

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
Институт электросварки им. Е. О. Патона

На правах рукописи

С В И Р И Д О В А
Ирина Станиславовна

УДК 621.793.7

РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ
ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОВЫШЕННОЙ
ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

05.03.06 —

технология и оборудование для сварки
и родственных процессов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Киев 1997

21.741

АВ 36.996

Работа выполнена в Инст

ЛННБ України ім.В.Стефаника

Научный руководитель:



00760996 (.)

Официальные оппоненты:

доктор технических наук
ФИАЛКО Н.М.

кандидат технических наук
КОРАБ Г.П.

Ведущее предприятие:

УкрНИИСП, г. Киев

Направляем Вам для ознакомления автореферат диссертации м. н. с. Свиридовой И.С. Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения принять участие в заседании специализированного ученого совета или прислать свои отзывы (2 экз., заверенных гербовой печатью) по адресу: 252650, Киев-5, ГСП, ул. Боженко, 11, ученому секретарю спецсовета.

Защита диссертации состоится "5" марта 1997г. в 10⁰⁰ час. на заседании специализированного совета (шифр К 50.02.02) при Институте электросварки им. Е.О. Патона НАНУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке института.

Автореферат разослан "30" января 1997г.

Ученый секретарь
специализированного совета

доктор технических наук
А.А. Бондарев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена разработке материалов и технологии газотермического напыления композиционных покрытий на основе полимеров. Данные покрытия обладают повышенной износо- и коррозионной стойкостью, что позволяет эффективно применять их для защиты деталей и узлов химического оборудования.

Актуальность тем. Проблема защиты поверхностей крупногабаритных изделий, работающих в условиях износа и в агрессивных средах, сохраняет свою актуальность на современном этапе развития техники. Для решения этой проблемы все более широкое применение находят способы газотермического напыления (ГТН) покрытий. Высокая производительность этого процесса, возможность регулирования теплового режима напыления, получение покрытий толщиной от десятков микрометров до нескольких миллиметров как на ограниченных участках изделий, так и на больших поверхностях практически без ограничения размеров обуславливают высокую универсальность газотермического напыления, которое позволяет наносить покрытия с широким спектром служебных свойств — износостойкие, коррозионностойкие, электроизоляционные и др.

Для газотермического напыления покрытий используют большое разнообразие материалов от самых тугоплавких металлов, оксидов, карбидов и т.п. до полимеров. В последнее время возрастает интерес к созданию композиционных покрытий на основе полимеров и в частности, металлополимерных покрытий (МПП), поскольку композиционные металлополимерные покрытия обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с полимерными и металлическими за счет комбинации положительных свойств полимеров и металлов.

Введение в полимерную среду твердых дисперсных веществ неорганической и органической природы осуществляется с целью улучшения эксплуатационных характеристик материалов. При этом на физико-механические и служебные свойства кристаллизующихся полимеров определяющее влияние оказывает структура надмолекулярных образований в граничных слоях и в объеме наполненного полимера, изменяющаяся по мере удаления от поверхности наполнителя. Влияние наполнителя определяется свойствами поверхности его частиц, толщиной межфазных слоев и физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела фаз. При газотермическом напылении эти процессы играют особую роль, т.к. температура нагрева частиц наполнителя может существенно превосходить температуру деструкции полимерного связующего. Поэтому возникает необходимость изучения воздействия высокоэнтальпийных тепловых потоков в процессе формирования газотермических покрытий из наполненных

ЛНБ им. В. Стефаника
АН України

полимеров на их физико-химические, механические, эксплуатационные характеристики.

Цель работы состоит в определении закономерностей влияния условий газотермического напыления, состава композиции на основе полимеров на свойства напыленных слоев и разработка на основе этого технологии получения композиционных металлополимерных покрытий с комплексом повышенных физико-механических и эксплуатационных свойств.

В диссертационной работе решаются следующие задачи:

1. Теоретическое и экспериментальное исследование объемных температурных полей в процессе формирования металлополимерных покрытий при различных технологических параметрах газопламенного и воздушно-газового плазменного напыления, в зависимости от состава напыляемых материалов и конструкций композиционного покрытия.

2. Экспериментальное исследование влияния методов и режимов газотермического напыления на структуру формируемых металлополимерных покрытий.

3. Определение влияния природы органических и неорганических дисперсных наполнителей и их объемного содержания в исходных порошковых смесях на структуру и служебные свойства металлополимерных покрытий.

4. Разработка технологий газотермического напыления металлополимерных покрытий, ее практическое применение.

Автор защищает:

1. Теоретические исследования и экспериментальные данные процесса теплопереноса при формировании металлополимерных газотермических покрытий.

2. Закономерности формирования структуры газотермических металлополимерных покрытий в зависимости от способа напыления, состава полимерных порошков и используемых наполнителей, параметров процесса напыления.

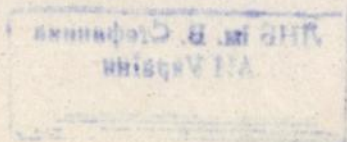
3. Закономерности влияния структуры газотермических МПП на их физико-механические характеристики, износостойкость в условиях трения скольжения, газоабразивного изнашивания, коррозионную стойкость.

4. Новые практические решения по применению разработанных МПП.

Научная новизна работы.

1. Впервые разработана математическая модель процесса нагрева формирующегося слоя металлополимерного газотермического покрытия под воздействием газовой струи, позволяющая оценить условия получения плотных покрытий с минимальной термодеструкцией полимера.

