

© А.В. Клименко¹, З.В. Сазанішвілі¹

¹ Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

ВПЛИВ МІКРОРЕЛЬЄФУ МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ СУБСТРАТУ НА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТА-АРАМІДНИХ ПОКРИТТІВ

© A. Klymenko¹, Z. Sazanishvili¹

¹ Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

THE INFLUENCE OF THE MICRORELIEF OF THE METAL SURFACES OF THE SUBSTRATE ON THE ADHESIVE PROPERTIES OF META-ARAMID COATINGS

Мета. Для покращення триботехнічних властивостей поверхонь деталей прогресивним методом є нанесення полімерного покриття на порівняно дешевий металевий матеріал. Під час вибору полімерів для використання у вузлах тертя, важливими є оцінка їх властивостей, а саме міцності, теплостійкості та зносостійкості. У технологічному процесі нанесення покриттів визначальною характеристикою є адгезія полімерів. До умов, що впливають на формування адгезійного контакту, слід віднести стан поверхні субстрату та в'язкість полімерного матеріалу. Метою даної роботи є детальне дослідження впливу природи та мікрорельєфу поверхні субстрату на адгезійну здатність саме мета-араміду.

Методика. Для досягнення мети наносили покриття на металеві пластини з вуглецевої сталі Ст3 та мідного сплаву М1, шорсткість поверхні яких змінювали за допомогою абразивних шліфувальних кругів. Вихідний матеріал покриття у вигляді дрібнодисперсного порошку розчиняли в диметилацетаміді. Покриття завтовшки 80...100 мкм формувалося шляхом нанесення розчину мета-араміду на поверхню металевого субстрату з наступним випаровуванням розчинника в сушильній шафі за температури 150...160°C впродовж 45...50 хвилин. Для виведення залежності міцності адгезійного з'єднання мета-арамідного покриття від шорсткості поверхні сталевого та мідного субстрату за різних концентрацій полімерного розчину в роботі проведена математична обробка, апроксимація й екстраполяція, експериментальних даних.

Результати. Досліджено вплив мікрорельєфу поверхні металевих субстратів та в'язкість полімерного розчину на адгезійну здатність мета-арамідних покриттів. Методом математичного моделювання встановлені оптимальні параметри шорсткості субстрату та концентрації полімерного розчину.

Наукова новизна. Встановлено залежність між адгезійними показниками та шорсткістю металевих поверхонь, що допомагає сформулювати рекомендації щодо параметрів шорсткості поверхні субстрату для забезпечення адгезії покриття.

Практична значимість. Застосування технології нанесення полімерних покриттів дозволяє збільшити роботоспроможність деталей у вузлах тертя, використовуючи порівняно дешеві металеві матеріали для їх виготовлення. Отримані результати формують рекомендації щодо параметрів шорсткості поверхні субстрату та концентрації полімерного розчину.

Ключові слова: полімерне покриття, мета-арамід, металевий субстрат, мікрорельєф, адгезія.

Вступ. Використання полімерних покриттів для покращення триботехнічних властивостей поверхонь тертя є прогресивним методом сучасного

машинобудування. Це дозволяє отримати поверхню з необхідним комплексом властивостей, водночас, основою функціонального вузла, на який наноситься полімерне покриття, може бути порівняно дешевий металевий матеріал.

Проте до полімерів, які можна застосовувати у вузлах тертя, висувуються спеціальні вимоги, зокрема, порівняно висока міцність, теплостійкість та зносостійкість. А у разі використання полімерів у якості покриттів, з'являється додаткова не менш важлива вимога – висока адгезійна міцність металополімерного з'єднання. Саме низький рівень адгезії до металевих поверхонь обмежує використання таких полімерів у якості тонкошарових антифрикційних покриттів [1]. Адгезія полімерів, в свою чергу, залежить від великої кількості факторів, зокрема, природи полімерної основи, природи субстрату та умов формування адгезійного з'єднання [2–4].

До ключових факторів, що впливають на умови формування адгезійного контакту, слід віднести стан поверхні субстрату, оскільки саме мікрорельєф поверхні впливає на здатність полімеру вступати в близький контакт з металом. Слід також відмітити, що в'язкість полімерного матеріалу буде мати безпосередній вплив на його розтікання та проникнення в порожнини і западини металевої поверхні [5].

