

05;12

Влияние сшивающего агента и фуллерена C_{60} на свойства твердосмазочного покрытия

© Б.М. Гинзбург, Д.Г. Точильников

Институт проблем машиноведения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 7 апреля 1998 г.)

Исследовано влияние добавок сшивающего агента (диамина) и фуллерена C_{60} на антифрикционные и противоизносные свойства твердосмазочного покрытия из сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом при трении скольжения стали по стали. Добавки заметно влияют на антифрикционные свойства только при малых нагрузках, но при всех исследованных нагрузках улучшают показатели противоизносных свойств. Предложен новый методический прием, позволяющий качественно выявлять улучшение противоизносных свойств покрытий по изменению коэффициента трения, усредненного за время испытания гибридного образца (покрытие плюс металлическая подложка) на стандартной машине трения. При расчетах линейной интенсивности изнашивания стали и вероятностной характеристики процесса изнашивания использована параллельная модель взаимодействия покрытия и подложки.

Сополимер трифторхлорэтилена (ТФХЭ) с винилиденфторидом (ВДФ) широко используется в качестве основы для получения антифрикционных и противоизносных покрытий [1]. В то же время известно, что межмолекулярная сшивка полимерных покрытий увеличивает их износостойкость [2], а введение фуллерена C_{60} в смазочные масла не только увеличивает износостойкость трущихся контртел, но и улучшает антифрикционные свойства узлов трения [3–6]. В настоящей работе исследовано влияние обоих факторов — добавок диамин в качестве сшивающего агента и фуллерена C_{60} к сополимеру ТФХЭ–ВДФ, используемому в качестве защитного и твердосмазочного покрытия, на его противоизносные и антифрикционные свойства.

Материалы и методика испытаний

Для получения покрытий использовали следующие материалы: промышленный лак марки Ф-32 ЛОН (Санкт-Петербург, НПО "Охтинский химкомбинат"), представляющий собой 3%-ный раствор указанного сополимера (с молекулярной массой $5 \cdot 10^4$ при молекулярном соотношении звеньев ТФХЭ:ВДФ = 83:17) в этилацетате; 3,3'-диаминодипропиламин $NH(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$ марки х.ч.; фуллерен C_{60} , получаемый экстракцией из фуллереновой сажи [7], синтезированной в дуговом разряде [8]. После экстракции, проводимой методами препаративной хроматографии, доля C_{60} в продукте составляла 96–98% [7].

Диамин растворяли непосредственно в лаке, а фуллерен — в толуоле, который затем смешивали с лаком. Получающийся общий раствор отливали на ленте толщиной 0.5 мм из стали марки Ст-30, а затем высушивали на воздухе при $190^\circ C$ в течение 80 мин с последующим медленным ($1^\circ/min$) охлаждением. Массу раствора выбирали таким образом, что толщина образующихся покрытий составляла $\sim 70 \mu m$. Покрытия получали

из чистого сополимера; из сополимера с диамином при массовом соотношении сополимер/диамин $\sim 100:5$; из сополимера с диамином и C_{60} при массовом соотношении сополимер/диамин/ $C_{60} \sim 100:5:1$.

Исследования проводились на стандартной роликовой машине трения 2070 СМТ-1. Испытуемый образец представлял собой стальной цилиндрический ролик диаметром 50 мм, вокруг которого с плотным прилеганием к нему устанавливалась и закреплялась лента из стали Ст-30 толщиной ~ 0.5 мм с покрытием (и для сравнения без покрытия), нанесенным на ее внешнюю сторону (рис. 1). Другой ролик диаметром 46 мм и шириной 16 мм изготавливался из износостойкой стали марки 18Х2НЧМА (ГОСТ 4543-71) и вращался со скоростью $\omega = 400 \text{ min}^{-1}$, что соответствовало линейной скорости скольжения 1 м/с. Испытания проводили в условиях сухого трения.

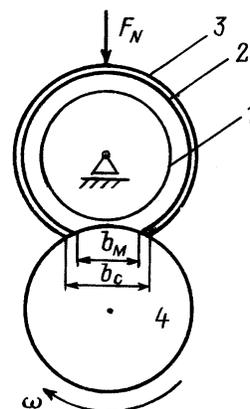


Рис. 1. Схема трибоузла, использованного при испытаниях: 1 — неподвижный ролик; 2 — стальная лента; 3 — покрытие; 4 — подвижный ролик; b_M и b_C — значения ширины канавок износа, по которым определялись их площади и объемный износ.

