

УДК 678.073:661.481

Полиолефиновые композиты триботехнического назначения для узлов трения автомобилей

А. А. ОХЛОПКОВА¹, П. Н. ПЕТРОВА¹, С. А. СЛЕПЦОВА², О. В. ГОГОЛЕВА¹¹Институт неметаллических материалов Сибирского отделения РАН, ул. Автодорожная, 20, Якутск 677007 (Россия)

E-mail: aitalina@inbox.ru

²Якутский госуниверситет им. М. К. Аммосова, ул. Белинского, 58, Якутск 677000 (Россия)

Аннотация

Приведены результаты исследований по разработке новых износостойких полимерных композиционных материалов для узлов трения на основе политетрафторэтилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированных неорганическими соединениями нанометрового размера. Показано, что их использование в кристаллизующихся полимерах эффективно влияет на изменение свойств материалов и способствует интенсификации структурных процессов в полимерах при кристаллизации.

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень использования полимерных материалов (ПМ) в автомобилестроении составляет примерно 100–120 кг на один легковой автомобиль. В основном они применяются при изготовлении деталей, входящих в состав узлов трения [1]. Прогресс в современном машиностроении во многом связан с использованием антрифрикционных ПМ, обладающих эффектом самосмазывания. В области триботехнического материаловедения их применение в узлах трения машин позволяет повысить надежность и долговечность техники, снизить энергозатраты при их изготовлении и улучшить экологическую обстановку при эксплуатации машин.

Многолетний опыт создания и эксплуатации полимерных композиционных материалов (ПКМ) антрифрикционного назначения на основе промышленных политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) выявил основной фактор, определяющий ближайшие перспективы модифицирования материалов этого класса, – структурно-морфологический. В качестве модифицирующих агентов полимеров выбраны нетрадиционные наполнители: твердые частицы тугоплавких неорганических соединений

нанометрового размера, в том числе нанокерамики (НК), обеспечивающие максимальное преобразование полимерной матрицы на различных уровнях структурной организации [2].

В результате комплексного исследования механизмов формирования наполненных систем на основе ПТФЭ и НК сформулированы и научно обоснованы следующие физико-химические принципы разработки триботехнических материалов:

- наличие естественного поляризованного заряда на частицах НК;
- управление структурой материалов путем регулирования надмолекулярной структуры связующего и формирования трехмерных кластерных структур из нанометровых частиц наполнителя;
- регулирование трибохимических реакций на фрикциионном контакте и процессов формирования кластерной структуры из координированных частиц НК на поверхности трения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны полимеры ПТФЭ (ГОСТ 10007–80) и СВМПЭ (Hostalen Gur-212) и композиционные материалы на их основе, содержащие в ка-



Рис. 1. Технологические приемы получения композитов.

честве наполнителей НК: оксид и нитрид алюминия, оксинитрид алюминия-кремния, шпинели кобальта, магния, меди, полученные плазмо- и механохимическим методами. Средний размер частиц наполнителей составляет 70–100 нм, удельная поверхность 30–170 м²/г.

Механическую активацию наполнителей проводили в планетарной мельнице АГО-2 в течение 1–5 мин с частотой вращения водила 730 об/мин, барабанов – 1780 об/мин для разрушения агломератов и увеличения их поверхностной активности.

Физико-механические свойства (предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве) определяли на разрывной машине UTS-2 при скорости перемещения захватов 5 и 100 мм/мин (ГОСТ-11262–80).

Триботехнические характеристики (коэффициент трения, массовая скорость изнашивания, температура в зоне контакта) определяли на машинах трения СМЦ-2 (схема трения “вал – втулка”, нагрузка 67–6700 Н, скорость скольжения 0.39 м/с, путь трения 7–10 км).

Структурные исследования ПКМ проводили методом растровой электронной микроскопии на микроанализаторе XL-20 (Philips).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило, НК синтезируют с использованием высоких технологий: плазмо- и механохимии, крио- и детонационного синтеза. В связи с произошедшими в последние десятилетия изменениями в экономике и экологической обстановке разработка новых технологий получения и длительного сохранения соединений в ультрадисперсном состоянии приобретает актуальное значение. В этой области активно ведутся исследования различ-

ных способов активизации компонентов ПКМ с использованием технологии механической активации, осуществляемой предварительно или в процессе совмещения полимера с наполнителем (рис. 1).

На рис. 2 представлена диаграмма, иллюстрирующая изменение свойств ПКМ при использовании технологии механоактивации наполнителей. Видно, что предварительная механоактивация НК в планетарной мельнице приводит к повышению износостойкости материалов при нагрузке 67 Н в 2 раза, а при 1600 Н – в 3 раза. Эластичность увеличивается в 1.5 раза по сравнению с показателями для ПКМ, полученными обычным смешением в лопастном смесителе.

