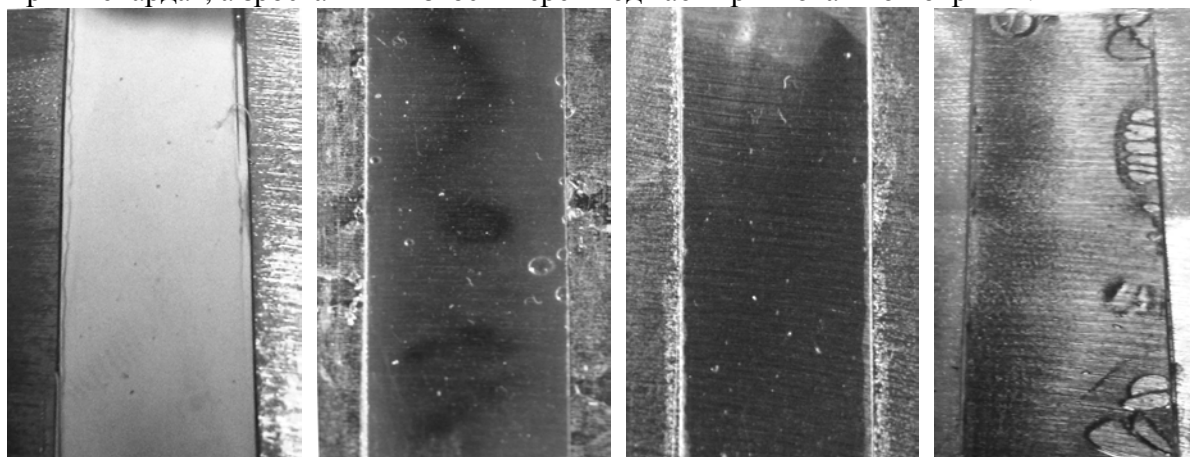


Рис. 6. Макроструктура зразків фенілонових покриттів, отриманих при різних температурах формування: а – 20 °С; б – 50-100 °С; в – 150-200 °С; г – 250 °С

Висновки і пропозиції. Температурно-часові параметри процесу формування фенілонового покриття суттєво впливають на його адгезійні і фізико-механічні властивості та якість отриманої полімерної поверхні.

Встановлено, що зі збільшенням температури формування значення показників адгезії фенілонового покриття до обраних субстратів зростають. Найбільш висока адгезійна міцність металополімерного з'єднання досягається при температурі формування 200 °С, яка становить 298 Н/м та 665 Н/м у системах фенілон-сталь та фенілон-мідь відповідно. Виявлено, що процес плівкоутворення при оптимальній температурі завершується впродовж 1 години.

Досліджено поверхню сформованих покриттів. Встановлено температурний режим формування, при якому не спостерігається наявність технологічних дефектів, який становить 150-200 °С.

Список використаних джерел

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. Полимерные покрытия* / В. А. Белый, В. А. Довгяло, О. Р. Юркевич. – Минск : Наука и техника, 1976. – 416 с.

3. *Шестаков В. М.* Работоспособность тонкослойных полимерных покрытий / В. М. Шестаков. – М. : Машиностроение, 1973. – 160 с.
4. *Белый В. А.* Адгезия полимеров к металлам / В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский. – Минск : Химия, 1974. – 328 с.
5. *Берлин А. А.* Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М. : Химия, 1974. – 392 с.
6. *Термостойкие ароматические полиамиды* / Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов и др. – М. : Химия, 1967. – 256 с.
7. *Коршак В. В.* Термостойкие полимеры / В. В. Коршак. – М. : Наука, 1969. – 391 с.
8. *Сытар В. И.* Конструкционные триботехнические материалы на основе термостойких ароматических полиамидов / В. И. Сытар // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – № 1. – С. 325-327.
9. *Нельсон У. Е.* Технология пластмасс на основе полиамидов / У. Е. Нельсон. – М. : Химия, 1979. – 256 с.
10. *Сытар В. И.* Разработка методики получения и исследования свойств покрытий на основе фенилона / В. И. Сытар, А. В. Стовпник // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 4. – С. 84-89.
11. *Ситар В. І.* Адгезія фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи / В. І. Ситар, А. В. Клименко, С. В. Колесник // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 2. – С. 37-41.