2. Установлено, что плотность теплового потока, обеспечивающая получение плотного покрытия при минимальной деструкции полимера связана с теплофизическими характеристиками напыляемого полимерного материала, доля



находиться в пределах $(0,5 \dots 1,5) \cdot 10^6$ Вт/м², в связи с чем метод газоплазменного напыления является предпочтительным по сравнению с воздушно-газовым плазменным при формировании полимерных и металлополимерных покрытий на основе как реактопластов, так и термопластов.

3. Показано, что введение в качестве наполнителей порошков сплавов Fe-B и Fe-Ni-B ингибирует процесс окисления и уменьшает термоокислительную деструкцию при формировании газотермических покрытий на основе полимеров.

4. Установлены оптимальные концентрации добавок порошков алюминия и износ- и коррозионных сплавов Fe-B и Fe-Ni-B в полимерную матрицу. Показано, что введение 5-30 % (об.) металлических наполнителей обеспечивает максимальную износ- и коррозионную стойкость.

Практическая ценность. Разработанные материалы и технология газотермического напыления были применены для восстановления и упрочнения изношенных деталей на предприятиях химической промышленности: центробежных насосов типа X20/31-T-C (корпус насоса, рабочее колесо, вал рабочего колеса), деталей и узлов реакторов, шнековых питателей. Эксплуатационная проверка восстановленных деталей центробежных насосов показала увеличение ресурса их работы в 2-3 раза, узлов реакторов - в 2,5-3,5 раза, шнековых питателей - в 4 раза. Технология внедрена на ремонтном участке Ивано-Франковского отраслевого производственного управления "Оргхим" и на Днепропетровском лакокрасочном заводе с экономическим эффектом в 350 тыс. руб. и 1127 тыс. руб. соответственно (в ценах 1992 и 1993 г.г.).

Апробация работы. Основные научные положения диссертации докладывались и обсуждались на 1 Международной конференции по конструкционным и функциональным материалам "КФМ-93" (Львов, 1993 г.), конференциях "Состояние и перспективы восстановления и упрочнения деталей машин" (Москва, РФ, 1994 г.), "Производство и ремонт механизмов и машин в условиях конверсии" (Ялта, Украина, 1995 г.), "Защитные металлические и неметаллические покрытия" (Киев, 1995 г.), "Ресурс-, энергосберегающие и экологически чистые технологии в производстве деталей из композиционных материалов" (Киев, 1995 г.), Международных конференциях "Напыления и покрытия - 95" (Санкт-Петербург, РФ, 1995 г.), "Лазерные и физико-технические методы обработки материалов" (Киев, 1995 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, основных выводов, списка литературы из 101 наименования и приложений. Работа изложена на 124 стр. машинописного текста, содержит 22 рисунка, 27 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выполнения работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна полученных результатов и их практическая ценность, положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен критический обзор литературы по теме диссертационной работы.

Рассмотрены основные методы получения композиционных покрытий на основе полимеров, определены преимущества получения МПП методами ГТН и изложены особенности технологии газотермического напыления композиционных покрытий на основе полимеров. Изложены закономерности формирования свойств композиционных покрытий. Рассмотрены примеры применения покрытий для восстановления и упрочнения деталей машин и механизмов. Обращено внимание на то, что вопрос создания технологических процессов газотермического напыления металлполимерных покрытий до настоящего времени не был решен.

В результате сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе приведены характеристики объектов исследования, технологическое оборудование для получения композиционных покрытий на основе полимеров, рассмотрены методики исследования структуры и свойств материалов и покрытий.

В третьей главе изложены результаты анализа процессов теплопереноса при формировании газотермических покрытий на основе полимерных материалов.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния условий напыления на структуру газотермических покрытий на основе полимерных материалов.

В пятой главе представлены результаты исследований физико-механических характеристик композиционных покрытий, износо- и коррозионной стойкости газотермических покрытий.

В шестой главе приведена технология ГТН композиционных покрытий на основе полимеров и приведены примеры их промышленных испытаний.

В основных выводах кратко сформулированы результаты работы.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использованы современные методы исследования структуры покрытий: электронную растровую (микроскоп GSM-50) и оптическую (микроскоп МУ-2, МИМ-8) микроскопию, рентгеноструктурный анализ (дифрактометр ДРОН-3), дифференциально-термический анализ и термогравиметрию (ДТА, дериватограф D-1000, OD-102), микрокалориметрический анализ (микрокалориметр ДСМ-2М при скорости сканирования 1-16 К/мин), ИК-спектроскопия (спектрометр UR-20). Физико-механические свойства покрытий определяли на разрывной машине РМУ-005-1 по ГОСТ 14336-81 при скорости деформирования 0,8 мм/с.

Триботехнические испытания проводили на машине трения СМЦ-3 по схеме "вал-частичный вкладыв" при скорости скольжения 0,5 м/с и давлении 10 МПа без смазки и в условиях ограниченной смазки ИС-10 (30 капель/мин). Испытания покрытий на газообразивный износ проводили на центробежном ускорителе ЦУК-3М при скорости вращения диска ускорителя 6000 об/мин по ГОСТ 23.201-73. Коррозионную стойкость и электрохимическое поведение покрытий исследовали в синтетической морской воде. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали потенциостатическим методом при помощи электронного потенциостата П-5827М.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

На основе проведенного анализа в качестве напыляемых полимерных материалов были выбраны термопласты - порошкообразный полиэтилен низкого давления (ПЭНД); полиэтилентерефталат (ПЭТФ), порошок которого получали путем измельчения гранул на молотковой мельнице, предварительно охлаждая их в среде жидкого азота; порошки реактопластов - эпоксидные смолы ЭП-49Д/2, УП-3115. В качестве наполнителей использовали следующие неорганические, комплексорганические и органические материалы: пигмент фталоцианиновый синий (ФЦМ), поликарбонат (ПК), порошки алюминия АТ-150, сплава на основе Fe-B марки ПГ-Ж1 по ТУ ИЭС 733-89, ПГ-НЗ (Fe-Ni-B) и системы "медь-графит" (50 % Cu+50 % Gr). Композиционные составы готовили механическим смешением.

