

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ОПТИЧЕСКОЙ ПРОФИЛОМЕТРИИ

Сенатов Ф. С., Максимкин А. В., Ергин К. С.

*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. В качестве упрочняющей фазы твердофазным методом вводились в полимер разномасштабные металлические, керамические и алюмосиликатные порошки. Распределение наполнителей в полимерной матрице будет определять свойства композиционного покрытия. Исследования показали, что структура покрытий для всех разрабатываемых систем является однородной. Процесс формирования покрытий из механических смесей предполагает получение многоуровневых структур. Топографию поверхности и ее шероховатость определяют используемые в разработке покрытий наполнители.

Ключевые слова: полифениленсульфид, покрытия, сканирующая электронная микроскопия.

## STUDY OF STRUCTURE OF PPS-BASED COATINGS BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND OPTICAL PROFILOMETRY

Senatov F. S., Maksimkin A. V., Ergin K. S.

*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. Polymer matrix was filled by solid-state method with the hardening phase introduced by various scale polymer, metal, ceramic and silica-alumina powders. Distribution of fillers in the polymer matrix determines the properties of the composite coating. Studies have shown that the coatings for all development systems are homogeneous. The process of formation of coatings from mechanical mixtures forms a multi-level structures. Surface topography and roughness of coatings depend on fillers.

Keywords: PPS, coatings, scanning electron microscopy.

### 1. Введение

Структура покрытий на основе композиционных материалов определяет свойства материала и, как следствие, его поведение во время эксплуатации. Когда речь идет о пленке толщиной 50–200 мкм, нанесенной на подложку, структура материала играет особую роль, так как в значительной степени влияет на адгезию материала к основанию, а шероховатость влияет на триботехнические характеристики и смачиваемость поверхности покрытия. Так как в данной работе рассматривается создание многокомпонентных и многоуровневых порошковых композитов, контроль структуры должен проходить не только на этапе порошковых материалов, но и на этапе формирования защитного покрытия. Распределение наполнителей в полимерной матрице будет определять свойства композиционного покрытия.

В качестве основы композита большой интерес представляет использование конструкционного «супертермопласта» полифениленсульфида (ПФС), обладающего

непревзойденной химической стойкостью к агрессивным средам и высокой рабочей температурой (до 220 °С). Этот полимер и композиции на его основе [1–2] относятся к высокоэффективным материалам, которые в настоящее время находят все большее применение [3–5].

В качестве упрочняющей фазы предлагается вводить в полимер разномасштабные керамические, алюмосиликатные и полимерные порошки твердофазным методом – с помощью совместной механической активации полимера и наполнителей. Использование механоактивационной обработки позволит получать активированный порошок, обладающий максимальной поверхностной энергией, что в свою очередь увеличит адгезию вводимого наполнителя к матрице [6] за счет образования химических и физических связей.

## **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 мелющими телами в виде шаров размером 10 мм. Оптимальное заполнение барабанов мелющими телами составляло 45 об. % [7]; 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 [8].

Компактированные образцы размером 20x3 мм и 80x10x3 мм на основе порошковых композиций получали горячим термопрессованием для удобства изучения структуры композитов. Формирование объемных образцов производилось на гидравлическом прессе MEGA KSC-10A. На первой стадии осуществлялось холодное прессование порошковой композиции при давлении 50 МПа, после чего порошковую композицию нагревали до 320 °С со скоростью 0,5 °С/мин и производили прессование при давлении 60 МПа. После выдержки в течение 10 минут давление прессования увеличивалось до 70 МПа. Такое ступенчатое прессование позволяло избежать выхода расплава композита из пресс-формы. Скорость охлаждения составила ~4 °С/мин. Выгрузка образца происходила при 60 °С.

Структурные исследования материалов покрытий проводились на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000 (ускоряющее напряжение 15 кВ, увеличение x10000, разрешение 30 нм, глубина резкости 0,5 мм). Главным критерием оценки

структуры покрытия будет ее однородность, т.е. распределение наполнителей в полимерной матрице.

Определение шероховатости поверхности проводилось на оптическом микроскопе AXIOSCOP 40 и оптическом профилометре WYKO NT 1100. При оценке шероховатости главным критерием оценки был параметр шероховатости  $R_a$ , который представляет собой среднее арифметическое отклонение профиля и вычисляется по следующей формуле:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y_i| dx$$

где  $l$  – базовая длина;  $y_i$  – отклонение от средней линии профиля.

