



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

УДК 621.793

М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ, д-р техн. наук, доцент
заведующий лабораторией газотермических методов упрочнения деталей машин¹

А.В. ЧЕКУЛАЕВ

научный сотрудник¹

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

В.К. ШЕЛЕГ, член-корр. НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор
заведующий кафедрой «Технологии машиностроения»²

И.В. МАКАРЕВИЧ

магистрант²

²Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Статья поступила 05.02.2015.

СВОЙСТВА ГАЗОПЛАМЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ГОРЮЧИХ СМЕСЕЙ

В статье представлены результаты экспериментальных исследований свойств полимерных покрытий, полученных различными методами газопламенного напыления. Исследовано изменение свойств покрытий с изменением соотношения между объемом воздуха и пропана в горючей смеси. Максимальная адгезия к подложке и наиболее низкий уровень напряжений зарегистрирован у покрытий, полученных с помощью окислительного пламени (соотношение воздуха и пропана = 28 ... 30). Модификация полимера добавками ультрадисперсных алмазо-графитовых частиц уменьшает эффект влияния состава горючей смеси на адгезию покрытия. С увеличением содержания окислителя в составе смеси, образующей факел горелки, наблюдалось увеличение размеров надмолекулярных структур.

Ключевые слова: полимерные покрытия, газопламенное напыление, полимерные порошки, полимерные шнуры, свойства покрытий

Введение. Постановка задачи. Ранее были представлены результаты исследований, целью которых явилась разработка технологических процессов нанесения полимерных покрытий методами газопламенного напыления [1]. Для активирования процесса газопламенного напыления порошковых полимерных материалов рассмотрены возможные схемы использования спутных потоков, расположенных как снаружи, так и внутри основного факела с напыляемым материалом [2, 3]. Разработана конструкция установки с малогабаритной камерой микрофакельного сжигания пропано-воздушной смеси, позволяющей осуществлять процесс распыления полимерных шнуров [4]. Проведены эксперименты, позволившие оценить влияние технологических режимов

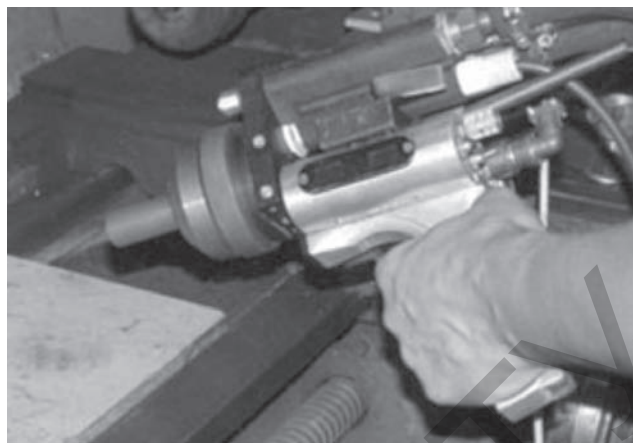
напыления на основные свойства покрытий из термопластичных полимерных материалов [5, 6].

Известно [7, 8], что эксплуатационные показатели покрытий в значительной степени определяются не только свойствами исходных напыляемых материалов и динамическими параметрами факелов, но и физико-химическими процессами, происходящими в зонах нагрева и транспортировки частиц. Исходя из этого, состав горючей смеси, образующей факел, может играть важную роль в обеспечении требуемых характеристик покрытий, а в некоторых случаях оказывать на них преобладающее влияние по сравнению с другими режимными параметрами.

Целью экспериментальных исследований, результаты которых приведены в данной работе, явилась оценка влияния количества окислителя и пропана в



а



б

Рисунок 1 — Внешний вид термораспылителей: а — порошковый ОИМ 050; б — шнуровой ТЕРКО-ПШ

горючей смеси, образующей факел пламени термораспылителя, на свойства полимерных покрытий.

Оборудование, материалы и методики проведения исследований. Для нанесения исследуемых полимерных покрытий использовались порошковый термораспылитель модели ОИМ 050 и шнуровой термораспылитель модели ТЕРКО-ПШ, разработанные и изготовленные в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси (рисунок 1).