На образцы подавали нормальные нагрузки $F_N = 10, 40, 80$ и 120 N. При каждой нагрузке проводили 3–4 испытания в течение 300 s. Такая продолжительность испытаний обеспечивала изнашивание на всю толщину покрытия и образование пятна износа на стальной подложке при всех нагрузках. В течение испытания записывалась зависимость момента трения M_{fr} от времени t . Через каждые 300 s производился подъем каретки машины трения и с помощью измерительной лупы определялись геометрические параметры пятен износа. На основе полученных экспериментальных данных рассчитывался ряд показателей фрикционных и противоизносных свойств покрытия и подложки. Везде в дальнейшем нижние индексы C и M у этих показателей будут означать отнесение к покрытию и подложке соответственно.

Результаты испытаний и их обсуждение

Идеализированная схема зависимости $M_{fr}(t)$ представлена на рис. 2, *a*. Вначале, практически в течение долей секунды, момент трения резко возрастает (этим временем можно пренебречь) и устанавливается на уровне, соответствующем коэффициенту трения покрытия. Он держится на этом уровне, лишь незначительно возрастая в течение времени t_C , соответствующего времени износа покрытия. Затем в течение некоторого интервала времени t_{tr} наблюдается переходный режим от износа покрытия к износу подложки, в течение которого момент трения заметно возрастает. Наконец, после этого происходит износ подложки за время t_M , в течение которого момент трения по-прежнему возрастает, но не так резко, как в переходный период. В течение времени $(t_{tr} + t_M)$ покрытие играет роль твердой смазки. Таким образом, в принципе возможно определение фрикционных и износных характеристик покрытия и металлической подложки.

Величина начального коэффициента трения f_i определялась за первые 1–3 s испытания. Поскольку покрытие истиралось за 10–130 s (в зависимости от нагрузки и типа покрытия), то величина f_i характеризует фрикционные свойства покрытия (рис. 3). Как обычно, с ростом нагрузки происходит уменьшение f_i , а последующее возрастание по мере приближения к задиру в интервале исследованных нагрузок не наблюдалось. Значительно снижая коэффициент сухого трения стали по стали

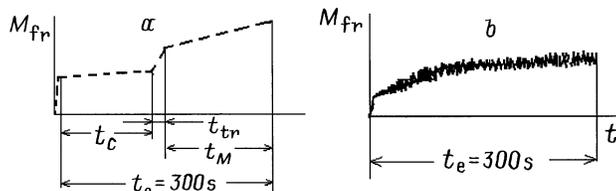


Рис. 2. Схемы зависимостей $M_{fr}(t)$. Идеализированная схема (*a*) и реальная схема, наблюдаемая в большинстве исследованных случаев (*b*).

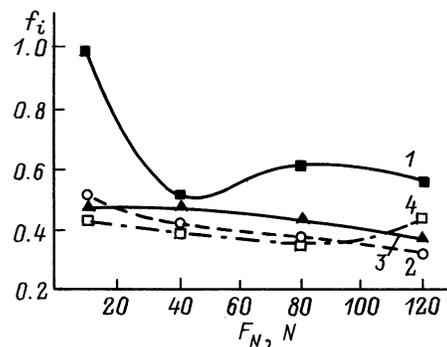


Рис. 3. Зависимости начального коэффициента трения f_i от нагрузки на узел трения при контактах стали со сталью (1), с покрытием из чистого сополимера на стальной подложке (2), с покрытием из сополимера + диамин (3), с покрытием из сополимера + диамин + C_{60} (4).

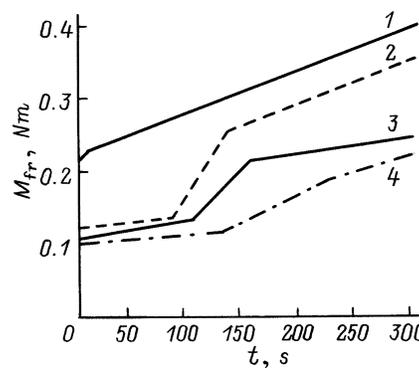


Рис. 4. Зависимости $M_{fr}(t)$ при трении стали по стали (1), покрытию из чистого сополимера на стальной подложке (2), покрытию из сополимера + диамин на стальной подложке (3), покрытию из сополимера + диамин + C_{60} на стальной подложке (4).

