

06.1

Закономерности трения многоуровневых композиционных материалов, содержащих высокодисперсные частицы фуллереновой сажи

© И.А. Кобычно¹, Ф.А. Юнусов¹, А.Д. Бреки¹, О.В. Толочко¹, А.Г. Кадомцев²¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, РоссияE-mail: ilya.kobukhno@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 14 ноября 2020 г.

Принято к публикации 15 ноября 2020 г.

Представлены результаты трибологических исследований углепластиков, наполненных наночастицами фуллереновой сажи. Показано, что при увеличении содержания фуллереновой сажи до 4 mass% коэффициент сухого трения фактически не меняется, а увеличение силы трения происходит за счет сил межмолекулярного притяжения, равнодействующая которых монотонно увеличивается.

Ключевые слова: композиционные материалы, углепластики, фуллереновая сажа, трение, износ.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.05.50668.18540

Благодаря уникальным механическим свойствам полимерные композиционные материалы (ПКМ), наполненные непрерывными стеклянными и углеродными волокнами, начиная с середины XX века нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов [1]. В настоящее время все большее внимание привлекает синтез многоуровневых ПКМ, содержащих углеродные нанодобавки, такие как углеродные нанотрубки, фуллерен, графен, фуллереновая сажа и т. д. Показано, что такие добавки существенно увеличивают прочность, жесткость, вязкость разрушения, в основном за счет улучшения адгезии между волокном и полимерной матрицей [2], так как межслоевое разрушение является одним из основных механизмов разрушения композиционного материала. Целый ряд работ показывает положительное влияние введения углеродных нанотрубок, фуллеренов и фуллереновой сажи (0.4–4%) в полимерную матрицу на механические свойства ПКМ [3–6]. Таким образом, многоуровневые композиционные материалы, полученные путем введения углеродных наноструктур в полимерную матрицу, фактически являются новым классом ПКМ, обладающих повышенными механическими и упругими характеристиками [7,8].

Одна из важных областей применения армированных композитов на основе полимеров — трибология. Существует широкий ассортимент втулок и подшипников из различных видов армированных пластиков на основе произвольно ориентированных или однонаправленных ПКМ. Как правило, армирующие волокна эффективны для уменьшения износа в дополнение к увеличению прочности и жесткости [1]. Еще в работе [9] для нескольких пластиков, армированных волокном, было показано, что износ композиционных материалов происходит за счет истончения армирующих волокон, последующего разрушения волокон и отслаивания волокон от матрицы.

В этой работе также показано, что модуль Юнга и прочность на межслоевой сдвиг армированных волокном пластиков являются определяющими факторами, влияющими на удельную скорость износа.

В целом это означает, что современные многоуровневые композиты должны иметь лучшие трибологические характеристики из-за более высокой адгезии полимер–волокно, прочности и вязкости таких материалов по сравнению с традиционными пластиками. Поэтому в настоящей работе поставлена задача изучения основных закономерностей трения и износа углепластиков, дополнительно наполненных 1, 2 и 4 mass% фуллереновой сажи, а также взаимосвязи исследованных трибологических характеристик с механическими свойствами полученного материала.

В качестве исходных материалов были использованы углеродное волокно SYT45 (12K) производства Zhongfu Shenying Carbon Fiber Co., Ltd. (КНР), порошок полиамида 12 (ПА-12) Innova[®]PA 1550 дисперсностью 40–50 μm (Exceltec, Ltd.) ($T_m = 185^\circ\text{C}$) и фуллереновая сажа производства Inner Mongolia Carbon Valley (КНР) (дисперсность 30–50 nm) [10]. Образцы были получены путем пропитки углеродной ленты из водных суспензий по методике, представленной в [11], с последующим компактированием методом горячего прессования. Были приготовлены образцы с добавками 0, 1, 2 и 4 mass% фуллереновой сажи в виде прямоугольных пластин 150 × 50 × 1.5 mm. Образцы для испытаний были приготовлены методом гидроабразивной резки.

