

3. Виноградов А.В., Охлопкова А.А. Механохимия трения фторопластовых материалов как фактор, определяющий износостойкость // Наука и образование. – 1996. – № 3.

4. Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. – М.: Наука, 1981.

5. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – Киев: Техніка, 1985.

6. Фторопласты: Каталог. – Черкассы: НИИТЭХим, 1983.

### **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПОСОБА ГАЗОПЛАМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ АНТИФРИКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

**В.С. Ивашко, д-р техн. наук, профессор; Ю.Г. Кобяк, ассистент;**

**В.А. Коваль, канд. техн. наук, доцент;**

**П.С. Пригун, студент**

*УО «БГАТУ»*

(г. Минск, Республика Беларусь)

#### **Technological performances of a way flame spraying for forming of composite coatings of antifrictional purpose**

The analysis of a method is resulted and experimental data on technology gas-flame spraying composite polymeric coverings are generalized. Main principles of creation of polymeric composites by a gas-flame method and performances of realization of the given technology for needs of a repair-production of services are formulated.

Необходимость повышения эффективности использования традиционных антифрикционных материалов в узлах трения привела к бурному развитию такой области материаловедения, как полимерные композиты. Значительный прогресс в создании и использовании полимерных композиционных материалов также обусловлен созданием новых материалов, способных выступать в качестве полимерной матрицы и модифицирующего наполнителя. Одновременно ведутся работы по созданию новых и совершенствованию уже существующих технологий переработки таких материалов.

Класс полимеров антифрикционного назначения достаточно широк и разнообразен, но наиболее перспективными с точки зрения эксплуатационных свойств и технологичности получения изделий из них представляются термопластичные полимеры или термопласты. Среди них следует отметить полиамиды. Полиамиды относятся к антифрикционным полимерным материалам гетероцепного строения и представляют собой высокомолекулярные полимеры, содержащие амидные группы  $[-\text{NHCO}-]_n$ . Благодаря наличию в основной полимерной цепи амидных групп и, как следствие этого, сильных межмолекулярных водородных связей, полиамиды отличаются от большинства промышленных полимеров высокими механическими свойствами, жесткостью, твердостью и стойкостью к ударным нагрузкам, повышенными износостойкостью при трении, усталостной прочностью. Верхний предел рабочих температур для них составляет 220–250 °С и более.

Обычно в качестве путей по увеличению трибоустойчивости полиамидов предлагается создание более жесткого трехмерного каркаса, что может достигаться путем физической модификации полиамидной матрицы. Поэтому физический аспект управления заключается в изменении структурного строения путем введения модифицирующих наполнителей и управления технологических режимов, влияющих на такие параметры структурного строения полимера, как степень кристалличности, надмолекулярная структура, а именно: размер сферолитов, равномерность и плотность их упаковки в объеме материала; молекулярное строение. Направленное изменение и сохранение данных характеристик – это во многом уже вопрос технологии переработки.

Анализ показывает, что при переработке полимерных композитов преимущественно используются способы, хорошо зарекомендовавшие себя для пенонаполненных полимеров. Данные методы весьма разнообразны и их выбор в значительной мере определяется видом и составом перерабатываемого материала. Дополнительную сложность в адаптации способа для получения наполненных полимерных композитов вносит вид конечного изделия (покрытие, деталь из полимера) и требование обеспечения воспроизводимости свойств компонентов композиционного порошка, а значит и технологичности переработки ввиду существенного различия в свойствах последних. К тому же разнообразие полимерных материалов и связанные с этим особенности их химического строения обуслав-

дивают особые, в том числе и термодинамические, условия формирования изделий. По данным, приведенным в различных литературных источниках [3,6,10], формирование полимерного композита возможно способами:

- нанесением полимерного покрытия на поверхность изделия, включая покрытия из жидких компаундов и суспензий, лакировку;
- изготовлением деталей из полимеров;
- пропиткой полимером пористых металлических основ.

