

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

Ергин К. С., Чердынцев В. В., Калошкин С. Д.

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Ленинский пр-т, 4

Методом механоактивации получены порошковые композиционные материалы на основе полифениленсульфида с последующим нанесением на подложку в качестве защитного покрытия. В качестве подложки использовались Сталь 45, Сталь 08Х18Н10, Чугун СЧ21, Титан Вt-1-0, магниевый сплав АМг2 и латунь ЛАМш. Для достижения максимальных физико-механических свойств материал основного защитного слоя формировался по схеме многокомпонентного и многоуровневого композита, оптимальным образом использующего полезные свойства матричного и упрочняющего материалов. В качестве упрочняющей фазы твердофазным методом вводились в полимер разномасштабные металлические, керамические и алюмосиликатные порошки. Все типы покрытий показали хорошие физико-механические свойства. Введение наполнителей в полимерную матрицу на базе полифениленсульфида положительно сказалось на снижении коэффициента трения и уровня износа.

Ключевые слова: полифениленсульфид, покрытия, твердость, ударная прочность, износостойкость.

STUDY OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF PROTECTIVE COMPOSITE COATINGS BASED ON PPS

Ergin K. S., Cherdyntsev V. V., Kaloshkin S. D.

National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4

Powder of composite materials based on polyphenylene sulfide was obtained by the method of mechanical activation followed by application on substrate as a protective coating. The substrate was made of steel 45 08H18N10 Steel, Cast Iron SCH21, Titanium W-1-0, magnesium alloy and brass AMg2 LAMsh. To maximize the physico-mechanical properties the material of the main protective layer was formed as a multi-level and multi-component composite, optimally utilizing the useful properties of the matrix and reinforcement materials. Polymer matrix was filled by solid-state method with the hardening phase introduced by various scale polymer, metal, ceramic and silica-alumina powders. All types of coatings show good physico-mechanical properties. Introduction of fillers in polymer matrix based on reduce friction coefficient and wear.

Keywords: PPS, coatings, hardness, impact strength, wear.

1. Введение

Износ конструкционных материалов водяных трактов, а также элементов теплоэнергетического и ядерноэнергетического оборудования носит массовый и непоправимый характер. Энергетический комплекс страны несет значительные экономические потери, связанные с заменой поврежденного оборудования и устранением последствий аварий.

Перспективным является использование композиционных покрытий на основе теплостойких инженерных полимеров для защиты энергетического оборудования от абразивного износа [1-2]. Для достижения максимальных физико-механических свойств материал основного защитного слоя предлагается формировать по схеме многокомпонентного и многоуровневого композита, оптимальным образом использующего полезные свойства матричного и упрочняющего материалов. В качестве основы композита был использован конструкционный «супертермопласт» полифениленсульфид (ПФС), обладающий непревзойденной химической стойкостью к агрессивным средам и высокой

рабочей температурой (до 220 °С). Этот полимер и композиции на его основе относятся к высокоэффективным материалам, которые в настоящее время находят все большее применение, в том числе и в энергетике. Так, Агентство по энергетике США (U.S Department of Energy) в середине 2000-х годов финансировало проект по разработке высокоэффективных композиционных покрытий для защиты элементов энергетического оборудования, где в качестве матричного материала был выбран именно полифениленсульфид. К сожалению, в России до сих пор применяются для этих целей малоэффективные решения, основанные на использовании традиционных инженерных полимеров, наиболее популярными среди которых являются полиолефины и полиуретаны.

Для улучшения функциональных характеристик полимерных покрытий на основе полифениленсульфида, например, для повышения ударной прочности, износостойкости, снижения коэффициента трения применяют армирование их различными наполнителями. Показано [3–4], что применение ультрадисперсных порошков в качестве наполнителей для полимерных матриц позволяет существенно повышать физико-механические характеристики полимерных композитов. В качестве упрочняющей фазы предлагается вводить в полимер разномасштабные металлические, керамические и алюмосиликатные порошки.

В настоящее время при получении композиционных материалов на полимерной основе достаточно широко применяется предварительная механоактивационная обработка исходных материалов – полимера и наполнителя. Установлено, что механоактивация способствует равномерному распределению наполнителя в полимерной матрице и увеличению его адгезии к матрице [5–6]. Известно также, что механоактивационная обработка способствует уменьшению размера частиц полимеров и в ряде случаев может сопровождаться разрывом полимерных цепочек [7–8]. Механоактивация наполнителя положительно влияет на свойства полимерных композиционных материалов [9].

Так как работа изделий с разрабатываемыми покрытиями проходит в сложных окружающих условиях, где возможно воздействие абразивных сред и различных ударных нагрузок (в том числе в процессе транспортировки и монтажа), ударная прочность, твердость и износостойкость представляются наиболее интересными характеристиками для изучения. В настоящей работе изучается влияние дисперсных частиц Na-монтмориллонита, карбида титана, оксида алюминия и политетрафторэтилена на вышеуказанные физико-механические свойства полимерных покрытий на основе полифениленсульфида.