Все трибологические испытания проводились в условиях сухого трения. Коэффициент трения определялся в геометрии вращения трех стальных шариков диаметром 5/16" (7.9375 mm) по плоскости с использованием реометра DHR-2 (TA Instruments) как отношение нормальной нагрузки к силе трения.

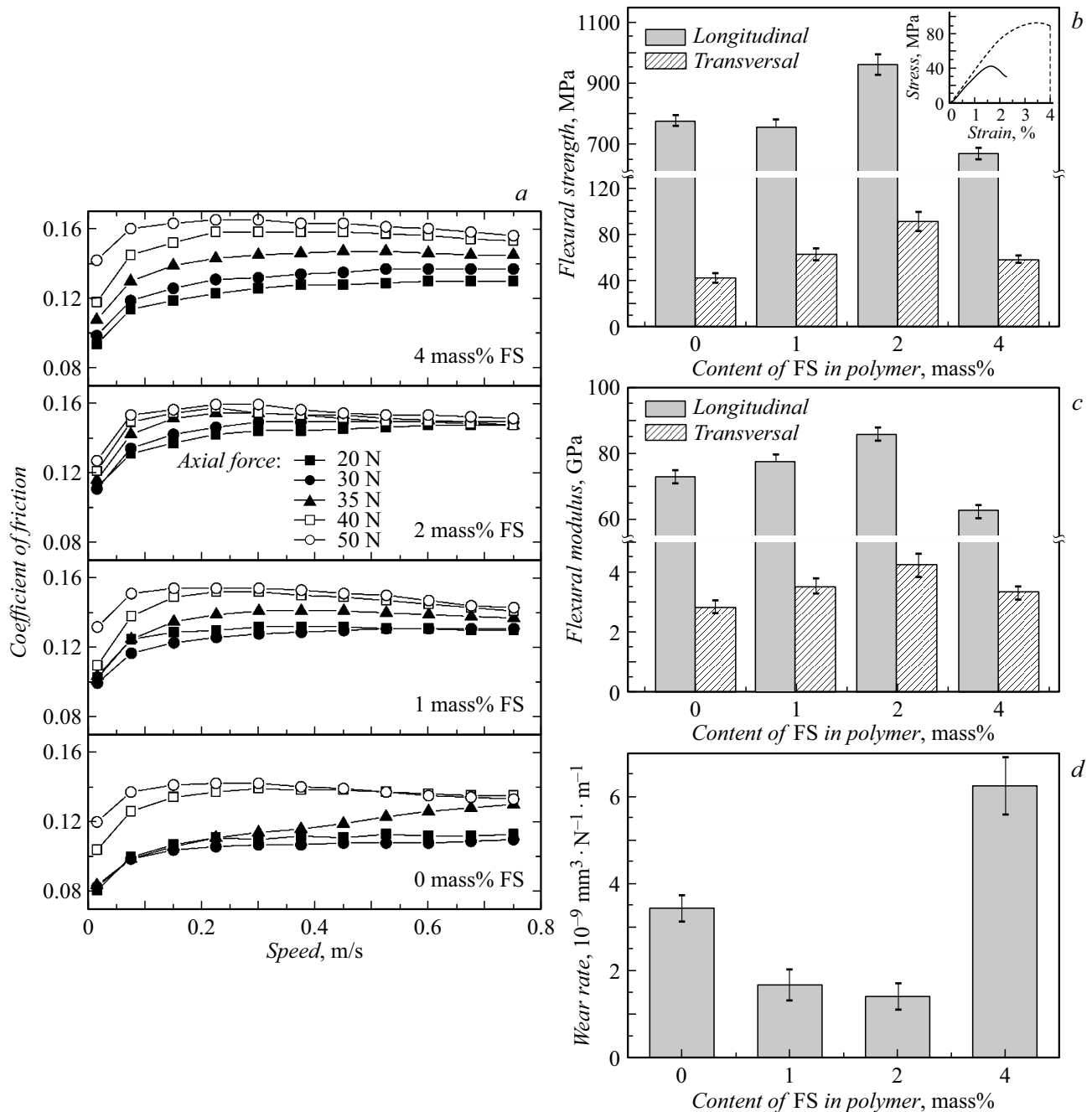


Рис. 1. Зависимости коэффициента трения (а), предела прочности при изгибе (b), модуля упругости при изгибе (с) и скорости износа (d) от содержания FS. На вставке (часть b) приведены кривые напряжение–деформация поперек оси волокна для образца с содержанием 0 (сплошная линия) и 2 mass% FS (штриховая линия).