### 3. Результаты и их обсуждение

Как показали исследования, нанесение однородной порошковой механической смеси на металлическую подложку и ее полимеризация не влияют на степень однородности и структуру композиционного покрытия, так же как и не влияет на них тип наполнителя с его морфологией. Структуру композиционного покрытия определяет метод получения порошкового композита, а именно – механохимический синтез. Совместная механохимическая активация полифениленсульфида и наполнителей позволяет создавать так называемые многоуровневые композиты. Полифениленсульфид не разрушается под воздействием ударных нагрузок, а лишь изменяет свою морфологию, что в свою очередь позволяет наносить на него наполнители, создавая многоуровневый композит. Наполнители «намазываются» на частицы полифениленсульфида. Эта картина хорошо просматривается на объемных образцах композитов. На рисунке 1 приведена структура композита на базе полифениленсульфида, наполненного ультрадисперсным монтмориллонитом.

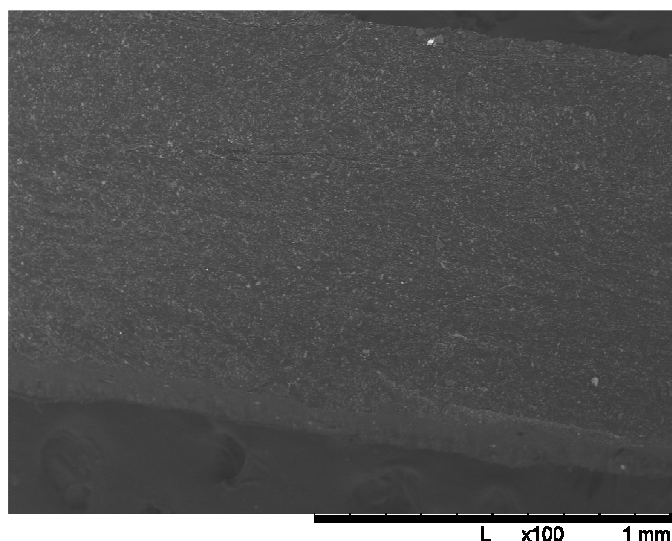


Рисунок 1. Структура композита ПФС/монтмориллонит (10 масс. %)

Из рисунка видно, что наполнитель, представленный в виде ультрадисперсного порошка, равномерно распределен по всему объему образца. Такая структурная однородность позволяет говорить о стабильности в поведении разрабатываемых материалов.

Многокомпонентные композиты имеют более сложную многоуровневую структуру, изображенную на рисунке 2. Так, в системе ПФС/ПТФЭ 4-МБ/монтмориллонит на полифениленсульфид (темные участки) слоями нанесены политетрафторэтилен и монтмориллонит.

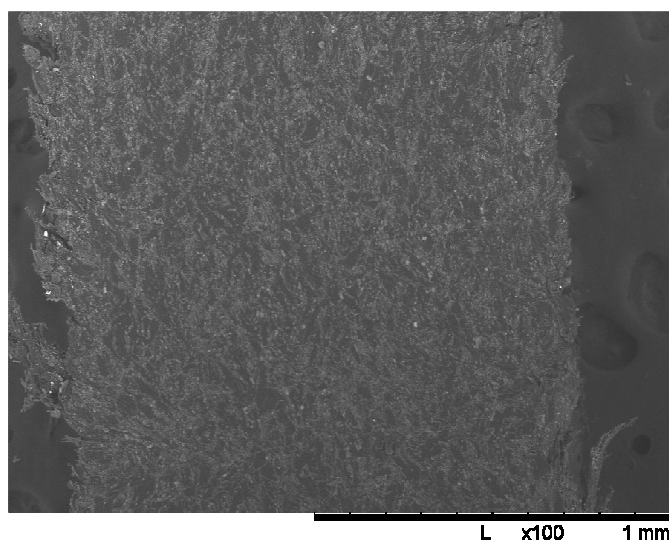


Рисунок 2. Многоуровневый композит ПФС/ПТФЭ 4-МБ/ММТ

В целом, подобная картина наблюдается для всех композитов на базе полфениленсульфида. На этапе синтеза порошковой композиции наполнители, будь то монтмориллонит, карбид титана, оксид алюминия или политетрафторэтилен «намазываются» на поверхность частиц матричного полимера и при полимеризации сохраняют свое положение, создавая подобие «ячеистой» структуры. Исходя из этого, можно предположить, что такие показатели, как модуль упругости, твердость, износостойкость для композитов на базе полифениленсульфида будут расти относительно ненаполненного полимера.

