

**РЕАЛИЗАЦИЯ ЭФФЕКТА МНОГОУРОВНЕВОГО
МОДИФИЦИРОВАНИЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЯХ,
ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ГАЗОПЛАМЕННОГО
НАПЫЛЕНИЯ**

Кобяк Ю. Г., ст. преподаватель

*(УО «Белорусский государственный аграрный технический
университет», г. Минск)*

Создание современных материалов невозможно без использования новых веществ и технологий. Ультрадисперсные алмазы (УДА) являются одними из наиболее перспективных материалов в материаловедении. Данный класс материалов обладает уникальным комплексом макросвойств алмаза со специфической структурой и надструктурной организацией, присущей кластерным материалам.

Введение алмазосодержащей шихты в различных количествах (для разных материалов содержание может колебаться в широких пределах и составлять от 0,05 до 1%) позволяют получать уникальные по стойкости к истиранию, агрессивным средам, экстремальным климатическим условиям покрытия, обеспечивать термическую, радиационную и химическую стабильность. Это открывает новые горизонты и перспективы использования традиционных материалов (как металлических, так и полимерных) в совершенно новых условиях для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства.

Особенно актуальным является создание самосмазывающихся конструкционных материалов, которые имеют возможность работать при различных условиях смазывания. Данные материалы должны: характеризоваться низким коэффициентом трения; стабильностью линейных размеров, особенно при использовании наполнителей; работать в условиях широкого диапазона скоростей скольжения в условиях переменных нагрузок и вибраций; иметь высокие антизадирные свойства и износостойкость; работать в широком интервале температур и обладать химической стойкостью в агрессивных средах. Учитывая бурное развитие химической промышленности и возможности синтеза

новых материалов, в том числе полимерных, можно говорить о широком распространении композиционных полимерных материалов в узлах современных машин различного функционального назначения.

При создании нового антифрикционного материала и технологии его получения задача по выбору состава и концентрации комплексных наполнителей в композиционном порошке является наиболее наукоемкой. Это вызвано специфическими особенностями воздействия конкретного наполнителя на различные уровни структурной организации модифицируемого полимера.

Исследования последних лет в области композиционных полимерных материалов в значительной мере посвящены изучению модифицирующего воздействия частиц сверхмалых размеров или т.н. частиц ультрадисперсной природы. Особенностью использования ультрадисперсных частиц является такой диапазон концентраций, который при величине на порядок и ниже позволяет получать материалы, не уступающие, а в некоторых случаях и превосходящие традиционные составы неультрадисперсной природы. Это связано с появлением и реализацией совершенно новых механизмов модифицирующего воздействия, среди которых влияние на плотность упаковки надмолекулярных образований, упорядочение аморфных областей при изменении степени кристалличности, увеличение (т.е. расширение) температурных интервалов основных фазовых переходов, разнообразные превращения на уровне молекулярной организации (явления фракционирования, изменения молекулярно-массового распределения), управление процессами трибодеструкции при трении и др. Среди таких материалов некоторые металлы, оксидная и карбидная керамика, органические материалы природного происхождения, повышенный интерес как наполнитель вызывают углерод и его производные, синтезируемые искусственно. Наибольшее распространение до настоящего времени получил основной представитель данной группы наполнителей – графит.

При оценке эффективности применения полимерных материалов в нагруженных конструкциях рассматривают два вида пластмасс и синтетических смол – термопласты и реактопласты. Определенную специфику в направлении научных исследований в области полимерных материалов вносят технологические аспекты получения как образцов для исследований, так и конечных изделий. Особенности используемой технологии получения покрытий (газопламенный метод), связанные с химическим строением и температурами фазовых переходов, предопределили использование термопластичных полимеров в качестве объекта исследования.