Важным фактором в процессе формирования металлополимерного покрытия является воздействие высокотемпературной газовой струи на систему "покрытие-основа", т.к. струя способствует проплавлению и растеканию полимерного материала на поверхности основы, что является принципиальным отличием этого технологического варианта ГТН от напыления металлических покрытий. С другой стороны избыточный нагрев поверхности может привести к окислению и деструкции полимерной составляющей. В связи с этим проведен анализ тепловых явлений, проходящих при формировании газотермических МП, а именно уровень и распределение температур в пятне нагрева высокотемпературной газовой струей и перепад температур по толщине покрытия. Для изучения закономерностей изменения теплового состояния системы "покрытие - основа" были поставлены следующие задачи: 1) сравнительный анализ особенностей температурных режимов рассматриваемых систем для металлических, полимерных и металлополимерных покрытий; 2) оценка тепловых состояний металлической основы с металлополимерными покрытиями при использовании различных методов напыления - газопламенного и плазменно-дугового; 3) оценка необходимых термических условий напыления металлополимерных покрытий при использовании полимерных и металлических слоев из различных материалов; 4) анализ темпе-

ратурных полей в пятне нагрева при напылении многослойных металлополимерных покрытий.

Математическая постановка квазистационарной трехмерной задачи теплопереноса для слоисто-неоднородной системы "многослойное покрытие - основа", в подвижной системе координат, связанной с источником энергии, имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda(y, z) \frac{\partial t}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\lambda(y, z) \frac{\partial t}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda(y, z) \frac{\partial t}{\partial z} \right] - \rho_v(y, z) \cdot v \frac{\partial t}{\partial z} = 0;$$

$$(0 < x < x_1, \quad -\infty < z < +\infty)$$

$$0 < y < y_1(n), \quad y_1(n) = \begin{cases} b_1 & \text{при } n=1, \\ b_2 & \text{при } n=2, \\ b_{n+1} & \text{при } n=N \end{cases}$$

где n - номер напыляемого слоя покрытия; N - общее количество напыленных слоев покрытия; b_1 - толщина основы; b_2 - суммарная толщина основы и одного слоя покрытия; b_3 - общая толщина основы и двух слоев покрытия; b_{n+1} - суммарная толщина основы и N слоев покрытия.

Задача решалась на основе метода полных полиаргументных систем.

В результате расчетов установлено, что газопламенный метод напыления является предпочтительным по сравнению с плазменно-дуговым для напыления МПП, поскольку более высокая плотность теплового потока в случае плазменного напыления по сравнению с газопламенным ($1,465 \cdot 10^6$ Вт/м² и $0,89 \cdot 10^6$ Вт/м² соответственно) приводит к повышению перегрева внешнего полимерного слоя, а также к более значительной неравномерности температурного поля.

Показано, что температурный режим исследуемого объекта зависит от напыляемого полимерного материала. Максимально допустимая плотность подводимого теплового потока - q_{max} связана с температурой плавления напыляемого материала - $t_{пл}$. Большим значениям $t_{пл}$ отвечают более высокие значения q_{max} , так для эпоксидной смолы с $t_{пл} = 180^\circ\text{C}$ - $q_{max} = 0,8907 \cdot 10^6$ Вт/м², полиэтилена с $t_{пл} = 125^\circ\text{C}$ - $q_{max} = 0,508 \cdot 10^6$ Вт/м², полиэтилентерефталата с $t_{пл} = 265^\circ\text{C}$ - $q_{max} = 1,3750 \cdot 10^6$ Вт/м².

Отмечено, что при одной и той же плотности теплового потока максимально достигаемая температура поверхности в системе "покрытие-основа" t_{max} в условиях получения полимерного покрытия существенно превышает эту величину в случае металлического покрытия. При напылении покрытий из эпоксидной смолы $t_{max} = 195^\circ\text{C}$, а в случае алюминия $t_{max} = 94^\circ\text{C}$. На этот показатель влияет и структура МПП. Значение этой максимальной температуры системы снижается в случае напыления наполненного металлополимерного покрытия (ЭП-49Д/2+30% (об.) Al) - $t_{max} = 105^\circ\text{C}$ по сравнению с напылением слоистого покрытия $t_{max} = 194^\circ\text{C}$, что объясняется более высоким термическим сопротивлением по-

лимерного слоя покрытия. Установлены существенные отличия температурных перепадов по толщине покрытия Δt_n слоя металлических, полимерных и ИПП. Согласно полученным данным величины наибольших температурных перепадов Δt_n составляет 1,7; 5,0; 99; 101 °С соответственно для покрытий из алюминия, наполненного и слоистого покрытия (алюминий)-(эпоксидная смола) и покрытия из эпоксидной смолы, что обусловлено отличиями теплопроводящих свойств рассматриваемых материалов покрытий.

