

**Дудчак Т.В.,
Дудчак В.П.,
Остапенко Р.М.**

Подільський державний аграрно-технічний
університет,
м. Кам'янець-Подільський, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРЕСУВАННЯ НА АДГЕЗІЙНУ МІЦНІСТЬ АНТИФРИКЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ

Постановка проблеми

Адгезійна міцність полімерного покриття з металевою основою, є одним з головних факторів що визначають надійність і довговічність відновлених деталей машин. На міцність зчеплення полімерного покриття з металом впливають: режими нанесення покриття (тиск, температура, час), фізична природа металу і полімеру, хімічна активність поверхонь, їхня мікрогеометрія, ступінь очищення від забруднення, товщина полімерного покриття, усадка, залишкові напруги. Поряд з високою адгезійною міцністю покриття повинно мати достатню навантажувальну здатність, зносостійкість, стабільність розмірів протягом усього періоду експлуатації. Технологічні фактори відіграють вирішальну роль у зміні фізико-механічних властивостей покриттів. Тому, для розробки технології відновлення деталей машин композиційними полімерними покриттями була поставлена задача вивчити вплив технологічних факторів пресування на адгезійні і фізико-механічні властивості покриттів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Для пояснення адгезійних процесів, між контактуючими тілами, висунуто багато теорій: механічну, адсорбційну, мікрореологічну, реологічну, електричну, електрорелаксаційну, дифузійну, молекулярно-кінетичну та ін.

Уперше дослідження з адгезії були проведені в 20-х роках Мак-Бенем [1, 2], що розглядав цей процес як механічне заклинювання клейового шару в порах підложки. Ця теорія одержала назву механічної і прийнятна в основному до високопористих субстратів. Вона не може пояснити процес склеювання полірованих деталей.

У роботах Дебройна, Мак-Ларена знайшла відображення адсорбційна теорія адгезії [3]. Вона розглядає адгезію як результат прояву сил міжмолекулярної взаємодії між контактуючими поверхнями і підкоряється «правилу полярності», тобто молекули адгезиву і субстрату повинні бути або полярні, або неполярні. Ця думка є помилковою стосовно полярних субстратів, що можуть бути склеєні неполярними адгезивом. Крім цього, на практиці руйнування адгезійного з'єднання супроводжується деформацією адгезиву чи субстрату і залежить від швидкості прикладеного навантаження, у той час, як робота розриву міжмолекулярних чи хімічних зв'язків не повинна мати швидкісної залежності. Адсорбційна теорія стосується тільки власне адгезії, що має місце на поверхні розділу фаз і не враховує адгезійну міцність [4].

Б.Ф. Дерягін і Н.А. Кротова [5] розвили електричну теорію, в основі якої лежить припущення про вирішальний вплив подвійного електричного шару, який утворюється при контакті двох поверхонь. Руйнування адгезійного зв'язку являє собою процес розведення «обкладок мікроконденсатору».

Явища, що мають місце при донорно-акцепторній взаємодії в зоні контакту, знайшли розвиток в електронній теорії, що розглядає механізм утворення подвійного електричного шару як перехід електронів через границю фаз.

Електронна й електрична теорії мають ряд слабких місць. Зокрема, у них розглядаються закономірності формування адгезійного з'єднання, не приділяється належної уваги характеру наявної площі контакту, а також вони не можуть пояснити високі адгезійні властивості саженаповнених і струмопровідних адгезивів.

Електрорелаксаційна теорія розвита в роботі Н.І Москвітін [6], у якій адгезійна міцність визначалася природою сил взаємодії між адгезивом і субстратом, наявною площиною контакту, діелектричною проникністю середовища між контактуючими крапками. Н.І Москвітін враховує релаксаційний характер механічних властивостей полімерів, однак недостатня увага приділялася власне адгезії, - закономірностям формування адгезійного зв'язку.

В основі дифузійної теорії, запропонованої С.С. Воюцким адгезія полімерів зводиться до дифузії ланцюгових молекул, зникненню границі між адгезивом і субстратом і утворенню міцного зв'язку між ними [7]. Дифузійна теорія в основному прийнятна для системи полімер-полімер і не пояснює механізму процесу склеювання скла, металів і т.д.

