

ПІДВИЩЕННЯ ЗНОСОСТІЙКОСТІ І МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК АНТИФРИКЦІЙНИХ ФТОРОПЛАСТОВИХ КАРБОПЛАСТИКІВ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОПОРОШКАМИ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

В. П. Свідерський, канд. техн. наук, доц.,
Л.М. Кириченко, науковий співробітник,
А.І. Міщин, студ.,
Хмельницький національний університет

Для усунення недоліків політетрафторетилену (низька зносостійкість, повзучість або холодотекучість і високий коефіцієнт лінійного розширення) широко використовується модифікація полімеру різними модифікаторами [1]. Модифікація дозволяє істотно понизити знос при збереженні високих антифрикційних властивостей, підвищити фізико-механічні характеристики і розширити області застосування.

Асортимент модифікаторів політетрафторетилену (ПТФЕ) дуже широкий: скляні і вуглецеві волокнисті наповнювачі, дисульфід молібдену, кокс, графіт, метали, оксиди і солі металів, полімерні добавки.

Перспективним методом модифікації полімерів є використання нетрадиційних компонентів твердих речовин в ультрадисперсному стані [2].

Оксид цирконію – ZrO_2 (діоксид цирконію) володіє унікальним поєднанням різномірних властивостей: високою міцністю, зносостійкістю, термостійкістю, хімічною стійкістю і стабільністю до випромінювання, в тому числі і до нейтронного потоку, біологічною сумісністю тощо. Це визначає його широке застосування в різних галузях промисловості і дозволяє очікувати незвичайних ефектів у властивостях матеріалів на його основі при переході до наноструктурного стану.

Так, в області оксидної кераміки зменшення розмірів частинок вихідного порошку від мікро- до нанометрів дозволяє не тільки збільшити густину і покращити механічні характеристики керамічних матеріалів, але й суттєво змінити їх фізичні властивості. Останнє обумовлено тим, що при переході від макро- і мікро- до нанометрового діапазону твердих тіл (менше 100 нм або 0,1 мкм) властивості речовин суттєво змінюються [3].

В роботі [4] встановлено, що перспективними антифрикційними матеріалами є карбопластики типу флубон (Ф4ВВ20, Ф4К10ВВ10 – матеріали на основі політетрафторетилену і наповнювачів: вуглецевого волокна, що отримане за особливою технологією, модифіковане спеціальними добавками і коксом. Для покращення фізико-механічних і антифрикційних характеристик цих матеріалів використано принцип багаторівневого модифікування полімерної матриці. Реалізація даного принципу здійснюється шляхом введення в ПТФЕ суміші наповнювачів різного складу і дисперсності – вуглецевих волокон, коксу і нанодисперсних частинок, вибраних з групи оксидів цирконію.

Мета дослідження. Мета роботи полягає в тому, щоб підвищити антифрикційні, фізико-механічні властивості карбопластиків типу флубон (Ф4ВВ20, Ф4К10ВВ10) за рахунок модифікації їх оксидними нанопорошками $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (700 °C), $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (500 °C-2h), $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (900 °C).

Випробування на зносостійкість проведені на установці ХТІ-72 [5]. Антифрикційні дослідження виконувались за схемою контакту – «сфера - площа». Режим змінних граничних питомих навантажень при постійному нормальному навантаженні, зразки висотою (10±0,1) мм і діаметром (10±0,1) мм з кінцевою сферою радіусу 6,35 міліметра контактували сферою по площині металевого контртіла діаметром (60±0,15) мм і висотою (10±0,15) мм; металеве контртіло було виготовлено із сталі 45 (НВ 4,5±0,18 ГПа) і оброблено до початкового середнього арифметичного відхилення профілю поверхні $Ra_0 =$

0,2±0,03 мкм.

За результатами цього експерименту розраховували чинник зношування (інтенсивність об'ємного зношування) для шляху тертя $\Delta S_1 = 0 \dots 3$ км і $\Delta S_2 = 3 \dots 23$ км:

$$I_i = \frac{\Delta V_i}{N_i \cdot \Delta S_i}; \quad (1)$$

де ΔV_i – зміна об'єму і-зразка на проміжку шляху тертя від 0 до 3 км (нелінійна залежність зношування від шляху тертя) і на проміжку шляху тертя від 3 до 23 км (лінійна залежність зношування від шляху тертя).

Нормальне навантаження на один зразок дорівнювало $N_i = 100$ Н, швидкість ковзання $V = 0,3$ м/с, температура, заміряна на відстані 0,5-1 мм від поверхні контртіла, $T = (323 \pm 2)$ К при випробуванні без мащення. Випробування проводилося на шляху тертя $S_1 = 0 \dots 3$ км, $S_2 = 3 \dots 23$ км.

Встановлено, що вплив оксидного модифікатора $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (700 °С) на зносостійкість фторопластового карбопластика найбільш суттєвий при оптимальній кількості (20 мас. %) вуглецевого волокна в композиті. За зносостійкістю карбопластик модифікований 2 мас. % діоксиду цирконію $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (700 °С) переважає матеріал Ф4ВВ20 в 3,6 разів. Менш ефективним модифікатором карбопластиків є діоксид цирконію $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (500 °С - 2h) при введенні якого в кількості 2 мас. % до складу композиту його зносостійкість зростає лише в 1,22 разів.

Аналіз виконаних досліджень показав, що інтенсивність зносу модифікованого Ф4К10ВВ10 при додаванні 1% мас. % діоксиду цирконію $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (700 °С) зменшується в 3,2 рази. Збільшення вмісту нанопорошку оксиду цирконію до 3 мас. % в композиційному матеріалі супроводжується зниженням зносостійкості матеріалу, що може бути пов'язане агломеруванням частинок нанопорошку в композиті. Це приводить до утворення макродефектів, розрихлення структури і, як наслідок, до зниження міцності композиційних матеріалів.

