

Напряженное состояние и износостойкость полимерных покрытий

© В.И. Веттегрень¹, А.Я. Башкарев², Р.И. Мамалимов¹, В.В. Сытов³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

³ ООО НПК „СТЭП“,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 января 2015 г.)

Порошки полиамидов РА 6 и РА 6,6 наносились на поверхность стали, нагретой до температур выше температур плавления этих полимеров. После остывания на поверхности формировались прочные износостойкие покрытия. Измерения показали, что при уменьшении толщины покрытий их износостойкость растет. Чтобы выяснить природу этого явления, методом инфракрасной спектроскопии измерены напряжения на полимерных молекулах в покрытиях из указанных полиамидов. Обнаружено, что в покрытиях скелет молекул полиамидов сжат. Этот эффект объяснен образованием координационных соединений между атомами азота, входящими в состав молекул полиамидов, и ионами Fe^{2+} . Сжатие скелета молекул приводит к увеличению их прочности и износостойкости покрытий.

1. Введение

Для повышения износостойкости тяжело нагруженных узлов трения машин перспективным направлением стало применение в них тонкослойных покрытий из полиамидов, нанесенных на металлическую подложку. Технология их создания довольно проста, но при этом они обладают высокой износостойкостью [1–3] и благодаря этому находят широкое применение в узлах трения тяжело нагруженных машин.

Некоторые исследователи заметили, что износостойкость и прочность полимерных покрытий заметно повышаются при уменьшении их толщины [1]. Это наблюдение объясняют следующими факторами.

1. С уменьшением толщины увеличивается скорость отвода тепла из зоны трения, т.е. снижается температура. Это приводит к уменьшению коэффициента трения и повышению прочности как самого покрытия, так и его адгезионной связи с металлом.

2. Известно, что коэффициенты теплового расширения полимера и металла различаются на порядок. Поэтому в покрытии возникают остаточные растягивающие напряжения, которые вызывают уменьшение остаточных напряжений прочности и износостойкости.

Большинство методов определения остаточных напряжений в полимерных покрытиях основано на измерении деформации металлической подложки после нанесения покрытия. При расчете напряжений обычно предполагается, что коэффициент теплового расширения полимера и модуль его упругости на границе с подложкой такие же, как и в блоке полимера. Но в последние годы было установлено, что вблизи границы с любым твердым телом прочность, модуль упругости, коэффициент теплового расширения, теплоемкость и теплопроводность покрытия заметно изменяются [4–10].

Поэтому возникла необходимость провести измерения напряжений в покрытиях другим методом, не зависящим от указанных предположений. В настоящей работе мы использовали метод, основанный на результатах анализа смещения полос в инфракрасных (IR) спектрах полимеров под действием механических напряжений. Известно, что деформация химических связей в молекулах полимера приводит к смещению частот их собственных колебаний [11–15]. Величина смещения частоты $\Delta\nu$ прямо пропорциональна относительной деформации ε молекул или локальному напряжению $\Sigma = E_C \varepsilon$ (E_C — модуль упругости молекулы) [11–15]

$$\Delta\nu = -G\nu(0)\varepsilon = \alpha\Sigma, \quad (1)$$

где G — параметр Грюнаизена, $\nu(0)$ — частота колебаний недеформированной молекулы и $\alpha = -\nu(0)G/E_C$. Величины $\nu(0)G$ и α могут быть определены экспериментально [11–13]. Таким образом, измеряя смещение частоты, можно найти величину деформации полимерной молекулы $\varepsilon = \Delta\nu/G\nu(0)$ и напряжения, которые нужно приложить, чтобы возникла эта деформация: $\Sigma = \Delta\nu/\alpha$.

Впервые таким методом были измерены деформации и напряжения в покрытиях из полиамидов 6 и 6,6 на стальной подложке в [16,17]. Настоящая работа продолжает цикл этих исследований.

