

Кинетика трения и износа полимерных композиционных материалов

© В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев*, М.А. Суслов**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

** ФГУП „Центральный государственный институт материалов“,
191014 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 20 октября 2004 г.)

В окончательной редакции 23 ноября 2004 г.)

Исследована кинетика износа, разогрева и релаксации силы трения антифрикционных самосмазывающихся полимерных композиционных материалов с металлами. В качестве матрицы использованы термостойкие полигетероарилены. Наполнителями служили порошки металлов и полимеров, нитевидные кристаллы TiO_2 и отрезки ориентированных полимерных волокон. Установлено, что зависимости скорости разогрева, износа и релаксации силы трения от температуры и величины нормального давления описываются уравнением Журкова. Энергия активации этих процессов оказалась равной энергии активации разрушения матрицы. Величина активационного объема разрушения зависит от природы и формы частиц наполнителя. Сделан вывод, что кинетика износа, разогрева и релаксации силы трения определяется вероятностью образования термических разрушающих флуктуаций, разрывающих химические связи в молекулах матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы „Интеграция 2002“ (проект № ИО198).

В литературе описано несколько попыток использования уравнения Журкова для описания трения и износа полимерных материалов [1–5]. Исследования кинетики трения и износа антифрикционных самосмазывающихся полимерных композиционных материалов (АСПКМ) не проводились. В настоящей работе анализируются результаты исследований кинетики трения и износа АСПКМ, которые в последние десятилетия широко применяются в узлах трения прецизионных приборов.

1. Методика эксперимента

Матрицами для АСПКМ служили полифениленоксид (ПФО), полиимид на основе диангида дибензидина тетракарбоновой кислоты и диаминдифенилового эфира (ПМ-67), полиимид на основе ангида бензофенон-тетракарбоновой кислоты и диаминдифенилового эфира (ПМ-69) и термодинамически несовместимые смеси этих полимеров.

При выборе армирующих наполнителей использовались порошки TiO_2 и политетрафторэтилена (ПТФЭ); нитевидные кристаллы TiO_2 и SiC; отрезки волокон: углеродных, стеклянных, полиамидбензиимидазольных (ПАБИ) и ПТФЭ.

Исследовалось трение АСПКМ о стальной шарик при скорости скольжения 6 м/с. Температура измерялась термопарой на расстоянии 5 мм от зоны трения.

2. Температурная зависимость прочности при одноосном растяжении

Прежде чем изучить кинетику трения и износа АСПКМ, мы провели исследования кинетики их разрушения при одноосном растяжении. Оказалось, что температурная зависимость прочности σ матриц и АСПКМ на их основе описывается уравнением Журкова

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0},$$

где U_0 и γ — энергия активации и активационный объем разрушения, k — константа Больцмана, τ — эффективное время разрушения [6,7], $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с.

Для примера на рис. 1 показаны температурные зависимости прочности ПФО и некоторых из АСПКМ на его основе при скорости нагружения 10 МПа/мин.

Таблица 1. Значения энергий активации разрушения при растяжении U_0 , разогрева U_{0r} , износа U_{0f} и релаксации силы трения U_{0f} композитов (в кДж/моль)

Матрица	U_0	U_{0r}	U_{0f}	U_{0f}
ПФО	120 ± 5	123 ± 3	120	120
ПМ-67	200	200	200	—
ПМ-69	200	200	200	—