В экспериментах применялась смесь порошков полиамида ПА 6 и полиэтилена ПЭНД с размером частиц 50–63, 63–100, 100–160 мкм, шнуры диаметром 3 мм из полиамида ПА 6 и полиамида, модифицированного ультрадисперсной алмазно-графитовой смесью (УДАГ). Покрытия наносили на образцы из низкоуглеродистой стали.

Морфологию, химический состав покрытий и надмолекулярную структуру полимера в покрытиях оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Фазовый состав полимера в покрытиях идентифицировался методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-3 в монохроматизированном СоКа излучении.

Прочность полимерных покрытий к металлической поверхности, подготовленной струйно-абразивным методом с удельной энергией потока 70...150 кДж/с·м² и размером частиц 0,8–1,5 мм, исследовали методом отрыва штифта нормально приложенной нагрузкой. Внутренние напряжения в полимерном слое оценивали консольным методом [9].

Полученные результаты и их обсуждение. Пламя, в зависимости от степени сгорания горючего газа в окислителе (воздухе или кислороде), бывает «окислительным», «нормальным» и «восстановительным» [10]. Нормальное пламя образуется при горении стехиометрического состава горючей смеси, когда все молекулы углеводорода вступают во взаимодействие с молекулами кислорода. Окислительное пламя образуется при горении с избытком в смеси кислорода. Восстановительное пламя (копящее) образуется при избытке го-

рючего газа. Окислительное пламя имеет предельную концентрацию окислителя, выше которой процесс горения прекращается. Аналогично и восстановительное пламя имеет нижний предел окислителя.

Для аппаратов газопламенной обработки (напыления, резки, термообработки) нижний предел восстановительного пламени для смеси «пропан — воздух» составляет 16 объемов воздуха на 1 объем пропана (т. н. коэффициент $\beta = 16$) [10]. Дальнейшее понижение содержания воздуха вызывает появление большого количества не прореагировавшего углерода в виде копоти. Верхний предел содержания воздуха в смеси, образующей окислительное пламя, составляет 32 объема воздуха на 1 объем пропана ($\beta = 32$). Последующее увеличение содержания окислителя приводит к отрыву пламени, хлопкам, прекращению горения.

Известно, что режимы формирования (нагрева и охлаждения) полимерных покрытий влияют не только на первичную кристаллическую структуру полимеров, но в еще большей степени на вторичную, надмолекулярную [11]. Оценка влияния состава горючей смеси на процессы образования первичной и вторичной кристаллической структур в покрытиях, полученных распылением шнуров, показали, что изменения наблюдаются лишь при медленном охлаждении. Причем они существенно сказываются лишь на надмолекулярной структуре полимера. С повышением содержания окислителя в составе горючей смеси факела наблюдается увеличение размера надмолекулярных образований (сферолитов) (рисунок 2).

Исследование структурных особенностей полимера в покрытиях в зависимости от состава горючей смеси показали, что наибольшее (полное) совпадение атомных групп до и после распыления полиамида ПА 6 соответствует при распылении составом горючей смеси со стехиометрическим соотношением, на что указывает инфракрасный спектр полос поглощения атомных групп (рисунок 3). Число характеристических полос поглощения атомных групп и положение максимумов совпадает, изменяется лишь при некоторых волновых числах их интенсивность,

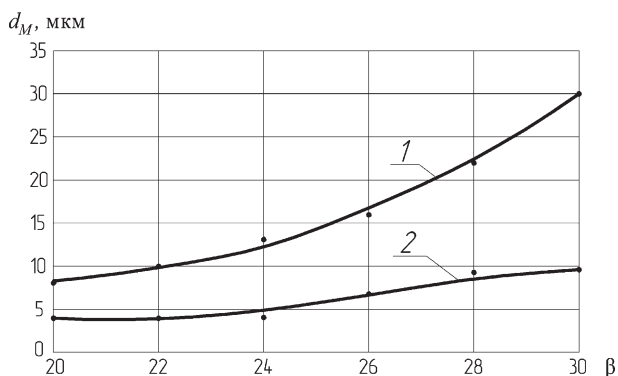


Рисунок 2 — Изменение размера надмолекулярной структуры полимера в покрытии при распылении шнуров из ПА 6 (1) и ПА 6 + 0,2 мас.% УДАГ (2), в зависимости от состава горючей смеси