Рецептуры разработанных материалов и их свойства приведены в табл. 1.

Сравнение свойств ПКМ с данными по исходному ПТФЭ и выпускаемым промышленностью композитам на его основе (ПТФЭ + кокс, ПТФЭ + MoS₂) показывает, что при практически одинаковых прочности и эластичности разработанные ПКМ облада-

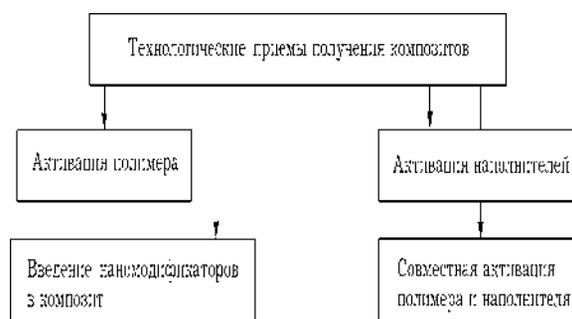


Рис. 2. Влияние механоактивации шпинели кобальта на свойства ПКМ на основе ПТФЭ: 1, 2 – износостойкость при $N = 67$ (1) и 1000–1600 Н (2) соответственно, 3 – относительное удлинение при разрыве, 4 – прочность при растяжении. Время активации 2 мин.

ТАБЛИЦА 1

Физико-механические и триботехнические характеристики ПКМ

Композиция	σ_p , МПа	ϵ_p , %	I , 10^{-6} кг/ч	f
ПТФЭ	20–22	300–320	70–75	0.04
ПТФЭ + кокс	16–18	290–300	12–16	0.15–0.30
ПТФЭ + MoS_2	18–20	160–180	40–45	0.20–0.30
ПТФЭ + CoAl_2O_4	19–25	330–400	0.2–2.6	0.15–0.18
ПТФЭ + MgAl_2O_4	18–22	300–310	0.6–3.5	0.16–0.18
ПТФЭ + Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN	18–25	275–330	0.8–8.0	0.17–0.19
ПТФЭ + Al_2O_3	22–23	320–340	0.4–1.2	0.18–0.20

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3: σ_p – предел прочности при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; I – скорость массового изнашивания; f – коэффициент трения.

ют в сотни раз повышенной износостойкостью. Благодаря этому, возможно создание надежных и долговечных морозостойких уплотнений с высокой степенью герметичности, перспективных для широкого применения, в том числе в узлах трения автомобилей.

В отличие от известных материалов, содержащих традиционные наполнители типа кокса и дисульфида молибдена, структура ПКМ с НК характеризуется как более совершенная, мелкосферолитная, с высокой плотностью упаковки структурных элементов. При увеличении массовой доли наполнителя от 0.1 до 10 % размеры структурных элементов уменьшаются в 1.5–2 раза, а при массовой доле НК от 5 % и выше частицы наполните-

ля вытесняются в межэлементные некристаллические области и координируются друг с другом. В результате формируется непрерывная “сетка” из наночастиц в граничных областях ПКМ, идентифицированная как кластерная структура (рис. 3).

Установлено, что возникновение неоднородной структуры в форме кластеров приводит к существенному повышению износостойкости композитов, хотя по остальным физи-

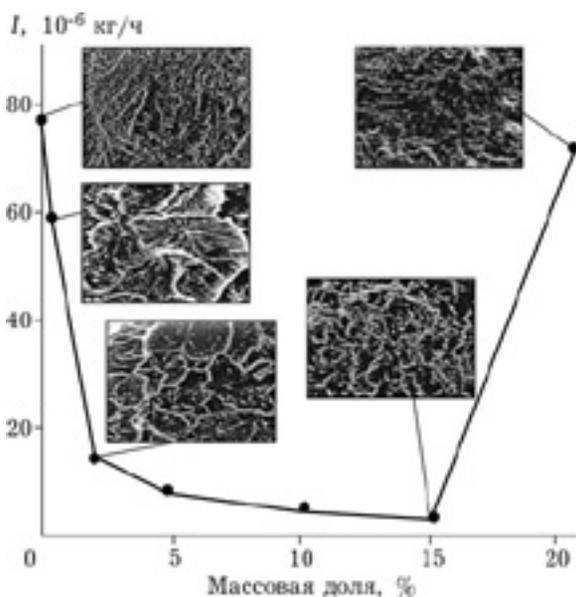


Рис. 3. Влияние содержания шпинели кобальта на надмолекулярную структуру и скорость изнашивания ПТФЭ.