К методу получения, независимо от свойств исходного материала и конечного продукта, предъявляются определенные требования. Состояние полимера в процессе переработки должно соответствовать режимам полного протекания процессов кристаллизации (в случае переработки кристаллизующихся полимеров), отверждения и сшивки полимерных цепей с образованием трехмерной сетки (в случае реактопластичных материалов). При использовании наполненных полимерных композиций необходимо получение равномерного распределения наполнителя в объеме материала либо полное соответствие закону распределения, заложенного при конструировании композита. Ввиду значительного влияния температурного фактора при переработке необходим точный контроль температурных режимов протекания процессов, включая температуры фазовых переходов, отсутствие условий для развития деструктивных процессов. Метод переработки также должен обеспечивать воспроизводимость свойств исходных компонентов в конечном материале. Это относится к таким показателям, как модуль упругости, прочность, деформируемость, ударная вязкость, реже – прочность при изгибе, твердость [9,11].

Следует отметить, что при решении вопросов, связанных с ремонтом и восстановлением (упрочнением) поверхностей деталей, повышенный интерес вызывают детали с покрытием, а значит и технологические методы получения таких изделий. Среди способов широкое распространение получили: нанесение порошка на поверхность, нагретую выше их температуры плавления; нанесение частиц порошкового полимерного материала и их удержание на ней за счет электростатических сил с последующим оплавлением; формирование покрытия за счет нанесения расплавленных частиц на предварительно нагретую поверхность [5,12].

Среди методов, объединяющих напыление расплавленных частиц порошка на поверхность изделия, наибольший интерес для ис-

пользования в промышленных масштабах, в том числе и для нужд ремонтного производства, представляют газопламенный и пламенный способы.

Способ напыления порошков газопламенным методом заключается в том, что частицы порошка расплавляют, пропуская через пламя газовой горелки, и наносят на подогретую поверхность изделия. Предварительный нагрев изделий проводится в основном пламенем газовой горелки до температуры, равной температуре плавления используемого полимера. Скорость движения расплавленных частиц при напылении составляет 20 – 30 м/с [2,12]. При ударе о поверхность изделия частицы растекаются под некоторым избыточным давлением, что положительно влияет на качество покрытий.

Для напыления пригодны полимеры, которые при нагревании могут плавиться и переходить в жидкое или вязкотекучее состояние, т.е. термопласты. Кроме того, полимеры должны обладать смазывающей способностью по отношению к обрабатываемой поверхности и в процессе напыления растекаться по ней с образованием сплошных покрытий. При этом не должны иметь место деструкция и окисление полимера. По гранулометрическому составу порошок из полимерных материалов должен быть 0,15 – 0,315 мкм.

Исходя из этих особенностей, можно утверждать, что формирование на поверхности детали слоя покрытия из порошкового полимерного материала происходит при реализации следующих условий и процессов: достижение необходимого термодинамического состояния частиц при движении в газопламенной струе до контакта с подложкой; предварительный нагрев основы для создания условий, необходимых для протекания процессов взаимодействия в системе «полимер – основа» с последующим оплавлением (дооплавлением) порошкового покрытия на подложке. Такой механизм формирования покрытий в основном характерен и наблюдается для «чистых» или ненаполненных полимеров. Для получения гетерогенной структуры покрытия, т.е. полимерной матрицы с включениями, требуется учет ряда особенностей и соответствующее изменение технологии газопламенного напыления.

Наполнение как метод повышения экономической эффективности использования полимеров давно и широко используется при создании композиционных материалов. Выбор того или иного наполнителя осуществляется с учетом его структурных, физических и химических свойств, определяющих модифицирующее воздейст-

ние, включая совместимость характеристик материалов полимерной матрицы и наполнителя.

Традиционно в качестве таких веществ используются твердые смазки, обеспечивающие при эксплуатации на поверхности трения структуру термотропных жидких кристаллов. Такие наполнители имеют обычно слоистую структуру или образуют ее в процессе трения. Кроме твердых смазок могут быть использованы как вещества, самостоятельно обладающие антифрикционными свойствами, так и усиливающие их при совместном взаимодействии с другими материалами. Наибольшее распространение также получили: сульфиды ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{PbS}_2$ ); селениды ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ); теллуриды ( $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WTe}_2$ ,  $\text{NbTe}_2$ ); оксиды переходных металлов ( $\text{PbO}$ ,  $\text{SrO}_2$ ); графит; нитрид бора BN; бронзы; тальк, каолин, фторопласт и др.; структурноактивные и ультрадисперсные наполнители.