2. Материалы и методика эксперимента

В качестве материала матрицы полимерного покрытия был использован порошок полифениленсульфида со средним размером 20 мкм. В качестве наполнителей полимерной матрицы были использованы твердые частицы ультрадисперсного Na-монтмориллонита,

карбида титана, микропорошка оксида алюминия (50 мкм) и политетрафторэтилен. Наполнитель вводился твердофазным методом с помощью совместной механоактивационной обработки с порошком полифениленсульфида. Механообработка проводилась с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 5 в барабанах емкостью 500 мл с мелящими телами в виде шаров размером 10 мм. Оптимальное заполнение барабанов мелющими телами составляло 45 об. % [10]; масса загрузки на один барабан 40 г. На основании данных об изменении морфологии частиц полифениленсульфида во время механоактивации была подобрана оптимальная продолжительность механообработки для получения композитов, которая составила 90 мин.

Полученные механоактивированные смеси наносились на подложки. В качестве были выбраны пластины из следующих сплавов: Сталь 45, Сталь 08X18H10, Чугун СЧ21, Титан Вt-1-0, магниевый сплав АМг2 и латунь ЛАМш.

Для определения защитных возможностей разрабатываемых композиционных покрытий были проведены физико-механические испытания. Целью данных испытаний было изучение ударной прочности, твердости исследуемых покрытий, а также коэффициента трения и износостойкости.

Ударная прочность покрытий определялась по ГОСТ 4765-73 на приборе Константа У-2М. Метод испытания заключается в визуальной оценке состояния поверхности покрытия после падения на нее бойка определенной (1000,0±1,0 г, диаметр шарика бойка – 8 мм) массы с установленной высоты.

Твердость композиционных покрытий определялась на микротвердомере CSM Micro Indentation Tester при нагрузке 0,1-30 Н (максимальная глубина 200 мкм, разрешение по глубине 0,3 нм). В качестве индентора использовались шарик диаметром 6,35 мм (ШХ 15) и стандартные пирамидки Виккерса. Прибор производит дифференциальное измерение между поверхностью образца и глубиной отпечатка с нарастающим усилием нагружения индентора. Обработка данных проходит в автоматическом режиме с помощью пакета программ CSM.

Трибологические испытания проводились в режиме сухого трения при комплексе контактных параметров, характерных для узлов широкого класса механизмов. Модель трения выполнена по схеме вращающийся диск – плоский образец. Диск выполнен из стали и имеет твердость, по Роквеллу, по шкале “С” не менее 55 единиц и среднюю шероховатость поверхности 0,2 мкм (9 класс). Нагрузка во время испытания составила 1,9 кг, скорость скольжения 2,5 м/с. Пробег ($L_{тр}$) каждого испытания равнялся 2,5 км.

Для анализа данных применялся оптический микроскоп AXIOSCOP 40 и оптический профилометр WYKO NT 1100.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Результаты испытаний на ударную прочность и измерения твердости покрытий

Испытания на ударную прочность начали проводить с падения бойка с высоты 50 см. Для всех составов покрытий удалось довести данное значение до максимального, равного $100,0 \pm 0,1$ см, без его разрушения, как при прямом, так и при обратном ударе. Таким образом, определить точные показатели по ударной прочности не удалось.

На рисунке 1 приведен пример испытания на ударную прочность покрытия системы ПФС/ПТФЭ 4-МБ/TiC. Даже при добавлении 20 масс. % политетрафторэтилена покрытие не разрушается в местах прямого и обратного удара. Такая картина возможна благодаря высокой прочности и адгезии к стальным подложкам базового полимера.



Рисунок 1. Поверхность покрытия системы ПФС/ПТФЭ 4-МБ/TiC (75/20/5 масс. %) после прямого и обратного удара, произведенный на установке Константа У-2М с высоты 100 см

Но так как в испытаниях участвовали не столько сами покрытия, сколько образцы-подложки с нанесенными на них защитными композициями, то следует отметить, что образцы на латунных подложках показали некоторое отставание в значениях, выраженное в целом ряде случаев, где покрытия все-таки разрушались в результате испытания, как это показано на рисунке 2. Это косвенно говорит о недостаточной силе адгезии покрытий из полифениленсульфида к подложкам на основе меди.