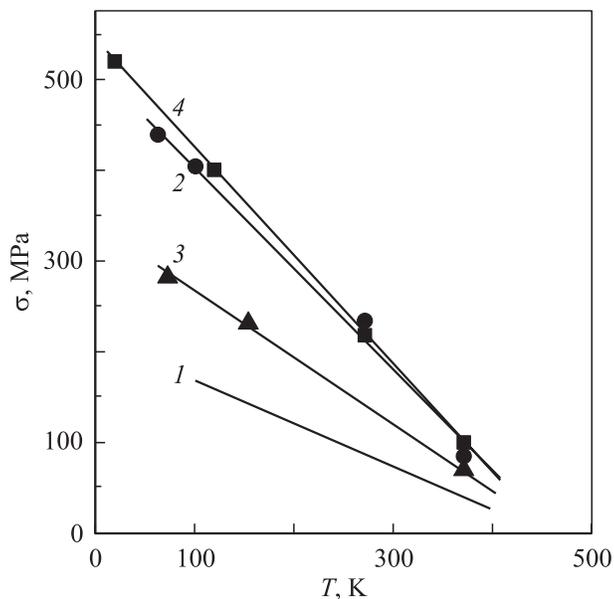


Рис. 1. Зависимость прочности от температуры для ПФО (1) и АСПКМ с различными наполнителями на его основе (2–4) при скорости нагружения 10 МПа/мин. Наполнитель, wt.%: 2 — ПАБИ, 40; 3 — стеклянные волокна, 15 и ПАБИ, 20; 4 — углеродные волокна, 25 и ПАБИ, 20.

Были найдены значения энергии активации (табл. 1) и активационного объема разрушения. Согласно литературным данным [7,8], энергия активации разрушения матрицы и АСПКМ равны.

3. Кинетика изменения температуры при трении

На рис. 2 показана временная зависимость температуры на расстоянии 5 мм от зоны трения при давлении 5 МПа. Ее можно условно разбить на два участка: 1 и 2. На первом температура увеличивается приблизительно пропорционально времени (штриховая линия), а на втором монотонно уменьшается и стремится к постоянному значению T_s . Уменьшение скорости нагрева на втором участке обусловлено отводом тепла через объемы трущихся тел.

Проанализируем сначала этот участок. В стационарных условиях значение температуры $T(x)$ на расстоянии x от источника нагрева описывается выражением (уравнение Пуассона) [9]

$$T(x) = T(0) - \frac{F(x)x}{\lambda}, \quad (1)$$

где $F(x)$ — плотность теплового источника, λ — коэффициент теплопроводности.

Чтобы оценить величину $\frac{F(x)x}{\lambda}$, измеряли зависимость силы трения от температуры при фиксированных нагрузках скорости скольжения. Типичные результаты таких исследований приведены на рис. 3. Видно, что до

определенной температуры T_{\min} прочность уменьшается пропорционально температуре, а затем увеличивается. Известно, что предразрывная деформация полимеров резко увеличивается, когда температура становится вы-

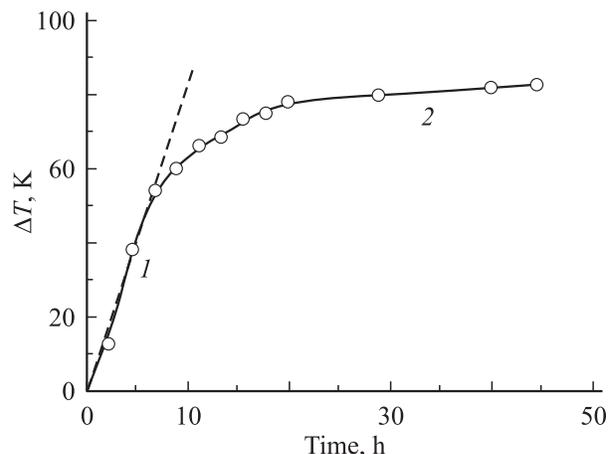


Рис. 2. Кинетика роста температуры АСПКМ на основе ПФО, наполненного ПТФЭ, на расстоянии 5 мм от зоны трения по стальному ролику при скорости скольжения ≈ 6 м/с.

