

05

## Разработка износостойких нанокompозитов для экстремальных условий эксплуатации в металлополимерных трибосистемах

© Ю.К. Машков, О.В. Чемисенко, О.В. Малий<sup>†</sup>

Омский государственный технический университет,  
644050 Омск, Россия

<sup>†</sup> e-mail: malij\_olga@mail.ru

(Поступило в Редакцию 25 мая 2017 г.)

Рассмотрены результаты разработки и исследования структуры и свойств полимерных композиционных материалов триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена с наномодификаторами различного состава.

DOI: 10.21883/JTF.2018.01.45479.2360

Анализ работ в области триботехнического материаловедения показывает, что для уплотнительных элементов металлополимерных герметизирующих устройств и подшипников скольжения, дорожно-строительных, транспортных машин и других видов техники необходимы полимерные композиционные материалы (ПКМ), обладающие высокой прочностью и износостойкостью при относительно невысокой жесткости. Детали узлов трения машин, изготовленные из полимерных материалов, имеют меньшую массу, работают практически бесшумно, обладают демпфирующей способностью, в ряде случаев не требуют смазки. Поэтому работоспособность многих металлополимерных пар трения существенным образом зависит от свойств используемых модификаторов, которые определяют условия теплоотвода, распределение нагрузки, а также снижают колебания основных конструктивных элементов многих машин [1–4].

Работоспособность и долговечность многих металлополимерных узлов трения (трибосистем) существенно зависят от свойств наполнителей модификаторов ПКМ, которые влияют на условия и эффективность теплоотвода, распределение нагрузок, снижение колебаний и демпфирования элементов конструкции, например ходовой части гусеничных машин. В отличие от металлов ПКМ обладают улучшенными диссипативными свойствами, снижая энергонапряженность технических систем, что особенно важно для систем, работающих в широком интервале повышенных температур при значительных динамических нагрузках.

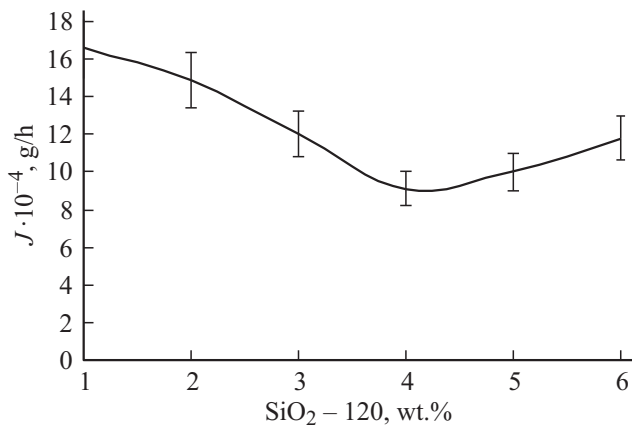
Синтез полимерных нанокompозитов, отличающихся высокой износостойкостью, возможен методом многоуровневой структурной модификации полимеров путем введения в полимерную матрицу наполнителей модификаторов различной природы формы и размера частиц: волокнистых, полидисперсных и наноразмерных [5,6].

В запатентованном ПКМ [6] комплексный модификатор содержит микроразмерные порошки дисульфида молибдена и скрытокристаллического графита (СКГ), а также углеродные нанотрубки (УНТ). С целью изучения эффективности различных модификаторов проводили

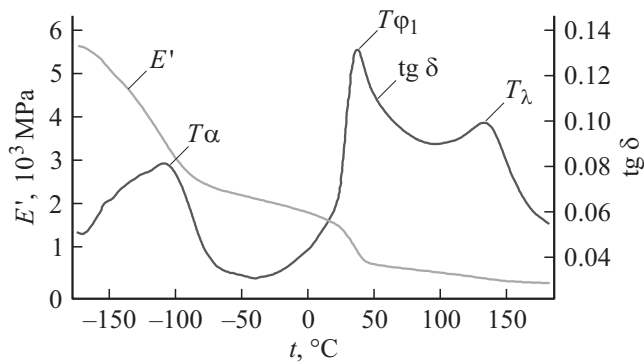
сравнительные испытания на машине трения образцов ПКМ двух видов без дисульфида молибдена [7]. Один ПКМ содержал СКГ и УНТ, второй — СКГ и наноразмерный порошок диоксида кремния марки БС-120 [8]. Результаты испытаний показали, что наименьшую скорость изнашивания обеспечивают образцы с диоксидом кремния. При этом оба вида ПКМ имеют практически одинаковый предел прочности при растяжении, а модуль упругости ПКМ с модификатором БС-120 на 27% ниже. Это обстоятельство свидетельствует о целесообразности применения в металлополимерных узлах трения ПКМ с диоксидом кремния вместо УНТ. В то же время углеродные модификаторы характеризуются высокой теплопроводностью, следовательно, с целью повышения диссипации, генерируемой в зоне трения тепловой энергии, целесообразно использовать углеродные модификаторы в композитах триботехнического назначения.