На основании анализа физических свойств материалов, а также требований к конечному покрытию в качестве полимерной матрицы принят полиамид (Castoplast-31200R, Швейцария). Для изучения влияния на прочностные и триботехнические характеристики, а также на структурную организацию полимерной матрицы в состав вводились модифицирующие добавки – шихта графита с УДА (УДАГ). При приготовлении композиционного материала использовались сушильный шкаф СНОЛ, прибор зернового состава, установка для смешения порошков «Планетарная мельница». В основу операции смешивания шихты УДАГ с полимером положен принцип введения модифицирующих добавок в форме концентратов, что облегчает их распределение в общей массе порошкового материала композиции, одновременно достигается лучшая гомогенизация и получается стабильная нерасплаиваемая композиция ввиду дезагрегации исходных компонентов и образования новых смешанных компонентов с большой контактной поверхностью между разнородными частицами. Исследования формы и размеров частиц, а также морфологии поверхности проводились путем анализа данных, полученных на микрорентгеновском анализаторе Camesa-46. Для исследования влияния количества частиц УДА на структуру и другие характеристики формируемых покрытий наносились образцы композиционного материала с содержанием шихты в диапазоне концентраций 0–0,5 мас. %.

Результаты исследований. Установлено, что алифатические полиамиды представляют собой твердые кристаллические вещества (степень кристалличности 40–60%) и имеют температуру плавления 150–260°C. Полиамид Castoplast-31200R дополнительно содержит различные элементы, в том числе препятствующие образованию оксидной пленки на поверхности детали при плавлении.

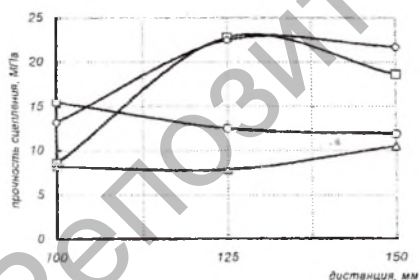
В результате анализа графических результатов морфологических исследований композиционного порошка было определено, что порошок полиамида имеет осколочную форму, преимущественно правильную, грани скруглены, размер частиц неоднороден (40–120 мкм), встречаются нитевидные формы, поверхность частиц гладкая. Сочетание этих параметров обеспечивает хорошую текучесть и подачу материала в газопламенную струю.

В исследованиях использовались образцы УДАГ, синтезированные детонационным методом. Полученные таким образом материалы в силу неравновесных условий получения обладают высокой плотностью дефектов, активной развитой поверхностью и по своим свойствам существенно отличаются от синтетических алмазов, полученных другими методами. Данный

порошок рассматривается как композиционный материал, на 80–90% состоящий из общего углерода двух модификаций – 90–97 мас. % собственно УДА и 3–10 мас. % неалмазного углерода; 2–3 мас. % азота; 0,5–1,5 мас. % водорода и 2–8 мас. % несгораемого остатка.

Размер частиц шихты графита – 1–10 мкм, при размерах кластеров УДА – 4–6 нм. Частицы шихты графита обладают развитой поверхностью при ярко выраженной хлопьевидной форме. Структурная же характеристика УДА такова, что в результате перестройки кристаллической решетки и увеличения амплитуды колебания атомов большинство из них поверхностны и обладают избыточной энергией. Особые энергетические характеристики поверхности углеродного модификатора, связанные с технологией получения, являются причиной высокой адсорбционной способности и химической активности кристаллов, а малые размеры способствуют высокой седиментационной устойчивости и протеканию процессов избирательной адсорбции.

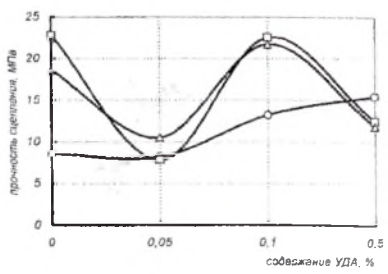
Параметр прочности является порой определяющим при выборе материала сопряжения. Так, многочисленные исследования работоспособности деталей с покрытиями подтвердили, что основной причиной разрушения покрытий является недостаточная связь «материал – покрытие» несмотря на то, что воздействие испытывают непосредственно контактирующие поверхности деталей. Более конкретное представление о прочности позволяют получить ее составляющие: адгезионная – прочность сцепления с основой и когезионная – прочность на разрыв (рис. 1).



