

УДК 621.762

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ГАЗОПЛАМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫМИ ШНУРАМИ НА СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

д-р техн. наук, доц. М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ; А.В. ЧЕКУЛАЕВ
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск)

Представлены результаты экспериментальных исследований нового процесса формирования покрытий – газопламенного распыления полимерных шнуров и экструдатов. Для нанесения покрытий разработан газопламенный термораспылитель с камерой сгорания оригинальной конструкции. Оборудование обеспечивает нагрев и диспергирование полимерного шнура одной и той же струей газа. Показано, что режимы формирования покрытий газопламенным распылением полимерных шнуров оказывают существенное влияние на структуру полимера, прочность сцепления покрытий, антифрикционные свойства. Определены технологические режимы напыления, при которых покрытия обладают наибольшей прочностью сцепления. Максимальные значения адгезии соответствуют нейтральному пламени с небольшим избытком окислителя, то есть на 1 объем пропана в смеси приходится 24...26 объемов воздуха. С повышением содержания окислителя в составе горючей смеси факела наблюдается увеличение размера надмолекулярных образований. Установлено, что на величину коэффициента использования материала наибольшее влияние оказывает давление в камере сгорания термораспылителя.

Введение. В последние годы во всех промышленно развитых странах интенсивно разрабатываются технологии создания композиционных материалов на основе полимеров и методы нанесения покрытий из них. Полимерные покрытия используются для защиты деталей от коррозии и изнашивания, электрической изоляции и герметизации соединений. Их способность гасить колебания и малая удельная масса используются при конструировании широкого спектра механических систем. Все большее практическое применение находит также метод нанесения защитных покрытий газопламенным распылением полимерных экструдатов и шнуров, разработанный в ОИМ НАН Беларуси [1–3]. Успешное развитие этой технологии обусловлено прежде всего тем, что в сравнении с нанесением полимерных порошков распыление шнуров обеспечивает большую стабильность свойств покрытий, лучшее распределение наполнителя, особенно наноразмерного [4], меньшую себестоимость.

В данной работе представлены результаты исследований метода газопламенного распыления полимерных шнуров и, в частности, выполнена оценка влияния состава горючей смеси, дистанции напыления и скорости охлаждения на структурные изменения полимера и физико-механические свойства наносимых слоев. Полученные данные используются авторами при разработке технологических процессов формирования коррозионно-стойких и антифрикционных покрытий газопламенным напылением шнуров из термопластов.

Оборудование и методики проведения исследований. Нанесение покрытий осуществляли с использованием газопламенного термораспылителя оригинальной конструкции, снабженного специальной камерой сгорания (рис. 1), позволяющего распылять шнуры и экструдаты диаметром 3 мм из термопластичных полимеров [5]. При этом процесс нагрева и диспергирования полимерного шнура осуществляется одной струей газа.

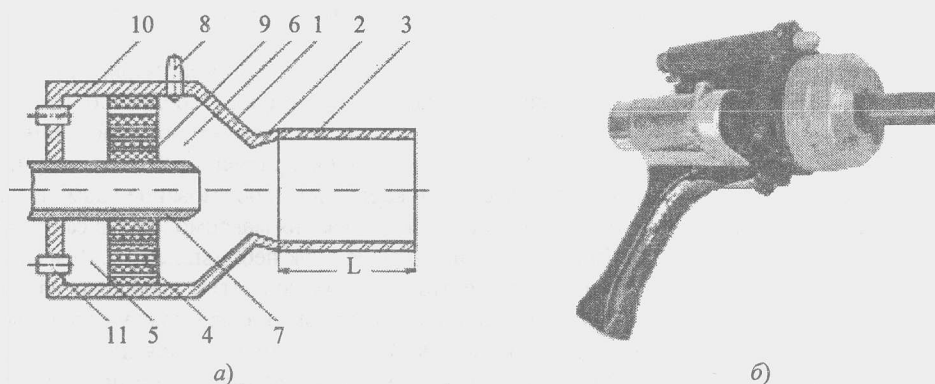


Рис. 1. Схема (а) камеры сгорания (пат. Респ. Беларусь 2996) и внешний вид (б) термораспылителя:

- 1 – корпус; 2 – выходное сопло; 3 – цилиндрический патрубков сопла; 4 – огнеупорный перфорированный элемент; 5 – полость смешения газов; 6 – полость горения газовой смеси; 7 – мундштук; 8 – устройство поджига рабочей смеси; 9 – огневая поверхность перфорированного элемента; 10 и 11 – топливный и воздушный жиклеры

В экспериментах использовались шнуры из полиамида ПА 6, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиэтилена низкого давления (ПЭНД). В качестве модифицирующего наполнителя использовалась ультрадисперсная алмазно-графитовая смесь (УДАГ) в количестве 0,1...0,2 мас. %. Покрывают наносили на образцы из низкоуглеродистой стали при различных составах горючей смеси, скорости охлаждения и дистанции напыления. Морфологию, химический состав покрытий и надмолекулярную структуру полимера в покрытиях оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Фазовый состав полимера в покрытии идентифицировался методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$ -излучении.

Прочность полимерных покрытий к металлической поверхности, подготовленной струйно-абразивным методом с удельной энергией потока 70...150 кДж/с·м² и размером частиц 0,8...1,5 мм, исследовали методом отрыва штифта нормально приложенной нагрузкой. Внутренние напряжения в полимерном слое оценивали консольным методом [6].

Результаты исследований и их обсуждение. На первом этапе исследований было оценено влияние технологических режимов напыления на химический состав, строение, фазовое и физическое состояние, морфологию и степень упорядоченности физической (надмолекулярной) структуры полимера в покрытии.

Установлено, что степень кристалличности полимера в нанесенном покрытии зависит в наибольшей степени от скорости охлаждения. Дифрактограммы, полученные при различных скоростях охлаждения покрытия, содержат рефлексы от кристаллического полиамида и диффузное гало под ними (рис. 2).

Качественное исследование первичной кристалличности (аморфно-кристаллического состояния) состава покрытий показало, что полимер в покрытии, полученном с медленным охлаждением, характеризуется относительно высокой степенью кристалличности, на что указывает присутствие в дифракционном спектре интенсивных линий от кристаллического полиамида (рис. 2, а). В случае быстрого охлаждения покрытия объемное содержание кристаллической фазы существенно снижается. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности дифракционных линий от кристаллического полиамида (рис. 2, б). Модификация полиамида наноразмерными добавками УДАГ даже при медленном охлаждении покрытий приводит к наиболее низкому содержанию кристаллической фазы (рис. 2, в). Исследование фазового состава покрытий, отожженных в течение 3 часов при температуре 0,7...0,8 от температуры плавления полиамида ПА 6 и медленно охлажденных, показало, что последующий нагрев покрытий приводит к уменьшению кристаллической фазы.

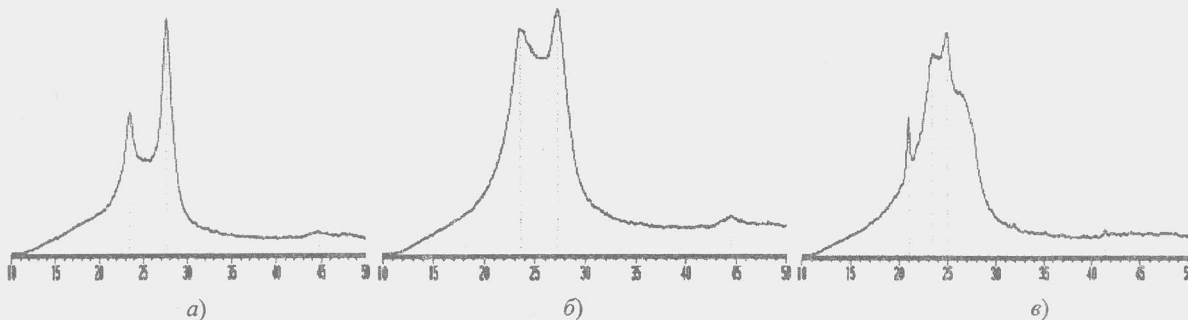


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ($\text{CoK}\alpha$) от покрытий полиамида ПА 6:

а – с медленным охлаждением; б – с быстрым охлаждением;

в – модифицированного 0,2 масс. % УДАГ, медленное охлаждение

Известно, что режим охлаждения влияет не только на первичную кристаллическую структуру полимеров, но в еще большей степени – на вторичную, надмолекулярную. Определено, что при медленном охлаждении покрытия из ПА 6 характеризуются надмолекулярной структурой, состоящей из линейных агрегатов в виде однородных по величине кольцевых сферолитов с размером 8...12 мкм (рис. 3, а).

При высоких скоростях охлаждения (закалке) этих же покрытий образование надмолекулярной структуры полимера завершается (останавливается) на стадии сворачивания макромолекул в сферические глобулы с неоднородным по размеру составом (рис. 3, б), присутствуют как небольшие (5...10 мкм), так и мелкие (2...4 мкм) образования глобулярного типа. Кроме этого у этих покрытий выявлено наличие большого количества макротрещин, вероятнее всего, проходящих по границам раздела между отдельными глобулами.

Анализируя надмолекулярные структуры в покрытиях, отличающихся лишь скоростью охлаждения, предположено, что путем регулирования режимами охлаждения можно получать либо кристаллическую структуру в полимере, характерную для пачек (сферолитов), либо аморфную структуру, характерную для глобул.

Оценка влияния состава горючей смеси на процессы образования первичной и вторичной кристаллической структуры показала, что изменения наблюдаются лишь при медленном охлаждении. При

этом они оказывают существенное влияние только на надмолекулярную структуру полимера. С повышением содержания окислителя в составе горючей смеси факела наблюдается увеличение размера надмолекулярных образований.

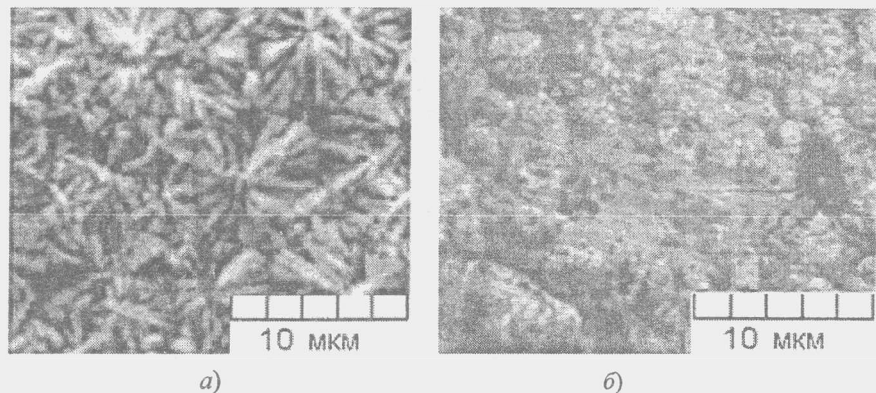


Рис. 3. Надмолекулярная структура полиамида ПА 6 в покрытии:
а – медленное охлаждение (воздух, 22 °С); б – быстрое охлаждение (вода, 8 °С)