(кривая 1), покрытия мало отличаются друг от друга по антифрикционным свойствам (кривые 2–4).

Определение противоизносных свойств покрытий оказалось затруднительным, поскольку идеализированная схема, представленная на рис. 2, *a*, наблюдается только при малых нагрузках и износостойких покрытиях, а в большинстве случаев реальная схема зависимости $M_{fr}(t)$ выглядит так, как представлено на рис. 2, *b*.

Момент соприкосновения металлов при этом четко не проявляется. По-видимому, это связано, во-первых, с тем, что площадь контакта S_M металлических поверхностей во всех случаях составляет лишь малую долю общей площади фрикционного контакта (см. таблицу); во-вторых, после соприкосновения металлов покрытие начинает работать как твердая смазка — тонкий его слой постоянно заносится вращающимся роликом на поверхность контакта металлов. Кроме того, в большинстве случаев покрытия истирались за очень короткие времена, различные для разных типов покрытий, а их определение,

Влияние типа покрытия и нагрузки на некоторые параметры

Пара трения	F_N, N	φ_M	F_M, N	S_M, mm^2	S_C, mm^2	χ_M	P_M, MPa	$I_h, 10^{-8}$	$Q_M, 10^{-7}$
Сталь-сталь	10	1	10	18.5	—	1	0.6	19	1900
	40	1	40	23.8	—	1	1.9	33	1000
	80	1	80	32.6	—	1	3.1	62	1200
	120	1	120	37.8	—	1	4.0	81	1210
Ф-32 ЛОН сталь	10	0.95	9.5	0.7	11.5	0.054	13.6	2.5	11
	40	0.97	38.8	2.1	23.7	0.081	18.5	3.3	11
	80	0.98	78.4	3.1	26.2	0.106	25.2	3.6	8
	120	0.98	117.6	5.4	31.2	0.148	21.8	4.1	11
Ф-32 ЛОН + амин-сталь	10	0.95	9.5	0.6	9.7	0.058	15.8	1.8	6.7
	40	0.97	38.8	1.4	16.7	0.077	27.7	1.8	3.8
	80	0.97	77.6	2.4	26.3	0.084	32.3	1.8	3.3
	120	0.98	117.6	3.7	27.7	0.118	31.8	1.9	3.6
Ф-32 ЛОН + амин + С ₆₀ -сталь	10	0.89	8.9	0.3	12.5	0.024	29.7	1.1	2.1
	40	0.96	38.4	1.5	18.6	0.072	26.5	1.5	3.3
	80	0.97	77.6	2.1	24.0	0.080	36.7	1.6	2.5
	120	0.98	117.6	3.3	25.9	0.113	35.6	1.7	2.9

Примечание. φ_M — доля общей нагрузки на металлическом контакте, F_M — нагрузка на металлическом контакте, S_M — площадь пятна износа подложки, S_C — площадь пятна износа покрытия, χ_M — доля площади пятна износа подложки, P_M — давление на металлическом контакте, I_h — линейная интенсивность изнашивания подложки на металлическом контакте, Q_M — стохастический параметр для подложки на металлическом контакте.

как правило, было связано с очень большим разбросом данных.

Поэтому если для малых нагрузок износостойкость покрытий можно было характеризовать временем истирания покрытий, то для больших нагрузок этого сделать было нельзя. Рассмотрим сначала результаты исследований при малых нагрузках.

На рис. 4 представлены зависимости $M_{fr}(t)$ для различных образцов при нагрузке $F_N = 10 \text{ N}$. Эти зависимости усреднены по испытаниям 3–4 образцов и также несколько идеализированы, поскольку на них не показаны регистрируемые шумы. При переходе от покрытия из чистого сополимера к покрытию с диамином и далее к покрытию с диамином и С₆₀ время истирания покрытия увеличивается соответственно от 80 до 100 и 130 с. Это означает, что в той же последовательности растет износостойкость покрытий. Абсолютная величина M_{fr} при малых временах практически одинакова для всех трех покрытий, что согласуется с данными рис. 3, т.е. антифрикционные свойства покрытий отличаются незначительно.

В той же последовательности покрытий время переходного режима также возрастает (50, 55 и 90 с), особенно заметно при переходе к покрытию с С₆₀, а значения M_{fr} возрастают, но в случае покрытий с С₆₀ с наименьшей скоростью, оставаясь по абсолютной величине наименьшими во всем диапазоне времен переходного режима. Эти результаты означают, что покрытия с С₆₀ обладают наилучшими антифрикционными и противоизносными свойствами в качестве твердой смазки.