А.А. Берлінім і В.Е. Басінім [8] розвита молекулярна теорія адгезії, що розглядає взаємодію адгезиву і субстрату як складний фізико-хімічний процес, з огляду на особливості мікроструктури полімерів. Молекулярна теорія велику увагу приділяє термодинаміці адгезії – співвідношенням поверхневих енергій контактуючих тіл, закономірностям розтікання адгезиву.

Реологічний підхід розвитий у роботі Я.О. Бікермана [9], у який показано, що міцність адгезій-

ного з'єднання визначається в основному когезійними властивостями контактуючих тіл. У цій теорії не враховується роль хімічної і молекулярної природи адгезивів, специфіка поведіння полімерів у граничних шарах.

На підставі вищевикладеного можна вважати, що всі ці теорії, власне кажучи, розглядають окремі питання і в основному чи доповнюють, чи удосконалюють одна одну.

З технологічної позиції найбільш важливими є експлуатаційні характеристики, які впливають на адгезійну взаємодію – це адгезійна міцність полімерних покриттів з підложкою і їхня стабільність, що являє собою сумарний ефект взаємодії різних факторів.

У процесі формування адгезійного контакту системи полімер-метал з часом відбувається збільшення наявної поверхні контакту і числа зв'язків, що з'єднують контактуючі поверхні. Відповідно до концепції, розвинутої у роботах В.Е. Гуля і співробітників [10, 11, 12], величина істинної поверхні контакту може змінюватись в результаті мікрореологічних процесів затікання полімерного адгезиву в мікронерівності поверхні субстрату.

Аналіз кінетики мікрореологічного процесу показує, що аналітичний підхід до кількісного визначення адгезійної міцності, може бути застосований при нанесенні покриттів з композиції на основі фенолоформальдегідної смоли, методом прямого пресування. Таким чином, коли металевий субстрат являє собою поверхню з розвинутим мікрорельєфом, а адгезив-композицію на основі модифікованої фенолоформальдегідної смоли Р2М, що знаходиться у в'язкотекучому стані, протікання мікрореологічних процесів представляється нам найбільш ймовірним.

Теоретичні передумови до дослідження адгезійної міцності полімерних композиційних покриттів

При нанесенні покриттів із запропонованої антифрикційної полімерної композиції [13] можна виділити три її різних фізичних стани (див. рис.1), що по різному впливають на утворення адгезійних зв'язків: вихідне, в'язкотекуче, затверджене.

Перший стан пресматеріалів можна розбити на три стадії. На першій стадії заповнюються проміжки між частками за рахунок кращого їхнього упакування. На другій стадії в основному виникають сили міжмолекулярної взаємодії. Третя стадія зв'язана з об'ємним тиском, ущільненої прескомпозиції. Ця стадія ймовірно характеризується початком адгезійного з'єднання системи полімер-метал (заповненням макронерівностей підложки).

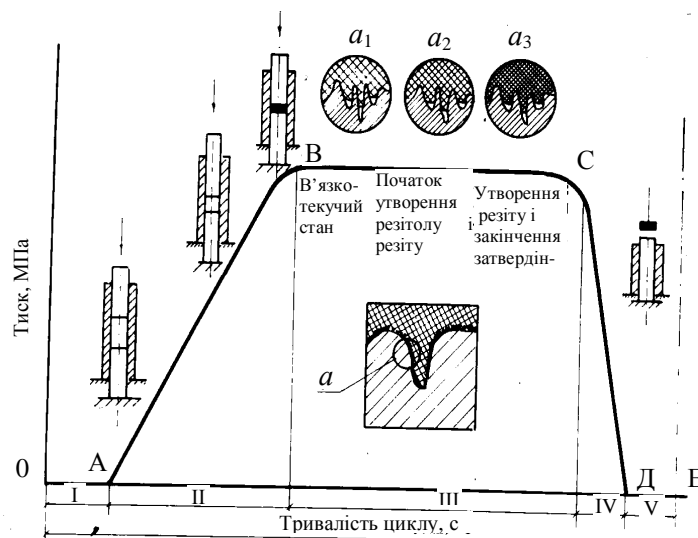


Рис. 1 – Схема процесу утворення адгезійного з'єднання системи полімер-метал.
 ОА – I заповнення пресформи; АВ – II стискання прескомпозиції; ВР – III витримка під тиском;
 СД – IV розмикання пресформи; ДЕ – V знімання деталі

Міцність зв'язків на границі адгезив-субстрат визначається характером затвердіння композиції, що визначається в'язкотекучим і затвердженим станом.