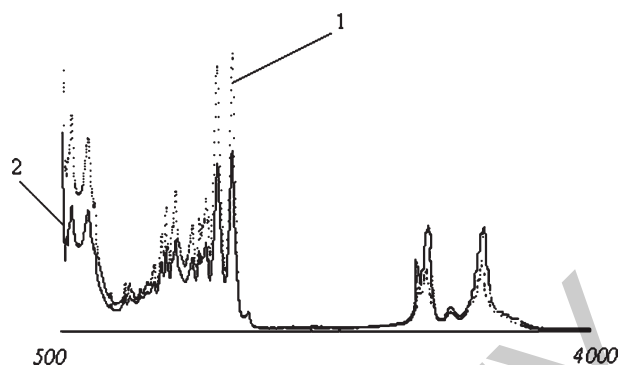


Рисунок 3 — Инфракрасный спектр полиамида ПА 6 в исходном состоянии (шнур) (1) и в покрытии (2), нанесенном факелом при стехиометрическом соотношении пропана и воздуха

что свидетельствует о сохранении физико-химических особенностей полимера в покрытии после его газотермического распыления.

Исследования показали существенное влияние содержания воздуха в горючей смеси на адгезию покрытий при распылении не модифицированного полиамида (рисунок 4). Это обусловлено изменением физико-химического и механического взаимодействия полимера с металлической подложкой, которые являются результатом изменения степени термического окисления полимерных макромолекул. С увеличением соотношения β происходит интенсификация процесса возникновения в полимере кислородсодержащих групп (-ОН, -СООН и др.). Известно [12], что для множества полимеров его окисление приводит к увеличению энергии взаимодействия «полимер — металл». Кроме того, с увеличением степени окисления полимерного расплава увеличивается размер надмолекулярных образований (см. рисунок 3), что свидетельствует об уменьшении вязкости и силе поверхностного натяжения расплава. Данное обстоятельство способствует увеличению энергии взаимодействия полимера с подложкой, за счет повышения процесса смачивания.

Механическое взаимодействие полимера с металлом, заключается в проникновении полимерно-

го расплава в неровности, поры металла и последующее заклинивание затвердевшего полимера в них. Вследствие некоторой вязкости расплава, полного заполнения дефектов поверхности металла расплавом не происходит, контакт покрытия с подложкой не может быть абсолютным. С изменением количества воздуха в распыляющей струе газа происходит изменение ее термодинамических параметров, что в свою очередь влияет на кинетику проникновения расплава в дефекты металлической поверхности. Увеличение скорости струи газа повышает энергию удара полимерных частиц и избыточное давление на образующийся слой расплава, происходит «вдавливание» расплава с сопровождающимся вытеснением макрообъемов адсорбированных веществ (газы, пары воды, органические вещества и др.) с поверхности подложки. Это обуславливает увеличение площади соприкосновения расплава с покрываемой поверхностью и увеличение взаимодействия реакционноспособных поверхностных атомов металлов и полярных групп макромолекул полимера. Следует отметить, что наличие адсорбированных газов (пузырей) на поверхности подложки является потенциальным очагом разрушения адгезионной связи, так как около воздушных полостей на границе раздела происходит концентрация напряжений.

Химический анализ выделяющихся адсорбированных газов показал, что они представляют собой пузырьки воздуха, количество которых зависит от

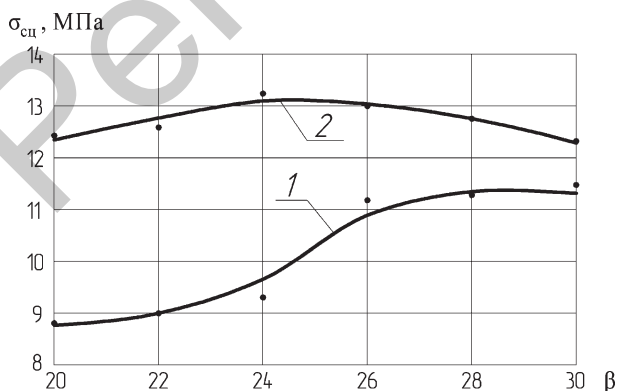


Рисунок 4 — Влияние соотношения объема воздуха к объему горючего газа в смеси (β) на прочность сцепления покрытий, напыленных шнурами из ПА 6 (1) и ПА 6 + 0,2 мас.% УДАГ (2)

