

УДК 621.793:66.088

*Г. А. КОСТЮКОВИЧ*<sup>1</sup>, канд. техн. наук, доц.

*Е. В. ОБЧИННИКОВ*<sup>2</sup>, д-р техн. наук, доц.

*А. В. ПОПРУКАЙЛО*<sup>1</sup>

*Е. И. ЭЙСИМОНТ*<sup>2</sup>, канд. техн. наук, доц.

*Е. В. КУЗНЕЦОВА*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Белкард» (Гродно, Беларусь)

<sup>2</sup>Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (Гродно, Беларусь)

## **СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИАМИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ, ФОРМИРУЕМЫХ ПО РАЗЛИЧНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ НАГРЕВА ИЗДЕЛИЙ**

### **Аннотация**

Изучены структурные превращения, происходящие в полиамидных покрытиях, формируемых по различным технологическим подходам нагрева стальных изделий. Показано преимущество применения индукционного нагрева образцов для получения качественного полиамидного покрытия.

### **Ключевые слова:**

покрытие, индукционный нагрев, структура, морфология.

В машиностроении в последнее десятилетие наблюдается тренд снижения веса в различных конструкциях, применяемых для изготовления узлов и агрегатов, используемых, в том числе, при изготовлении компонентов для автотракторной техники [1]. В частности, в легковых автомобилях наблюдается замена стальных изделий на изделия из сплавов алюминия и магния. Этим достигается экономичность эксплуатации изготавливаемых конструкций для механизмов и аппаратов.

В последние годы развиваются направления применения так называемых гибридных композиционных материалов, в которых сочетается высокая прочность металла и антифрикционные характеристики полимеров [1]. При этом гибридные компоненты и композитные материалы приобретают все большее значение. Гибридные компоненты и композитные материалы обеспечивают преимущество в эксплуатации, подчеркивая благоприятные свойства применяемых материалов и уменьшая их недостатки. Таким образом можно комбинировать материалы, чему раньше не уделялось достаточного внимания. Примером этого факта являются полимеры. Малый вес и простота формирования из них изделий – это только два аспекта, которые делают полимеры интересными для крупносерийного производства. Недостатки полимеров, т. е. низкая устойчивость к абразивному износу, действию УФ-излучения, являются неприемлемыми для большинства технических приложений.

Для повышения физико-механических характеристик полимеры комбинируются с различными твердыми материалами, чтобы улучшить свои эксплуатационные свойства [2, 3]. В настоящее время полимерные покрытия широко

применяются в различных технических областях. Основным типом таких полимеров являются частично-кристаллические термопласты с высокими значениями износостойкости. В частности, к данному классу материалов относятся полиамиды. Применение ПА11 в качестве защитного антифрикционного покрытия известно достаточно давно. Однако недостатком данного материала является то, что он является импортным продуктом, имеет высокий износ по сравнению с полиамидом 6 и 66.

Возможность решения проблем, связанных с применением полиамида 11, определяется четырьмя направлениями. Первое направление – это замена полиамида 11 на отечественные аналоги. В связи с этим проводились исследования по созданию композиционных покрытий [4, 5] на основе полиамида 6 и 66 для замены ПА11. В ряде случаев были достигнуты высокие триботехнические и эксплуатационные характеристики данных покрытий [4–6], но наблюдалась более низкая адгезионная прочность к металлическим субстратам по сравнению с ПА11. В ряде случаев необходима была дополнительная технологическая обработка полиамидных покрытий, связанная с получением покрытий точно в размер и удалением поверхностных слоев полимера. Полиамид 11 также показал свои лучшие деформационно-прочностные характеристики по сравнению с ПА6 и ПА66, например, при процессе протягивания шлицевых втулок карданных передач с полимерным покрытием, наблюдалось меньшее количество брака, связанное с отслаиванием полимерного покрытия при применении ПА11.

Второе направление – это создание собственного производства по выпуску полиамида 11. В настоящее время существуют небольшие специализированные производственные мощности, позволяющие выпускать небольшие партии полиамида 11 отечественного производства. Однако данных мощностей не хватает на текущий момент для обеспечения данным полимером всех потребителей.

Третье направление – это модифицирование полиамида 11 отечественными модификаторами, в частности, нанометровой размерности для придания требуемых эксплуатационных характеристик, а также разработка новых технологических подходов при формировании полиамидных покрытий [7, 8].

Четвертым направлением по снижению себестоимости и повышению эксплуатационных характеристик полиамидных покрытий является оптимизация существующих технологий формирования данных высокомолекулярных соединений на металлических субстратах.