В'язкотекучий і затверджений стан композиції на основі модифікованої фенолоформальдегідної смоли Р2М також можна розділити на три стадії. Перша стадія відповідає пластично-в'язкому стану матеріалу. Час і тривалість перебування пресматеріалу у в'язкотекучому стані визначається швидкістю хімічного процесу – поліконденсацією низькомолекулярних продуктів, які є у пресматеріалі. На цій стадії, очевидно, відбувається протікання мікрореологічних процесів і в основному формується адгезійне з'єднання системи полімер-метал.

Друга стадія, що йде з великою швидкістю, залежить в основному від швидкості утворення резітола і резіту. На цій стадії матеріал покриття одержує визначену, властиву йому механічну міцність і виділяється основна кількість летучих і вологи. Адгезійні зв'язки на цій стадії характеризуються експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю покриття з підложкою.

Третя стадія – затвердіння, що йде з малою швидкістю, зв'язана з завершенням структурування. Затвердіння на цій стадії йде, в основному, внаслідок утворення остаточного продукту – резіту.

Після остаточного затвердіння композиції і випресовки відновленої деталі з пресформи починається охолодження, шляхом тепловіддачі від поверхні покриття в навколишнє середовище. Відбувається усадка і ряд інших явищ з нею зв'язаних, що приводять до об'ємних і лінійних змін. У покритті при цьому неминуче виникають залишкові напруги, які збільшують, або зменшують адгезійну міцність системи полімер – метал.

На кінетику мікрореологічного процесу впливає тиск, температура і час контакту розплаву з підложкою. Якщо оцінити величину адгезії напругою, яка необхідна для руйнування адгезійного з'єднання σ_p , то за аналогією з виразами для когезійної міцності можна одержати [12]:

$$\sigma_p = K_1 \cdot v \cdot e^{E_p / RT_p}, \quad (1)$$

де K_1 – коефіцієнт, що враховує природу адгезиву і субстрату, а також факторів, що діють у процесі формування адгезійного з'єднання;

v – швидкість навантаження;

E_p – енергія активації адгезійного руйнування;

R – універсальна газова постійна;

T_p – температура руйнування.

Отже, при кращому заповненні дефектів поверхні, більш повно реалізуються умови міжмолекулярної чи хімічної взаємодії, природа яких може бути різною. Якщо заповнення мікрореологічних дефектів відбувається внаслідок розвитку деформації в'язкого плинину ε , той вплив на адгезійну міцність факторів, що діють у процесі формування адгезійного з'єднання, можна врахувати, знаючи залежність ε від температури контакту T_k , тиску пресування P_1 , часу контакту t_k . Залежність ε від P_1 представлена в наступному вигляді:

$$P_1 = \eta_0 e^\alpha \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (2)$$

де P_1 – тиск пресування, що викликає плин розплаву;

η_0 – коефіцієнт в'язкості при лінійній деформації;

α – баричний параметр в'язкості.

У свою чергу, η_0 залежить від температури в зоні контакту:

$$h_0 = A e^{E_a / RT_k}, \quad (3)$$

де E_a – енергія активації в'язкості плинину;

A – експоненціальний множник.

Таким чином,

$$\varepsilon = \frac{P_1}{A} \cdot t_k \cdot e^{-(\alpha + \frac{E_a}{RT_k})}. \quad (4)$$

Так як число зв'язків, що утворилися за рахунок міжмолекулярної взаємодії, пропорційно поверхні контакту розплаву і субстрату з розвинутим мікрорельєфом, то K_1 у рівнянні (1) пропорційного ε . Тоді підставляючи вираз (2) у рівняння (1), одержимо залежність напруги, що викликає руйнування адгезійного з'єднання:

$$\sigma_p = \frac{KP_1 \cdot v}{A} \cdot t_k \exp\left[-\left(a + \frac{E_a}{RT_k} - \frac{E_a}{PT_p}\right)\right]. \quad (5)$$

Мабуть, в міру того, як буде реалізовуватися здатність полімеру заповнювати мікрорефлекти, роль факторів, що впливають на адгезію в процесі формування адгезійного з'єднання, буде зменшуватися. Наступить момент, коли збільшення тиску, температури і часу контакту не буде супроводжуватися ростом σ_p .

