

УДК 621.893

АНТИФРИКЦІЙНИЙ ФТОРОПЛАСТОВИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ВУЗЛІВ ТЕРТЯ АВТОМОБІЛЬНОЇ ТЕХНІКИ

Диха О. В., д.т.н., проф.

Свідерський В. П., к.т.н., доц.

Хмельницький національний університет

Даніленко І. А., к. фіз.-мат. н., с.н.с.

Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України, м. Київ.

Кириченко Л. М., н.с.

Хмельницький національний університет

Abstract

It has been found out that it is advisable to add modifiers with different dispersion when constructing composites, that combine high durable and tribotechnical characteristics. In practice it enables the implementation of the principle of multilevel modifying. This study has demonstrated that filling polytetrafluoroethylene (PTFE) with carbon fiber and zirconium oxide nanopowder in the amount of up to 2% by weight produces materials with high mechanical characteristics and durability.

Keywords: anti-friction materials, composite, durability, nanopowder, zirconium oxide

Вступ

Вдосконалення технологічних процесів у автомобільній техніці приводить до форсування режимів роботи і теплонапруженості вузлів тертя. Незважаючи на те, що протягом останніх років розроблено велику кількість антифрикційних матеріалів на основі полімерів, проблема працездатності вузлів тертя із застосуванням цих матеріалів в машинах і механізмах автомобільної техніки залишається досить гострою.

Аналіз попередніх досліджень

Політетрафторетилен (ПТФЕ) або фторопласт-4 є одним з найбільш поширених полімерних матеріалів, що використовуються у відповідальних вузлах тертя [1,2]. Цей матеріал привертає до себе увагу перш за все завдяки найнижчому коефіцієнту тертя з відомих полімерів, що дозволяє використовувати його в різних вузлах тертя без мащення. Цінною властивістю матеріалів на основі ПТФЕ є працездатність в широкому діапазоні температур при збереженні низького і стабільного коефіцієнта тертя і забезпеченні плавного ковзання. У підшипників з таких матеріалів відсутні явища схоплювання і заїдання, а коефіцієнт статичного тертя зазвичай нижче кінетичного.

Фторопластові антифрикційні полімерні матеріали, що застосовують у автомобільній техніці мають такі недоліки: при навантаженні у вузлі тертя більше 10 МПа різко зменшується зносостійкість і спостерігається пластичне деформування матеріалу та недостатньо висока міцність граничних шарів між

політетрафторетиленом і наповнювачем [1,2]. Тому необхідні дослідження спрямовані на компенсацію негативних дій введення наповнювачів на ПТФЕ, шляхом застосування суміші функціональних компонентів за участі наномодифікаторів [3,4].

Постановка проблеми

Найбільш значні ефекти підвищення триботехнічних характеристик досягаються в тому випадку, якщо дисперсний наповнювач має здатність здійснювати упорядкований вплив на граничні шари матриці, формуючи при цьому надмолекулярну структуру з підвищеною стійкістю до передеформування і руйнування. В цьому аспекті досить ефективними є наповнювачі нанометрової дисперсності, що мають некомпенсований заряд і формують в об'ємі композиту впорядковані «квазікристалічні» області [3,4]. Слід відмітити, що дуже малі розміри наночастинок (менше 100 нм) і їх велика питома поверхня (до 350 м²/г) дозволяють досягнути технічно значимого ефекту при малих концентраціях наномодифікаторів (1÷2 мас. %) в композиті [3,4].

Таким чином, створення фторопластових антифрикційних матеріалів, наповнених наномодифікаторами є досить актуальним.

Мета та завдання

Метою проведених досліджень є розробка антифрикційного фторопластового матеріалу з покращеними фізико-механічними і антифрикційними характеристиками для вузлів тертя автомобільної техніки.

Для досягнення поставленої мети вирішувалась наступна задача:

– провести експериментальні дослідження триботехнічних та міцнісних властивостей наномодифікованого фторопластового композиційного матеріалу, який містить політетрафторетилен, вуглецеве волокно тканини «Текарм» і наномодифікатор $ZrO_2 + 3\%Y_2O_3$, термооброблений за температури 700 °С.