2. Методика эксперимента

Для исследований были использованы покрытия из полиамида 6 (РА 6) и полиамида 6,6 (РА 6,6). Ранее они использовались в узлах трения тяжело нагруженных механизмов, в частности в гусеничном ходе экскаваторов, вкладышей подшипников в дизельных двигателях [2]

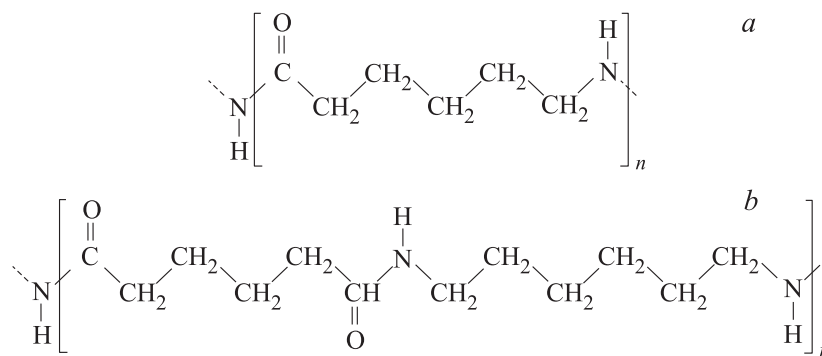


Рис. 1. Химическое строение мономерных звеньев ПА 6 (а) и ПА 6,6 (б).

и т.п. Поэтому определение напряжений в них вызывает наибольший интерес.

Молекулы этих полимеров состоят из нескольких тысяч последовательно соединенных мономерных звеньев. Их химическое строение показано на рис. 1. Важно, что, как увидим в дальнейшем, эти полимеры содержат в своем составе атомы азота.

Образцы представляли собой покрытия на пластинах сталей 45 и Ст. 3 размером $4 \times 30 \times 50$ мм, изготовленные из порошков дисперсностью $\sim 250 \mu\text{m}$. Перед нанесением покрытия для увеличения коэффициента отражения света пластины полировались алмазными порошками. Параметр шероховатости полированных пластин составлял $0.16 \mu\text{m}$. Толщина покрытия задавалась с помощью калибровочной рамки из алюминия. На стальную пластину устанавливалась рамка из алюминия, внутрь ее насыпали порошок полимера и покрывали его прокладкой из фторопласта. Затем пластина с порошком помещалась в пресс, в котором расплавлялся порошок при температуре 570 К и давлении 20 МПа. Пластина с расплавом вынимали из пресса и охлаждали до комнатной температуры со скоростью ~ 1 К/с, обдувая струей воздуха. Приготовленные таким образом покрытия были прочно связаны со стальными пластинами адгезионной связью.

Кроме того, были приготовлены пленки из ПА 6. С этой целью на поверхность стальной пластины накладывалась пленка из фторопласта, на нее устанавливалась рамка из алюминия, внутрь ее насыпали порошок полимера и покрывали его такой же прокладкой из фторопласта. Затем пластина помещали в пресс и расплавляли порошок. Далее расплав вынимали из пресса и охлаждали до комнатной температуры со скоростью ~ 1 К/с.

Чтобы записать инфракрасные спектры, использовался Фурье спектрометр (FTIRS) IR-21 „Prestige“. Для этого пластина с покрытием устанавливалась на предметный столик приставки для отражения, на нее под углом 10° направлялся луч света, выходящий из интерферометра FTIRS. В покрытие свет преломлялся и, пройдя через него под углом 6° (показатель преломления ПА 6 $n \approx 1.6$), достигал поверхности металла, отра-

жался, проходил еще раз через покрытие, преломлялся на его поверхности и при помощи зеркала направлялся к приемнику спектрометра. Одновременно были записаны спектры пропускания пленок.

Ширина пучка IR-излучения, проходящего через пленку или покрытие в IR-21 „Prestige“, составляет ~ 2 см. В площади пучка толщина пленки и покрытия варьировалась в пределах $\sim 2 \mu\text{m}$. Это обусловило неконтролируемые вариации оптической плотности на $\sim 5\text{--}10\%$. Чтобы нивелировать влияние вариаций толщины на результаты измерений, значения оптической плотности D каждой полосы делились на оптическую плотность в максимуме „стандартной“ полосы 2862 cm^{-1} — $D(2862)$.