Перспективними термостійкими полімерами конструкційного призначення є ароматичні поліаміди [6–8], зокрема мета-арамід (рис. 1), що випускається промисловістю під торговою маркою Nomex.

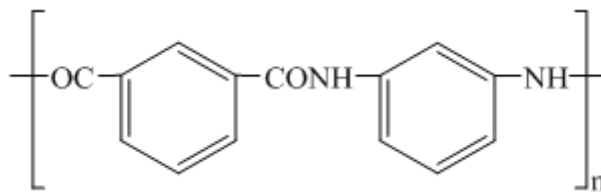


Рис. 1. Структурна формула мета-араміду

Відомо [9–11], що цей матеріал володіє високими фізико-механічними та теплофізичними властивостями, що призвело до його широкого застосування у якості конструкційного матеріалу. А здатність зберігати міцнісні характеристики за високих температур (до 300°C) дозволяє використовувати його у вузлах тертя.

Проте відомо, що поряд із високими показниками триботехнічних властивостей ароматичні поліаміди мають низьку адгезію до металів, що ускладнює отримання якісних покриттів [3–5].

Авторами роботи [2] розроблено методику отримання покриттів з розчину кополімеру мета-араміду, відомого під торговою маркою фенілон С2. Але слід відмітити, що даний кополімер синтезується переважно в російській федерації, а його виробництво так і не дійшло до промислових масштабів в Україні.

Виходячи з цього, метою даної роботи є детальне дослідження впливу природи та мікрорельєфу поверхні субстрата на адгезійну здатність саме мета-араміду, який широко використовується в країнах ЄС та США.

Основна частина. У якості субстрату обрано металеві пластини з вуглецевої сталі (Ст3), що широко використовується у машинобудуванні, та міді (М1), до якої спостерігається порівняно висока адгезія деяких ароматичних поліамідів [12].

Мікрорельєф металевої поверхні отримували абразивним шліфуванням. Для досягнення змінної шорсткості ($Ra\ 1.32\dots3.5$), у якості абразиву використовували шліфувальні круги з різним розміром абразивних частинок. Перед нанесенням полімерного покриття поверхню субстрату очищали від можливих органічних та мінеральних забруднень та знежирювали.

Полімерні покриття завтовшки $80\dots100\ \mu\text{м}$ отримували шляхом нанесення розчину мета-араміду на поверхню металевого субстрата з наступним випаровуванням розчинника шляхом у сушки.

В якості вихідного матеріалу для отримання покриттів використовували мілкодисперсний порошок з насипною густиною $0.2\dots0.3\ \text{г/см}^3$. В якості розчинника використовували диметилацетамід (ДМАА), що широко використовується для розчинення ароматичних поліамідів. Сушіння зразків здійснювали в сушильній шафі за температури $150\dots160^\circ\text{C}$ впродовж $45\dots50$ хвилин.

Окрім шорсткості поверхні субстрату (Ra , $\mu\text{м}$), для дослідження адгезійних властивостей мета-араміду, варіювали концентрацією полімерного розчину (C , %).

Рівень адгезії мета-арамідних покриттів до металів встановлювали методом відшарування на спеціальній установці (рис. 2), що дозволяє визначити зусилля, яке необхідно прикласти для відшарування плівки заданої ширини від поверхні субстрату за умови постійної швидкості відшарування.