Данные вещества обладают радикально различающимися свойствами, в частности: теплофизическими (теплоемкость, коэффициент теплопроводности); физическими (размер, гранулометрический состав, плотность) и структурными (удельная поверхность, поверхностная энергия), что создает дополнительные трудности в плане технологичности их переработки.

Процесс формирования покрытия с твердыми включениями газопламенным способом будет характеризоваться в той или иной форме реализацией следующих этапов [3,9]:

- подача порошка в высокотемпературную газовую струю;
- нагрев частиц композиционного порошка при движении в струе;
- взаимодействие с подложкой и формирование покрытия по схеме (сближение капли с частицей (или наоборот); адгезионное взаимодействие «частица – капля» и образование краевого угла; растекание жидкости по поверхности; вытягивание частицы и проникновение ее внутрь капли).

Таким образом, одним из условий формирования качественных композиционных покрытий будет обеспечение равномерной и стабильной подачи порошка, а это напрямую зависит от состава и метода получения порошковой композиции.

К порошкам для газопламенного напыления предъявляются два основополагающих требования: во-первых, форма и размер частиц должны обеспечивать стабильную и регулируемую подачу и, во-вторых, качественный и количественный состав композиции дол-

жен придавать композиционному материалу требуемые эксплуатационные характеристики [12]. Показатели, охватываемые этими требованиями, определяются:

- гранулометрическим составом и морфологическими особенностями частиц матрицы и наполнителя, физико-механическими константами материалов композиции;
- условиями работы узла подачи порошка;
- процессами теплообмена, газодинамики и межфазного взаимодействия в газовой струе.

Установлено, что физико-химические и морфологические свойства поверхности частиц оказывают определенное влияние на характер поведения материала в процессе течения. Так полимерные порошки имеют ряд специфических особенностей по сравнению с порошками других, особенно минеральных, веществ: во-первых, в связи с относительно легкой деформируемостью и большой электризуемостью полимерные частицы обладают повышенной склонностью к агрегации; во-вторых, частицы порошков, полученных химическими методами, имеют более правильную форму, чем частицы, полученные механическим дроблением (однако вследствие склонности к агрегации частицы всех полимеров неизометричны и, как правило, разноформенны); в-третьих, относительно высокие морфологические свойства наполнителя при значительных степенях наполнения приводят к преобладающему влиянию аутогезионной составляющей на текучесть [7,8]. При этом основными становятся процессы внутреннего трения, которые определяются свойствами поверхности частиц, причем трение влияет на текучесть в большей степени, чем форма частиц. Следует отметить влияние капиллярной составляющей аутогезии, которая начинает сказываться на текучести при определенной влажности окружающей среды. Данное явление проявляется при влажности воздуха более 50%, а при 65 – 100% – преобладает. Подобное снижение текучести порошков объясняется особенностями процессов адсорбции воды в зазоре между частицами и увеличением внутреннего трения в материале [1,4]. Поэтому контроль и снижение влажности составов для напыления в определенной степени позволяет улучшить их текучесть.

Выбор метода получения композиционного порошка для напыления оказывает значительное влияние и диктуется следующими требованиями: состав для напыления должен быть дисперсным, высокотекучим, обладать однородностью, физической и химиче-

ской стабильностью, неизменностью состава при хранении и использовании. Наиболее распространены в промышленности следующие способы получения композиций из полимеров: сухое смешение компонентов; смешение компонентов в расплаве с его последующим измельчением; гомогенизация в растворе с последующей сушкой распылением. С точки зрения простоты и доступности для использования при газопламенном напылении интересна технология сухого смешения, для которой характерно сохранение компонентов на всех стадиях процесса в порошкообразном состоянии. Однако это может приводить к получению составов с низкой степенью дезагрегации частиц наполнителя и их неравномерным распределением в массе порошковой композиции. При этом происходит окружение более крупных частиц полимера агрегированных частиц наполнителя, что не позволяет получать композиции с высокими степенями наполнения.