В ходе экспериментальных исследований была изучена износостойкость полиамидного покрытия с разной

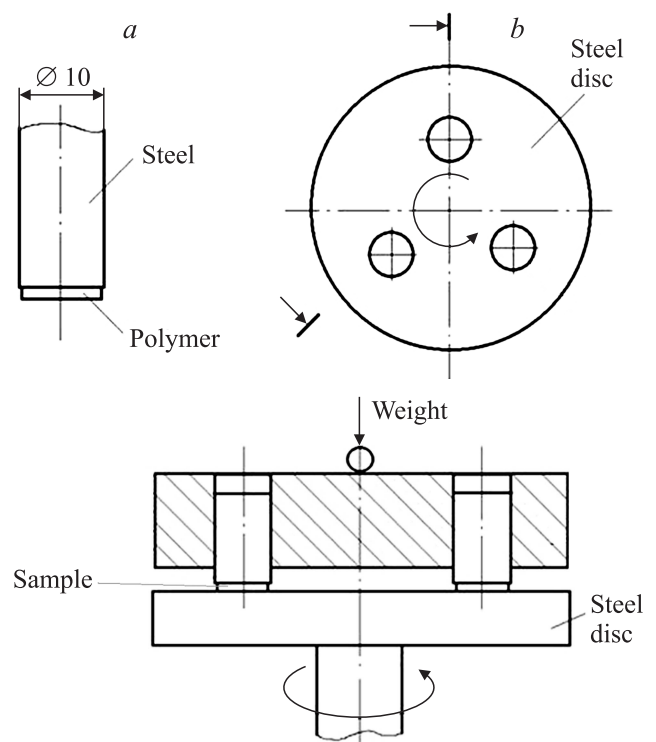


Рис. 2. Форма образца (а) и схема его нагружения (б).

толщиной полимерного слоя. Полиамидные покрытия наносились на торец стальных стержней, которые крепились на одном из стальных дисков (рис. 2). Затем этот диск прижимался ко второму диску, соединенному с электродвигателем. Трение покрытия осуществлялось непрерывно в течение 100 h. После этого замерялась толщина. Затем покрытие протачивали с уменьшением его толщины на $\sim 100 \mu\text{m}$, снова осуществляли трение, опять протачивали и т.д. Когда толщина слоя уменьшилась до $\sim 200 \mu\text{m}$, дальнейшее уменьшение толщины осуществляли притиранием на мелкозернистой наждачной бумаге с последующим притиранием по стальной пластине. Толщина покрытия измерялась миниметром с погрешностью $\sim 1 \mu\text{m}$.

3. Результаты

3.1. Зависимость износостойкости покрытия РА 6 на стали. Зависимость толщины изношенного в процессе трения слоя от толщины покрытия представлена на рис. 3. Ее анализ указывает на то, что с уменьшением толщины износостойкость покрытия возрастает (толщина изношенного за 100 h слоя уменьшается). В наибольшей степени этот эффект заметен, когда покрытие становится тоньше 0.2 mm.

Ранее проведенные исследования кинетики изнашивания полимеров, композитов и покрытий из них показали, что энергия активации этого процесса равна энергии активации разрыва химических связей в скелете полимерных молекул [3,18]. Поэтому было сделано предположение, что рост износостойкости при уменьшении толщины покрытия обусловлен увеличением энергии активации разрыва химических связей в скелете молекул. Известно [3], что при сжатии скелета молекул энергия активации их разрыва растет, а при растяжении уменьшается. Поэтому была измерена деформация химических связей в скелете молекул в покрытиях РА 6 и РА 6,6 на стали Ст. 3.