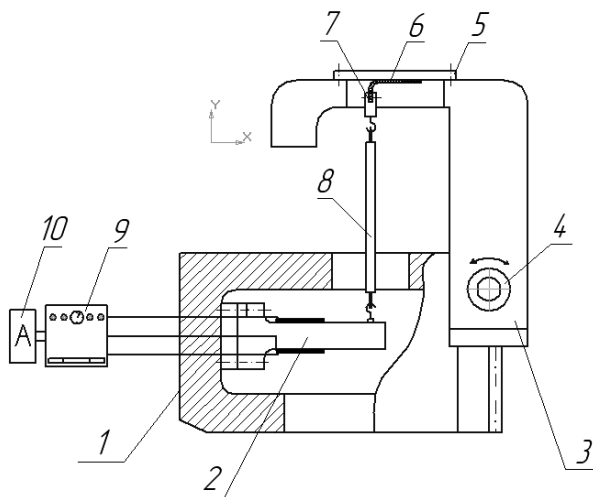


Рис. 2. Схема установки для визначення міцності адгезійного з'єднання під час відшарування: 1 – станина; 2 – тензометрична балка; 3 – рухома каретка; 4 – рукоятка приводу каретки; 5 – підложка покриття; 6 – досліджуване покриття; 7 – затискач; 8 – тяга; 9 – тензометричний підсилювач; 10 – реєструючий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

Випробування проводилися на металевих зразках розміром $50\times30\ \text{мм}$. Ширина полімерної плівки – $10\ \text{мм}$ (рис. 3).