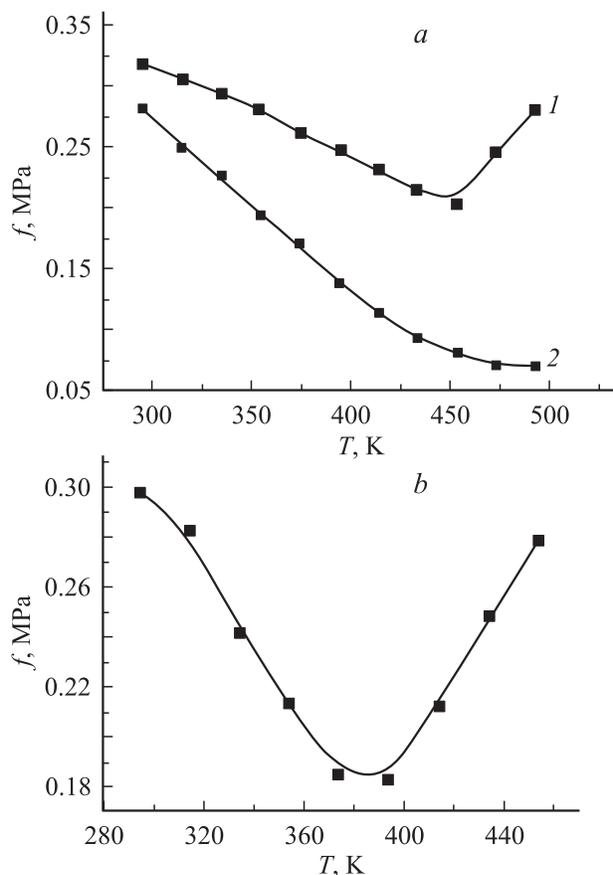


Рис. 3. Зависимость силы трения АСПКМ о стальной ролик от температуры в зоне трения. Давление 50 МПа, скорость скольжения ≈ 6 м/с. Наполнитель — углеродные волокна. Матрица: а — ПФО (1), ПМ-69 (2); б — ПМ-67.

ше температуры стеклования T_g матрицы [10]. Увеличение деформации вызывает рост силы трения [1,2]. Поэтому, сопоставляя значение температуры T_{\min} с T_g , можно оценить температуру T_{tr} в зоне трения АСПКМ с металлом.

Так, для ПФО $T_g \approx 480$ К, а для АСПКМ на основе ПФО, наполненного углеродными волокнами, $T_{\min} \approx 430$ К (рис. 3, а). Разность этих значений дает $F(x)x/\lambda \approx 50$ К. Следовательно, температуру T_{tr} в зоне трения ПФО, наполненного углеродными волокнами, со сталью можно вычислить как $T_{tr} \approx T_{\text{exp}} + 50$ К, где T_{exp} — температура, измеренная на расстоянии 5 мм от зоны трения.

Для ПМ-67 $T_g \approx 480$ К, а для АСПКМ на основе ПМ-67, наполненного углеродными волокнами, $T_{\min} \approx 450$ К, т.е. $F(x)x/\lambda \approx 30$ К и $T_{tr} \approx T_{\text{exp}} + 30$ К.

Кроме релаксационных переходов увеличение силы трения может быть вызвано выделением абсорбированной полимером воды. Например, при нагревании АСПКМ на основе ПМ-69 при ≈ 395 К начинает выделяться вода. Минимум на зависимости силы трения от температуры наблюдается для АСПКМ на основе ПМ-69 (рис. 3) при ≈ 380 К. Следовательно, $F(x)x/\lambda \approx 15$ К и $T_{tr} \approx T_{\text{exp}} + 15$ К.

Если предположить, что величина параметра F не зависит от природы и формы частиц наполнителя, можно оценить $F(x)x/\lambda$ и для других наполнителей. Так, коэффициент теплопроводности АСПКМ на основе ПФО, наполненного углеродными волокнами, составляет ≈ 0.4 W/(m·K), т.е. $F(x)x/\lambda \approx 20$ К и $T_{tr} \approx T_{\text{exp}} + 20$ К. Для АСПКМ на основе ПФО, наполненного порошком ПТФЭ, $\lambda \approx 0.2$ W/(m·K). Отсюда $F(x)x/\lambda \approx 100$ К и $T_{tr} \approx T_{\text{exp}} + 100$ К.

Таким образом, при трении в квазистационарных условиях температура в зоне трения на несколько десятков градусов выше, чем в месте измерения, т.е. на расстоянии 5 мм от него.

Теперь рассмотрим участок 1, на котором (как уже отмечалось) температура растет приблизительно пропорционально времени.