Результати вирішення основних завдань проблеми

Для забезпечення заданого рівня службових характеристик вузлів тертя автомобільної техніки до складу ПТФЕ вводять порошкові волокнисті наповнювачі і модифікатори різного складу і дисперсності а саме: порошки металів, оксидів, силікатів, базальтові, скляні, вуглеграфітові волокна, кокс, графіт і т. ін.. Крім дисперсних модифікаторів і наномодифікаторів при створенні композиційних матеріалів широко застосовують волокнисті модифікатори.

Встановлено, що збільшення питомої поверхні частинок наповнювача приводить до зростання долі граничного шару в системі «матриця – наповнювач» і довжини межі розділу фаз в композиційних матеріалах. Частинки наповнювача виконують роль концентратора напружень і при дії механічного навантаження на композиційний матеріал навкруги цих частинок виникають напруження, що впливають на характеристики композиту і залежать як від навантаження так і від розміру самої частинки.

Таким чином, при застосуванні волокнистих модифікаторів в композитах на основі термопластичних матриць навкруги волокон при дії механічного навантаження на композит, можуть виникати напруження, що значно

перевищують відповідні показники в композитах з дисперсними наповнювачами. Оскільки волокна значно міцніші ніж термопластична матриця і багатьох дисперсних наповнювачів, то міцність створюваних волокнистих композитів обмежується, головним чином, можливістю створення міцного адгезійного зв'язку на міжфазній границі.

За багатьма показниками композити на основі ПТФЕ, що армовані вуглецевими волокнами, переважають інші полімерні композити та кольорові сплави [1,2]. Разом з тим, низька адсорбційна активність ПТФЕ при взаємодії на міжфазній границі і відсутність стадії вязкотекучого стану в діапазоні температур переробки композита перешкоджають утворенню міцного адгезійного зв'язку на міжфазній границі і, таким чином, зменшують можливість реалізації великої міцності і модуля пружності волокнистих наповнювачів, в тому числі вуглецевих волокон в композитах на основі ПТФЕ.

Тому доцільним є введення в антифрикційні матеріали на основі ПТФЕ і вуглецевих волокон третього компонента з заданим функціональним призначенням.

Для покращення фізико-механічних і антифрикційних характеристик матеріалу, використано принцип багаторівневого модифікування полімерної матриці. Реалізація даного принципу здійснюється шляхом введення в ПТФЕ суміші наповнювачів різного складу і дисперсності – вуглецевого волокна і нанодисперсних частинок оксиду цирконію $ZrO_2 + 3\%Y_2O_3$, термооброблених за температури 700 °С.

Порошки наномодифікатора характеризувалися методами рентгенівської дифракції (РСА) на рентгенівському дифрактометрі Dron-3 в Cu-K α випромінюванні для визначення розмірів кристалітів та кількісного фазового аналізу [5]. Розміри частинок порошків оцінювали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) (JEM 200, Jeol, Japan). За даними РСА та ТЕМ розміри частинок були 18 ± 2 нм.

Випробування на зносостійкість проведені за схемою контакту – «сфера - площа». Режим змінних граничних питомих навантажень при постійному нормальному навантаженні, зразки висотою $(10 \pm 0,1)$ мм і діаметром $(10 \pm 0,1)$ мм з кінцевою сферою радіусу 6,35 міліметра контактували сферою по площині металевого контртіла діаметром $(60 \pm 0,15)$ мм і висотою $(10 \pm 0,15)$ мм; металеве контртіло було виготовлено із сталі 45 (НВ $4,5 \pm 0,18$ ГПа) і оброблено до початкового середнього арифметичного відхилення профілю поверхні $Ra_0 = 0,2 \pm 0,03$ мкм. Нормальне навантаження на один зразок дорівнювало $N_i = 100$ Н, швидкість ковзання $v = 0,45$ м/с. Випробовування проводилися на шляху тертя $S_1 = 0-3$ км і $S_2 = 3-23$ км.