Збільшення температури антифрикційної терморективної композиції буде по різному впливати на ріст істинної площі контакту. Очевидно, у визначеному інтервалі температур за рахунок зменшення в'язкості розплавленої маси буде збільшуватися площа істинного контакту, тобто й адгезійна міцність,

але з ростом температури з якоїсь межі, у зв'язку зі збільшенням швидкості затвердження термореактивної смоли, вона може затвердіти набагато раніш, ніж заповнить пори субстрату, що викличе зменшення площини контакту. Отже діапазон температур повинний бути в строго визначених межах.

Передбачається, що тиск, і час витримки під тиском також у визначеному інтервалі буде позитивно впливати на формування адгезійного з'єднання. Однак надмірне збільшення тиску може викликати руйнування вже сформованих зв'язків, і чим більше час витримки під тиском, тим слабкіше вони будуть.

Таким чином, для одержання максимальної адгезійної міцності при нанесенні покриття із запропонованої антифрикційної композиції, необхідно, варіюючи на визначених рівнях температуру, тиск і тривалість процесу, визначити їхній оптимальний діапазон.

Виклад основного матеріалу дослідження

Для вивчення технологічних факторів пресування на адгезійну міцність покриття з металевою основою ($\sigma_{сш}$), твердість НВ, руйнівне напруження на стиск ($\sigma_{сж}$) і щільність (ρ) використовували антифрикційну полімерну композицію, що складається з колоїдного графіту, дисульфиду молібдену, порошкового поліамідного матеріалу і здрібненого препрега, що включає скловолоконистий наповнювач модифікований фенолоформальдегідною смолою Р2М [13].

Зразки для дослідження міцності зчеплення виготовляли зі сталі 45 діаметром 9 мм і довжиною 35 мм при цьому торці шліфували в призмі до шорсткості R_z 32. Перед нанесенням покриття торці дотичних поверхонь знежирювали ацетоном. Пресматеріал перед нанесенням покриття, попередньо просували при температурі 333 К в продовж 1,5 години.

Руйнівне напруження на стиск і величину адгезійної міцності покриття з металевою основою визначали на розривній машині МР-05. Твердість визначали на твердомірі моделі МКV-1, по глибині вдавнення кульки діаметром 5 мм при навантаженні 50 кг. Щільність визначали шляхом обмірювання відпресованого зразка мікрометром МК-25, і зважуванням на вагах марки ВЛА-200 з точністю 0,1 мг.

Дослідження проводили при наступних режимах: тиск пресування 10 ... 90 МПа, температура пресформи 403 ... 463 К, час витримки під тиском 0,5 ... 1,5 хв/мм перетину.

Рівні варіювання технологічних факторів представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Рівні вимірювання факторів

Значення фактора	Кодове значення рівнів		
	-1	0	+1
X_1 – тиск пресування, МПа	10	50	90
X_2 – час витримки, хв/мм	0,5	1,0	1,5
X_3 – температура пресформи, К	403	433	463

Таблиця 2

Матриця планування і результати дослідів по визначенню впливу технологічних режимів пресування

№ досвіду	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
1	+1	+1	0	16,0	188	131,2	1694
2	+1	-1	0	13,6	139	85,2	1632
3	-1	+1	0	9,6	152	119,5	1679
4	-1	-1	0	10,4	139	82,0	1595
5	+1	0	+1	18,4	188	130,5	1694
6	+1	0	-1	8,0	80	59,4	1545
7	-1	0	+1	6,4	128	79,7	1562
8	-1	0	-1	5,2	97	62,5	1606
9	0	+1	+1	17,6	160	129,7	1679
10	0	+1	-1	10,0	86	55,5	1552
11	0	-1	+1	15,2	133	125,0	1666
12	0	-1	-1	4,0	74	46,1	1544
13	0	0	0	17,6	160	124,2	1687
14	0	0	0	16,9	168	127,4	1690
15	0	0	0	18,0	168	122,8	1680
				151,3	1732	1230,5	21135

Експериментальне дослідження проводили відповідно до матриці планування (табл. 2) за планом Бокса-Бенкіна. Параметрами оптимізації служили: адгезійна міцність покриття з основою (Y_1), твердість НВ (Y_2), руйнівне напруження на стиск (Y_3), щільність (Y_4).