Для приготовления порошковых материалов использовали порошки полиамидов ПА11, ПА6, полученные криогенным измельчением полуфабрикатов, охлажденных до температуры жидкого азота. Фракционирование порошков осуществляли с помощью набора сит. Для изготовления композиционных материалов для покрытий использовали фракции с размером в поперечнике от  $100 \leq d \leq 200$  мкм до 1...15 мкм. Морфологию частиц полиамида исследовали с помощью оптической (ММВ 2200) и растровой микроскопии (Mira Tescan). Размеры полимерных частиц оценивали с помощью атомного силового микроскопа NT-206. Структуру полимерных композиционных материалов (ПКМ) исследовали методами ИК-спектроскопии (Tensor-27), оптической (Micro200T-01) и атомно-силовой (NT 206) микроскопии, рентгеноструктурного анализа

(ДРОН-3.0). Физико-механические характеристики покрытий оценивали по общепринятым методикам. Адгезионную прочность оценивали методом отслаивания под углом  $180^\circ$ .

Покрытия наносили по двум технологическим подходам. Первый представляет собой стандартную технологию формирования покрытий, применяемую на ОАО «Белкард» в настоящее время для формирования полиамидных покрытий на шлицевых втулках карданных передач различной номенклатуры. Суть технологии (технология I) заключается в формировании на поверхности втулки адгезионного подслоя из праймера Rilprim и нагреве партии втулок с праймером в камерной печи до  $400\text{ }^\circ\text{C} \dots 420\text{ }^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой на воздухе до полного оплавления полиамидных компонентов. В ряде случаев для создания адгезионно-активного слоя используется фосфатирование металлической поверхности. Поверхность металлического образца очищали от оксидов и загрязнений путем обработки абразивным порошком и обезжиривали бензином. Другим технологическим подходом для формирования полиамидных покрытий является нагрев шлицевой втулки путем использования индукционного эффекта с использованием оригинальной конструкции индуктора (технология II). Для улучшения формирования полиамидных покрытий на металлических изделиях применяли разработанную конструкцию автоматизированной подачи нагретых втулок в камеру псевдооживленного нанесения.

На рис. 1 представлены снимки порошков ПА11 (Рилсан), ПА6, полученных по растворной и криогенной технологии формирования дисперсных полиамидных частиц. Морфология полиамидных частиц (ПА11), полученных по растворной технологии имеет сглаженный вид близкий к сфере. Частицы ПА6 имеют развитый внешний вид оскольчатого тела и, следовательно, более высокие значения удельной поверхности.

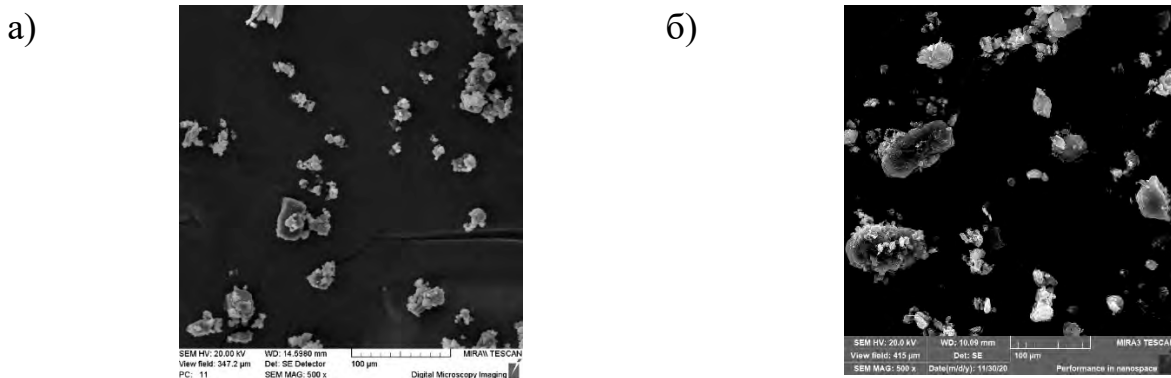


Рис. 1. Морфология частиц: *a* – ПА11; *б* – ПА6 (дисперсность частиц от 60 до 100 мкм)

Проведенный расчет фактора формы, являющегося обобщающим параметром оценки формы объекта, показали значения для полиамида 11 – 0,8, для ПА6 – 0,4. Данный параметр является безразмерным коэффициентом, независящим от ориентационных эффектов в структуре объекта. Максимальное значение этого коэффициента равно единице в случае окружности и определяется исходя из отношения площади объекта к квадрату его периметра, умноженному на  $4\pi$ .

Развитый габитус порошков полиамидов и высокие значения удельной поверхности свидетельствуют об активности данных частиц, что может быть обусловлено наличием не скомпенсированного заряда, образующегося при механическом диспергировании при пониженных температурах. Данное предположение подтверждается результатами исследований, проведенных методами ЭПР- и термостимулированных токов.