Разогрев тел при трении вызван превращением в тепло энергии, запасенной при деформации тела. В начале процесса трения скоростью отвода тепла из зоны трения можно пренебречь. В этом случае „начальная“ скорость разогрева \dot{T} определяется скоростью деформации тела $\dot{\epsilon}$ под нагрузкой: $\dot{T} = \xi \dot{\epsilon}$, ξ — коэффициент пропорциональности. Уравнение для стационарной скорости ползучести имеет вид [6]

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right),$$

где $\dot{\epsilon}_0 \approx 10^{13}$ s⁻¹. Поэтому ожидалось, что зависимость скорости разогрева от температуры и давления P будет

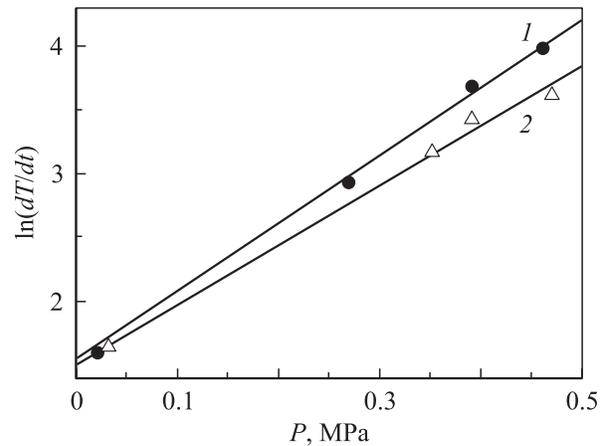


Рис. 4. Зависимость „начальной“ скорости разогрева АСПКМ от нагрузки на расстоянии 5 мм от зоны трения. Матрица — ПФО. Наполнитель — волокна ПТФЭ, wt.%. 1 — 15, 2 — 10.

следующей:

$$\dot{T} = \dot{T}_0 \exp\left(-\frac{U_{0T} - \gamma_T P}{kT}\right), \quad (2)$$

где $\dot{T}_0 \approx \xi \cdot 10^{13}$ s⁻¹, U_{0T} и γ_T — энергия активации и активационный объем разогрева при трении. Логарифмируя левые и правые части этого выражения, находим выражение для начальной скорости разогрева при трении

$$\ln \dot{T} = \ln \dot{T}_0 - \frac{U_{0T}}{kT} + \frac{\gamma_T P}{kT}. \quad (3)$$

Оказалось, что логарифм начальной скорости нагрева при трении действительно увеличивается пропорционально нагрузке (рис. 4).

Экстраполируя прямые линии к $P = 0$, находим энергию активации разогрева

$$U_{0T} = kT \ln \frac{\dot{T}_0}{\dot{T}(P \rightarrow 0)}.$$

Из данных, показанных на рис. 4, следует, что для АСПКМ на основе ПФО, наполненного отрезками волокон ПТФЭ, $U_{0T} \approx 120$ kJ/mol. Близкое значение было получено для АСПКМ на основе ПФО, наполненного порошком ПТФЭ: $U_{0T} \approx 126$ kJ/mol, а также для наполненного угольными волокнами — 120 kJ/mol. Существование совпадающих значений U_{0T} в пределах погрешности совпадают с энергией активации разрушения матрицы ПФО ≈ 120 kJ/mol (табл. 1).

Этот результат показывает, что в основе кинетики разогрева при трении лежит процесс разрушения химических связей в матрице.

Измерив тангенс угла наклона прямых линий на рис. 3, мы определили величину активационного объема разрушения γ_T . Оказалось, что для исследованных композитов $\gamma_T \approx 190-200$ nm³.

4. Кинетика износа АСПКМ

На рис. 5 показаны временные зависимости степени износа АСПКМ на основе ПФО с различными наполнителями. Видно, что скорость износа J монотонно уменьшается со временем. В пределе (при $t \rightarrow \infty$) скорость износа стремится к нулю. Все зависимости степени износа J от времени описываются следующим выражением:

$$J(t) = J_{\infty}(1 - \exp(-k_J t)), \quad (4)$$

где k_J — константа скорости износа, J_{∞} — значение степени износа при $t \rightarrow \infty$.