3.2. Деформация химических связей в покрытиях. На рис. 4 показан фрагмент ИР-спектра поглощения пленки и покрытия из РА 6 на стали Ст. 3 в области $875\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$.

Сначала рассмотрим спектр пленки. В нем наблюдается полоса с максимумом 930.6 cm^{-1} . Она приписана валентным колебаниям участка молекулы РА 6 длиной $\lambda \sim 0.7 \text{ nm}$ [19–21]. Для этой полосы $G\nu(0) = 925 \text{ cm}^{-1}$ и $\alpha = 3.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [15].

Известно, что полосы в инфракрасных спектрах образуются в результате наложения друг на друга „элементарных“ полос, соответствующих колебаниям каждого из участков длиной λ . „Элементарные“ полосы имеют дисперсионную, симметричную относительно максимума форму [22,23]. Однако суммарная полоса, изображенная на рис. 4, несимметрична: на ее длинноволновом крыле наблюдается слабо выраженный дополнительный максимум около $\sim 908 \text{ cm}^{-1}$. Несимметричная форма

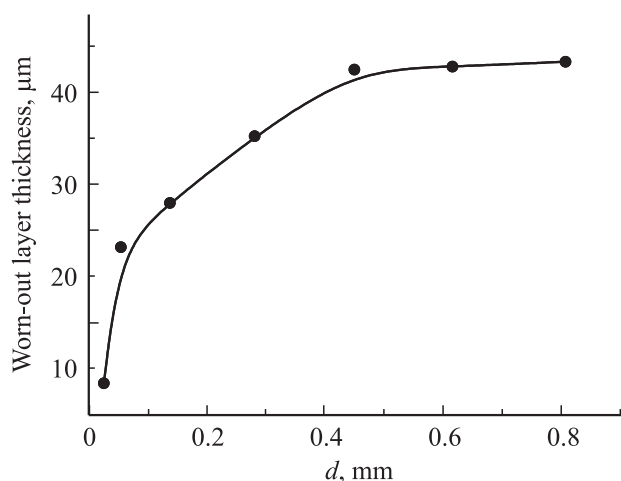


Рис. 3. Зависимость толщины изношенного слоя от толщины покрытия РА 6 на поверхности стали 45.

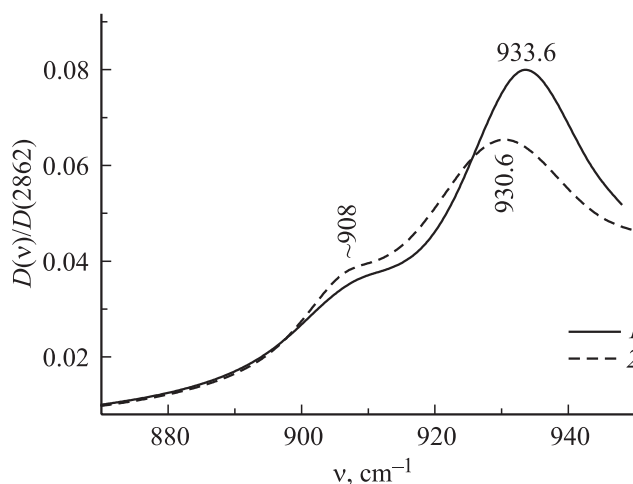


Рис. 4. Полоса валентных колебаний скелета молекул РА 6 в инфракрасных спектрах покрытия (1) и пленки (2).

суммарной полосы обусловлена тем, что в пленке существуют деформированные (растянутые) на различную величину участки полимерных молекул [3,11–13,24]. По этой причине частоты их колебаний смещены в сторону низких частот на различную величину (см. уравнение (1)) и, накладываясь друг на друга, „размывают“ низкочастотное крыло полосы.

Рассмотрим теперь спектр покрытия. В нем максимум суммарной полосы смещен в сторону высоких частот на $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$. Из уравнения (1) следует, что молекулы РА 6 сжаты. Величина деформации сжатия составляет $\epsilon \approx \Delta\nu/G\nu(0) = 0.32\%$. Чтобы получить такое сжатие к концам участков нужно приложить напряжение $\Sigma \approx \Delta\nu/\alpha = 0.86 \text{ GPa}$.