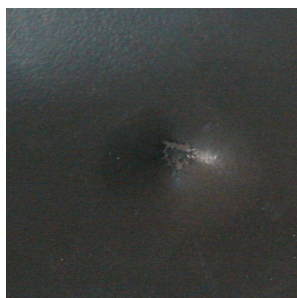


Рисунок 2. Место прямого удара на покрытии системы ПФС/TiC (95/5 масс. %), нанесенного на подложку из латуни марки ЛАМш

Значения твердости представлялись по шкале Роквелла М после пересчета специальным программным обеспечением. Выбор шкалы твердости был обусловлен ее широким распространением именно в среде полимерных материалов. Твердость покрытий с неорганическими наполнителями выше твердости базового полимера (полифениленсульфида) в среднем на 5–10 %. В многокомпонентных системах твердость покрытия близка к базовому полимеру из-за применения политетрафторэтилена. Также следует отметить, что подложки на основе латуни снижают возможные показатели по ударной прочности из-за недостаточной адгезии покрытий к основаниям.

3.2. Результаты трибологических испытаний

Коэффициент ненаполненного полифениленсульфида равен 0,25. Добавление 5 масс. % политетрафторэтилена (ПТФЭ) приводит к уменьшению коэффициента трения до 0,22 (рисунок 3), но в то же время увеличивает износ на 5 % относительно чистого ПФС, так как ПТФЭ обладает более низкими физико-механическими свойствами по сравнению с базовым полимером. Наполнение твердофазными неорганическими наполнителями позволяет снизить не только коэффициент трения (рисунок 4), но и уровень износа. При этом следует отметить, что в случае с карбидом титана и оксидом алюминия износостойкость увеличивается только на начальном этапе наполнения (до 15 масс. %), после чего начинает падать. На контртеле в данном случае видны продукты износа, представленные «налипшими» металлическими частицами (рисунок 5). В случае же с монтмориллонитом (ММТ) наблюдается постепенное снижение износа и коэффициента трения на всем интервале наполнения. Эта добавка показала лучшие результаты по эффективности применения как по коэффициенту трения, так и по износу.

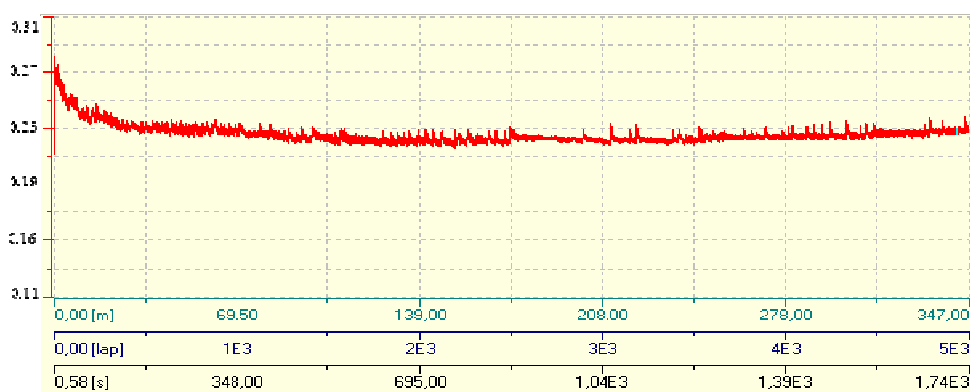


Рисунок 3. Кривая изменения коэффициента трения покрытия на основе композиции ПФС/ПТФЭ 4-МБ (5 % масс.)

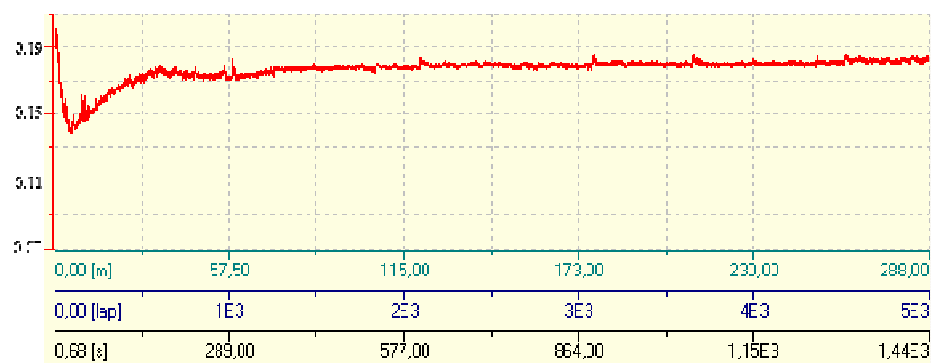


Рисунок 4. Кривая изменения коэффициента трения покрытия на основе композиции ПФС/TiC (10 % масс.)