Если внутренняя структура разных по составу композитов может быть представлена одной схемой, то вид поверхности покрытия, наоборот, сильно зависит от используемых наполнителей. В первую очередь, они определяют рельеф и шероховатость поверхностного слоя. Так как поверхность покрытия также играет важную роль в поведении защитной «пленки», ее необходимо рассмотреть более подробно.

Исследования поверхностного слоя показали, что его вид может иметь сильные отличия в зависимости от типа наполнителя. Так, наполнение дисперсными упрочняющими частицами в виде монтмориллонита, карбида титана и оксида цинка не приводит к каким-либо существенным изменениям топографии поверхности покрытия, кроме увеличения ее шероховатости – визуально она остается гладкой.

На рисунке 3 изображена поверхность покрытия, полученного на основе чистого полифениленсульфида без каких-либо добавок. Как видно из рисунка, поверхность такого покрытия достаточно гладкая, параметр  $R_z$  не превышает 10 мкм.

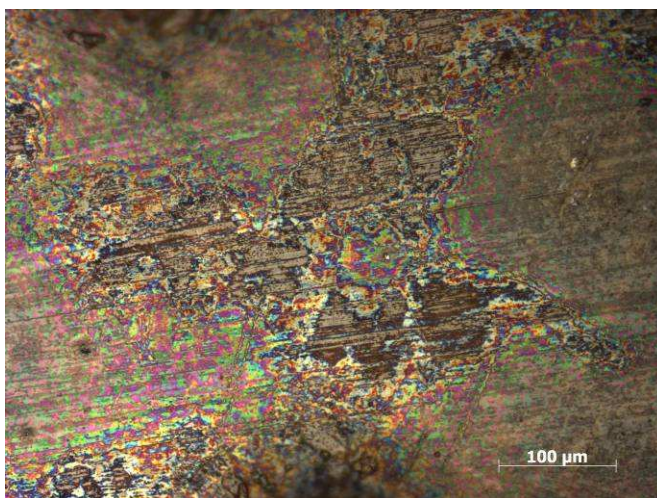


Рисунок 3. Поверхность покрытия на основе чистого полифениленсульфида

Совсем другая картина наблюдается на примере покрытия систем ПФС/TiC и ПФС/ $Al_2O_3$ . За счет наполнителя поверхность покрытия получается очень развитой, хотя параметр  $R_z$  также не превышает 10 мкм, как видно на рисунке 4.

Третья схема топографии поверхности покрытий реализуется при добавлении ПТФЭ 4-МБ. И хотя визуально поверхность кажется гладкой, она значительно отличается от вышеперечисленных вариантов, представляя собой подобие «сплетенных дорожек лабиринта, наблюдаемых сверху». Это хорошо видно из рисунка 5, где представлена поверхность образца системы ПФС/ПТФЭ 4-МБ/ $Al_2O_3$  (85/10/5 масс. %). Параметр  $R_z$  для таких композиций лежит в диапазоне 15–25 мкм.