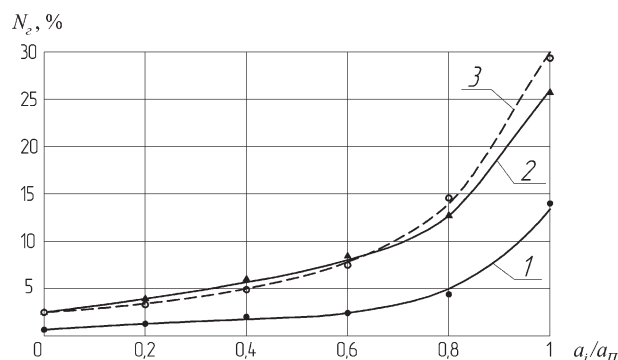


Рисунок 5 — Изменение газонасыщенности (N₂) по толщине полимерных покрытий, полученных различными факелами пламени: 1 — нормальное пламя; 2 — восстановительное; 3 — окислительное

соотношения β (рисунок 5). В связи с тем, что газонасыщенность покрытий, нанесенных восстановительным и окислительным пламенем, практически одинаковая, то можно сделать вывод, что газовые образования в покрытии не являются результатом окисления полимерных макромолекул, а представляют собой свободные объемы. Минимальное значение газонасыщенности покрытий наблюдается при использовании нейтрального пламени, что объясняется большей динамикой струи газа.

При распылении проволоки из полиамида ПА 6 модифицированного 0,2 мас.% УДАГ в сравнении с распылением проволоки из «чистого» ПА 6 отмечается существенное увеличение прочности сцепления формируемых покрытий (см. рисунок 4), а также меньшее влияние состава горючей смеси на адгезию. Увеличение адгезии покрытий из модифицированного полимера объясняется, прежде всего, их меньшими внутренними напряжениями. Снижение величины внутренних напряжений обусловлено образованием пространственных лабильных физических связей адсорбционного типа между активными центрами полимерных макромолекул и активными фрагментами поверхностного слоя наполнителя. Это дает возможность релаксации перенапряжений на межфазной границе с одновременным сохранением эффективных связей полимера с поверхностью наполнителя при деформации композиций. В результате образуются более эластичные покрытия, характеризующиеся меньшими внутренними напряжениями (таблица 1).

Следует отметить, что для покрытий из ПА 6 наблюдается адгезионный тип разрушения, а для

Таблица 1 — Влияние состава горючей смеси на величину внутренних напряжений в покрытиях

Соотношение объемов воздуха и пропана в горючей смеси (β)	Внутренние напряжения покрытий $\sigma_{\text{вн}}$, МПа	
	Материал покрытия ПА 6	Материал покрытия ПА 6 + 0,2 мас.% УДАГ
20	3,65	0,65
21	3,60	0,60
22	3,50	0,55
23	3,45	0,50
24	3,40	0,50
25	3,35	0,50
26	3,30	0,45
27	3,25	0,45
28	3,25	0,45
29	3,20	0,45
30	3,20	0,45

Таблица 2 — Влияние состава горючей смеси на адгезию покрытий, напыленных смесью порошков ПА 6 – ПЭНД

Размер частиц, мкм	Прочность сцепления (МПа) при использовании смесей с различным показателем β				
	$\beta = 17$	$\beta = 20$	$\beta = 23$	$\beta = 26$	$\beta = 29$
50–63	7,9	9,1	9,9	10,1	10,0
63–100	7,1	8,0	8,8	9,2	9,0
100–160	5,6	6,0	7,1	7,9	7,7

покрытий из модифицированного ПА 6 характерен смешанный тип разрушения, представляющий собой разрушение частично по границе и частично в объеме полимера.