Одновременно со смещением интенсивность основного максимума увеличилась, а дополнительного уменьшилась. Для большей наглядности рассмотрим дифференциальный спектр, полученный путем вычитания из

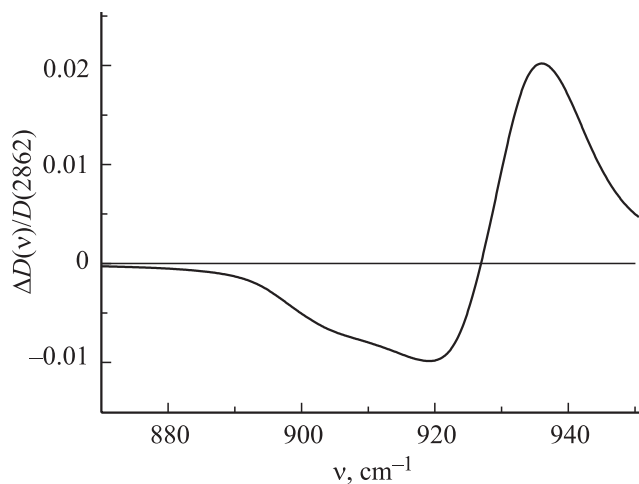


Рис. 5. Разность спектров покрытия и пленки.

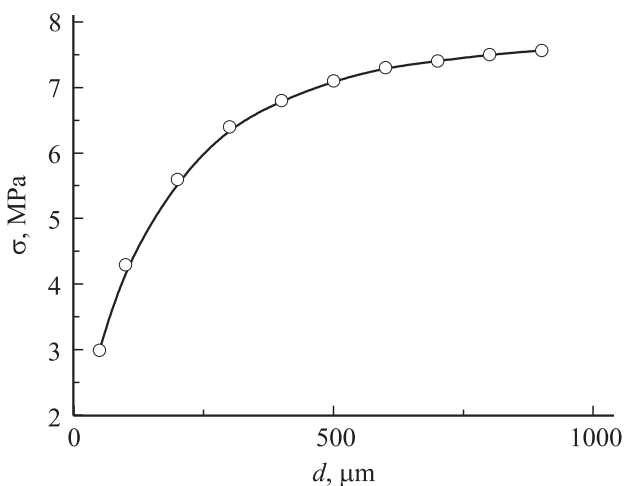


Рис. 6. Зависимость величины внутренних напряжений от толщины покрытия PA 6, 6.

спектра покрытия спектра пленки (рис. 5). Видно, что поглощение в низкочастотном крыле полосы уменьшается, а в высокочастотном растет. Это означает, что в покрытии наиболее растянутые участки молекул PA 6 становятся сжатыми.

Оценим деформацию ε участков молекулы PA 6 и величину напряжения, которую нужно приложить к концам участков, чтобы ее вызвать.

Диапазон частот, в котором поглощение в спектре покрытия уменьшается, имеет границы от ~ 880 до 926 cm^{-1} . Это показывает, что в покрытии уменьшается концентрация участков, деформация растяжения которых изменяется в пределах от $\varepsilon \approx 0.5\%$ до $\approx 5.5\%$. Чтобы вызвать такие деформации нужно приложить растягивающие напряжения от 1.3 до 14.5 GPa.

В диапазоне частот от 926.7 до 950 cm^{-1} , наоборот, поглощение растет. Это показывает, что в покрытии растет концентрация участков молекулы PA 6, деформация которых изменяется от растяжения на $\varepsilon = 0.4\%$ до сжа-

тия на величину $\varepsilon = 2.1\%$. Чтобы вызвать такие деформации, нужно приложить растягивающие напряжения, равные $\Sigma = 1.3 \text{ GPa}$ или сжимающие, равные 5.5 GPa.