—□— номинально —◇— УДА 0,05%

—△— УДА 0,1% —○— УДА 0,5%

а)



—◇— при L=100 мм —□— при L=125 мм —△— при L=150 мм

б)

Рис. 1. Динамика изменения прочности сцепления:

- а) зависимость «прочность сцепления – дистанция напыления»;
 б) зависимость «прочность сцепления – содержание УДА»

При определении прочности сцепления наносимого покрытия с основой практически во всех случаях полученные результаты соответствуют когезионной прочности покрытия ввиду отрыва образцов по покрытию. Данный факт говорит о превышении прочности сцепления над прочностью самого материала. Пониженные значения при малой дистанции напыления свидетельствуют о неполном расплавлении частиц материала при формировании покрытия и дефектности получаемого объема материала.

Предельное значение прочности сцепления получено при концентрации наполнителя 0,1% (дистанция – 125 мм). Это говорит о достаточной подвижности полимерных цепей как вблизи поверхности наполнителя, так и внутри кристаллических структур полимера вокруг активных центров кристаллизации.

Известно, что механические свойства полимеров зависят от их молекулярной, в частности, надмолекулярной, структуры, и в том числе от размеров сферолитов. Изучение механизма действия УДА на структуру материала в значительной мере основано на методе одноосного ориентирования, который широко используется при получении волокон и пленочных покрытий. Это связано с возможной анизотропией свойств полимеров ввиду преимущественного расположения макромолекул вдоль осей ориентации, обусловленного их цепным строением. При нагружении происходит перестройка относительного расположения макромолекул с параллельным изменением надмолекулярной структуры. Высокие свойства полимера будут определяться подвижностью его цепей, при этом чем выше их длина, тем выше свойства (напряжение разрыва, гибкость, пластичность). Изложенные принципы подтверждаются проведенными исследованиями прочности на разрыв материалов с различным содержанием УДА. Анализ результатов расчета прочности материала покрытия, полученного при различном содержании УДА и различных технологических режимах процесса охлаждения, показал их определенную взаимосвязь (рис. 2).

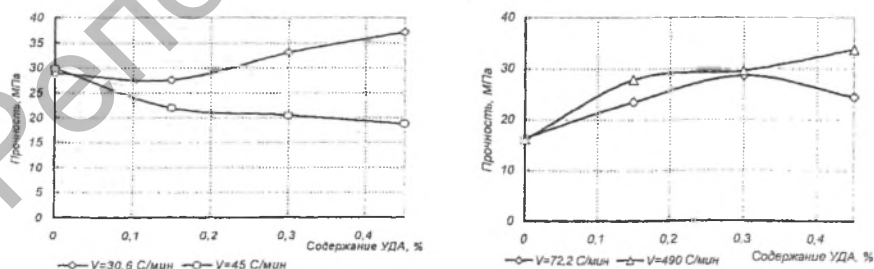


Рис. 2. Динамика изменения прочности на разрыв при различных скоростях охлаждения

Максимальные значения прочности для покрытий с УДА составили: 30,5 МПа (0,15%); 33 МПа (0,3%); 37,2 МПа (0,45%). Более высокие значения прочности для материалов с содержанием УДА в диапазоне 0,15–0,45% очевидно связаны с их влиянием на надмолекулярную структуру полимера. Следует предположить, что введение УДА позволило упорядочить структуру получаемого полимерного покрытия при более плотной упаковке сферолитов и уменьшении их размеров. Возрастание прочностных характеристик при введении кластеров УДА связывается с преобладанием эффекта упорядочения аморфных областей частично-кристаллического полиамида в межфазных областях над возможным снижением подвижности полимерных молекул вблизи поверхности модификатора на толщине адсорбционного слоя и некоторого распространения в область межфазного. К тому же следует отметить, что кристаллизация материала при отсутствии охлаждения позволяет получать макромолекулы полимера большей длины, обладающие повышенной подвижностью при нагружении.

Интересным является возможная корреляция между содержанием модифицирующего наполнителя и его свойствами при трении. Для получения сравнительных показателей при триботехнических испытаниях приняты следующие концентрации наполнителей: шихта графита с УДА в количестве 0,5 мас.%, 15% графит (С2) и металлические наполнители (40%БрОЦС 5–5–5 и 10% Cu) (табл. 1).