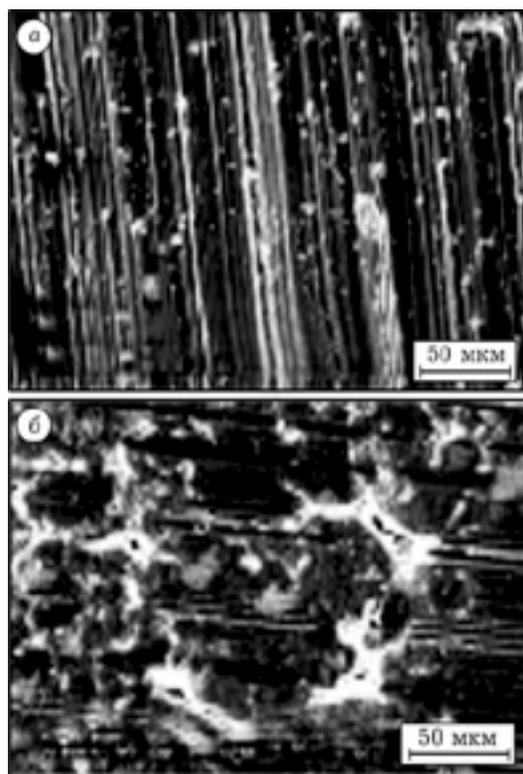


Рис. 4. Структура поверхностей трения ПКМ на основе ПТФЭ с неактивированной (а) и активированной в течение 2 мин (б) НК. Массовая доля НК 2 %.

ко-механическим характеристикам они близки к ненаполненному ПТФЭ (см. табл. 1).

Процессы трения и изнашивания ПКМ реализуются в условиях повышенных градиентных соотношений температуры, напряжений, концентрации компонентов-наполнителей, степени кристалличности, других параметров надмолекулярной структуры и представляют сложную совокупность физико-химических процессов [3]. В связи с этим исследование

влияния нанонаполнителей на эти процессы позволит прогнозировать поведение конструкционных ПМ в различных условиях эксплуатации, в том числе экстремальных.

В работе исследованы закономерности изнашивания ПКМ с учетом структурирующих процессов, протекающих с участием НК. На электронных микрофотографиях структуры поверхностей трения ПКМ (рис. 4) видно, что структура поверхностей трения ПКМ, содер-