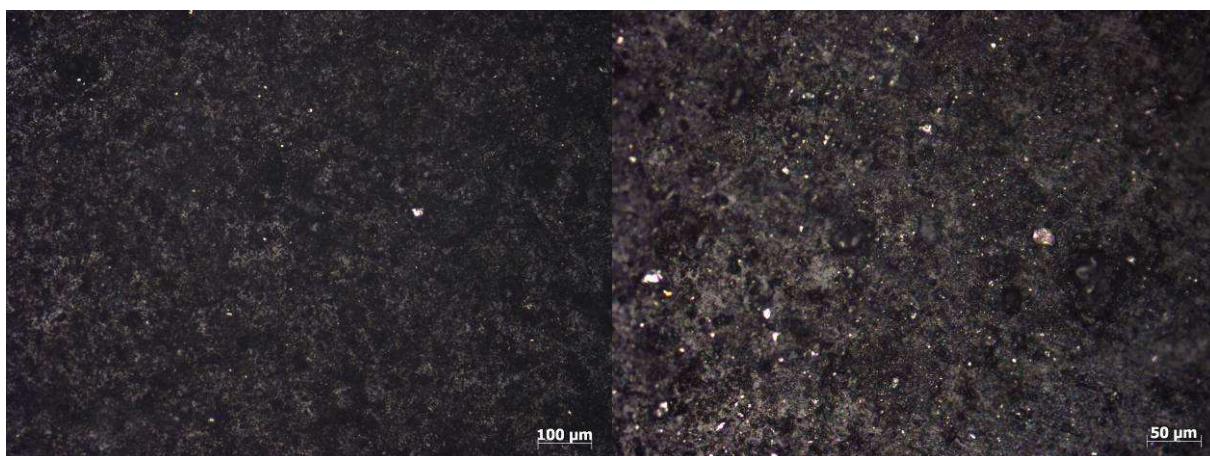


Рисунок 4. Поверхность покрытия образца системы ПФС/ТiС (10 масс. %)

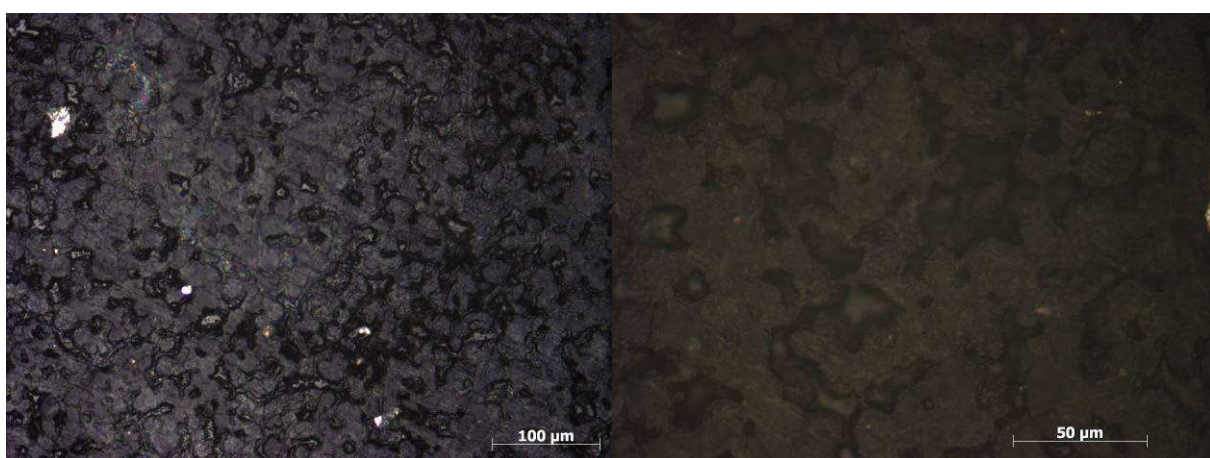


Рисунок 5. Поверхность покрытия образца системы ПФС/ПТФЭ 4-МБ/ $Al_2O_3$  (85/10/5 масс. %)

#### 4. Заключение

Исследования показали, что структура покрытий для всех разрабатываемых систем является однородной. Процесс формирования покрытий из механических смесей предполагает получение многоуровневых структур.

Топографию поверхности и ее шероховатость определяют используемые в разработке покрытий наполнители. При этом использование неорганических наполнителей приводит к реализации схемы с максимально развитой поверхностью, а добавление политетрафторэтилена к другой, более сложной схеме.

#### Список литературы



1. Jinghui Yang, Tao Xu, Ai Lu, Qin Zhang, Hong Tan, Qiang Fu. Preparation and properties of poly (p-phenylene sulfide)/multiwall carbon nanotube composites obtained by melt compounding. *Composites Science and Technology*, Volume 69, Issue 2. February 2009. Pages 147-153.
2. Sugama T., Carciello N. R. Interfaces of polyphenylene sulphide-to-metal joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 11, Issue 2. April 1991. Pages 97-104.
3. 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.
4. Polyphenylene sulfide protected geothermal steam transportation pipe//*Metal Finishing*, Volume 103, Issue 10. October 2005. Page 58.
5. 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.
6. Ishida T., Tamaru S. Mechanical alloying of polymer/metal systems // *J. Mater. Sci. Lett.* 1993. V. 12. P. 1851-1853.
7. 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.
8. 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.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», Государственный контракт от 08 июля 2011 г. № 16.516.11.6081.*

**Рецензенты:**

Астахов М. В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Калошкин С. Д., д.ф.-м.н., профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.