На основании изложенного изготавливали и исследовали образцы полимерных нанокompозитов с комплексными наполнителями, содержащими наноразмерные диоксид кремния марки БС-120 в количестве от 4.0 wt.% и технический углерод (ТУ) марки N-220 [9] в количестве от 1.0 до 3.0 wt.%. Исследование характеристик механических свойств проводили на разрывной машине Zwick/Roell по методике ГОСТ 11262-80. Результаты исследования нанокompозитов показали, что предел прочности и модуль упругости имеют наибольшее значение при растяжении. Увеличение концентрации ТУ N-220 — от 2.0 до 3.0 wt.% приводит к снижению предела прочности и модуля упругости на 25–27%.

С учетом полученных значений характеристик механических свойств для исследования износостойкости разрабатываемого нанокompозита были изготовлены образцы с постоянной концентрацией ТУ марки N-202 — 2.0 wt.%, и с изменяемой от 1.0 до 6.0 wt.% концентрацией диоксида кремния марки БС-120. Испытания образцов проводили на машине трения УМТ-2168 по схеме трение „палец–диск“ без смазки при скорости скольжения 1.2 м/с и контактном давлении 2.66 МПа.



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость скорости изнашивания ПТФЭ нанокompозита.



**Рис. 2.** Температурные зависимости характеристик вязкоупругих свойств ПКМ с ТУ марки N-220 — 2.0 wt.% и диоксида кремния BS-120 — 4.0 wt.%;  $E'$  — динамический модуль Юнга;  $\text{tg } \delta$  — тангенс угла механических потерь.

Полученная зависимость скорости изнашивания от концентрации модификатора BS-120 (рис. 1) имеет нелинейный характер.

Минимальная скорость изнашивания наблюдается при концентрации BS-120 4.0 wt.%. Следовательно, при концентрации ТУ N-220 2.0 wt.% содержание BS-120 в количестве 4.0 wt.% можно считать оптимальным. Для дальнейшего снижения скорости изнашивания целесообразно использовать запатентованные способы изготовления изделий из ПКМ на основе ПТФЭ [10,11].

Важное значение, определяющее область применения ПКМ триботехнического назначения, имеют характеристики их динамических свойств. Известно, что ходовая часть транспортных и других машин работает в условиях высоких динамических нагрузок в широком интервале температур. В названных условиях работают и уплотнительные элементы герметизирующих устройств, например, опорных и направляющих катков гусеничных машин, изготавливаемые из ПКМ.

В этой связи методом динамического механического анализа исследовали температурные зависимости дина-

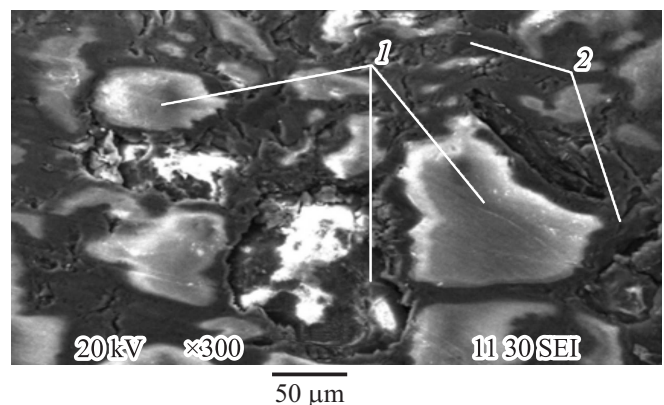
мического модуля упругости разрабатываемого нанокompозита в интервале температур от  $-170$  до  $+180$  °C.

На рис. 2 приведены температурные зависимости динамического модуля Юнга и тангенса угла механических потерь, полученные при одноосных вынужденных колебаниях с частотой 1 Hz при амплитуде  $20 \mu\text{m}$  на приборе динамического механического анализа DMA 242 C.