Анализ показал, что изменение характеристик материала металлического подслоя в слоистом металлополимерном покрытии не оказывает существенного влияния на условия теплоподвода при напылении на данный слой одного и того же полимерного покрытия, т.е. определяющее влияние на специфику тепловых процессов оказывает полимерный слой при незначительной роли металлического. Так при напылении эпоксидной смолы ЗП-49Д/2 на подслои из различных материалов (алюминия, никеля и сплава Fe-B (ПГ-Ж1)) максимально допустимая плотность подводимого теплового потока во всех рассматриваемых случаях составляла $q_{max} = 0,8907 \cdot 10^6$ Вт/м², при этом наибольшее значение максимальной температуры наблюдается в случае покрытия из сплава Fe-B ($t_{max} = 203$ °С), наименьшее - для алюминиевого слоя ($t_{max} = 194$ °С).

При ГТН многослойных металлополимерных покрытий для избежания перегрева покрытия и деструкции полимера необходима корректировка условий теплоподвода при нанесении каждого последующего слоя полимера путем изменения параметров режима напыления (скорость источника нагрева, дистанция напыления и т.д.).

С целью проверки результатов расчетно-теоретического анализа процессов формирования газотермических композиционных покрытий на основе полимеров выполнено исследование влияния условий напыления на структуру покрытий.

Установлено, что метод газопламенного напыления является предпочтительным по сравнению с плазменным для напыления покрытий как из термогластов, так и из реактопластов. Основным критерием образования покрытий, получаемых из термореактивных порошков на основе эпоксидных связующих, является процентное содержание трехмерной структуры полимера в составе покрытия. Методом ДТА и определением гельфракции по массе нерастворимого остатка путем экстракции навески покрытия в органическом растворителе показано, что степень сшивки покрытий, получаемых при газопламенном напылении эпоксидной смолы УП-3115 (УГПЛ-П - 71%, УГПТ-П - 84%) выше, чем у покрытий, сформированных при плазменном напылении ("Киев-7" - 12,5%, УПУ-8 - 32,5%), что свидетельствует о более сформированной трехмерной структуре. При плазменном напылении частицы эпоксидной смолы подвержены не только термическому

воздействию, но и влиянию ультрафиолетового излучения и активных частиц плазмы, в результате воздействия которых ускоряется процесс сшивания полимерной матрицы. Однако, продолжительность воздействия плазменной струи на частицу полимера значительно меньше, чем при газопламенном напылении, за счет большей скорости полета частиц в плазменной струе. Это является причиной меньшей степени сшивки полимера в покрытиях, полученных плазменным способом. При напылении полимерных покрытий методами плазменной технологии термопласты оказываются под воздействием более жестких тепловых режимов по сравнению с газопламенным напылением, что оказывает влияние на химическое строение макромолекул и приводит к увеличению термодеструкции ПЭНД на 15%, о чем свидетельствует интенсивность полос ИК-спектрального анализа при 910 см^{-1} , указывающая на повышение содержания двойных связей в результате деструкции полимера.

Общей наблюдаемой закономерностью для покрытий на основе ПЭНД и ПЭТФ является существенное ухудшение физико-химических свойств материала покрытий, получаемых ГТН, по сравнению с исходными порошками. ПЭНД в процессе напыления претерпевает заметные изменения как химического строения (табл. 1), так и надмолекулярной структуры (табл. 2). В ИК-спектрах наполненных покрытий, полученных при ГТН, появляется интенсивная полоса при 1720 см^{-1} , свидетельствующая об окислении ПЭНД с образованием карбонильных групп. Причем увеличение содержания металлической компоненты в полимере приводит к увеличению интенсивности полосы. Хотя при содержании наполнителя в количестве (5-10)% об. окисление ПЭНД уменьшается по сравнению с напыленным исходным полимером. Заметно возрастает интенсивность полосы при 910 см^{-1} , что указывает на повышение содержания двойных связей в результате деструкции полимера.

Введение наполнителей способствует увеличению степени структурной упорядоченности макромолекул в процессе монолитизации и формирования покрытий ПЭНД при содержании металлического компонента (5-10)% об., о чем свидетельствует (по данным ДТА и ДСК) рост энтальпии и энтропии плавления материала покрытий.

На рис. 1 представлены результаты ДТА образцов ПЭТФ, подготовленных разными способами. Появление высокотемпературного экзотермического эффекта при $T=536 \text{ K}$ на кривой исходного материала соответствует началу термоокислительной деструкции полимера и является следствием процесса получения порошка путем механического дробления гранул ПЭТФ. Введение наполнителей ингибирует процесс окисления поверхности частиц (кривые 5, 6, 7, 8 рис. 1), т.е. препятствует появлению в расплаве материала низкомолекулярных продук-

тов термоокислительной деструкции, что существенно влияет на изменение механических характеристик покрытий и позволяет получать надмолекулярную структуру, схожую со структурой пленок, сформированных в вакууме.

Таблица 1.

Данные ИК-спектроскопии по влиянию газового пламени на структуру металлополимерных покрытий на основе ПЭНД

Напыляемый материал	Отношение оптических плотностей полос поглощения			
	$\frac{D_{731}}{D_{720}}$	$\frac{D_{010}}{D_{720}}$	$\frac{D_{1720}}{D_{720}}$	$\frac{D_{3450}}{D_{720}}$
	ПЭНД исходный (порошок)	0,77	0,01	0,00
ПЭНД	0,85	0,16	0,40	0,28
ПЭНД + 5% (об.) ПГ-НЗ	0,80	0,12	0,35	0,21
ПЭНД + 10% (об.) ПГ-НЗ	0,82	0,12	0,38	0,24
ПЭНД + 30% (об.) ПГ-НЗ	1,08	0,19	0,45	0,35

Таблица 2.