Проведенные рентгеноструктурные исследования покрытий, сформированных по двум технологическим подходам, показали, что использование индукционного нагрева позволяет получить защитные покрытия с более высокими значениями степени кристалличности, как для покрытий на основе полиамида 11 и полиамида 6 (рис. 2, 3, табл. 1).

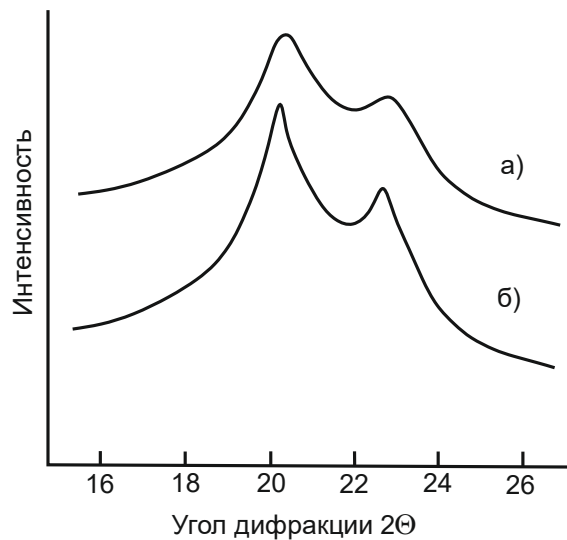


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий полиамида 11, полученных на стали 40X по различным технологическим подходам нагрева стального субстрата: *a* – нагрев проводился в камерной печи; *б* – индукционный нагрев

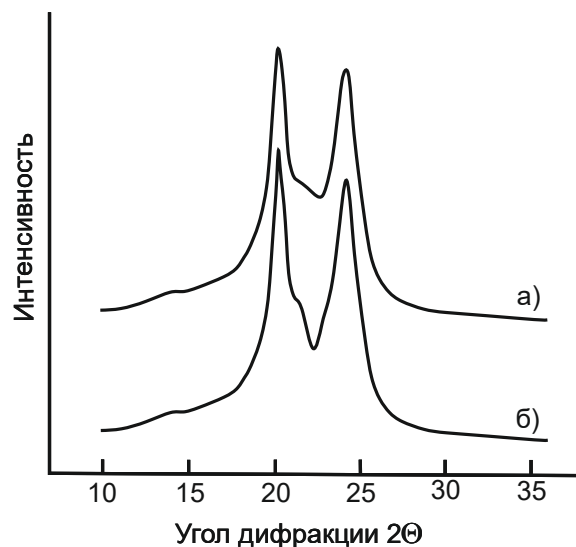


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий полиамида 6, полученных на стали 40X по различным технологическим подходам нагрева стального субстрата: *a* – нагрев проводился в камерной печи; *б* – индукционный нагрев

Осаждение полиамидных покрытий из полиамида 11 на шлицевые втулки, изготовленные из стали 40Х, приводит к образованию в структуре полимера  $\alpha$ -кристаллов, о чем свидетельствует появление дифракционных максимумов в области  $2\theta$ :  $\sim 20^\circ 25'$  и  $22^\circ 45'$ . Данный процесс происходит в результате естественного охлаждения образцов до нормальной температуры. Технология формирования триботехнических покрытий из полиамида 11 оказывает существенное влияние на степень кристалличности получаемых защитных покрытий (табл. 1). Для расчета степени кристалличности использовали методику, предложенную в работе [8]. Данный подход не дает абсолютных значений степени кристалличности, но позволяет с высокой достоверностью оценить изменения молекулярной упорядоченности (степень кристалличности) в полиамидных матрицах при изменении внешних или внутренних факторов в процессе формирования покрытий или изделий из данного полимерного материала.

Табл. 1. Зависимость степени кристалличности полиамидных покрытий от вида технологии осаждения

Технология формирования, марка полимера	ПА 6, вариант 1	ПА 6, вариант 2	ПА 11, вариант 1	ПА 11, вариант 2
Степень кристалличности ( $\epsilon$ ), %	1,51	1,63	2,1	2,14

Согласно полученным данным для полиамида 6 наблюдается наличие двух интенсивных рефлексов в области  $2\theta$  от  $15^\circ$  до  $30^\circ$ . Проведенный расчет показал, что это соответствует межплоскостным расстояниям  $d_1=3,76 \text{ \AA}$  и  $d_2=4,38 \text{ \AA}$ . Аналогично, как и для полиамида 11, вариант 2 технологии формирования полиамидных покрытий увеличивает степень кристалличности полиамидных покрытий для кристаллической фазы полимерного материала. Возможно предположить, что молекулярное упорядочение будет наблюдаться и в аморфной фазе полиамидных покрытий. Построение функции радиального распределения атомной плотности (ФРРАП) для исследуемых полимеров [8] позволило установить, что молекулярное упорядочение возрастает в аморфной фазе полимерной матрицы при использовании второго варианта формирования полиамидных покрытий (рис. 4).