Ці ефекти можна пояснити тим, що частинки діоксиду цирконію є додатковими центрами кристалізації ПТФЕ, в результаті чого зменшуються розміри структурних елементів надмолекулярної структури, остання стає більш впорядкованою і орієнтованою. В цьому випадку 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 [3, 6].

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 на розтяг є показником якості наповненого ПТФЕ: на відміну від всіх інших полімерів його наповнення будь-яким компонентом при застосуванні традиційних технологій приводить до зниження міцності на розтяг композиту [1, 4, 6].

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 [6]. 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 одноосьовий розтяг застосовували кільцеві зразки. Діаграму залежності напруження від деформації зразка записували з допомогою комп'ютерного забезпечення.

Результати виконаних досліджень приведені на рис. 1.

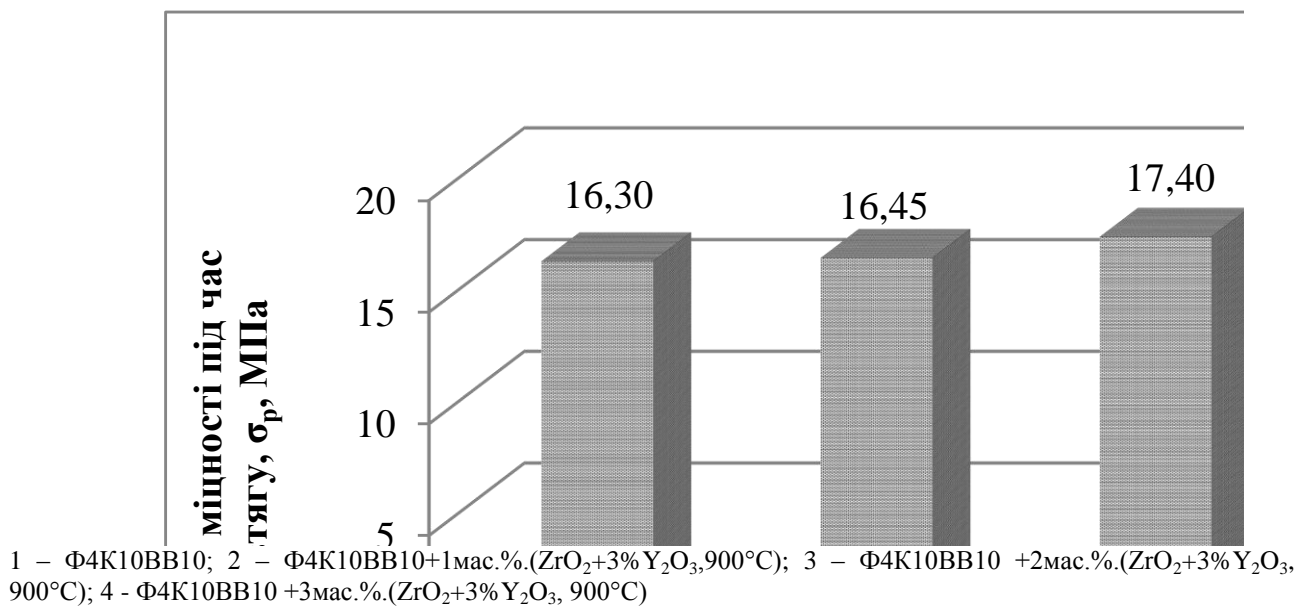


Рисунок 1 - Гістограма межі міцності під час розтягу антифрикційних матеріалів

Аналіз експериментальних досліджень на розтяг композиційних матеріалів Ф4К10ВВ10, модифікованих нанопорошком оксиду цирконію $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 900^\circ C$, показав, що при введенні до складу композитів 2 мас. % модифікатора межа міцності під час розтягу зростає на 7%. Це можна пояснити тим, що частинки нанодисперсного наповнювача мають некомпенсований заряд і забезпечують ефект впорядкування полімерної матриці, а також підвищення міцнісних характеристик композиту.

Таким чином встановлено, що оксидні фази являються ефективними модифікаторами ПТФЕ, що дозволяє направлено формувати надмолекулярну структуру зв'язуючого і отримувати матеріали з оптимальним поєднанням деформаційно-міцнісних і триботехнічних характеристик. Визначено оптимальну концентрацію наномодифікатора $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700^\circ C - 1$ мас. %, для матеріалу Ф4ВВ20 – 2 мас. %, для матеріалу Ф4К10ВВ10 максимальної структуруючої дії, перевищення якої призводить до утворення по границях сферолітів «сітки» з координаційно зв'язаних ультрадисперсних частинок.

Список літератури

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. Триботехнические свойства политетрафторетилена, модифицированного бинарным наполнителем / Петрова П. Н., Охлопкова А. А., Гоголева О. В. [и др.]. // Трение и износ. - 2005. – т.26. – № 6. – С. 652-656.
3. 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.
4. Сіренко Г. О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук. Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ / Сіренко Геннадій Олександрович, К., – 1997. – 431 с.
5. Применение синтетических материалов: материалы конференции / Гл. редактор Р. И. Силин. Кишинев: Карта Молдовеняскэ. – 1975. – 199 с.
6. Свідерський В. П. Дослідження механічних і антифрикційних властивостей фторопластових карбопластиків, модифікованих нанопорошками діоксиду цирконію / В. П. Свідерський, Т. Є. Константинова, В. А. Глазунова [та ін.] // Проблеми трибології. – № 2. – 2014. – С. 103-110.