Результаты рентгеноструктурного анализа газотермических покрытий

Напыляемый материал	Степень кристалличности	Размеры кристаллитов L, А	
		линия 110	линия 200
		ПЭНД исходный (порошок)	0,59
ПЭНД	0,57	202,59	122,510
ПЭНД + 5% (об.) ПГ-НЗ	0,64	415,58	181,920
ПЭНД + 10% (об.) ПГ-НЗ	0,69	415,58	89,540
ПЭНД + 30% (об.) ПГ-НЗ	0,57	128,89	159,420

Отмечено, что введение наполнителей может изменять соотношение между механизмами кристаллизации в зависимости от степени переохлаждения. В частности наличие в расплаве дисперсных частиц красителя способствует про-

цессу гетерогенного зародышеобразования на их поверхности. Присутствие макромолекул ПК в расплаве замедляет процесс диффузионной кристаллизации макромолекул ПЭТФ при малых степенях переохлаждения. Все это приводит, во-первых, к замедлению скорости кристаллизации, о чем можно судить по уменьшению размеров кристаллитов и степени кристалличности материалов, и, во-вторых, к формированию не тождественной по отношению к исходной пленки надмолекулярной структуры, о чем свидетельствует изменение межслоевого расстояния и уменьшение размеров зерен в наполненных пленках.

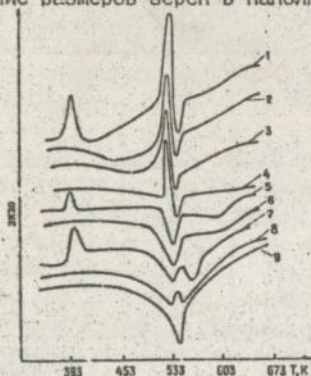


Рис. 1. Термограммы ПЭТФ (ДТА): 1 - исходный порошок; 2 - порошок, термобработанный при 453 К в течение 5 мин; 3 - ПЭТФ, напыленный на установке УГПЛ-П; 4 - порошок, нагретый до температуры плавления в вакууме; 5 - порошок с добавкой 0,3% по массе ФЦМ (механическая смесь); 6 - ПЭТФ+0,3% по массе ФЦМ, напыленный на установке УГПЛ-П; 7 - с добавкой 2,5% по массе ПК (механическая смесь); 8 - ПЭТФ+0,3% по массе ФЦМ+2,5% по массе ПК, напыленный на установке УГПЛ-П; 9 - гранулы, полученные холодным прессованием.

Расплав ПЭТФ представляет собой коллоидную гетерогенную систему, состоящую из высокомолекулярного компонента исходного материала и продуктов термоокислительной деструкции. Важную роль в таких системах играют межфазные явления, во многом определяющие физико-химические и механические свойства смесей полимеров. В ходе кристаллизации расплава происходит миграция низкомолекулярных продуктов в межфазную область дисперсной системы. Так как такая миграция должна сопровождаться уменьшением межфазного натяжения, то процесс этот становится термодинамически выгодным и приводит к обогащению поверхностного слоя и границ зерен низкомолекулярными вещества-

ми. В области контакта двух компонентов могут наблюдаться морфологические изменения, способствующие возникновению локальных сдвиговых дефектов, а следовательно, и микротрещин, что является причиной низких механических характеристик пленок.

Важным технологическим моментом при формировании полимерных и композиционных покрытий на основе полимеров методами ГТН является фракционный состав полимерных материалов. Показано, что для получения полимерных покрытий необходимо использовать материалы узких фракций 150-200 мкм. Т.к. уменьшение размера частиц приводит к увеличению термоокислительной деструкции полимера, а использование частиц размером 300-400 мкм приводит к снижению коэффициента использования материала в процессе напыления.

В результате исследований установлено, что воздействие пламени на частицы ПЭНД и ПЭТФ приводит к ухудшению физико-механических характеристик покрытий по сравнению с покрытиями, получаемыми прессованием и пленок, полученных напылением материала по трафарету с последующей термообработкой в термошкафу, т.к. полимерный материал при газопламенном напылении под воздействием пламени в процессе формирования покрытий интенсивно окисляется, что приводит к термодеструкции с образованием низкомолекулярных продуктов в покрытии. Прочность при растяжении для покрытий из ПЭНД и композиционных покрытий на его основе с добавлением порошка сплава Fe-Ni-B (ПГ-ИЗ) уменьшается в 1,5 раза. Прочность на разрыв для покрытий из ПЭТФ и композиционных покрытий на его основе с добавлением красителя фталоцианинового синего (ФЦС) и поликарбоната (ПК) 3 и 2,5 % по массе соответственно уменьшается в 1,2-1,3 раза, относительное удлинение - 1,2-1,7 раз.

Коррозионные испытания показали, что скорость коррозии образцов из Ст 3 с покрытием ЭП-49Д/2+30% (об.) ПГ-Ж1 в 75 раз, а с покрытием ПЭНД+30% (об.) ПГ-Ж1 в 30 раз ниже, чем скорости коррозии этого образца с напыленным покрытием из сплава ПГ-Ж1 в морской среде (табл.3). Это обусловлено тем, что в первом случае покрытие содержит развитую трехмерную структуру и меньше низкомолекулярных продуктов термоокислительной деструкции, чем во втором.