Внаслідок хімічної інертності макромолекул ПТФЕ на межі розділу з наповнювачем не утворюється хімічних зв'язків, а в результаті низької поверхневої енергії і високої в'язкості не забезпечується якісного змочування розплавом поверхні наповнювача. В результаті міжфазний шар не здатний до передачі навантаження і при дослідженнях на розтяг композитів армуючий наповнювач фактично не сприяє підвищенню опору

розриву зразка. Тому значення міцності при розтягу є показником якості наповненого ПТФЕ: на відміну від всіх інших полімерів його наповнення будь-яким компонентом при застосуванні традиційних технологій приводить до зниження межі міцності під час розтягу композиту.

Перед дослідженнями на розтяг по три зразки кожного матеріалу кондиціювали не менше 16 годин при температурі $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ і відносній вологості $(50 \pm 5)\%$. Висоту, ширину і діаметр зразка вимірювали з похибкою не більше 0,01 міліметра і не менше ніж в чотирьох місцях.

Встановлювали зразок між опорними площадками розривної машини МР-05-1 так, щоб вертикальна вісь зразка збігалась з напрямком дії навантаження і розтягували його з постійною швидкістю 15 мм/хв.

Для механічних випробувань на одноосовий розтяг застосовували кільцеві зразки. Діаграму залежності напруження від деформації зразка записували з допомогою комп'ютерного забезпечення.

Дослідження міцності на розтяг антифрикційних карбопластиків виконували за ISO R527 (ASTM D638, ГОСТ 11262-80) в результаті навантаження жорстких напівдисків на які одягається досліджуване кільце.

Межу міцності на розтяг σ_s визначали за формулою:

$$\sigma_s = \frac{P}{2h(R-r)}, \quad (1)$$

де P – розривне зусилля, Н; h – висота зразка, мм; R – зовнішній радіус, мм; r – внутрішній радіус, мм.

Межа міцності під час розтягу σ_s , визначена за формулою (1), не є істинною характеристикою композиційного матеріалу, оскільки поблизу місць роз'єднання напівдисків в результаті зміни кривизни кільця відбуваються деформації розтягу і згину, причому їх співвідношення залежить від відношення товщини стінки кільця до його діаметра. Тому випробування з кільцевими зразками слід виконувати тільки як порівняльні.

Результати виконаних досліджень по зносостійкості і міцності при розтягу матеріалів на основі композиції Ф4ВВ20 і розробленого антифрикційного полімерного матеріалу наведені у (таб. 1)

Таблиця 1 Характеристики полімерних композиційних матеріалів, наповнених вуглецевим волокном і нанопорошком $\text{ZrO}_2 + 3\%\text{Y}_2\text{O}_3$, 700°C

№ п/п	Склад	Вміст компонентів, мас. %	Інтенсивність зносу, $I \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$		Межа міцності під час розтягу, σ_p , МПа
			$S_1=3 \text{ км}$	$S_2=3-23 \text{ км}$	
1.	ПТФЕ Вуглецеве волокно (ВВ) тканини «Текарм»	80 20	13,75	9,25	10,34
2.	ПТФЕ ВВ тканини «Текарм» $\text{ZrO}_2 + 3\%\text{Y}_2\text{O}_3$, 700°C	80,0 19,5 0,5	14,30	8,23	10,71
3.	ПТФЕ	80,0	14,21	3,41	12,54

	ВВ тканини «Текарм» $ZrO_2 + 3\%Y_2O_3$, 700 °C	19,0 1,0			
4.	ПТФЕ ВВ тканини «Текарм» $ZrO_2 + 3\%Y_2O_3$, 700 °C	80,0 18,0 2,0	14,26	2,50	14,58
5.	ПТФЕ ВВ тканини «Текарм» $ZrO_2 + 3\%Y_2O_3$, 700 °C	80,0 17,0 3,0	13,54	2,990	10,80

У зв'язку з тим, що довжина фрагментів вуглецевого волокна (50...200 мкм) дуже велика в порівнянні з розмірами сферолітів кристалічної фази, то вони розподіляються переважно в аморфній фазі матриці. В результаті подрібнення і механоактивації вуглецевого волокна у млину в середовищу порошкового ПТФЕ при подальшому пресуванні і термообробці активні сегменти макромолекул адсорбуються на активних центрах наповнювача, що приводить до певної орієнтації макромолекул в аморфній фазі і зміни співвідношення між кристалічною і аморфною складовими матриці.