Следовательно, зависимость степени износа от времени является функцией двух параметров: k_J — константы скорости износа — и J_{∞} — условного значения степени износа, при котором его скорость стремится к нулю и трение становится „безыносным“.

Из рис. 6 видно, что экспериментальные точки в координатах $\ln k_J - T_{\text{тр}}^{-1}$ укладываются на прямые линии. Следовательно, зависимость константы скорости износа от температуры можно записать как

$$\ln k_J = \ln k_{0J} - \frac{U_J(P)}{kT_{\text{тр}}},$$

где $U_J(P)$ — энергия активации износа, зависящая от давления P .

Экстраполируя эти прямые до пересечения с осью ординат, находим $k_{0J} = 10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$, что соответствует классическому значению константы скорости термофлуктуационных процессов [7,8].

Оказалось, что логарифм константы скорости износа увеличивается пропорционально давлению (рис. 7).

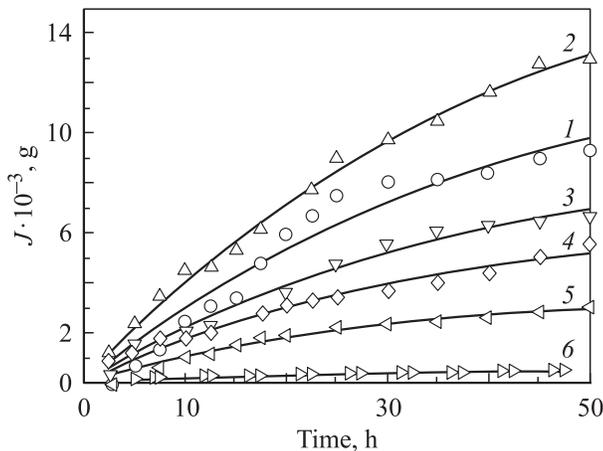


Рис. 5. Зависимость степени износа АСПКМ от длительности фрикционных испытаний. Скорость скольжения 0.6 м/с, температура 300 К. Матрица — ПФО. Наполнитель, vol.%: 1 — TiO_2 , 1; 2 — углеродные волокна, 1; 3 — углеродные волокна, 1 и нитевидные кристаллы TiO_2 , 1; 4 — углеродные волокна, 1 и эпоксидная смола, 1; 5 — порошок ПТФЭ, 1; 6 — порошок ПТФЭ, 10.

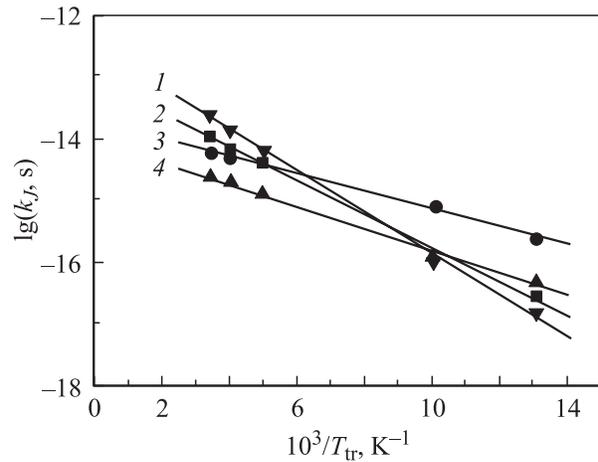


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости износа АСПКМ от обратной температуры в зоне трения. Давление 50 МПа, скорость скольжения 0.6 м/с. Матрица — ПМ-69. Наполнители, wt.%: 1 — ПФО, 10 и углеродные волокна, 40; 2 — углеродные волокна, 40; 3 — ПФО, 10 и углеродные волокна, 50; 4 — ПФО, 50.