После окончания переходного режима значения M_{fr} для покрытий с С₆₀ продолжают оставаться наименьши-

ми, а сами покрытия, по-видимому, продолжают играть роль твердой смазки, что следует из того факта, что величина M_{fr} продолжает оставаться значительно меньшей, чем в случае сухого трения стали по стали (ср. с кривой I на рис. 4).

Таким образом, при малых нагрузках наличие диамина и С₆₀ приводит к улучшению антифрикционных и противоизносных свойств покрытий. По отношению к покрытию с диамином покрытия с диамином и фуллереном обладают улучшенными противоизносными свойствами на 30% (по времени истирания). В качестве твердых смазок они лучше как по антифрикционным свойствам (момент трения меньше в переходном режиме на 30–50%), так и по противоизносным (время переходного режима больше на 65%).

В случае больших нагрузок в силу методических трудностей мы пошли по пути определения износных характеристик "гибридных" образцов (покрытие плюс металл), предполагая, что вклад в эти характеристики износных свойств покрытий окажется достаточно существенным, чтобы они заметно различались. На зависимостях общего объемного износа V_W "гибридных" образцов от нагрузки (рис. 5) видно, что покрытия действительно различаются: введение в них диамина и С₆₀ приводит к снижению V_W на 30–50%. Хотя объемный износ подложки несопоставимо мал по сравнению с объемным износом покрытия, величина V_W не может в чистом виде характеризовать износ покрытия, так как он явно искажается несопоставимо более высокой износостойкостью подложки.

Для качественной характеристики износостойкости покрытий был также найден следующий методический

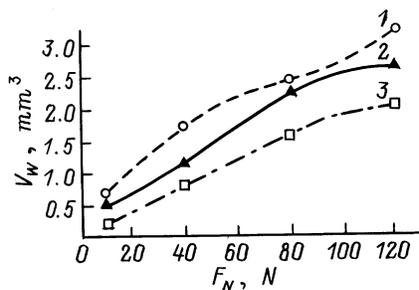


Рис. 5. Зависимости объемного износа "гибридных" образцов (покрытие + металл) от нагрузки на узел трения: 1 — покрытие из чистого сополимера на стальной подложке, 2 — покрытие из сополимера + диамин, 3 — покрытие из сополимера + диамин + C₆₀.

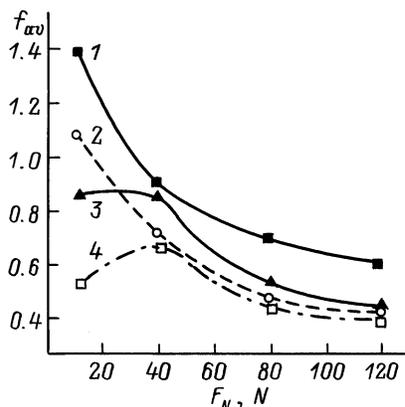


Рис. 6. Зависимости от нагрузки на узел трения усредненного коэффициента трения f_{av} стали по стали (1), по покрытие из чистого сополимера (2), по покрытие из сополимера + диамин, по покрытие из сополимера + диамин + C₆₀ (4).

прием. Строились зависимости от нагрузки (или давления) коэффициента трения f_{av} , полученного по усредненному моменту трения за все время испытания. Чем больше износостойкость покрытия, чем дольше оно истирается, тем дольше действует его относительно малый коэффициент трения по стали, тем меньше будет значение f_{av} . С ростом нагрузки время истирания покрытия уменьшается и величина f_{av} возрастает. Это возрастание конкурирует с общим уменьшением коэффициента трения при росте нагрузки (рис. 6, кривые 1, 2). В результате на зависимостях $f_{av}(F_N)$ наблюдается максимум (рис. 6, кривые 3, 4). Наличие максимума и его положение зависят от выбранного времени испытания, диапазона используемых нагрузок и износостойкости покрытия. Сравнение кривых 2–4 на рис. 6 показывает, что при выбранных условиях испытаний покрытия из чистого сополимера никакого максимума не дают, покрытия из сополимера с добавками диамина дают слабо выраженный, пологий максимум, а покрытия с добавками диамина и фуллерена дают отчетливо выраженный максимум. Для выявления максимума на покрытии из

чистого сополимера необходимо было бы использовать очень малые нагрузки (недостижимые на нашей машине трения) либо уменьшать время испытания (примерно до 50–100 с).