Исследования структурных особенностей полимера в покрытии в зависимости от состава горючей смеси показали, что наибольшее (полное) совпадение атомных групп до и после распыления полиамида ПА 6 соответствует режиму распыления стехиометрическим составом горючей смеси, на что указывает инфракрасный спектр полос поглощения атомных групп. При этом число характеристических полос поглощения атомных групп и положение максимумов совпадает, изменяется лишь их интенсивность при некоторых волновых числах, что свидетельствует о сохранении физико-химических особенностей полимера в покрытии после его газотермического распыления.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о существенном влиянии содержания воздуха в горючей смеси (распыляющей струе газа) на адгезию покрытий при распылении немодифицированного полиамида (рис. 4). Это обусловлено изменением физико-химического и механического взаимодействия полимера с металлической подложкой. Изменение физико-химического взаимодействия является результатом изменения степени термического окисления полимерных макромолекул. С увеличением соотношения β происходит интенсификация процесса возникновения в полимере кислородсодержащих групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др.). Известно [7], что для множества полимеров его окисление приводит к увеличению энергии взаимодействия полимер – металл. Кроме этого было установлено, что с увеличением степени окисления полимерного расплава увеличивается размер надмолекулярных образований, что говорит об уменьшении вязкости и силе поверхностного натяжения расплава. Данное обстоятельство способствует увеличению энергии взаимодействия полимера с подложкой, за счет повышения процесса смачивания.

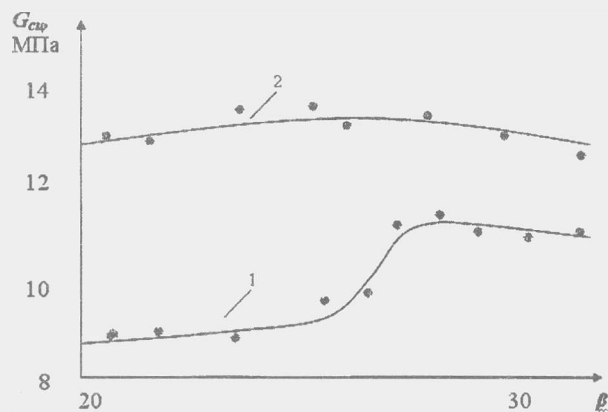


Рис. 4. Влияние соотношения объема воздуха к объему горючего газа в смеси (β) на адгезию покрытий:
1 – ПА 6; 2 – ПА 6 + 0,2 мас. % УДАГ

Механическое взаимодействие полимера с металлом заключается в проникновении полимерного расплава в неровности, поры металла и последующее заклинивание затвердевшего полимера в них. Вследствие некоторой вязкости расплава полного заполнения дефектов поверхности металла расплавом не

происходит, контакт адгезива с субстратом не может быть абсолютным. С изменением количества воздуха в распыляющей струе газа происходит изменение ее термодинамических параметров, что в свою очередь влияет на кинетику проникновения расплава в дефекты металлической поверхности. Увеличение скорости струи газа повышает энергию удара полимерных частиц и избыточное давление на образующийся слой расплава, происходит «вдавливание» расплава с сопровождающимся вытеснением макрообъемов адсорбированных веществ (газы, пары воды, органические вещества и др.) с поверхности подложки. Это обуславливает увеличение площади соприкосновения расплава с покрываемой поверхностью и увеличение взаимодействия реакционноспособных поверхностных атомов металлов и полярных групп макромолекул полимера. Следует отметить, что наличие адсорбированных газов (пузырей) на поверхности подложки является потенциальным очагом разрушения адгезионной связи, так как около воздушных полостей на границе раздела происходит концентрация напряжений.

Химический анализ выделяющихся макрообъемов веществ с металлической поверхности, подготовленной струйно-абразивной обработкой, показал, что они представляют собой пузырьки воздуха. В связи с тем, что газонасыщенность покрытий, нанесенных восстановительным и окислительным пламенем, практически одинаковая (таблица), то можно сделать вывод, что газовые образования в покрытии не являются результатом окисления полимерных макромолекул, а представляют собой свободные объемы. Минимальное значение газонасыщенности покрытий наблюдается при использовании нейтрального пламени, что объясняется большей динамикой струи газа, приводящей к лучшему вытеснению из полимерного слоя газовых свободных включений.