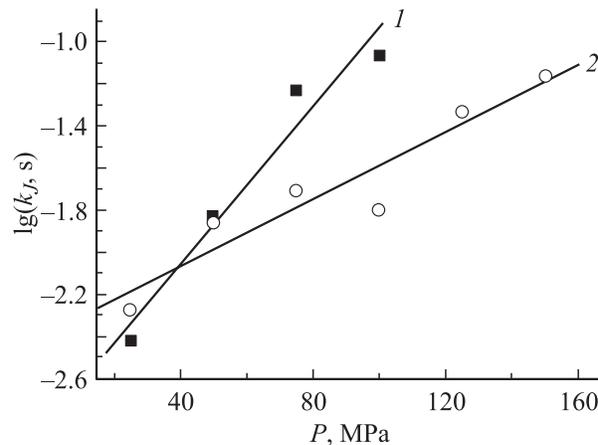


Рис. 7. Зависимость логарифма константы скорости износа АСПКМ на основе ПФО от давления. Наполнитель: 1 — отрезки углеродных волокон; 2 — порошок ПТФЭ.

Зависимость константы скорости износа при $T < T_g$ описывается выражением

$$k_J = k_{0J} \exp\left(-\frac{U_{0J} - \gamma_J P}{kT_{\text{тр}}}\right), \quad (5)$$

где U_{0J} и γ_J — энергия активации и активационный объем износа.

Оказалось, что для всех АСПКМ на основе ПФО $U_{0J} \approx 120 \text{ kJ/mol}$, а для АСПКМ на основе ПМ-69 $U_{0J} \approx 200 \text{ kJ/mol}$. Важно, что найденные значения U_{0J} совпали с энергией активации разрыва молекул матрицы U_0 (табл. 1). Это показывает, что в основе износа также лежит процесс термофлуктуационного разрыва химических связей матрицы.

Таблица 2. Значения параметра J_∞ для АСПКМ на основе ПФО с различными наполнителями

Наполнитель (в скобках концентрация, vol.%)	$J_\infty \cdot 10^3, \text{g}$
Нитевидные кристаллы TiO_2 (1)	14
Отрезки углеродных волокон (1)	19
Углеродные волокна (1) + TiO_2 (1)	9.3
Углеродные волокна (1) + эпоксидная смола (1)	6.5
Порошок ПТФЭ (1)	3.7
Порошок ПТФЭ (10)	0.5

Роль наполнителя при трении сводится к изменению величины параметра γ_f матрицы. Так, для АСПКМ на основе ПФО, наполненного углеродными волокнами, $\gamma_f \approx 36 \text{ nm}^3$, а для АСПКМ на основе ПМ-69, наполненного порошком ПТФЭ, $\gamma_f \approx 22 \text{ nm}^3$.

Рассмотрим теперь „предельную“ степень износа J_∞ , при которой трение становится „безыносным“. Как видно из табл. 2, она зависит от химической природы и формы частиц наполнителя. Наибольшее значение J_∞ имеют АСПКМ с наполнителями из нитевидных кристаллов TiO_2 и отрезков углеродных волокон, а наименьшее — с наполнителем из порошка ПТФЭ.

Величина J_∞ соответствует степени разрушения слоя АСПКМ на границе с контртелом, при которой его вязкость становится пренебрежимо малой. Толщина такого слоя зависит от размеров продуктов разрушения матрицы и наполнителя, образующихся при износе. Согласно литературным данным [11,12], вокруг углеродных волокон и нитевидных кристаллов образуются прочные слои матрицы, молекулы в которых ориентированы вдоль их оси. Прочность таких слоев высока, что и обуславливает большое значение J_∞ . Вокруг частиц ПТФЭ, наоборот, образуются рыхлые слои, прочность которых меньше прочности остальной матрицы. Поэтому и величина J_∞ для АСПКМ с таким наполнителем мала.

5. Зависимость силы трения между АСПКМ и металлическим контртелом от температуры

Поскольку сила трения f пропорциональна давлению, уравнение (5) можно переписать следующим образом:

$$f = \frac{U_{0f}}{\gamma_f} - \frac{kT_{tr}}{\gamma_f} \ln \frac{v_0}{v}, \quad (6)$$

где v — скорость скольжения, U_{0f} и γ_f — энергия активации и активационный объем трения, а $v_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Из (6) следует, что при постоянной скорости скольжения зависимость силы трения от температуры должна быть линейной.

Рис. 8 показывает, что сила трения АСПКМ о стальной ролик действительно уменьшается пропорционально температуре.