Сопоставляя результаты исследования адгезии полимерных покрытий, напыленных различной по составу пропано-воздушной смесью и порошками различных фракций, установлено (таблица 2), что наибольшие значения прочности сцепления достигаются при использовании окислительного пламени и порошков с наименьшим размером частиц.

Заключение. Оценка влияния на свойства покрытий соотношения объемов воздуха и пропана в горючей смеси, образующей факел пламени полимерных порошковых и шнуровых термораспылителей, показала, что наибольшей прочностью сцепления с основой и наименьшими внутренними напряжениями обладают покрытия, полученные при использовании окислительного пламени (соотношение воздуха и пропана = 28...30). Модифицирование полимера добавками ультрадисперсных алмазно-графитовых частиц снижает влияние состава смеси на адгезию покрытий.

Состав горючей смеси оказывает влияние на процессы образования первичной и вторичной кристаллической структур в покрытиях, полученных распылением шнуров, причем существенные изменения наблюдаются лишь при медленном охлаждении. С повышением содержания окислителя в составе горючей смеси факела наблюдается увеличение размера надмолекулярных образований.

Список литературы

1. Повышение ресурса трибосопряжений активированными методами инженерии поверхности / П.А. Витязь [и др.]. — Минск: Беларус. навука, 2012. — 452 с.
2. Белоцерковский, М.А. Активированное газопламенное напыление покрытий порошками полимеров // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2007. — № 6. — С. 19–23.
3. Белоцерковский, М.А. Возможные схемы использования ступенчатых потоков при газопламенном напылении покрытий // Механика машин, механизмов и материалов. — 2014. — № 1(26). — С. 62–66.
4. Белоцерковский, М.А. Нанесение покрытий высокоскоростным газопламенным распылением полимерных шнуров / М.А. Белоцерковский, В.А. Чекулаев // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2009. — № 8. — С. 16–22.
5. Белоцерковский, М.А. Технологические параметры газопламенного напыления покрытий термопластичными полимерами / М.А. Белоцерковский, А.В. Чекулаев, В.А. Кукареко // Механика машин, механизмов и материалов. — 2009. — № 3. — С. 69–74.

6. Белоцерковский, М.А. Влияние режимов газопламенного напыления полимерными шнурами на свойства формируемых покрытий / М.А. Белоцерковский, А.В. Чекулаев // Вестн. Полоцкого гос. ун-та, Серия В. Промышленность. Прикладные науки. — 2014. — № 11. — С. 91–96.
7. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А. Витязь [и др.]. — Минск: Беларус. навука, 1998. — 583 с.
8. Petrovicova, E. Thermal Spraying of Polymers / E. Petrovicova, L.S. Schadler // International Materials Revue. — 2002. — No 47(4). — Pp. 169–190.
9. Цой, Б. Прочность и разрушение полимерных пленок и волокон / Б. Цой, Э.М. Карташев, В.В. Шевелев. — М.: Химия, 1999. — 496 с.
10. Нинбург, А.К. Газопламенная обработка металлов с использованием газов-заменителей ацетилена / А.К. Нинбург. — М.: Машиностроение, 1976. — 152 с.
11. Аверко-Антонович, Ю.И. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / Ю.И. Аверко-Антонович. — Казань: КГТУ, 2002. — 604 с.
12. Белый, В.А. Полимерные покрытия / В.А. Белый, В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич. — Минск: Наука и техника, 1976. — 416 с.

BELOTSERKOVSKY Marat A., Dr. Techn. Sc., Associate Professor

Head of the Lab "Gas-thermal methods of hardening of machine parts"¹

CHEKULAEV Andrei V.

Researcher¹

¹Joint Institute of Mechanical Engineering National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

SHELEG Valeriy K., Corresponding Member. NASB, Dr. Techn. Sc., professor

Head of the Department "Engineering technology"²

MAKAREVICH Ignat V., Master Student²

²Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

Received 05 February 2015.