Газонасыщенность покрытий в зависимости от вида пламени

Вид пламени	Значение β	Газонасыщенность покрытия, %
«Нормальное»	24	10...12
«Восстановительное»	19	24...26
«Окислительное»	30	26...28

Максимальные значения адгезии соответствуют нейтральному пламени с небольшим избытком окислителя, т.е. на 1 объем пропана в смеси приходится 24...26 объемов воздуха. При большем соотношении β воздух выполняет неоднозначную роль. С одной стороны, увеличивается интенсивность образования кислородсодержащих связей, обеспечивающих образование прочных связей с металлом, с другой – также увеличивается и энергия межмолекулярного взаимодействия, результатом чего является уменьшение подвижности макромолекул полимера и уменьшение контакта кислородсодержащих групп полимера и металла. Кроме этого, при увеличении количества избыточного (несгораемого) воздуха скорость высокотемпературной струи газа уменьшается, что приводит к уменьшению площади соприкосновения полимерного слоя с подложкой. Общим результатом является уменьшение адгезии.

При распылении экструдата из полиамида ПА 6, модифицированного 0,2 мас. % УДАГ, в сравнении с распылением экструдата из «чистого» ПА 6 отмечается существенное увеличение прочности сцепления формируемых покрытий, а также меньшее влияние состава горючей смеси на адгезию. Увеличение адгезии покрытий из модифицированного полимера объясняется прежде всего их меньшими внутренними напряжениями. Снижение напряжений обусловлено следующим. Во-первых, образованием пространственных лабильных физических связей адсорбционного типа между активными центрами полимерных макромолекул и активными фрагментами поверхностного слоя наполнителя. Это дает возможность релаксации перенапряжений на межфазной границе с одновременным сохранением эффективных связей полимера с поверхностью наполнителя при деформации композиций. Во-вторых, присутствие графита, имеющего ярко выраженную пластинчатую форму, образует ориентационную укладку структурных элементов полимера вдоль частичек наполнителя. Пластинчатое строение частиц графита обуславливает образование вблизи его поверхности фибриллярной структуры. Это приводит к параллельной укладке фибрилл друг относительно друга и в последующих слоях полимера, удаленных от поверхности наполнителя. Частицы графита, не являясь центрами образования вторичных надмолекулярных структур, способствуют параллельной укладке друг относительно друга структурных элементов полимера. Более низкие связи полимера с поверхностью графита по сравнению с активной поверхностью алмаза и фибриллярная, а следовательно и более эластичная, надмолекулярная структура обуславливают сравнительно низкие усадочные напряжения в таких покрытиях. В результате образуются более эластичные покрытия, характеризующиеся меньшими внутренними напряжениями.

Уменьшение влияния состава горючей смеси на адгезию модифицированных покрытий связано с тем, что наполнитель УДАГ способствует интенсификации термоокисления полимера. Следует отметить, что для покрытий из немодифицированного ПА 6 наблюдается адгезионный тип разрушения, а для покрытий из модифицированного ПА 6 – смешанный тип разрушения, представляющий собой разрушение как по границе, так и в объеме полимера.

Оценка зависимости адгезионных свойств покрытий от дистанции напыления показала, что максимальными значения прочности сцепления на отрыв обладают покрытия, напыленные на дистанции 0,06...0,14 м, что проиллюстрировано рисунком 5.