Износ определялся при нагрузке 80 N (контактное давление 0.6 MPa), скорости 1.9 m/s в течение 50 min (путь трения 5700 m) при трении кольца из нержавеющей стали с внешним диаметром 32 mm и толщиной стенки 1.5 mm по плоскости образца. Скорость износа K определялась по уравнению

$$K = m_L / (FS\rho), \quad (1)$$

где m_L — потеря массы, F — сила, S — путь трения, ρ — плотность композиционного материала.

Исследования трибологических свойств вдоль и поперек волокон проводились на машине трения МТБМ [12], разработанной в Санкт-Петербургском политехническом университете, в условиях возвратно-поступательного движения шарика диаметром 12.7 mm по плоскости со скоростью 0.006 m/s при варьировании нагрузки от 30 до 90 N, общий путь трения 0.72 m. При этих испытаниях непрерывно фиксировалась сила трения.

На рис. 1, а показана зависимость коэффициента трения от скорости и нагрузки при различном содержании

фуллереновой сажи (FS). При увеличении содержания фуллереновой сажи до 4 mass% коэффициент трения увеличивается в среднем от 0.09 до 0.14. Для образца с содержанием FS 2 mass% наблюдается минимальный разброс значений коэффициента трения в зависимости от скорости и нагрузки трения: при скорости 0.5 m/s отклонение от среднего значения не превышает 10%. Износостойкость образцов с содержанием 1 и 2 mass% FS увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с износостойкостью исходного образца без добавок (рис. 1, d). При увеличении содержания FS до 4 mass% увеличиваются абсолютная величина и разброс значений коэффициента трения, а также существенно уменьшается износостойкость композиционного материала.

Исследование механических свойств показало, что добавки 1 и 2 mass% FS приводят к увеличению как модуля упругости и прочности образцов при изгибе, так и деформации до разрушения. Однако в то время как вдоль волокон эти характеристики увеличиваются незначительно (не более чем на 20%) (рис. 1, b, c), в поперечном направлении прочность возрастает более чем в 2 раза по сравнению с таковой для исходного образца без добавок (вставка на рис. 1, b). Абсолютное значение прочности достигает 90 МПа при существенном увеличении пластичности. Такое поведение свойств материала в поперечном направлении может быть объяснено только существенным повышением адгезии полимер–волокно в присутствии нанокремниевых добавок [2]. При увеличении содержания FS до 4 mass% прочностные характеристики материала падают, что коррелирует с уменьшением износостойкости материала.

Однако такое поведение механических и трибологических свойств не объясняет увеличение коэффициента трения при увеличении содержания FS в матрице композиционного материала. Поэтому нами были также проведены трибологические испытания в условиях возвратно-поступательного движения вдоль и поперек волокон. Линейная экстраполяция экспериментальных данных представлена на рис. 2. Очевидно, что в присутствии FS зависимость силы внешнего трения (F_f) от нормальной нагрузки (N) описывается не законом Амонтона–Кулона

$$F_f = fN, \quad (2)$$

а уравнением прямой типа $y = ax + b$ при $b \neq 0$, что соответствует двучленной формуле трения, предложенной академиком Дерягиным [1]:

$$F_f = fN + fp_0A_r, \quad (3)$$

где f — мгновенный коэффициент трения, A_r — фактическая площадь контакта, p_0 — удельная сила молекулярного притяжения, действующая на участках фактической площади контакта. Формула (3) является молекулярно-физической интерпретацией [13] двучленного закона Амонтона–Кулона и при экспериментальных исследованиях часто записывается в виде