Следовательно, под воздействием стальной подложки часть наиболее растянутых участков молекулы PA 6 сжалась.

Выше уже отмечалось, что методы определения остаточных напряжений в покрытиях, основанные на измерении деформации металлической подложки, приводят к заключению, что в покрытии формируются растягивающие напряжения. Мы провели измерения деформации металлической подложки и оценили величину таких растягивающих напряжений в исследованных нами покрытиях. Для примера на рис. 6 представлена зависимость величины растягивающих напряжений от толщины полимерного покрытия из PA 6, 6. Видно, что при уменьшении толщины покрытия эта величина уменьшается. В покрытии, толщина которого равна 20 μm , она составила $\sim 2.5 \text{ MPa}$, что значительно меньше средней величины сжимающих напряжений (860 GPa), измеренных в этих же покрытиях методом IR-спектроскопии. Растягивающие напряжения, оцененные по деформации подложки, оказались на два порядка меньше разрывного напряжения пленки PA 6 ($\sim 700 \text{ MPa}$).

Таким образом, напряжения, измеренные двумя методами, оказались различными не только по знаку, но и по величине, что указывает на их различную природу.

3.3. Природа возникновения сжимающих напряжений. В химических формулах повторяющихся звеньев молекул PA 6 и PA 6,6 содержатся отрицательно заряженные полярные группы C=O. Под их влиянием ионы железа Fe^{2+} могут перейти в расплав полимера и при взаимодействии с атомами азота образовать прочную химическую (координационную) связь [25,26]. Чтобы убедиться в том, что такая связь действительно образуется, рассмотрим фрагменты спектров пленки и покрытия на поверхности стали Ст. 3 в областях $625\text{--}800$ и $3200\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 7 и 8).

В области $3200\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается полоса $\sim 3306 \text{ cm}^{-1}$, которая приписана валентным колебаниям N–H-связей, участвующих в образовании водородных связей с группами C=O соседних молекул PA 6 [20–22].

В области $625\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются две полосы: 729.5 и 697.5 cm^{-1} . Первая из этих полос приписана крутильным колебаниям CH_2 -групп, а вторая — деформационным колебаниям N–H-связей (амид 6) [20–22].

Из представленных рисунков видно, что частота максимума полос 697.5 и $\sim 3306 \text{ cm}^{-1}$ в спектре покрытия уменьшается на 10 и 4 cm^{-1} соответственно. В то же время частота максимума полосы 729.5 cm^{-1} остается практически неизменной. Это показывает, что смещаются частоты колебаний только основного скелета молекул, содержащего атомы азота (рис. 1). Из литературы [27,28] известно, что именно такое смещение в сторону низких частот должно возникать при образовании координационной связи между атомами азота и железа. По нашему мнению, этот результат является прямым

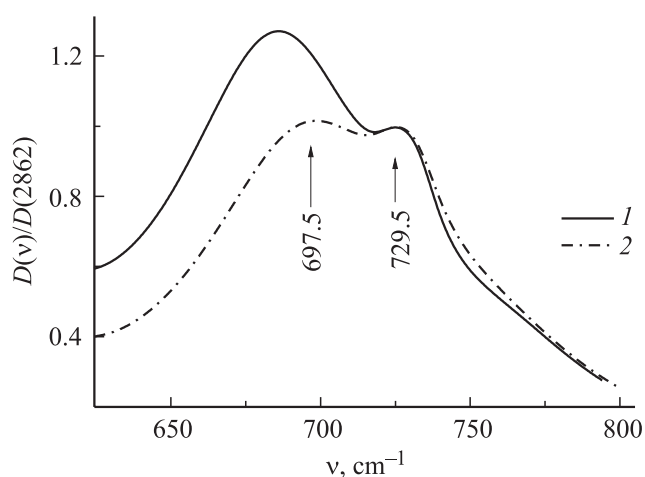


Рис. 7. Фрагменты спектра покрытия (1) и пленки (2) ПА 6 в области 625–800 cm^{-1} .