Следующее условие получения качественного покрытия – это максимальное обеспечение его прочностных свойств. Способность сопротивляться возникающим в процессе работы узла трения нагрузкам во многом будет определять прочностные характеристики покрытия, поэтому интерес представляет обеспечение их оптимального сочетания.

Установлено, что эффект упрочнения заключается в свойстве частиц наполнителя воспринимать и передавать нагрузку [7,9], что будет определяться толщиной полимерной прослойки между частицами наполнителя, т.е. более мягкой составляющей покрытия – полимерной матрицей. Для материалов с гетерогенной структурой как при приложении растягивающих, так и сжимающих напряжений, разрушение протекает по механизму возникновения, развития и слияния пор. Это обусловлено характером распределения напряжения вокруг частиц наполнителя. Поэтому гладкая поверхность и осколочная форма частиц способствует концентрации напряжений, появлению микро- и макродефектов, ослабляющих адгезионные связи в системе «наполнитель-матрица».

В то же время для полимерного связующего в композиции будут в полной мере реализовываться эффекты упрочнения, существующие для ненаполненных материалов. Например, существующие подходы к модифицированию полиамидных матриц включают [5,7]:

– усиление межмолекулярного взаимодействия путем использования активных компонентов, обеспечивающих сшивку макромолекул по месту амидных связей;

– надмолекулярное регулирование с помощью активных центров кристаллизации;

– межфазное модифицирование полимерными компонентами, образующими совмещенную полимер – полимерную матрицу;

– физическая модификация матрицы, сочетающая термообработку при одновременном воздействии силовых полей;

– межфазное упрочнение введением высокомолекулярных коротковолокнистых наполнителей.

Многочисленные исследования [2,11,12] работоспособности деталей с покрытиями подтвердили, что адгезия полимерных покрытий к металлам достаточно высока, но нестабильна и зависит от множества факторов. Так, возможная гидролитическая деструкция полимера под влиянием адсорбированной на подложке влаги и значительное влагопоглощение (например, для полиамидов его величина составляет 1,5 – 2%) также могут служить причиной повышенной гидрофильности адгезионного слоя, а значит и пониженных значений прочности [8]. Помимо адгезионного взаимодействия компонентов, значительное влияние на прочностные свойства оказывает характер распределения наполнителя [9], его форма и дисперсность. Очевидно, что строение любой гетерогенной системы будет характеризовать не только размер и форма частиц наполнителя, но и его пространственно-координационное расположение [9].

Как указывалось ранее, процесс формирования покрытия при газопламенном напылении состоит из нескольких стадий, причем влияние на динамику формирования и качество конечных покрытий будут оказывать следующие из них: на стадии движения в струе – скорость и энергетические характеристики высокотемпературного гомогенного газового потока; на стадии взаимодействия с подложкой – скорость (кинетическая энергия) частиц наполнителя и полимера, с одной стороны, а с другой – энергетическое состояние наполнителя (температура поверхности, зависящая от тепловых свойств, размеров, формы и площади поверхности контакта) и реологических констант полимера, особенно его вязкости.

Приведенные ниже данные показывают возможность управления количественным составом формируемых газопламенных покрытий. Порошковая композиция для напыления была получена

методом сухого смешивания компонентов. Количественный и гранулометрический состав исследуемых групп наполнителей был достаточно широк и находился в следующих интервалах (табл. 1).

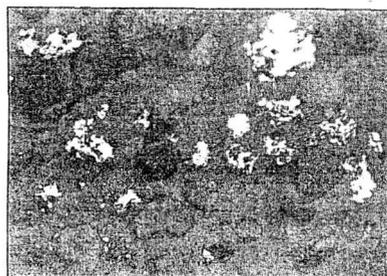
Структура конечных покрытий, количественный и гранулометрический составы которых соответствуют данной таблице, представлены ниже (рис. 1).