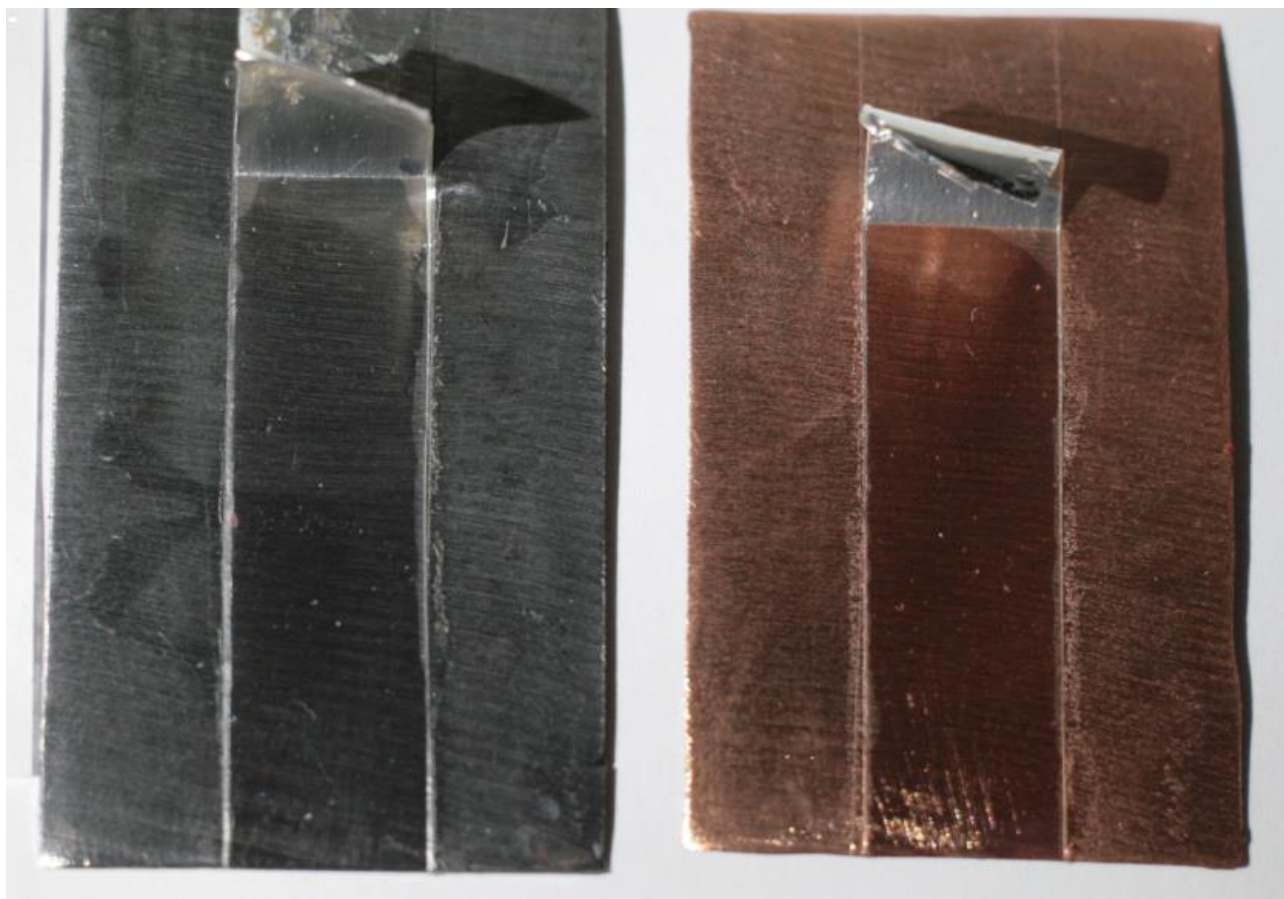


Рис. 3. Зразки для визначення міцності адгезійного з'єднання під час відшарування

Апроксимація та екстраполяцію проводили в MathCad. Вхідні експериментальні дані для сталевих зразків представлені на рис. 4, а для мідних – на рис. 5.

$Ra_{exp} := \begin{pmatrix} 0.2 \\ 0.75 \\ 1.25 \\ 1.85 \\ 2.5 \\ 3.2 \end{pmatrix}$	$Ra1_{exp} := \begin{pmatrix} 0.2 \\ 0.75 \\ 1.25 \\ 1.85 \\ 2.5 \\ 3.2 \end{pmatrix}$	$Ra2_{exp} := \begin{pmatrix} 0.2 \\ 0.75 \\ 1.25 \\ 1.85 \\ 2.5 \\ 3.2 \end{pmatrix}$	$Ra3_{exp} := \begin{pmatrix} 0.2 \\ 0.75 \\ 1.25 \\ 1.85 \\ 2.5 \\ 3.2 \end{pmatrix}$
$Adh_{exp} := \begin{pmatrix} 203.11 \\ 166.445 \\ 137.112 \\ 107.78 \\ 93.113 \\ 85.78 \end{pmatrix}$	$Adh1_{exp} := \begin{pmatrix} 298.441 \\ 269.109 \\ 247.109 \\ 276.442 \\ 305.774 \\ 320.441 \end{pmatrix}$	$Adh2_{exp} := \begin{pmatrix} 320.441 \\ 305.774 \\ 298.441 \\ 335.107 \\ 371.773 \\ 393.772 \end{pmatrix}$	$Adh3_{exp} := \begin{pmatrix} 342.44 \\ 349.773 \\ 357.106 \\ 401.105 \\ 445.104 \\ 474.436 \end{pmatrix} \left(\frac{\text{кН}}{\text{м}} \right)$

Рис. 4. Вхідні експериментальні дані сталевих зразків для розрахунків в MathCad під час математичної обробки результатів