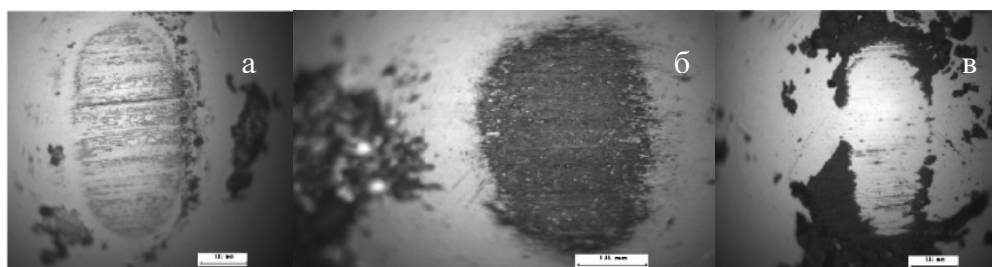


Рисунок 5. Продукты износа на контртеле: (а) чистый полифениленсульфид, (б) композиция ПФС/TiC (20 % масс.) и композиция ПФС/ММТ (20 % масс.)

4. Заключение

Все типы покрытий показали хорошие физико-механические свойства. Твердость с твердофазными наполнителями выше твердости базового полимера (полифениленсульфида) в среднем на 5–10 %. В многокомпонентных системах твердость покрытия близка к базовому полимеру из-за применения политетрафторэтилена. Следует отметить, что подложки на основе латуни снижают возможные показатели по ударной прочности.

Введение наполнителей в полимерную матрицу на базе полифениленсульфида положительно сказалось на снижении коэффициента трения и уровня износа. При всех испытаниях были изношены только образцы ПФС/ПТФЭ 4-МБ. Пятно износа по форме близко к эллипсу, что свидетельствует об отсутствии абразивного износа. Соответственно, можно утверждать, что все наполнители имеют высокую адгезию к базовому полимеру. Минимальный коэффициент трения 0,15 и износ 0,2 среди двухкомпонентных систем имеют образцы, наполненные 30 % масс. монтмориллонитом. Среди трехкомпонентных систем лучшими показателями обладают образцы системы ПФС/ПТФЭ 4-МБ /ММТ (20/20 % масс.).

Исходя из достигнутых свойств, полученные композиционные покрытия на основе полифениленсульфида являются перспективным материалом для защиты от абразивного

износа водяных трактов и элементов теплоэнергетического и ядерноэнергетического оборудования.

Список литературы

1. T. Sugama, N. R. Carciello. Interfaces of polyphenylene sulphide-to-metal joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 11, Issue 2. April 1991. Pages 97-104.
2. Nabil Anagreh, Lutz Dorn, Christine Bilke-Krause. Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 28, Issues 1–2. January-March 2008. Pages 16-22.
3. Zhuangzhu Luo, Zhaozhu Zhang, Wenjing Wang, Weimin Liu. Effect of polytetrafluoroethylene gradient-distribution on the hydrophobic and tribological properties of polyphenylene sulfide compositecoating. *Surface and Coatings Technology*, Volume 203, Issues 10-11. 25 February 2009, Pages 1516-1522.
4. Yunlong Guo, Roger D. Bradshaw. Long-term creep of polyphenylene sulfide (PPS) subjected to complex thermal histories: The effects of nonisothermal physical aging. *Polymer*, Volume 50, Issue 16. 31 July 2009. Pages 4048-4055.
5. Mahfuz Hassan, Islam Muhammad S., Rangari Vijaya K. et al. Response of sandwich composites with nanophased cores under flexural loading // *Composites*. 2004. V. 35. N 6-8. P. 543–550.
6. Wang G., Chen Y., Wang Q. Structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites prepared by solid state shear milling (S3M) method // *J. Polym. Sci.* 2008. V. B46. N 8. P. 807-817.
7. Esterly D., Love B. Phase transformation to β -poly(vinylidene fluoride) by milling // *J. Polym. Sci.* 2004. V. B42. N 1. P. 91–97.
8. Stranz M., Koster U. Accelerated crystal growth in cryogenic mechanically milled polymers and polymer blends // *J. Alloys and Compounds*. 2007. V. 434-435. P. 447-450.
9. Senatov F. S., Kaloshkin S. D., Tcherdyntsev V. V., and Kuznetsov D. V. Physicomechanical Properties of a Composite Material Based on Ultrahigh_Molecular_Weight Polyethylene Filled with Ceramic Particles // *Russian Metallurgy (Metally)*. Vol. 2012. No. 4. P. 344–349.
10. Shelekhov E. V.; Tcherdyntsev V. V.; Pustov L. Y. Computer simulation of mechanoactivation process in the planetary ball mill: Determination of the energy parameters of milling / *Metastable, mechanically alloyed and nanocrystalline materials, pts 1 and 2 Book Series: Materials science forum* Volume: 343-3,P: 603-608, Part 1,2, 2000.

Рецензенты:

Томилини И. А., д.х.н., профессор, кафедра физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.
Ховайло В. В., д.ф.-м.н., профессор, кафедра функциональных наносистем и высоко-температурных материалов НИТУ «МИСиС», г. Москва.