Таким чином, волокнистий наповнювач рівномірно розподіляється в ПТФЕ і більша частина волокон приймає участь у взаємодії з макромолекулами матриці, що забезпечує збільшення її ступеню кристалічності.

В композиті волокнистий модифікатор буде виконувати функцію зміцнюючого агента, а ультрадисперсний – інгібітора зношування в результаті участі частинок модифікатора в процесі утворення стійкого перенесеного шару на металевому контртілі.

Введення наномодифікаторів сприяє інтенсивному структуруванню матриці, оскільки наночастинки можуть створювати ансамблі за типом кластерів. В результаті цього створюється армована полімерна система, що відрізняється підвищеними міцнісними і триботехнічними характеристиками. В композиті одночасно існують різні за типом і розмірами надмолекулярні утворення. Наномодифікатор в першу чергу сприяє структурним змінам в аморфній фазі полімера, змінюючи співвідношення між її впорядкованою і неупорядкованою ділянками. Ефект збільшення адгезійної взаємодії між матрицею ПТФЕ і частинками наповнювача реалізується в результаті структуруючого впливу наночастинок з некомпенсованим зарядом на макромолекули граничного шару і формування мілкосферолітних надмолекулярних утворень в об'ємі композиту. Таким чином, частинки наномодифікатора збільшують адгезійну взаємодію полімера і наповнювача і сприяють підвищенню рухомості структурних елементів ПТФЕ і, тим самим, полегшують протікання деформаційних процесів, а також приводять до підвищення міцнісних характеристик композиту. Наявність в складі олігомерного компонента підвищує термодинамічну сумісність на межі розділу і сприяє пластифікуванню граничних шарів ПТФЕ. В результаті адгезійна взаємодія на межі розділу компонентів підсилюється, що підвищує міцнісні характеристики композита.

Висновки

1. Визначена оптимальна концентрація наномодифікатора $\text{ZrO}_2 + 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (700°C) – 2 мас. %, максимальної структуруючої дії у композиті Ф4ВВ20;
2. Встановлено, що розроблений антифрикційний фторопластовий матеріал триботехнічного призначення переважає матеріал Ф4ВВ20 за зносостійкістю в 3,7 разів, а за міцністю під час розтягу на 41 %.

Література

1. Машиностроительные фторкомпозиты : структура, технология, применение: монография / С.В. Авдейчик, [и др.] ; под науч. ред. В. А. Струка. – Гродно : ГрГУ им. Янки Купалы. – 2012. – 339 с.
2. Сіренко Г. О. Математичний опис процесів диспергування вуглецевих волокнистих матеріалів та полімерних композицій за хемо-механо-активаційною технологією / Г. О. Сіренко, Л. М. Солтис // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, серія Хімія, випуск XX. – 2016. – С. 52–66.
3. Влияние углеродных модификаторов на структуру и износостойкость полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена / О. В. Кропотин, Ю. К. Машков, В. А. Егорова, О. А. Кургузова // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, №. 5. – С. 66–70.
4. Technology of polytetrafluoroethylene-based nanocomposite materials: Structural and morphological aspect / V. Voropaev, A. Skaskevich, S. Avdeychik et al. // Applied Technologies and Innovations. – 2013. – Vol. 9, Issue 2. – P. 59–68.
5. Константинова Т. Е. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации / Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, [и др.] // Наука та інновації. – 2005. – Т.1– №3. – С. 76 –87.