Таблица 1. Составы материалов. Исходные данные

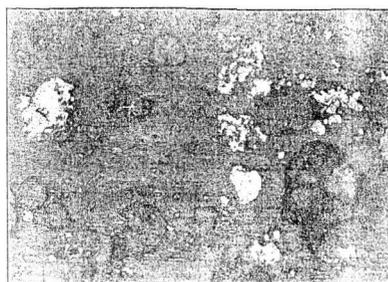
Качественный состав покрытия	Гранулометрический состав компонентов							
	состав 1		состав 2		состав 3		состав 4	
	d, мкм	%	d, мкм	%	d, мкм	%	d, мкм	%
25NiCr/Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -TiC	4 – 40	50	40 – 63	50	63 – 100	50	4 – 40	40
							63 – 120	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 20	50	20 – 40	50	63 – 125	50	20 – 40	30
							63 – 125	70



а



б



в



г

Рис. 1. Структура газопламенных композиционных полимерных покрытий (×200) составов: а – 1; б – 2; в – 3; г – 4

Изучение пилифов покрытий рассмотренных составов с помощью светового микроскопа MeF3, включая компьютерную цифровую обработку полученных изображений показало следующее (рис. 2).

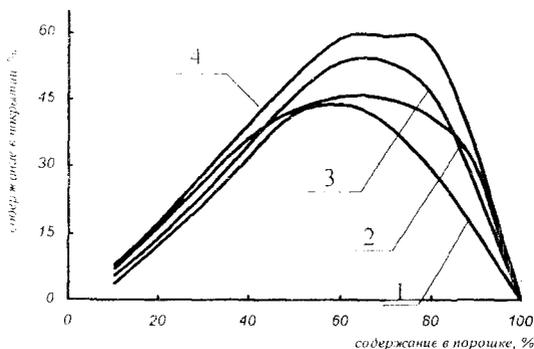


Рис. 2. Взаимосвязь количественных характеристик композиционных покрытий при газопламенном напылении

Причиной такого распределения может служить следующее.

При напылении контакт или сближение капли высоковязкого полимера с поверхностью и степень ее смачивания неразрывно связан с динамикой процесса растекания и смачивания. К факторам, препятствующим растеканию, относятся инерция жидкости и ее вязкость. Возможность отскока частиц наполнителя при напылении, которое контролируется визуально, позволяет говорить о значительном вкладе в процессы формирования газопламенных композитов вязкости исходного полимера и, что особенно важно, ее изменение в процессе напыления [7,11].

Согласно существующим представлениям [7], вязкость наполненной системы является функцией двух факторов – это ее степень наполнения и температура расплава. Причем размер частиц неоднозначно влияет на относительную вязкость. Так, для размеров частиц порядка 50–550 мкм и степени наполнения до 55%, т.е. когда значительные размеры наполнителя позволяют не учитывать свойства межфазного слоя, изменение вязкости носит практически линейный характер. В то же время для высокодисперсного наполнителя с размерами менее 50 мкм вклад межфазного слоя становится более очевидным и значительным, что приводит к изменению зависимости к экспоненциальной. Поэтому обязательным условием для снижения эффективной вязкости наполненной системы является

диспергирование наполнителя в расплаве полимера. Для диспергирования частиц в расплаве необходимо затратить работу на преодоление адгезии между частицами, а также на их погружение и распределение жидкости по поверхности наполнителя и основы, т.е. учитывать время для полного протекания процессов смачивания.

Высокая вязкость расплавов замедляет скорость смачивания поверхности под действием капиллярных сил, способствующих проникновению расплава в свободное пространство агломератов частиц наполнителя, откуда следует, что все факторы, уменьшающие угол смачивания, улучшают диспергируемость. Поэтому для широкого распределения частиц по размерам в виде смесей крупной и мелкой фракций и правильной форме частиц отмечается наиболее низкая вязкость наполненной системы, а значит и максимальная степень наполнения.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что технологические возможности способа газопламенного напыления позволяют получать качественные композиционные покрытия с регулируемым составом компонентов и заданными физико-механическими свойствами. Следует отметить, что данным способом возможна переработка только порошков термопластичных полимеров, реактопаласты же могут вводиться в полимерную матрицу только в виде модифицирующего наполнителя.