Из рисунка видно, что температурная зависимость динамического модуля Юнга имеет нелинейный характер, резко снижается в интервале температур от  $-170$  до  $-95$  °C и при дальнейшем повышении температуры интенсивность снижения  $E'$  уменьшается примерно в 4 раза. При этом  $T_\alpha$  — температура релаксационного перехода механического стеклования полимерной матрицы находится в области низких отрицательных температур  $-110$  °C, а  $T_{f1}$  — температура фазового перехода — в области положительных температур при  $40$  °C. Это свидетельствует о том, что работоспособность нанокompозита сохраняется в широком интервале положительных и отрицательных температур от  $-110$  до  $+180$  °C.

Исследование надмолекулярной структуры нанокompозита методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показало, что основной причиной изменения свойств композита может быть изменение морфологии надмолекулярной структуры ПТФЭ и характера межмолекулярного взаимодействия, обусловленного нарушением упорядоченности и плотности упаковки цепей при введении частиц наномодификаторов.

Исследование холодных сколов и поверхностей трения образцов нанокompозитов проводили на растровом электронном микроскопе Jeol JCM-5700. Результаты исследования (рис. 3) показывают, что полимерная матрица разрабатываемого нанокompозита имеет неоднородную ламеллярную структуру, наблюдаются области, где присутствуют крупные и мелкие гранулы технического углерода, а также неупорядоченная структура мезофазы. Можно полагать, что технология холодного прессования и свободного спекания с механоактивацией компонен-



**Рис. 3.** Микрофотография скола образца нанокompозита ПТФЭ с 2.0 wt.% ТУ-N-220 и 4.0 wt.% диоксида кремния BS-120: 1 — гранулы технического углерода, 2 — ламеллярная структура полимерной матрицы.

## Содержание химических элементов в нанокompозите

Состав наполнителей	Содержание элементов в ПКМ, wt.%								
	в объеме образца				в приповерхностном слое				
	F	C	O	Si	F	C	O	Si	Fe
ТУ N-220 — 2.0 wt.% + 4.0 wt.% БС-120	73.65	20.79	2.48	3.08	66.49	18.52	6.35	2.03	6.61

тов в высокоскоростном механоактиваторе недостаточно эффективна для обеспечения однородного распределения компонентов в полимерной матрице и получения однородной структуры, что приводит к значительному снижению механических и триботехнических свойств нанокompозитов. С целью устранения названного недостатка было принято решение подвергать гранулы технического углерода предварительному ультразвуковому воздействию с частотой ультразвуковых колебаний 25 kHz и амплитудой ультразвуковых колебаний  $10 \mu\text{m}$ . Для оценки влияния ультразвуковой обработки на измельчение гранул технического углерода и равномерность его распределения в полимерной матрице изготавливали образцы с концентрацией мономодификатора ТУ марки N-220 — 2.0 wt.%.

Испытания образцов нанокompозитов на машине трения марки УМТ 2168 показали, что скорость изнашивания композиционного материала на основе ПТФЭ, изготовленного с использованием энергии ультразвуковых колебаний, в течение 3 h при контактном давлении 2.66 МПа и скорости скольжения 1.2 m/s без смазочного материала снизилась на 20.1 wt.% и составила  $6.6 \cdot 10^{-4}$  g/h. При увеличении длительности испытания до 6 h, скорость изнашивания нанокompозита снижается в среднем на 27%.

Из микрофотографии поверхности трения (рис. 4) видно, что структура нанокompозита с мономодификатором ТУ, активированным воздействием энергии ультразвуковых колебаний, становится более плотной и однородной,

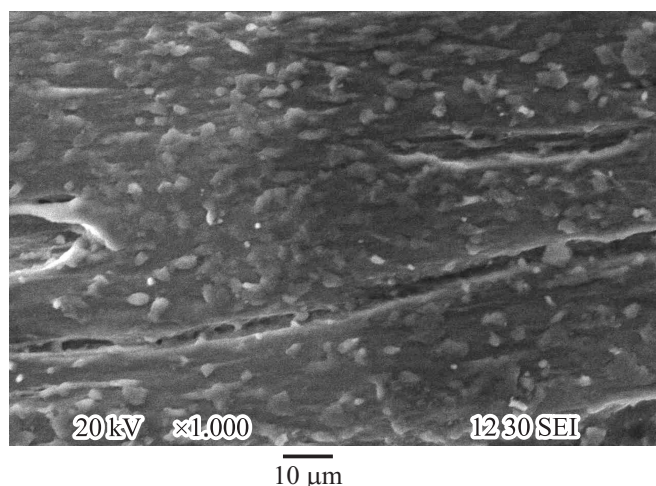


Рис. 4. Микрофотография поверхности трения образца разрабатываемого нанокompозита.