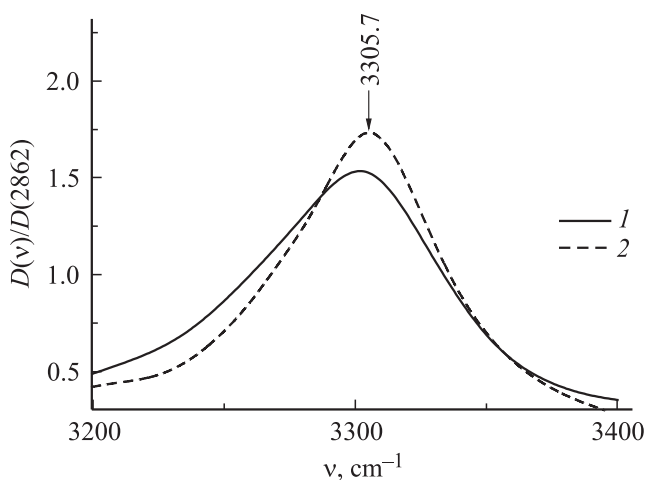


Рис. 8. Фрагменты спектра покрытия (1) и пленки (2) ПА 6 в области 3200–3400 cm^{-1} .

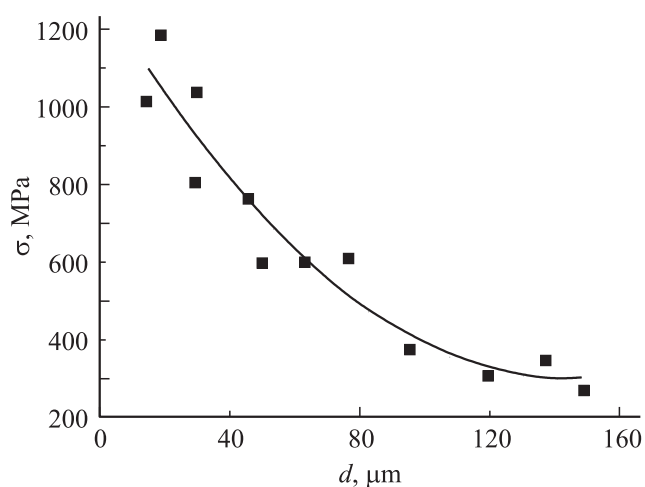


Рис. 9. Зависимость напряжения сжатия скелета молекул ПА 6,6 в покрытии на стали 45 от его толщины.

доказательством предположения о том, что между атомами азота и ионами Fe^{2+} образуется координационная связь.

С другой стороны, образование новой химической связи влечет за собой перестройку электронных орбиталей всех атомов в скелете полимерной молекулы, что приводит к изменению длины химических связей. В нашем случае это проявляется в сокращении их длины, т.е. деформации сжатия. Во время трения в первую очередь разрываются наиболее сильно растянутые связи [3]. По-видимому, уменьшение концентрации таких связей и приводит к уменьшению скорости износа, т.е. повышению износостойкости.

Очевидно, что диффузия ионов Fe^{2+} в покрытие возможна, только когда оно находится в расплавленном состоянии. Возникает вопрос: насколько велико расстояние от границы раздела, на которое успевают проникнуть ионы Fe^{2+} ? Для ответа на этот вопрос были получены спектры покрытий разной толщины, измерены смещения максимума полосы 930.6 cm^{-1} и рассчитаны величины сжимающих напряжений.

На рис. 9 представлена зависимость степени сжатия скелета молекул ПА 6,6 на стали 45 от его толщины. Видно, что при увеличении толщины покрытия напряжения сжатия уменьшаются, но при $150 \mu\text{m}$ они еще заметны. Следовательно, толщина, на которую ионы железа из стали диффундируют в полимер и на которой, вступая во взаимодействие с его молекулами, вызывают сокращение скелета, достигает $150 \mu\text{m}$ и более. Такой же результат был получен и для ПА 6: толщина слоя, на которую проникли ионы Fe^{2+} , составила около $120 \mu\text{m}$.