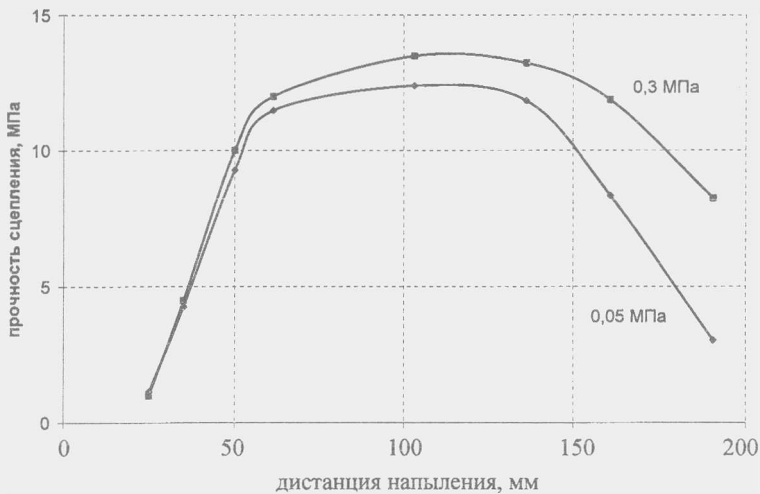


Рис. 5. Зависимость прочности сцепления покрытий от дистанции напыления при различном давлении горючей смеси в камере сгорания термораспылителя

Экстремальный характер полученных зависимостей обусловлен наличием оптимальных значений количества тепла, вложенного в полимерный материал. При меньших дистанциях напыления происходит перегрев полимерного расплава, подтверждением этому является существенное потемнение полимера на подложке. При дистанциях более 0,14 м покрытие формируется относительно «остывшими» частицами и сплавление происходит не в полной мере.

Одним из критериев технологичности процесса напыления покрытий являются значения коэффициента использования материала (далее – $K_{им}$). На рисунке 6 представлена зависимость $K_{им}$ от дистанции напыления при давлениях горючей смеси в камере сгорания 0,05 и 0,3 МПа.

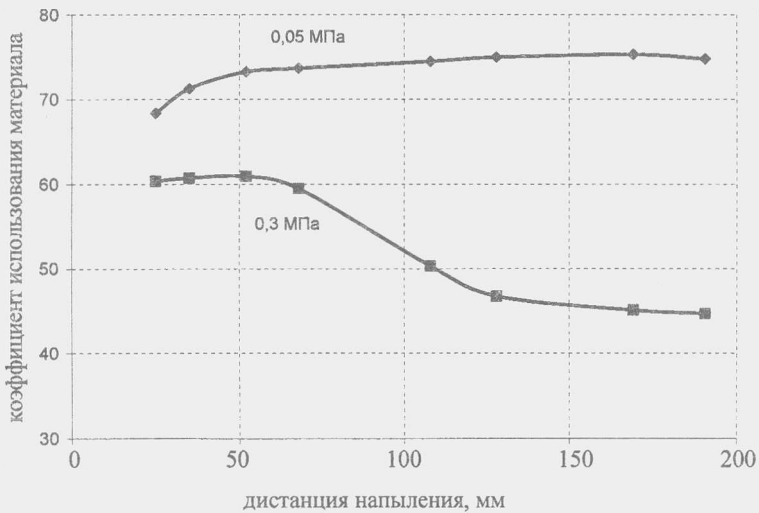


Рис. 6. Зависимость коэффициента использования материала от дистанции напыления при давлениях в камере сгорания 0,05 и 0,3 МПа

Увеличение дистанции напыления для нижнего предела давления (0,05 МПа) способствует повышению $K_{им}$, а для верхнего предела давления (0,3 МПа) в общем случае способствует его уменьшению.

Зависимость $K_{им}$ от давления в камере сгорания объясняется влиянием давления на процесс диспергирования полимерной проволоки. Анализ продуктов диспергирования проволоки показал, что они представляют собой крайне неоднородные по размеру и форме образования. Одновременно присутствуют образования различных размеров в виде нитей (ламелей) и мелких частиц сферической формы (аэрозоль).

Установлено, что увеличение скорости охлаждения покрытий ПА 6 с 5 до 20 град/с практически не изменяет величину прочности сцепления со стальной подложкой, которая составляет 12...14 МПа. Дальнейшее повышение скорости охлаждения резко снижает величину адгезии, что, очевидно, связано со снижением степени кристалличности. Быстрое охлаждение расплава затрудняет протекание релаксационных процессов в полимере, что приводит к формированию более напряженных покрытий.