Металлополимерные газотермические покрытия являются перспективными для защиты деталей, работающих в условиях трения скольжения. Введение в полимерную матрицу ПЭНД наполнителя - порошка ПГ-ИЗ в количестве 5-30 об.% приводит к повышению триботехнических характеристик газотермических металлополимерных покрытий за счет увеличения их абразивной стойкости, теплопроводности и нагрузочной способности. В условиях трения скольжения без смазки коэффициент трения уменьшается при этом в 1,2-1,5 раза, интенсив-

ность изнашивания - в 7,3-18 раз, объемная температура вкладыша снижается на 30⁰С (рис. 2). Введение добавок твердой смазки (5-10 % об.) в виде порошка системы "медь-графит" приводит к снижению коэффициента трения в 2 раза (с 0,38 до 0,19), интенсивности изнашивания на два порядка и объемной температуры вкладыша на 50⁰С. В условиях трения с ограниченной смазкой по сравнению с литой бронзой объемнонаполненные газопламенные покрытия данного состава обладают в 2,2 раза меньшим коэффициентом трения и почти на порядок большей износостойкостью при меньшей повреждаемости контртела.

Таблица 3.

Коррозионная стойкость газотермических МПП в морской воде

N п/п	Материал покрытия	Общие испытания		Электрохимические исследования	
		Время испытаний, ч	Скорость коррозии, г/м ² *ч.	Потенциал коррозии, В	Скорость коррозии, А/см ²
1	ПЭНД	700	0,240	-	-
2	ПЭНД+30%(об.)ПГ-Ж1	700	0,100	-0,37	1,0*10 ⁻⁷
3	ЗП-49Д/2	700	0,063	-	-
4	ЗП-49Д/2+ +30%(об.)ПГ-Ж1	700	0,045	-0,33	4,0*10 ⁻⁸
5	ПГ-Ж1	360	0,060	-0,36	3,0*10 ⁻⁶

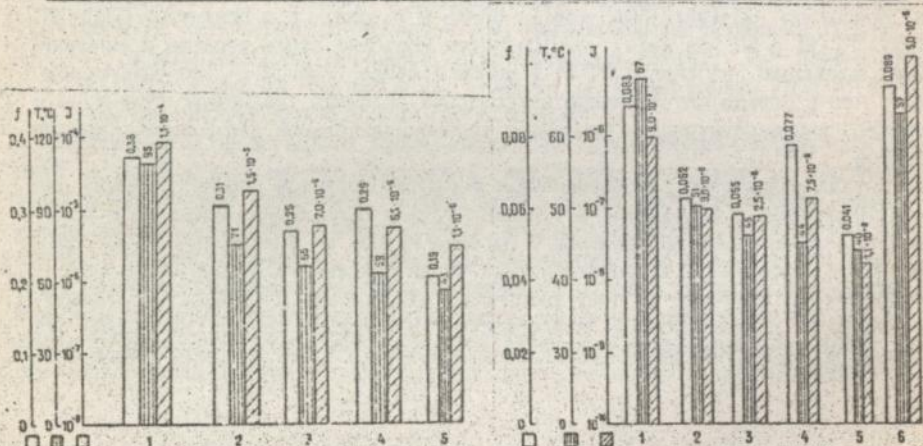


Рис. 2. Влияние состава газопламенных покрытий на основе ПЭНД на триботехнические характеристики при трении без смазки (а) и с полачей масла ИС-20 (б); 1 - ПЭНД; 2 - ПЭНД+5 об. % ПГ-НЗ (Fe₄₀Ni₄₀B₂₀); 3 - ПЭНД+10 об. % ПГ-НЗ; 4 - ПЭНД+30 об. % ПГ-НЗ; 5 - ПЭНД+10 об. % ПГ-НЗ+5 об. % (медь-графит); 6 - бронза литая марки Вр0-10.

Показано, что введение в полимерные матрицы из ПЭНД и эпоксидной смолы ЭП-49Д/2 порошка сплава Fe-Ni-B и алюминия в количестве 5-10 % (об.) приводит к увеличению износостойкости газотермических покрытий в условиях газообразного изнашивания в 1,2-1,3 раза по сравнению с ненаполненным полимерным покрытием за счет повышения твердости покрытия в результате введения твердых металлических включений, высоких демпфирующих свойств полимерной матрицы. Установлено, что износостойкость покрытий в значительной степени зависит от угла атаки абразива и для покрытий на основе ПЭНД он минимален при 90° , а покрытий на основе эпоксидной смолы ЭП-49Д/2 - при 15° .

На основе результатов проведенных исследований была разработана технология получения композиционных газотермических покрытий на основе полимеров. Были выработаны рекомендации по аппаратуре и технологическим режимам ГТН коррозионно- и износостойких композиционных покрытий на основе полимеров, предназначенных для восстановления и упрочнения деталей и узлов на предприятиях химической промышленности: центробежных насосов типа Х20/31-Т-С (корпус насоса, рабочее колесо, вал рабочего колеса), деталей и узлов реакторов, шнековых питателей. Эксплуатационная проверка восстановленных деталей центробежных насосов показала увеличение ресурса их работы в 2-3 раза, узлов реакторов - в 2,5-3,5 раза, шнековых питателей - в 4 раза. Технология внедрена на ремонтном участке Ивано-Франковского отраслевого производственного управления "Оргхим" и на Днепропетровском лакокрасочном заводе с экономическим эффектом в 350 тыс. руб. и 1127 тыс. руб. соответственно (в ценах 1992 и 1993 г.г.).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана математическая модель процесса нагрева формирующегося слоя металлополимерного покрытия под воздействием высокотемпературной газовой струи. В результате ее использования установлено, что для напыления полимерных материалов с получением плотных покрытий при минимальном содержании низкомолекулярных продуктов термоокислительной деструкции плотность теплового потока должна находиться в пределах $0,5 \cdot 10^6 \dots 1,4 \cdot 10^6$ Вт/м². В связи с этим для напыления МПП газопламенный метод является предпочтительным по сравнению с плазменно-дуговым.