Таблица 1. Результаты исследования триботехнических характеристик

Наименование или состав материала	$f_{тр}$	$T_{см}, ^\circ C$	Износ материала, мкм/км			
			Точка 1		Точка 2	
Полиамид 11	0,076*	22	0,26	0,06	0,22	0,07
	0,079	24	0,33	0,08	0,31	0,08
Полиамид 11+0,5%УДА	0,058*	19	0,20	0,03	0,21	0,03
Полиамид 11+ 15% графит (С2)	0,065	20	0,16	0,06	0,17	0,06
Полиамид 11+ 40%БрОЦС 5–5–5+10%Cu+5% графит (С2)	0,072*	21	0,18	0,03	0,19	0,03

* – смазка маслом.

Отмечается положительный эффект от введения частиц УДА в покрытие, заключающийся в снижении коэффициента трения на 32–35% и увеличении износостойкости более чем в 2–2,2 раза. Данное

улучшение фрикционных характеристик объясняется многоуровневым модифицирующим воздействием ультрадисперсного модификатора, проявляющееся в изменении структуры надмолекулярных образований, уменьшении дефектности и более упорядоченной и равновесной молекулярной структуре. С одной стороны, высокодисперсные частицы УДА выступают в роли искусственных структурообразователей, являясь центрами сферолитов, в то время как шихта графита, обладая значительно большими размерами, концентрируется в неупорядоченных областях, реализуя явление межструктурного заполнения. Такое многоуровневое модифицирование позволяет, во-первых, измельчить и упорядочить надмолекулярную структуру полимера и, во-вторых, упорядочить аморфные участки полимера. Основным выявленный положительный эффект от межструктурного заполнения – стабилизирующий, т.е. стабильность структуры во времени при различных воздействиях, связанная с термодинамическими и кинематическими (в основном) факторами. Например, при температурном воздействии стабильность связывается с затрудненностью перестройки и изменения структуры за счет неупорядоченных областей, их замедлением или полной невозможностью, что проявляется в незначительном изменении температуры смазочной среды в процессе испытаний.

Возросшая активность поверхности полимерной матрицы также способствует повышенной адсорбции молекул смазочной жидкости к поверхности, что приводит к уменьшению времени приработки и более стабильной работе сопряжения.

Анализ поверхности трения испытываемых материалов показал их существенное отличие. Прежде всего, морфология поверхности наполненных УДА материалов отличается более гладким рельефом, следы вырывов практически отсутствуют. Высота неровностей незначительна, что способствует более полной степени контакта поверхностей, увеличению удельной поверхности при фрикционном взаимодействии. Наличие эффекта размазывания полимера говорит о возможности протекания процессов переноса полимерного материала на поверхность контртела, т.е. самосмазывание.

Необходимо отметить, что величину некоторых физико-механических констант материала, полученных другими авторами для композитов с УДА, формируемых негасотермическими методами, достигнуть не удалось. Причиной этому может быть протекание необратимых изменений в полимерном материале уже при прохожде-

нии через высокотемпературный газовый поток и изменение молекулярно-массового распределения в сторону уменьшения молекулярной массы, что необратимо сказывается на свойствах материала, в т.ч. триботехнических.

В результате проведенных исследований показано, что ультрадисперсный наполнитель однозначно положительно влияет на прочностные и триботехнические параметры полимерных газопламенных покрытий. Концентрация модификатора в виде шихты графита с УДА равная 0,1 мас.% является оптимальной, при которой получены максимальные значения прочности сцепления покрытия и 0,5 мас.%, соответствующие максимальной прочности на разрыв. Обнаруженные эффекты, включая снижение коэффициента трения и увеличение износостойкости, связываются с проявлением в формируемых газопламенным методом композиционных покрытиях эффекта многоуровневого модифицирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А. А. Берлин, С. А. Вольфсон. – М. : Химия, 1990.
2. Композиционные материалы : справочник / под ред. Д. М. Карпиноса. – К. : Наукова думка, 1985.
3. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – К. : Наукова думка, 1980.
4. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1991.