После истирания покрытия и образования контакта металл/металл покрытие начинает играть роль твердой смазки. Из значений f_{av} , наблюдаемых при высоких нагрузках на рис. 6, следует, что антифрикционные свойства покрытий как твердых смазок практически одинаковы. Однако и в этом случае они различаются по противоизносным показателям. Представляло интерес определить влияние твердой смазки на характеристики изнашивания стали: линейную интенсивность изнашивания I_h и недавно введенный параметр Q [9] — вероятность того, что любое данное пятно касания трущихся контртел превратится в частицу износа при относительном сдвиге контртел на средний диаметр пятна касания. Этот параметр характеризует оптимизацию поверхности трения с позиций уменьшения износа.

Однако определение I_h не имеет смысла, а определение Q невозможно без знания непосредственного давления на контакте металл/металл. С того момента, когда в середине образца покрытие изнашивается, давление на образец постепенно, по мере дальнейшего изнашивания покрытия, перераспределяется между покрытием и подложкой. Используя закон Гука, можно записать следующие соотношения для параллельно действующих подложки и покрытия:

$$F_M = \varepsilon_0 E_M S_M, \quad F_C = \varepsilon_0 E_C S_C, \quad (1), (2)$$

где F_M, F_C — нормальные нагрузки на фрикционном контакте металл/металл и покрытие/металл соответственно; ε_0 — общая относительная деформация покрытия и подложки; E_M и E_C — модули упругости Юнга; S_M, S_C — площади пятен износа металлической подложки и покрытия соответственно.

Если нормировать к единице сумму нагрузок и сумму площадей пятен износа, то уравнения (1) и (2) можно переписать в виде

$$\varphi_M = \varepsilon_0 E_M \chi_M, \quad \varphi_C = \varepsilon_0 E_C \chi_C, \quad (3), (4)$$

где φ_M, φ_C — доли общей силы; χ_M, χ_C — доли общей площади пятна износа, а уравнение (4) можно записать в виде

$$(1 - \varphi_M) = \varepsilon_0 E_C (1 - \chi_M). \quad (5)$$

Разделив уравнение (5) на (3), получим

$$(1 - \varphi_M) / \varphi_M = (E_C / E_M) (1 / \chi_M - 1). \quad (6)$$

Считая, что $E_C \approx 600$ МПа [10], а $E_M \approx 2 \cdot 10^5$ МПа [11], легко рассчитать соотношение между силами F_M, F_C в различные моменты испытания, определив экспериментально площади соответствующих пятен износа. При идеальном прилегании подложки к ролику и идеальной равномерности покрытия по толщине площади пятен износа подложки и покрытия должны быть связаны

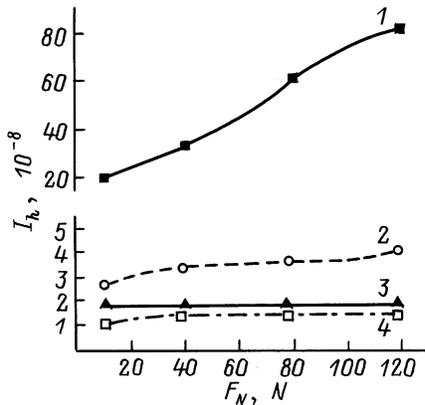


Рис. 7. Зависимости линейной интенсивности изнашивания I_h стали от нагрузки на контакте сталь/сталь при отсутствии покрытия (1) и при наличии покрытия из чистого сополимера (2), из сополимера + диамин (3), из сополимера + диамин + C_{60} (4).

однозначной зависимостью из чисто геометрических соображений (рис. 1). Однако из-за отсутствия указанной идеальности и разброса толщин покрытий от образца к образцу мы предпочли при расчетах опираться на экспериментально определенные величины. Соответствующие данные приведены в таблице. Во всех случаях на конечных этапах испытания наибольшая часть внешней нагрузки (90–98%) оказывается приложенной к подложке.

Линейную интенсивность изнашивания при линейном начальном контакте определяли как $I_h = 2h/3L$ [12], где h — глубина канавки износа, L — путь трения за время испытания. Величина пути трения определялась как $L = \pi D\omega t$, где D — диаметр подвижного ролика, время t принимали равным ($t_{tr} + t_M$), когда его величину было можно определить, в остальных случаях принимали $t = 300$ s.