2. Установлено, что максимально допустимая плотность теплового потока связана с теплофизическими характеристиками напыляемого материала и составляет в случае эпоксидной смолы $0,89 \cdot 10^6$ Вт/м², полиэтилена - $0,5 \cdot 10^6$

Вт/м², полиэтилентерефталата - $1,37 \cdot 10^6$ Вт/м². При одной и той же интенсивности теплового воздействия высокотемпературной газовой струи на поверхность формирующегося покрытия наиболее высокие температуры в верхнем слое покрытия достигаются в случае напыления чистых полимеров или при слоистой структуре МПП (195 - 200 °С). В случае напыления наполненного металлополимерного покрытия температура системы снижается на 50-60 °С.

На основании результатов математического моделирования выработаны технологические рекомендации ГТН МПП (скорость перемещения источника нагрева, дистанция напыления и др.).

3. Показано, что появление низкомолекулярных продуктов термоокислительной деструкции в результате нагрева полимерных порошков в высокотемпературной газовой струе является одним из определяющих факторов при формировании надмолекулярной структуры в процессе нанесения газотермических композиционных покрытий.

4. Показано, что введенные в состав полимерных материалов (полиэтилена-ПЭНД и полиэтилентерефталата-ПЭТФ) частицы порошков сплавов Fe-Ni-B и Fe-B, алюминия, а также органических дисперсных наполнителей (красителя фталоцианинового синего-ФЦМ и полидисперсного поликарбоната-ПК) являются искусственными центрами структурообразования, что приводит к уменьшению размеров кристаллитов и повышению физико-механических свойств покрытий. При малых степенях наполнения полимерных материалов (до 10 об.% металлическим наполнителем и 0,3% по массе ФЦМ и 2,5% по массе ПК) наблюдается снижение степени окисления материала покрытия в процессе напыления. Дальнейшее увеличение содержания наполнителей приводит к увеличению окисления полимерных материалов в процессе газотермического напыления по сравнению со случаем напыления чистых полимеров на 25-30%.

5. Показано, что скорость коррозии в морской воде образцов из Ст3 с объемнонаполненным МПП из эпоксидной смолы ЭП-49Д/2+30% (об.) Fe-B и ПЭНД+30% (об.) Fe-B ниже, чем скорости коррозии этого образца с напыленным покрытием из сплава Fe-B в 75 и 30 раз соответственно. Это обусловлено тем, что в случае напыления МПП с ЭП-49Д/2 покрытие содержит развитую трехмерную структуру и меньше низкомолекулярных продуктов термоокислительной деструкции, чем в МПП с ПЭНД.

6. Установлено, что введение в полимерную матрицу из ПЭНД порошка сплава Fe-Ni-B в количестве 5-30 об.% приводит к повышению триботехнических характеристик газотермических металлополимерных покрытий за счёт увеличения их абразивной стойкости, теплопроводности и нагрузочной способности. В условиях трения скольжения без смазки коэффициент трения уменьшается при

этом в 1,2-1,5 раза, интенсивность изнашивания - в 7,3-18 раз, объемная температура вкладыша снижается на 30⁰С. Введение добавок твердой смазки (5-10 % об.) в виде порошка системы "медь-графит" приводит к снижению коэффициента трения в 2 раза (с 0,38 до 0,19), интенсивности изнашивания на два порядка и объемной температуры вкладыша на 50⁰С. В условиях трения с ограниченной смазкой по сравнению с литой бронзой объемнонаполненные газопламенные покрытия данного состава обладают в 2,2 раза меньшим коэффициентом трения и почти на порядок большей износостойкостью при меньшей повреждаемости контртела.

7. Показано, что введение в полимерные матрицы из ПЭНД и ЭП-49Д/2 порошка сплава Fe-Ni-B или алюминия в количестве 5-10 % (об.) приводит к увеличению износостойкости газотермических покрытий в условиях газоабразивного изнашивания в 1,2-1,3 раза по сравнению с ненаполненным полимерным покрытием за счет сочетания повышенной твердости покрытия с высокими демпфирующими свойствами полимерной матрицы. Установлено, что износостойкость покрытий в значительной степени зависит от угла атаки абразива, причем для покрытий на основе ПЭНД он минимален при 90⁰, а покрытий на основе эпоксидной смолы ЭП-49Д/2 - при 15⁰.

8. В результате промышленной проверки разработанной технологии установлено, что нанесение МПП позволяет повысить износостойкость корпуса, рабочего колеса и вала рабочего колеса центробежного насоса Х20/31-ТС, узлов и деталей реакторов и шнековых питателей в 2,0, 3,5-4,0, 2,5-3,0 раза, соответственно.