$$F_f = f(N + N_0), \quad (4)$$

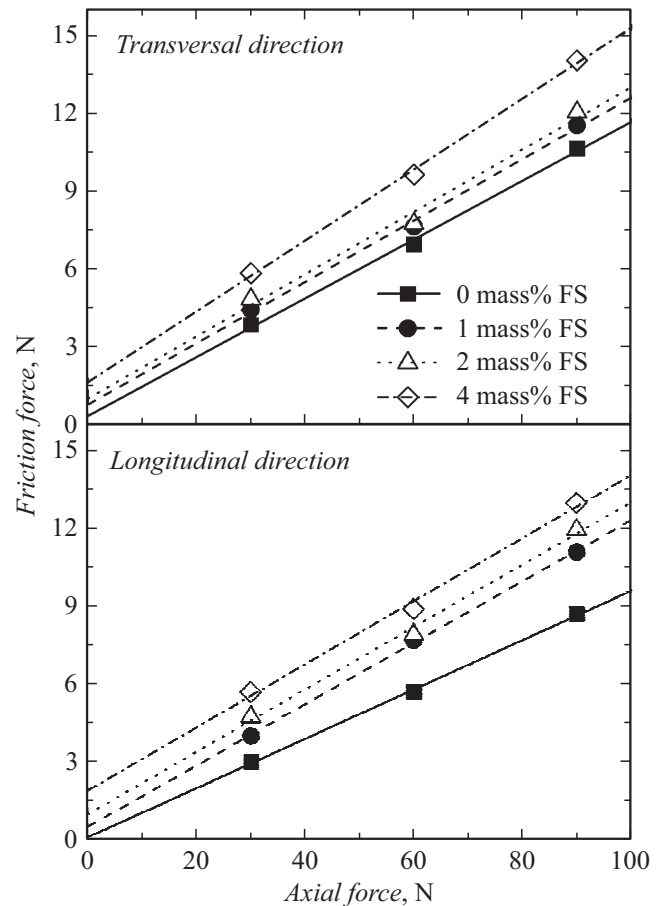


Рис. 2. Аппроксимация экспериментальных результатов при трении в режиме возвратно-поступательного движения в продольном и поперечном направлениях.

где N_0 — равнодействующая сил молекулярного притяжения тел в процессе трения. При пренебрежимо малом значении равнодействующей сил молекулярного притяжения можно принять $N_0 = 0$ N, а закон [14] перейдет в закон Амонтона (2). Полученные результаты экстраполяции представлены в таблице.

Данные таблицы показывают, что в целом при наполнении матрицы из ПА-12 наночастицами FS коэффициент трения фактически не меняется в пределах погрешности эксперимента. Увеличение силы трения происходит за счет сил межмолекулярного притяжения, равнодействующая которых увеличивается при увеличении содержания фуллереновой сажи. Наблюдаемый эффект может быть связан с большей поверхностной энергией композита с наночастицами, чем в случае исходного материала, что существенно повышает не только адгезию полимер–волокно, но и адгезию между поверхностью композиционного материала и стальным контртелом.

При рассмотрении поверхности трения композиционного материала (рис. 3) видно, что при содержании FS 0 и 4 mass% в композиционном материале происходит