Заключение. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что режимы формирования покрытий газопламенным распылением полимерных шнуров оказывают существенное влияние на структуру полимера – образуется либо кристаллическая, либо аморфная структура. Установлено, что при нанесении покрытий газопламенным распылением шнуров из полиамида ПА 6 увеличение степени кристалличности полимера в покрытии способствует повышению прочности сцепления. Определены технологические режимы нанесения покрытий, при которых покрытия обладают наибольшей прочностью сцепления. Для формирования покрытий с адгезией 12...14 МПа рекомендуется осуществлять процесс распыления нейтральным пламенем с небольшим избытком окислителя (на 1 объем пропана 25...27 объемов воздуха) при этом дистанцию напыления следует выдерживать 0,07...0,14 м и осуществлять охлаждение (кристаллизацию) покрытия со скоростью не более 20 град/с. Установлено, что на величину коэффициента использования материала оказывает влияние давление в камере сгорания термораспылителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ газопламенного напыления покрытий: пат. 10711 Респ. Беларусь, МПК В 05 D 1/08 / М.А. Белоцерковский, А.В. Чекулаев; заявитель Объединенный ин-т машиностроения НАН Беларуси. – № а 20050857; заявл. 31.08.05; опубл. 30.06.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 3. – С. 75.
2. Белоцерковский, М.А. Нанесение покрытий высокоскоростным газопламенным распылением полимерных шнуров / М.А. Белоцерковский, А.В. Чекулаев // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2009. – № 8. – С. 16–22.
3. Белоцерковский, М.А. Повышение долговечности узлов трения скольжения сельскохозяйственных машин газопламенным напылением полимерных покрытий / М.А. Белоцерковский, А.В. Чекулаев, А.И. Камко // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2010. – №12. – С. 2–7.
4. Korobov, Yu. Modeling of Flame Spraying of Polymer Wire with Nanofillers / Yu. Korobov, M. Belotzerovski, A. Chekulaev // Mathematical modeling and computer simulation of material technologies / Int. Conf. MMT-2008, Israel, sept. 08–12, 2008. – Israel, 2008. – P. 2-65–2-71.
5. Устройство для газопламенного напыления проволоочных материалов: пат. 2996 Респ. Беларусь, МПК В 05 В 7/20 / М.А. Белоцерковский, А.В. Чекулаев, А.С. Прядко, В.М. Изойтко; заявитель ИМИНМАШ НАН Беларуси. – № 20060093; заявл. 17.02.06; опубл. 30.08.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 4. – С. 157.
6. Санжаровский, А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий // А.Т. Санжаровский. – М.: Наука, 1974. – 114 с.
7. Белый, В.А. Полимерные покрытия / В.А. Белый, В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич – Минск: Наука и техника, 1976. – 416 с.

Поступила 13.06.2014

INFLUENCE OF FLAME SPRAYING MODES OF POLYMER CORD ON THE PROPERTIES OF COATINGS FORMED

M. BELOTSEKOVSKY, A. CHEKULAEV

The article presents the results of experimental studies of the formation of new coatings – flame spraying of polymer cords and extrudates. Coating designed gas-flame thermal spraying with a combustion chamber of an original design. Hardware provides heating and dispersing polymeric cord of the same gas stream. It is shown that the modes of formation of coatings by flame spraying polymer cords have a significant impact on the structure of the polymer, the adhesion strength of coatings, anti-friction properties. Spraying process conditions are defined, in which the coatings have a maximum adhesion strength (12...14 MPa). The maximum adhesion values correspond to neutral flame with a slight excess of oxidant, i.e. to 1 volume of propane in a mixture accounts for 24...26 volumes of air. With increasing content of oxidant-fuel ratio is observed to increase the size of the torch supramolecular structures. It has been established that the value of utilization factor of the material having the greatest influence the combustion chamber pressure thermal spraying.