Прямые линии пересекают ось абсцисс в точке T_* , для которой

$$kT_* \ln \frac{v_0}{v} = U_{0f}.$$

Значения γ_f можно найти, экстраполируя прямые до пересечения с осью ординат в точке f_0 :

$$\gamma_f = \frac{U_{0f}}{f_0}.$$

Оказалось, что для всех АСПКМ на основе ПФО $U_{0f} \approx 120 \text{ kJ/mol}$, что совпадает с энергией активации разрушения матрицы ПФО. Этот результат показывает, что релаксация силы трения при повышении температуры вызвана разрушением химических связей молекул матрицы под действием термических флуктуаций.

Значение параметра γ_f для АСПКМ на основе ПФО, наполненного углеродными волокнами, составило $\approx 180 \text{ nm}^3$, а в случае наполненного порошком ПТФЭ $\approx 27 \text{ nm}^3$.

Таким образом, значения энергий активации износа, нагрева и релаксации силы трения АСПКМ совпадают с энергией активации разрыва химических связей в матрице: $U_{0f} = U_{0T} = U_{0f} = U_0$. Следовательно, кинетика разогрева, износа и релаксации силы трения АСПКМ контролируется вероятностью образования разрушающих термических флуктуаций в матрице.

Роль наполнителя сводится к изменению структуры граничных слоев матрицы вокруг частиц наполнителя, что проявляется в изменении активационных объемов γ_T , γ_I и γ_f .

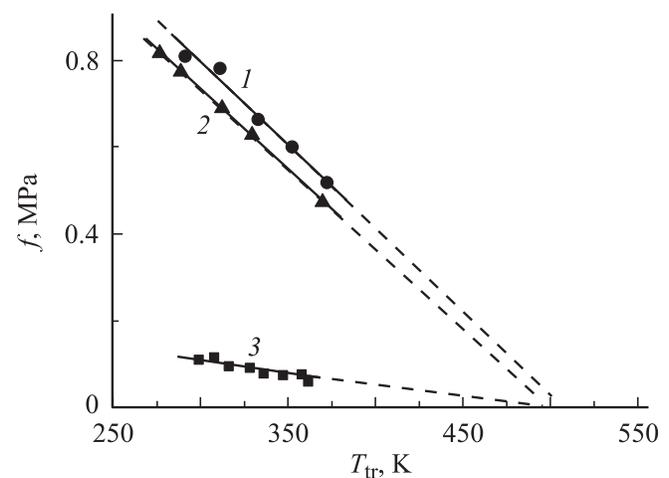


Рис. 8. Температурная зависимость силы трения АСПКМ о стальной ролик. Скорость скольжения 0.6 m/s , давление 50 MPa . Наполнители: 1 — углеродные волокна и ПМ-69; 2 — углеродные волокна и ПМ-67; 3 — порошок ПТФЭ.

Список литературы

- [1] Г.М. Баргенов. ДАН СССР **96**, 6, 1961 (1954).
- [2] A. Shellomach. Wear **1**, 384 (1958).
- [3] С.Б. Ратнер. ДАН СССР **150**, 4, 150 (1963).
- [4] С.Б. Ратнер, Е.Г. Лурье. ДАН СССР **166**, 4, 909 (1966).
- [5] И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. Основы расчетов на трение и износ. Машиностроение, М. (1977). 826 с.
- [6] В.Р. Регель, А.И. Слущер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [7] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. Политехника, СПб. (1993). 475 с.
- [8] А.М. Лексовский. В сб.: Кинетика деформирования и разрушения композиционных материалов. ФТИ АН СССР, Л. (1983). С. 112.
- [9] А.С. Охотин, Р.П. Боровикова, Т.В. Нечаева, А.С. Пушкарский. Теплопроводность твердых тел. Энергоиздат, М. (1984). 320 с.
- [10] В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Наука, Л. (1984). 246 с.
- [11] А.Д. Габараева, А.М. Лексовский, Л.Г. Орлов. Механика композит. материалов *1*, 16 (1980).
- [12] A.D. Gabaraeva, V.R. Regel, N.N. Filipov, A.M. Leksovskij. Faserforschung Textiltechn. В **29**, 1, 13 (1978).