в которой отсутствуют явно выраженные локальные области с крупными гранулами технического углерода и дефектными структурами мезофазы.

Исследование элементного состава нанокompозита показало, что после испытаний на трение и износ концентрация элементов в поверхностном слое в зоне дорожки трения отличается от содержания этих элементов вне зоны трения. Установлено, что значительно увеличилось содержание кислорода при одновременном уменьшении концентрации фтора, углерода и кремния. При этом в полимерной матрице обнаружено наличие железа в количестве 6.6 wt.% (см. таблицу).

Значительное (в 2.6 раза) увеличение содержания кислорода вследствие фрикционного взаимодействия свидетельствует об интенсивном развитии окислительных процессов. Наличие железа в количестве, соизмеримом с количеством кислорода после фрикционного взаимодействия, можно считать результатом процесса массопереноса наночастиц железа с поверхности металлического контртела.

Таким образом, при исследовании надмолекулярной структуры и элементного состава нанокompозита с наномодификаторами различной природы в процессе фрикционного взаимодействия с металлическим контртелом развиваются процессы структурной самоорганизации [12], включая миграцию молекул в тонком приповерхностном слое в зоне трения, окислительные процессы и перенос наночастиц железа в поверхностный слой полимерного композита.

## Заключение

Результаты комплексных исследований структуры, механических и триботехнических свойств разрабатываемых нанокompозитов на основе ПТФЭ и анализ результатов других исследований [13,14] показали, что модифицирование полимера наномодификаторами различной химической природы позволяет синтезировать нанокompозиты, отличающиеся более высокой износостойкостью при трении без смазочного материала и работоспособностью в широком интервале положительных и отрицательных температур при значительных динамических нагрузках.

Полученные результаты исследований позволяют также сделать вывод о том, что применение разрабатываемых нанокompозитов для изготовления уплотнительных элементов герметизирующих устройств, например осей направляющих и опорных катков гусеничных машин

(ГМ) позволяют значительно повысить работоспособность и ресурс ГМ различного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-58-00037-„Бел-а“.

## Список литературы

- [1] *Охлопкова А.А., Сидоренко Т.Н., Виноградов А.В.* // Трение и износ. 1996. Т. 17. № 4. С. 550–553.
- [2] *Mashkov Yu.K., Kalistratova L.F., Leont'ev A.N., Matavev O.A., Lipina N.A.* // Трение и износ. 2002. Т. 23. № 2. С. 181–187.
- [3] *Машков Ю.К., Кропотин О.В.* Трибофизика и структурная модификация материалов трибосистем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2009. 324 с.
- [4] *Wang C.* // Progr. Polymer Sci. 2004. N 29. P. 1079–1141.
- [5] *Машков Ю.К.* // Самоорганизация и структурное модифицирование в металлополимерных трибосистемах. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. 232 с.
- [6] *Машков Ю.К., Кропотин О.В., Кургузова О.А.* Пат. 2525492. РФ МПК С08L 27/18; Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования „Омский государственный технический университет“. № 2012146766/05; заявл. 01.11.2012; опубл. 20.08.2014. Бюл. № 23. 4 с.
- [7] *Машков Ю.К., Кропотин О.В., Шилько С.В., Егорова В.А., Чемисенко О.В.* // Материаловедение. 2015. № 1. С. 22–25.
- [8] *Кропотин О.В., Машков Ю.К., Егорова В.А., Кургузова О.А.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 66–70.
- [9] Технические условия ТУ 3841558-97. Технический углерод.
- [10] *Машков Ю.К., Кропотин О.В., Егорова В.А., Кургузова О.А.* // Пат. на изобретение № 2546161. РФ МПК С08J 5/00. № 2013125074/05; заявл. 29.05.2013; опубл. 10.04.2015. Бюл. № 10.
- [11] *Машков Ю.К., Макиенко В.А., Малий О.В.* // Пат. на изобретение № 2603673. РФ МПК С08J 5/00. № 2013125074/05; заявл. 29.05.2013; опубл. 10.04.2015. Бюл. № 33.
- [12] *Mashkov Y.K.* // J. Friction and Wear. 2012. Vol. 33. N 5. P. 354–358.
- [13] *Weber D., Haas W.* // Sealing Technology. February 2007. P. 7–12.
- [14] *Mattews F.L., Rawling R.D.* Composite Materials: Engineering and Science. М: Техносфера, 2004. 408 с.