На рис. 7 представлена зависимость I_h от нагрузки на контакте металл/металл. Для сравнения на этом же рисунке показана линейная интенсивность изнашивания стали при сухом трении по стали. Покрытия с диамином и фуллереном заметно уменьшают I_h по сравнению с покрытием из чистого сополимера. Если же сравнивать покрытия с диамином и с диамином и фуллереном, то видно, что наличие в покрытии C_{60} дает уменьшение на 35% при самых малых нагрузках и на ~15% при всех прочих исследованных нагрузках.

Величину Q рассчитывали по соотношению [9]

$$I_h = 3(P_N Q / H_B) \cdot (g/d), \quad (7)$$

где $P_N = F_M/S_M$ — контактное давление; H_B — твердость по Бринеллю; g/d — отношение средней высоты частицы износа к среднему диаметру пятна касания или диаметру частицы износа, если пятно превратилось в частицу износа. В дальнейшем принимали $g/d \approx 1$, т.е. частицы износа имеют комкообразную форму, что часто

наблюдается для металлов. Значение H_B для стали Ст-30 равно 1790 МПа [11].

Зависимости Q от нагрузки на контакте металл/металл ведут себя примерно так же, как зависимости линейной интенсивности изнашивания, т.е. и по этому параметру наличие фуллерена C_{60} в смазке улучшает противоизносные свойства на ~20%. Зависимости I_h и Q_M от давления на контакте металл/металл, рассчитанного по параллельной модели взаимодействия, приведены в таблице. И в этом случае видно, что противоизносные свойства покрытий улучшаются при введении в них диамин и C_{60} . Уменьшение величины Q можно рассматривать как оптимизацию поверхности по отношению к процессу изнашивания. Абсолютные значения Q примерно в 1000 раз уменьшаются по сравнению со значениями, характерными для сухого трения стали по стали. Даже по сравнению со значениями Q ($\sim 2.5 \cdot 10^{-7}$), характерными при прочих равных условиях для трения стали по стали при смазывании жидким промышленным маслом [13], твердосмазочные покрытия с диамином и с диамином плюс C_{60} оказываются несколько лучше ($\sim 2 \cdot 10^{-7}$ и $\sim 1.6 \cdot 10^{-7}$ соответственно). Однако значения Q остаются в 1000 раз более высокими по сравнению с реперным значением для трения баббита по стали в условиях смазывания ($\sim 2 \cdot 10^{-10}$) [9].

Учитывая высокую стоимость C_{60} на сегодняшний день, его введение в покрытия с диамином следует признать целесообразным только при малых давлениях в узлах сухого трения стали по стали. Возможно, использование значительно более дешевой фуллереновой сажи приведет к тем же эффектам. Для такого предположения есть основания, поскольку добавки фуллереновой сажи к жидким смазкам дают почти такие же эффекты, что и добавки чистого фуллерена C_{60} [4].

Авторы признательны А.О. Позднякову за приготовление покрытий.

Список литературы

- [1] Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 230 с.
- [2] Крыжановский В.К., Конова О.В. // Трение и износ. 1993. Т. 14. № 2. С. 322–326.
- [3] Гинзбург Б.М. и др. // ПЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 22. С. 62–66.
- [4] Гинзбург Б.М. и др. // ПЖТФ. 1995. Т.21. Вып. 23. С. 35–38.
- [5] Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Булатов В.П. // Трение и износ. 1997. Т. 18. № 2. С. 235–239.
- [6] Гинзбург Б.М. и др. // Трение и износ. 1997. Т. 18. № 4. С. 523–526.
- [7] Российская научно-техн. программа "Фуллерены и атомные кластеры". Указатель проектов СПб.: Фонд интеллектуального сотрудничества, 1994. Вып. 1. С. 13.
- [8] Afanas'ev D.V. et al. // Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. The 2nd Intern. Work-shop in Russia "Fullerenes and atomic clusters". IWFAС-95. St. Petersburg, 1995. P. 49.

- [9] *Козырев Ю.П., Гинзбург Б.М. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 4. С. 48–52.*
- [10] *Применение полиолефинов, полистиролов, фторопластов и поливинилацетатных пластиков. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1981. 118 с.*
- [11] *Машиностроение. Энциклопедический справочник. Т. 3. М.: Машгиз, 1948. 712 с.*
- [12] *Kozyrev Yu.P. et al. // Wear. 1994. Vol. 171. P. 71–75.*
- [13] *Точильников Д.Г., Гинзбург Б.М. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 6. С. 102–105.*