Основные результаты диссертации освещены в работах:

1. Скороход А.З., Свиридова И.С., Коржик В.Н. Влияние предварительной механической обработки в процессе получения порошка полиэтилентерефталата на структурные и механические свойства формируемых из него покрытий//Механика композит. материалов. - 1994. - Т.30, №4. - С. 455-463.

2. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Коржик В.Н. Влияние дисперсных наполнителей на износостойкость газотермических металлополимерных покрытий//Автоматическая сварка. -1987. - №2. - С. 19-24.

3. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Коржик В.Н., Стухляк П.Д. Металлополимерные газотермические покрытия: получения и свойства. - Киев, 1995. - (Препр./НАН Украины. Ин-т электросварки им. Е.О. Патона ИЭС-95-1) - 48 с.

4. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Стухляк П.Д., Коржик В.Н. Электроизоляционные свойства композиционных материалов и покрытий на основе эпоксидных связующих и проблемы их создания. - Киев, 1995. - (Препр./НАН Украи-

ны. Ин-т электросварки им. Е.О. Патона ИЭС-95-2)- 40 с.

5. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Скороход А.З. и др. Вплив методів нанесення на структуру газотермічних металополімерних покриттів на основі епоксидних смол// Сб. докл. 1 Міжнарод. конференції по конструкційним і функціональним матеріалам "КФМ-93"-Львов-1993. - С. 58-62.

6. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Коржик В.Н. Создание металлополимерных покрытий методом газотермического напыления// Производство и ремонт механизмов и машин в условиях конверсии: Тез. докл. конф.-К.: УДЭНТЗ, 1995. - С. 14.

7. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Коржик В.Н. Структурные особенности металлополимерных газотермических покрытий на основе эпоксидных смол// Лазерные и физико-технические методы обработки материалов: Тез. докл. междунар. конф.-К.: УДЭНТЗ, 1995. - С. 25.

8. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Коржик В.Н. Влияние условий напыления на структуру и свойства газотермических покрытий на основе полимерных материалов//Защитные металлические и неметаллические покрытия: Тез. докл. междунар. конф.-К.: УДЭНТЗ, 1995. - С.12.

9. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Коржик В.Н. Использование композиционных газотермических покрытий для восстановления и ремонта деталей машин химической промышленности//Ресурсо- и энергосберегающие технологии в машиностроении: Тез. докл. междунар. конф.-К.: УДЭНТЗ, 1995. - С. 47.

10. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Скороход А.З., Коржик В.Н. Структура и механические свойства композиционных покрытий, получаемых из порошков на основе полиэтилентерефталата//Напыления и покрытия-95: Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конфер. 31.05.-2.06.1995. Санкт-Петербург.-Санкт-Петербург, "Полиплазма", 1995.- С. 44-47.

11. Борисов Ю.С., Свиридова И.С., Коржик В.Н. Структурные особенности композиционных газотермических покрытий на основе полиэтилентерефталата//Ресурсо-, энергосберегающие и экологически чистые технологии в производстве деталей из композиционных материалов: Тез. докл. междунар. конф.-К.: УДЭНТЗ, 1996. - С. 34.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

В [1, 10, 11] показано влияние метода обработки, органических добавок на формирование структуры композиционных покрытий на основе ПЭТФ, физико-механических свойств. В [2] исследовано влияние неорганических наполнителей на износостойкость в условиях трения скольжения и триботехнические характеристики металлополимерных покрытий на основе полиэтилена, полученных газотермическим напылением. В [3] проведен анализ современных подходов

к получению МПП, закономерности формирования их свойств и служебных характеристик, применение МПП. В [4, 5, 6, 7] проведен сравнительный анализ методов напыления на структуру покрытий, получаемых из эпоксидных смол. В [8] исследовано влияние твердых дисперсных веществ неорганической и органической природы на формирование структуры газотермических композиционных покрытий на основе полимеров. В [9] исследовано влияние дисперсных наполнителей органической природы на физико-механические и коррозионностойкие характеристики композиционных газотермических покрытий на основе ПЭФ.

АНОТАЦІЯ

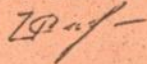
Свірідова І.С. Рукопис дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.03.06 "Технологія та устаткування для зварювання та споріднених процесів" на тему "Розробка матеріалів та технології газотермічного напылення композиційних покриттів на основі полімерів з підвищеною зносотривкістю до корозійної стійкості". Захищаються теоретичні та експериментальні дані процесу теплопереносу при формуванні композиційних металополімерних газотермічних покриттів, закономірності формування структури покриттів, а також впливу природи органічних та неорганічних дисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості, зносостійкість при різних видах зношування та корозійну стійкість, нові практичні рішення по застосуванню покриттів в хімічній промисловості.

Ключові слова: металополімерні покриття, наповнювач, полімер, газополуменеве покриття, зносостійкість.

ABSTRACT

Sviridova I.S. Thesis for a degree of the candidate of technical sciences in speciality 05.03.06 "Technology and equipment for welding and related processes" on subject "Development of materials and technology for thermal spraying of polymer-based composite materials with an increased corrosion and wear resistance". Defended are theoretical and experimental data on the process of heat transfer during formation of composite metal-polymeric thermal-spray coatings, principles of formation of the coating structures and the effect of a nature of organic and inorganic dispersed fillers on physical-mechanical properties, wear resistance under differing wear conditions and corrosion resistance, as well as new practical solutions on the application of the coatings in chemical engineering.

Key words: metal-polymeric coatings, filler, polymer, flame spraying, wear resistance.



442320

AB 36.996