В результаті математичної обробки експериментальних даних отримані моделі, що адекватно описують вплив технологічних режимів пресування:

$$Y_1 = 17,5 + 3,05 X_1 + 1,25 X_2 + 3,8 X_3 - 3,7 X_1^2 - 1,5 X_2^2 - 4,4 X_3^2 + 2,3 X_1 X_3; \quad (6)$$

$$Y_2 = 165 + 10 X_1 + 12 X_2 + 34 X_3 - 12 X_2^2 - 43 X_3^2 + 19,3 X_1 X_3 \quad (7)$$

$$Y_3 = 124,8 + 7,81 X_1 + 12,2 X_2 + 30,2 X_3 - 12,8 X_1^2 - 6,8 X_2^2 - 28,2 X_3^2 + 13,5 X_1 X_3; \quad (8)$$

$$Y_4 = 1686 + 15,4 X_1 + 20,9 X_2 + 40,5 X_3 - 21 X_1^2 - 14 X_2^2 - 62,5 X_3^2 + 48,2 X_1 X_3. \quad (9)$$

Адгезійна міцність покриття є одним з головних факторів, що визначає надійність роботи нанесеного покриття. Аналіз даних отриманих при дослідженні адгезійної міцності (Y_1) показав, що величина адгезії, у залежності від технологічних факторів пресування, коливається у великих межах і складає 4 ... 18 МПа.

Зважаючи на те, що фактор часу відіграє істотну роль у продуктивності процесу, оптимальне значення часу витримки під тиском приймаємо мінімальним (0,8 хв/мм перетину), для одержання адгезійної міцності 18 МПа. Оптимальні значення температури і тиску пресування визначали при $X_2 = -0,4$, досліджуючи при цьому параметрі адгезійну міцність (Y_1), твердість (Y_2), руйнівне напруження на стиск (Y_3), щільність (Y_4).

Висновки

Аналіз результатів досліджень дозволив зробити наступні висновки:

1. Технологічні параметри пресування значно впливають на міцність зчеплення і фізико-механічні властивості покриттів, при цьому міцність зчеплення змінюється з 4 до 18,4 МПа, твердість НВ із 74 до 188 МПа, руйнівне напруження на стиск із 46,1 до 131,2 МПа, щільність з 1544 до 1694 кг/м³.

2. У зв'язку з тим, що фактор часу впливає на продуктивність технологічного процесу, мінімальний час витримки під тиском прийнятий 0,8 хв/мм перерізу, забезпечуючи максимальну адгезійну міцність у межах 17 ... 18 Мпа.

3. При міцності зчеплення 18 МПа фізико-механічні властивості знаходяться в межах: твердість НВ 16,5...17 МПа, щільність 1690 ... 1694 кг/м³, руйнівне напруження на стиск 125 ... 130 МПа.

4. Пресування антифрикційних покриттів доцільно проводити при наступних режимах:

- а) час витримки під тиском – 0,8 хв/мм перерізу;
- б) тиск пресування – 54 ... 75 МПа;
- в) температура пресформи – 438 ... 463 К.

Література

1. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. – М.: Химия, 1968. – 592 с.
2. Москвитин Н.И. Физико-химические основы склеивания и прилипания. – М.: Лесная промышленность, 1964. – 248 с.
3. Дебройн Н.А. Некоторые вопросы адгезии. – Химия и технология полимеров, 1961, № 6. – С. 126.
4. Берлин А.А., Басин В.Е. – У кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений / МДНТП им. Ф.Э.Дзержинського. – М. – 1968, № 1. – С. 22 - 29.
5. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. – М.: АН СССР, 1949. – 244 с.
6. Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 304 с.
7. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. – М.: Ростехиздат, 1960. – 244 с.
8. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
9. Бикерман Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров. – Успехи химии, т. 9, вып. 8, 1972. – С. 1431-1436.
10. Гуль В.Е., Генель С.В. Микрореологические представления о адгезии плёночных полимерных материалов. – В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. – М., 1968. – С. 30-38.
11. Гуль В.Е., Вахрушина Л.Н. Исследование механизма адгезии в зоне контакта металл-розплав полимера. – Високомолекулярные соединения, т. (А) 18, 1976, № 1. – С. 122-126.
12. Гуль В.Е., Кудряшова Л.Л. – В кн.: Адгезия полимеров. – М.: Изд. АН СССР, 1968. – С. 134 – 136.
13. А.с. №1218661 СССР. Антифрикционная композиция / Дудчак В.П. и др., Заявка №3606035, 1985.

Надійшла 03.04.2012