Основные принципы создания полимерных композитов газопламенным напылением заключаются в следующем.

1. Для обеспечения полноты протекания процессов кристаллизации полимера в сформированном покрытии необходимо обеспечить определенные термодинамические условия, а именно: предварительный нагрев основы до температуры на 20 – 30 °С ниже температуры плавления полимерной матрицы; тепловая мощность струи не должна способствовать деструкции как частиц на стадии движения в струе, так и уже сформированного покрытия; дополнительный нагрев и оплавление покрытия на подложке с точным контролем температур фазовых переходов.

2. Для композитов на основе полимеров в полной мере могут быть реализованы все упрочняющие эффекты, связанные с использованием модификаторов различного уровня и механизма действия. Например, ультрадисперсные (или так называемые наноматериалы) на основе углерода (графит, УДА и т.д.) влияют на меж- и внутримолекулярную организацию полимера, а именно, на плотность упа-

ковки надмолекулярных образований, способствуют упорядочению аморфных областей и изменению степени кристалличности; увеличивают температурные интервалы основных фазовых переходов, влияют на протекание разнообразных превращений на уровне молекулярной организации (явлений фракционирования, изменения молекулярно-массового распределения) и др.

3. Требуемые прочностные и эксплуатационные характеристики покрытия при газопламенном напылении обеспечиваются правильным выбором состава полимерной матрицы и наполнителей. Поэтому независимо от их количественного и качественного составов, в композиции необходимо обеспечить технологические условия процесса. Например, равномерность подачи (или текучесть) обеспечивается:

- применением порошков с изометрической формой частиц;
- введением в порошковую композицию целевых добавок;
- использованием конструкторско-технологических приемов по увеличению текучести (наложенные вибрации, псевдооживление и др.);
- контролем влажности порошковой композиции.

4. Управление количественным составом наполнителя в покрытии при напылении достаточно сложно и зависит от множества факторов. Получение максимальной степени наполнения полимерной матрицы возможно только при широком распределении частиц наполнителя по размерам (данные получены при использовании способа сухого смешивания). Величина предельного наполнения составила 60 – 70 объемн. %.

5. Возможные трудности при получении наполненных полимерных композиционных покрытий методом газопламенного напыления:

- недостаточная адгезионная прочность полимера к поверхности наполнителя ввиду различающихся морфологических свойств компонентов, а значит и затрудненная динамика протекания процессов смачивания, растекания, гидрофильности полимера и пр.;
- вероятность перегрева частиц наполнителя в процессе движения в струе и, как следствие, влияние на скорость и полноту кристаллизации полимера в граничных слоях;
- перегрев покрытия и связанные с этим газовыделение и пористость, накопление внутренних напряжений и проявление этих процессов в виде микротрещин по границе раздела "полимер-наполнитель" и "полимер-основа";
- структурные превращения в граничном слое, например, образование веществ с другой молекулярной массой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. - М.: Химия, 1974.
2. Борисов Ю.С. Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справ.- Киев: Наукова думка, 1987.
3. Газотермическое нанесение композиционных порошков / А.Я. Кулик, Ю.С. Борисов, А.С. Мнухин и др. - М.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985.
4. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков.-2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1976.
5. Карпинос Д.М. и др. Полимеры и композиционные материалы на их основе в технике. - Киев: Наукова думка, 1981.
6. Кракович Г.А., Безкоровайный К.Г. Напыление порошковых полимерных и олигомерных материалов. - Л.: Химия, 1980.
7. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. - М.: Химия, 1991.
8. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. - Киев: Наукова думка, 1972.
9. Принципы создания композиционных полимерных материалов / Ал.Ал. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян и др. - М.: Химия, 1990.
10. Рыжов Э.В., Клименко С.А., Гудаленко О.Г. Технологическое обеспечение качества деталей с покрытиями. - Киев: Наукова думка, 1994.
11. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. - Киев: Наукова думка, 1980.
12. Яковлев А.Д., Здор В.Ф., Капкан В.И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. - 2-е изд., перераб. - Л.: Химия, 1979.