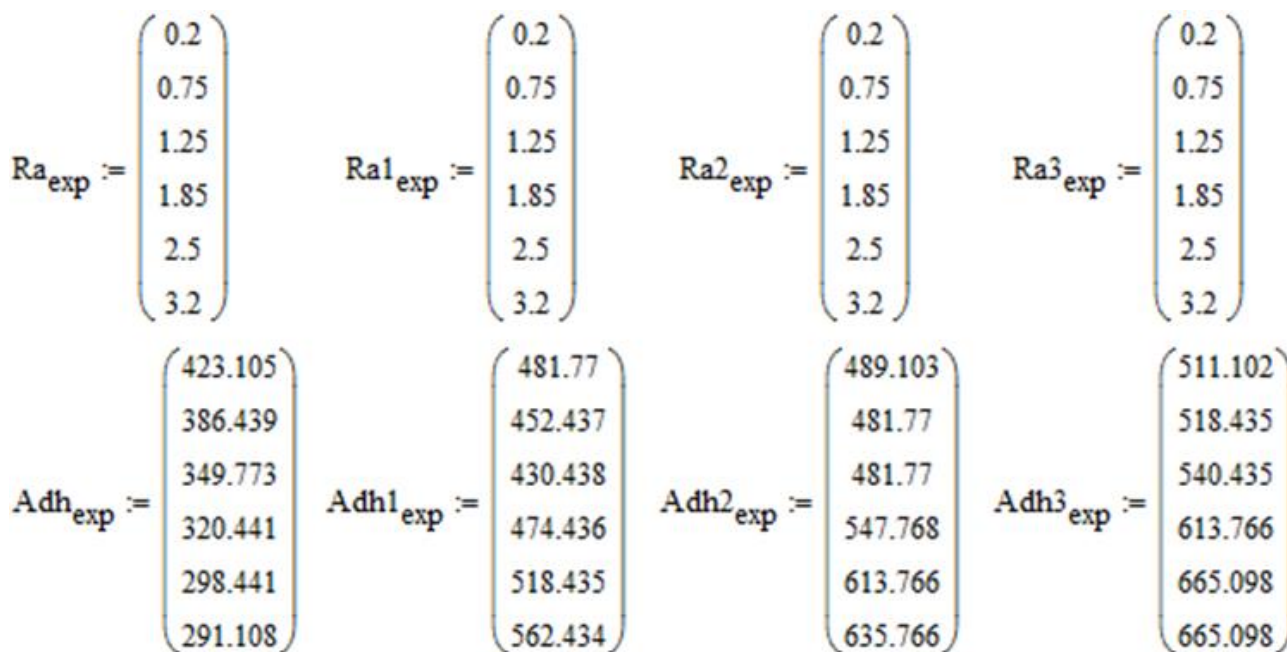


Рис. 5. Вхідні експериментальні дані мідних зразків для розрахунків в MathCad під час математичної обробки результатів

За вхідними даними побудовані криві залежності адгезійної міцності від шорсткості. Проведена апроксимація побудованих кривих та лінійна екстраполяція усіх функцій за методом Бурда. Останньою ітерацією було суміщення результатів після апроксимації та екстраполяції. На рис. 6 представлені залежності міцності адгезійного з'єднання мета-арамідного покриття після математичної обробки, а саме, після апроксимації (криві 1 – 4) та екстраполяції (криві 5 – 8).

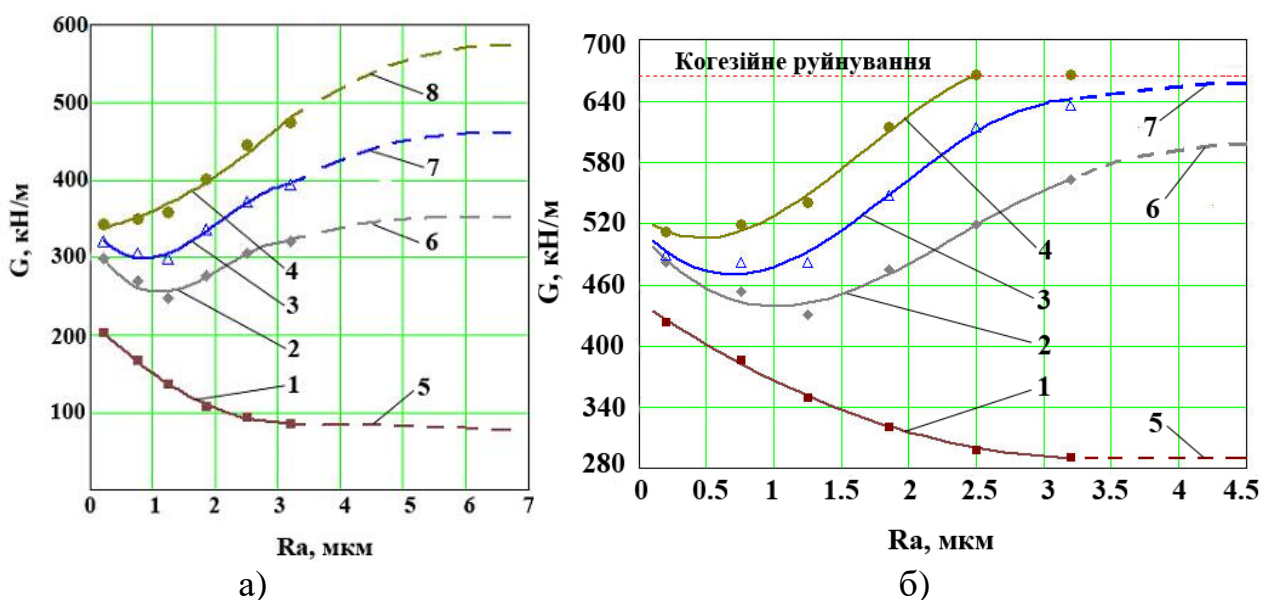


Рис. 6. Залежність міцності адгезійного з'єднання мета-арамідного (G) покриття від шорсткості поверхні (Ra) сталевого (а) та мідного (б) субстрату за різних концентрацій полімерного розчину, що наноситься: 1 та 5–19%; 2 та 6–17%; 3 та 7–15%; 4 та 8–10%