PROPERTIES OF THE FLAME SPRAYING POLYMER COATINGS APPLIED USING VARIOUS COMBUSTIBLE MIXTURE

The article presents the results of experimental studies of the properties of polymeric coatings obtained various flame-spraying methods. Changing the properties of the coatings with the change of the ratio of the volume of air and propane fuel mixture has been investigated. Maximum adhesion strength to the substrate and the lowest tension are registered in the coatings obtained by using the oxidative flame (air ratio and propane = 28 ... 30). Modification of polymer by additives of ultradisperse diamond-graphite particles reduces the effect of influence of the fuel mixture for coating adhesion. With the increase of the content of the oxidant in the composition of the fuel mixture torch observed increase in the size of supramolecular structures.

Keywords: polymer coating, flame spraying, polymer powders, polymer cords, coating properties

References

1. Vityaz P.A., JorNIK V.I., Belotserkovsky M.A., Levantsevich M.A. *Povyshenie resursa tribosopryazhenii aktivirovannymi metodami injenerii poverhnosti* [Improving resource of friction pairs by activated methods of surface engineering]. Minsk, Belarus. Navuka, 2012. 452 p.
2. Belotserkovsky M.A. Aktivirovannoe gazoplazmennoe napylenie pokrytii poroshkami polimerov [Activated flame spraying with polymer powders]. *Uprochnyayushhie tekhnologii i pokrytiya* [Reinforcement technology and coatings], 2007, no. 6, pp. 19–23.
3. Belotserkovsky M.A. *Vozmozhnye skhemy ispol'zovaniya sputnykh gazovykh potokov pri gazoplazmennom napylenii pokrytij* [Options schemes the use of cocurrent flows in flame spraying coatings]. *Mekhanika mashin, mekhanizmov i materialov* [Mechanics of machines, mechanisms and materials], 2014, no. 1(26), pp. 62–66.
4. Belotserkovsky M.A., Chekulaev V.A. Nanesenie pokrytij vysokoskorostnym gazoplazmennym raspysleniem polimernykh shnurov [Coating of high-speed flame spray polymeric cords]. *Uprochnyayushhie tekhnologii i pokrytiya* [Reinforcement technology and coatings], 2009, no. 8, pp. 16–22.
5. Belotserkovsky M.A., Chekulaev A.V., Kukareko V.A. Tekhnologicheskie parametry gazoplazmennogo napyleniya pokrytij termoplastichnymi polimerami [Technological parameters of flame spraying coatings with thermoplastic polymers]. *Mekhanika mashin, mekhanizmov i materialov* [Mechanics of machines, mechanisms and materials], 2009, no. 3, pp. 69–74.
6. Belotserkovsky M.A., Chekulaev A.V. Vliyanie rezhimov gazoplazmennogo napyleniya polimernymi shnurami na svoystva formiruemykh pokrytij [Effect of flame spraying polymer cords on the properties of coatings formed]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta, Seriya V. Promyshlennost', Prikladnye nauki* [Bulletin of Polotsk State University, Series B. Industry, Applied Science], 2014, no. 11, pp. 91–96.
7. Vityaz' P. A. [et al.]. *Teoriya i praktika naneseniya zashhitnykh pokrytij* [Theory and practice of application of protective coatings]. Minsk, Belarus. Navuka, 1998. 583 p.
8. Petrovicova E., Schadler L.S. *Thermal Spraying of Polymers. International Materials Revue*, 2002, no. 47(4), pp. 169–190.
9. Tsoj B., Kartashev E.M., Shevelev V.V. *Prochnost' i razrushenie polimernykh plenok i volokon* [Strength and fracture of polymer films and fibers]. Moscow, Khimiya, 1999. 496 p.
10. Ninburg A.K. *Gazoplazmennaya obrabotka metallov s ispol'zovaniem gazov-zamenitelej atsetilena* [Flame treatment of metals using acetylene gas substitute]. Moscow, Mashinostroenie, 1976. 152 p.
11. Averkko-Antonovich Yu.I. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov: Uchebnoe posobie* [Methods for studying the structure and properties of polymers: Textbook]. Kazan, KGTU, 2002. 604 p.
12. Belyj V.A., Dovgialo V.A., Yurkevich O.R. *Polimernye pokrytiya* [Polymer coatings]. Minsk, Nauka i tekhnika, 1976. 416 p.