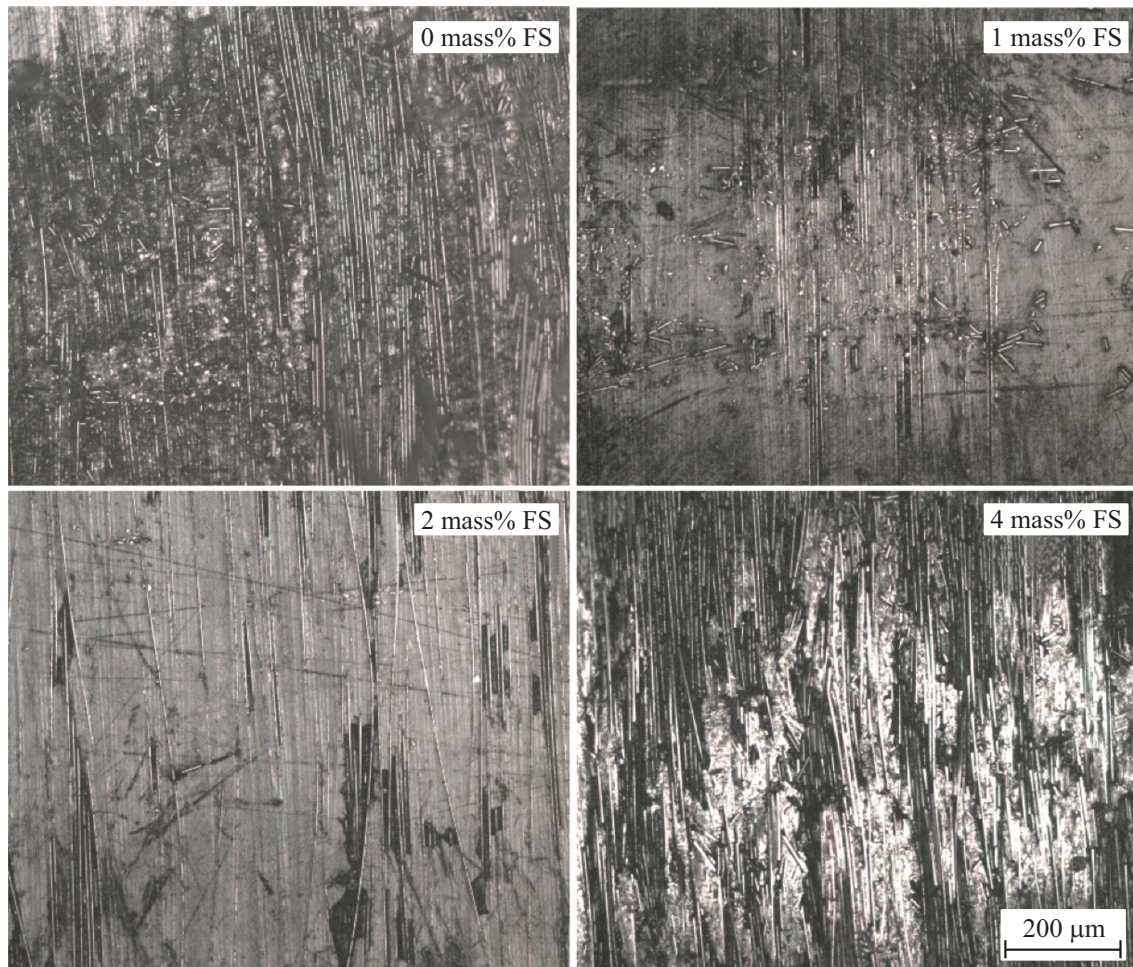


Рис. 3. Оптические снимки микроструктуры материала после трения.

Результаты экстраполяции данных в виде уравнения $F_f = f(N + N_0)$

Содержание сажи C , mass%	f	Δf	N_0	ΔN_0
	Вдоль волокон			
0	0.097	0.003	0.0	2
1	0.118	0.002	4.2	1.7
2	0.120	0.008	8.2	4.4
4	0.121	0.008	15.8	5
	Поперек волокон			
0	0.113	0.005	2.6	3.5
1	0.118	0.006	5.9	3.4
2	0.12	0.01	8	5.8
4	0.136	0.006	11.7	2.9

разрушение полимерной матрицы и связанное с ним разрушение волокон композиционного материала, что ведет к увеличению результирующей силы и коэффициента трения. В образцах, содержащих 1 и 2 mass% FS, углеродные волокна разрушаются значительно меньше.