З рис. 6 видно, що характер зміни адгезійних показників для обох типів субстратів істотно не відрізняється. Такий вид залежності дозволяє пояснити механізм адгезії у досліджених металополімерних системах.

Можно зробити висновок, що за умови значень шорсткості близьких до нуля (ліва частина кривої) адгезія мета-арамідного покриття обумовлена переважно силами міжатомної взаємодії. Подальше збільшення шорсткості металу до $Ra\ 0,75\dots 1$ призводить до зменшення площі контакту і спостерігається падіння значення міцності адгезійного з'єднання. Слід відмітити, що зі збільшенні концентрації розчину, що наноситься явище зниження адгезії виражено більш яскраво у зв'язку з, ймовірно, гіршим заповненням порожнин субстрату високов'язким матеріалом покриття. Із зростанням параметра шорсткості Ra починає проявлятися механічна адгезія – виступи поверхні механічно перешкоджають відділенню покриття від субстрату. Як видно з рис. 5, у разі $Ra\ 1\dots 1,5$ механічна складова адгезії починає переважати над механізмом міжатомної взаємодії, про що свідчить перелом на кривій.

Слід відмітити, що такий перелом у разі $Ra\ 1\dots 1,5$ спостерігається для всіх досліджених матеріалів підложок, що підтверджує переважання механічної адгезії для дослідження мета-арамідних покриттів. Винятком є лише адгезійні показники покриттів отриманих з 19%-го розчину, де з ростом шорсткості адгезійна міцність продовжує знижуватися. Виявлено, що під час формування покриттів з розчину концентрацією $>18\%$ на поверхні полімерних плівок утворюються пухирі та зморщування (рис. 7). Утворення такої структури пояснюється тим, що розчинник, який випаровується, піднімаючись з глибини покриття, захоплює з собою матеріал покриття. За такої умови на одних ділянках нагору підіймається збагачений розчинником матеріал, на інших опускається збіднений з утворенням комірок, а зростання в'язкості перешкоджає вирівнюванню покриття.



Рис. 7. Поверхня зразка мета-арамідного покриття отриманого з розчину концентрацією $>18\%$

Незважаючи на порівняно високі показники адгезії низькоконцентрованих розчинів (<15%), слід зазначити, що кількість циклів нанесення таких покриттів для досягнення необхідної товщини збільшується у декілька разів.

Через виявлений когезійний характер руйнування зменшення зафіксованого зусилля під час відшарування мета-арамідного покриття від мідного субстрату слід пов'язувати не із зменшенням адгезійної міцності, а із досягненням межі міцнісних характеристик полімерного матеріалу.

Окремої уваги заслуговують результати екстраполяції експериментальних даних, оскільки вони дають змогу оцінити рівень адгезій у разі подальшого збільшення шорсткості поверхні металевих субстратів (див. рис. 6, криві 5–8). Граничне значення шорсткості буде залежати лише від абразивного матеріалу та технології механічної обробити поверхні металевого матеріалу.

Висновки. Досліджено вплив мікрорельєфу поверхні металевих субстратів на адгезійну здатність мета-арамідних покриттів.

Виявлено залежність адгезійних властивостей мета-арамідних покриттів від концентрації полімерного розчину та шорсткості поверхні металевого субстрату. Встановлено, що в досліджених металополімерних у разі шорсткості поверхні $R_a < 0,75 \dots 1$ мкм адгезія мета-арамідного покриття визначається переважно силами міжатомної взаємодії, якщо $R_a > 1 \dots 1,5$ мкм переважає механічний характер адгезії, у разі якого виступи підложки механічно перешкоджають відділенню покриття.