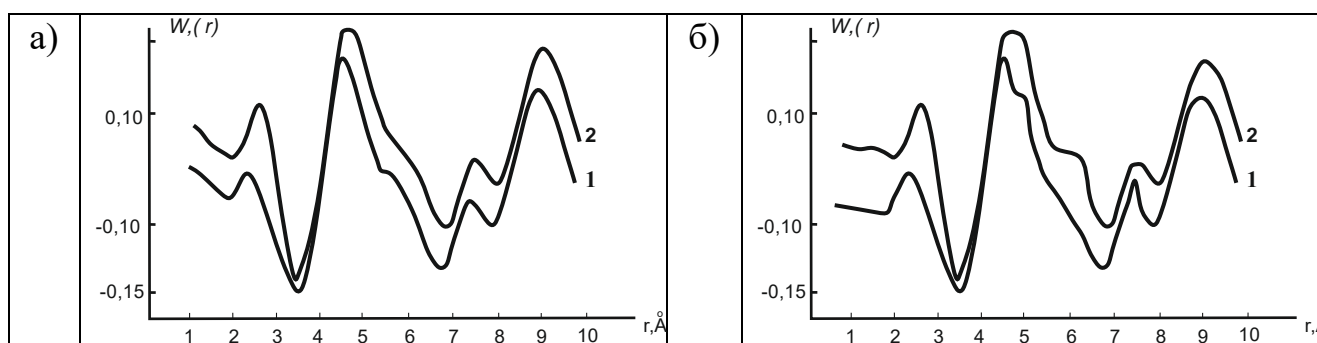


Рис. 4. ФРРАП полиамидных покрытий: а – (1 – покрытие на основе ПА6, сформированное по технологии 1; 2 – покрытие сформированное по технологии 2); б – (1 – покрытие на основе ПА11, сформированное по технологии 1; 2 – покрытие сформированное по технологии 2)

Исходя из полученных данных методом рентгеноструктурного анализа возможно предположить, что в результате использования автоматизированного индукционного нагрева шлицевых втулок должны изменяться физико-механические характеристики полиамидных покрытий.

Применение индукционного нагрева шлицевых втулок, изготовленных из стали 40Х, приводит к однородному разогреву исследуемых образцов, что позволяет более точно определять температурные диапазоны формирования полиамидных покрытий. Разработанный технологический подход позволяет повысить значения степени кристалличности и молекулярного упорядочения в аморфной фазе полимера, что приводит к увеличению значений твердости и износостойкости полиамидных покрытий, формируемых из полиамидных порошковых материалов различного химического строения и технологии формирования.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Новые материалы и технологии, применяемые при производстве карданных передач / В. И. Кравченко [и др.] // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2006. – № 4 (13). – С. 91–99.
2. Триботехнические материалы в конструкциях карданных валов / В. И. Кравченко [и др.] // Машиностроение и техносфера на рубеже XXI века: сб. – Донецк. – 2001. – С. 170–171.
3. **Довгяло, В. А.** Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров / В. А. Довгяло, О. Р. Юркевич. – Минск: Наука и техника, 1992. – 256 с.
4. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и перспективы применения / В. И. Кравченко [и др.] // Тонкие пленки и наноструктуры: материалы Междунар. науч. конф. – Москва: Московский госуд. ин-т радиотехники, электроники и автоматики, 2005. – Ч. 2. – С. 129 – 135.
5. **Чвалун, С. Н.** Полимерные наноконпозиты // Природа. – 2001. – № 1. – С. 1–12.
6. **Struk V. A., Skaskevich A. A., Kravchenko V. I.** Tribotechnical materials because of thermoplastics, modified by ultra dispersibles clusters of carbon // VII-th International symposium: Tribological problems in exposed friction systems – The High Tatras, 1999. – P. 149–154.
7. Металлополимерные наноконпозиты: особенности структуры, технология, применение / А. А. Рыскулов [и др.]. – Гродно: ГГАУ, 2010. – 335 с.
8. Наноконпозиционные материалы и технологий, применяемые при производстве карданных передач / В. И. Кравченко [и др.] // Веснік ГрДУ, сер. 6. – 2012. – № 1 (123). – С. 83–93.

#### Контакты:

gsktb@belcard-grodno.com (Костюкович Геннадий Александрович);  
 ovchin@grsu.by (Овчинников Евгений Витальевич);  
 gsktb@belcard-grodno.com (Попрукайло Александр Витальевич);  
 gffh@mail.ru (Эйсымонт Евгения Ивановна);  
 ovchin@grsu.by (Кузнецова Елена Валерьевна).