Можно заключить, что наблюдаемый эффект постепенного повышения механических характеристик и износостойкости ПКМ с увеличением концентрации наночастиц до порогового значения (2 mass%) и их последующего снижения может быть объяснен наличием двух конкурирующих механизмов. Первый механизм связан с увеличением адгезионной прочности между полимером и углеродными волокнами, инициированным наночастицами фуллереновой сажи. Второй механизм связан со снижением когезионной прочности полимерной матрицы вследствие введения наночастиц. При введении в полимер относительно небольших концентраций FS (до 2 mass%) увеличение адгезионной прочности между компонентами происходит более интенсивно, чем снижение когезионной прочности полимера. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к столь значительному снижению когезионной прочности полимера, что происходит снижение прочностных и трибологических характеристик всего композиционного материала в целом.

В наполненных нанокремнекислотой композиционных материалах коэффициент трения как (безразмерная) отно-

сительная величина, показывающая скорость роста силы трения при приращении нормальной нагрузки, несколько увеличивается за счет увеличения равнодействующей сил межмолекулярного притяжения, что в целом увеличивает суммарную силу трения по сравнению таковой для исходного материала. При добавках до 2 mass% FS в полимерную матрицу в условиях сухого трения наблюдается наиболее равномерное трение и минимальный износ; в таком образце не происходит разрушения волокон при трении. Установлено, что добавки 1 и 2 mass% фуллереновой сажи приводят к увеличению прочностных характеристик и модуля упругости при изгибе материала как в продольном, так и в поперечном направлении при более чем двукратном увеличении износостойкости композиционного материала. При дальнейшем увеличении содержания FS (до 4 mass%) происходит охрупчивание полимерной матрицы, ее разрушение на поверхности трения, сопровождаемое разрушением углеродных волокон, и связанное с этим увеличение износа и коэффициента трения.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90264.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Suresha, G. Chandramohan, P. Samapthkumaran, S. Seetharamu, S. Vynatheya, J. Reinforced Plast. Composit., **25** (7), 771 (2006). DOI: 10.1177/0731684406063540
- [2] S. Storck, H. Malecki, T. Shah, M. Zupan, Composites B, **42** (6), 1508 (2011). DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.04.039
- [3] R. Izadi, E. Ghavanloo, A. Nayebi, Physica B, **574**, 311636 (2019). DOI: 10.1016/j.physb.2019.08.013
- [4] U. Tayfun, Y. Kanbur, U. Abaci, H.Y. Guney, E. Bayramli, Composites B, **80**, 101 (2015). DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.05.013
- [5] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Kasai, Composit. Sci. Technol., **69** (11-12), 2002 (2009). DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.05.003
- [6] S. Das, S. Halder, N.I. Khan, Mater. Today: Proc., **18** (3), 655 (2019). DOI: 10.1016/j.matpr.2019.06.461
- [7] T. Saotome, K. Kokubo, S. Shirakawa, T. Oshima, H.T. Hahn, J. Composite Mater., **45** (25), 2595 (2011). DOI: 10.1177/0021998311416682
- [8] A. Kausar, Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct., **25** (2), 109 (2017). DOI: 10.1080/1536383X.2016.1265513
- [9] T. Tsukizoe, N. Ohmae, Fibre Sci. Technol., **18** (4), 265 (1983). DOI: 10.1016/0015-0568(83)90021-0
- [10] E.V. Bobrynina, T.V. Larionova, T.S. Kol'tsova, Y. Zhang, X. Liang, O.V. Tolochko, Met. Sci. Heat Treatment, **62** (1-2), 70 (2020). DOI: 10.1007/s11041-020-00514-3
- [11] I. Kobychko, D. Honcharenko, V. Yadykin, O. Stolyarov, O. Tolochko, MATEC Web of Conf., **245**, 04011 (2018). DOI: 10.1051/mateconf/201824504011
- [12] A. Breki, M. Nosonovsky, Appl. Phys. Lett., **113** (24), 241602 (2018). DOI: 10.1063/1.5064820
- [13] Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова, В.П. Смилга, *Адгезия твердых тел* (Наука, М., 1973).
- [14] Б.И. Костецкий, Н.Ф. Колесниченко, *Качество поверхности и трение в машинах* (Техника, Киев, 1969).