Эти результаты показывают, что в полиамидах около поверхности стали на расстояниях около $100 \mu\text{m}$ образуется диффузный слой, насыщенный соединениями молекул полиамида с железом. Длина связей в углеродном скелете молекул новых химических соединений уменьшена по сравнению с их длиной в молекулах полиамидов.

4. Заключение

Установлено, что ионы Fe^{2+} способны диффундировать в покрытия из полиамидов на поверхности стали и образовывать химические связи с ними. В образованных таким образом новых химических соединениях скелет молекул полиамидов сжимается, что ведет к увеличению износостойкости покрытий.

Список литературы

- [1] В.М. Шестаков. Работоспособность тонкослойных полимерных покрытий. Машиностроение, М. (1973). 160 с.
- [2] А.Я. Башкарев, Н.И. Миронов, В.П. Семенов. Пластмассы в строительных и землеройных машинах. Машиностроение, Л. (1981). 192 с.

- [3] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. Политехника, СПб (1993). 475 с.
- [4] Г.М. Семенович. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Наук. думка, Киев (1972). 258 с.
- [5] Ю.С. Липатов. Коллоидная химия полимеров. Наук. думка, Киев (1984). 344 с.
- [6] В.П. Привалко, В.В. Новиков, В.Г. Янковский. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. Наук. думка, Киев (1991). 232 с.
- [7] В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Суслов. ЖТФ **77**, *10*, 135 (2007).
- [8] В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Суслов. Письма в ЖТФ **33**, *20*, 37 (2007).
- [9] В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Суслов. ЖТФ **77**, *6*, 135 (2007).
- [10] В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Суслов. ФТТ **47**, *9*, 1619 (2005).
- [11] В.И. Веттегрень, И.И. Новак. ФТТ **15**, *5*, 1417 (1973).
- [12] V.I. Vettegren, I.I. Novak. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. **11**, 2135 (1973).
- [13] V.I. Vettegren, I.I. Novak, K.J. Friedland. Int. J. Fracture **11**, *5*, 789 (1975).
- [14] S.V. Bronnikov, V.I. Vettegren, S.Y. Frenkel. Adv. Polymer Sci. **125**, 103 (1996).
- [15] В.И. Веттегрень, А.И. Слуцкер, Л.С. Титенков, В.Б. Кулик, В.Л. Гиляров. ФТТ **49**, *2*, 227 (2007).
- [16] В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, А.А. Лебедев. Механика композит. материалов **6**, 978 (1990).
- [17] В.И. Веттегрень, С.А. Иванов, Р.И. Мамалимов. ЖТФ **81**, *10*, 107 (2011).
- [18] В.А. Сытов, В.В. Сытов, В.И. Веттегрень. Изв. СПб ГТИ (ТУ) **47**, *21*, 102 (2013).
- [19] J. Jakeš, P. Schmidt, V. Schneider. Collect. Czech. Chem. Commun. **30**, 996 (1965).
- [20] J. Jakeš, S. Krimm. Spectrochem. Acta. **27**, 19 (1971).
- [21] J. Dechant, R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Akademie Verlag, Berlin (1972). 670 s.
- [22] V.I. Vettegren, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov. J. Thermal Analys. **38**, 1031 (1992).
- [23] В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик. Высокомолекуляр. соединения А **5**, 1411 (2009).
- [24] В.И. Веттегрень, И.И. Новак, В.Б. Кулик. ФТТ **47**, *5*, 898 (2005).
- [25] J.L. Crossland, D.R. Tyler. Coord. Chem. Rev. **254**, 1883 (2010).
- [26] R.H. Crabtree. The organometallic chemistry of the transition metals. 4th ed. Wiley, New Haven (2005). 546 p.
- [27] K. Nakamoto. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4th ed. Wiley, N. Y. (1986). 350 p.
- [28] G. Socrates. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and Charts. 3rd ed. Wiley, Chichester (2004). 349 p.