Методом математичного моделювання встановлені рекомендовані параметри шорсткості субстрату та концентрації полімерного розчину, що становлять $R_a 3 \dots 3,1$ та $15 \dots 16\%$ відповідно.

Перелік посилань

1. Бурі, О. І. (Ред.). (2010). *Полімерні композити: одержання, властивості, застосування*. Федорченко А. А.
2. Klymenko, A., Sytar, V., & Kolesnyk, I. (2014). Adhesion of poly(m-, p-phenylene isophthalamide) coatings to metal substrates. *Progress in Organic Coatings*, 77(11), 1597–1602. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.028>
3. Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., & Pigram, P. J. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 948–968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>
4. Pocius, A. V. (2012). *Adhesion and Adhesives Technology*. Carl Hanser Verlag, Munich.
5. Wang, H. (2006). Improving the Adhesion of Polyethylene by UV Grafting. *The Journal of Adhesion*, 82(7), 731–745. <https://doi.org/10.1080/00218460600775815>
6. Gallini, J. (2005). *Encyclopedia of polymer science and technology: Vol. 3. Polyamides, aromatic*. John Wiley & Sons.
7. García, J.M., García, F.C., Serna, F., & Peña, J.L. (2010). High-performance aromatic polyamides. *Progress in Polymer Science*, (35), 623–686.
8. Fink, J.K. (2008). *High performance polymers*. New York: William Andrew Inc.
9. Yang, H.H. (1989). *Aromatic high-strength fibers*. New York: Wiley.
10. García, J. M., García, F. C., Serna, F., & de la Peña, J. L. (2010). High-performance aromatic polyamides. *Progress in Polymer Science*, 35(5), 623–686. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.002>

11. Joven, R.V. (2007). *Manufacturing Kevlar panels by thermo-curing process*. Los Andes University.
12. Клименко, А. В., Ситар, В. І., & Колесник, Є. В. (2013). *Спосіб нанесення полімерного покриття на металеву поверхню* (Патент № 107878).

ABSTRACT

Purpose. In order improving the tribotechnical properties of the surfaces of parts, a progressive method is the application of a polymer coating on a relatively cheap metal material. When choosing polymers for use in friction nodes, it is important to evaluate their properties, namely strength, heat resistance and wear resistance. In the technological process of applying coatings, the adhesion of polymers is a significant characteristic. The condition of the surface of the substrate and the viscosity of the polymer material should be attributed to the conditions affecting the formation of the adhesive contact. The purpose of this work is a detailed study of the influence of the nature and microrelief of the surface of the substrate on the adhesion ability of meta-aramid itself.

The methods. To achieve the goal, a coating was applied to metal plates made of carbon steel St3 and copper alloy M1, the roughness of the surfaces of which was changed with the help of abrasive grinding wheels. The starting material of the coating in the form of a finely dispersed powder was dissolved in dimethylacetamide. A coating with a thickness of 80...100 μm was formed by applying a solution of meta-aramid on the surface of a metal substrate, followed by evaporation of the solvent in a drying cabinet at a temperature of 150...160 $^{\circ}\text{C}$ for 45...50 minutes. To determine the strength of the adhesive joint of the meta-aramid coating from the surface roughness of the steel and copper substrate for different concentrations of the polymer solution, mathematical processing, approximation and extrapolation, experimental data were carried out in the work.

Findings. The influence of the microrelief of the surface of metal substrates and the viscosity of the polymer solution on the adhesion ability of meta-aramid coatings was investigated. The optimal parameters of the roughness of the substrate and the concentration of the polymer solution were determined using the method of mathematical modeling.

The originality. The relationship between adhesion indicators and the roughness of metal surfaces has been established. It helps to form recommendations regarding the parameters of the surface roughness of the substrate to ensure adhesion of the coating.

Practical implementation. The application of polymer coating technology allows to increase the performance of parts in friction nodes, using relatively cheap metal materials for their manufacture. The obtained results form recommendations regarding the roughness parameters of the substrate surface and the concentration of the polymer solution.

Keywords: *polymer coating, meta-aramid, metal substrate, microrelief, adhesion.*