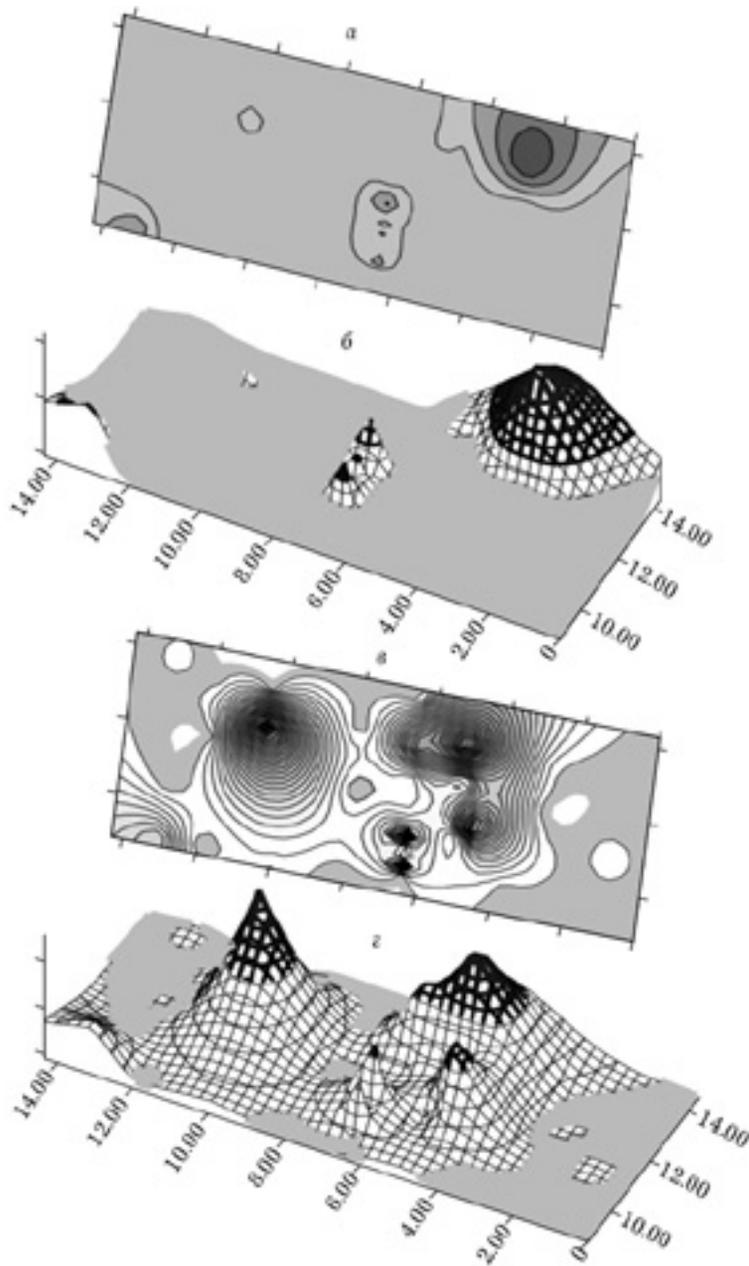


Рис. 5. Поверхности трения ПКМ ПТФЭ + 5 мас. % Al_2O_3 , активированного в течение 2 мин: а, в – двумерные, б, з – трехмерные; карты распределения железа (а, б) и алюминия (в, з); поле сканирования 14×14 мкм.

жащих неактивированную НК, представляет собой ориентированные вдоль направления скольжения слои композита. Введение активированной НК обеспечивает сохранение сферолитной структуры, зарегистрированной в объеме материала, и на поверхностях трения.

Поверхностный слой материалов характеризуется высокой концентрацией частиц НК, которые, координируясь друг с другом, в межсферолитных областях формируют микронные кластеры НК с определенной высотой микронеровностей. Последние выполняют роль защитного экрана, предохраняющего поверхностный слой материалов от разрушения (рис. 5).

Видно, что железо концентрируется в местах повышенной локализации частиц наполнителя. Это свидетельствует о том, что железо контртела переносится частицами наполнителя. На поверхности трения формируются локально расположенные микронные кластеры из частиц НК.

Среди ПМ, создаваемых на основе полиолефинов, выделяется СВМПЭ, обладающий ценными техническими свойствами, что позволяет использовать его для изготовления изделий специального назначения в различных отраслях промышленности. Модифицирование СВМПЭ НК позволило получить материалы с повышенными деформационно-прочностными характеристиками (на 20–40 %) и износостойкостью (в 1.5–2.5 раза) по сравнению с исходным полимером (табл. 2).

Влияние механоактивации наполнителей в планетарной мельнице АГО-2 на свойства СВМПЭ исследовано на шпинелях кобальта и меди (табл. 3). Установлено, что модификация СВМПЭ активированными наношпинелями приводит к повышению деформационно-прочностных и триботехнических характеристик.

Во всех случаях оптимальный комплекс свойств достигается при активировании наполнителей в течение 2 мин. Прочность повышается на 20–25 %, эластичность – на 30–

ТАБЛИЦА 2

Физико-механические и триботехнические характеристики модифицированного СВМПЭ

Состав	σ_p , МПа	ε_p , %	I , 10^{-6} кг/ч	f
СВМПЭ	34.0	320	0.14	0.15
СВМПЭ + $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ (2 мас. %)	30.5	325	0.06	0.19
СВМПЭ + $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ (5 мас. %)	30.5	300	0.05	0.20
СВМПЭ + AlN (2 мас. %)	34.5	320	0.01	–
СВМПЭ + MoS_2 (2 мас. %)	28.0	290	0.62	0.25
СВМПЭ + MoS_2 (5 мас. %)	26.5	270	0.81	0.30

ТАБЛИЦА 3

Триботехнические характеристики ПКМ на основе СВМПЭ и наношпинелей кобальта и меди

Материал	τ , мин	σ_p , МПа	ε_p , %	I , 10^{-6} кг/ч, при нагрузке, Н		f	T , °С
				67	6700		
СВМПЭ	–	34	340	0.72	37.40	0.15	50–60
СВМПЭ + CoAl_2O_4	–	35	330	0.54	35.50	0.18	45–55
То же	1	36	400	0.46	32.14	0.16	40–50
«	2	42	460	0.30	19.40	0.15	40–50
«	3	40	420	0.26	16.40	0.12	40–50
СВМПЭ + CuAl_2O_4	–	36	350	0.48	37.30	0.19	55–65
То же	1	40	420	0.36	36.60	0.17	45–55
«	2	43	450	0.24	32.40	0.15	45–55
«	3	37	390	0.12	22.80	0.13	45–55

Примечание. τ – время активации наполнителя, T – температура в зоне трения.

35 %, износостойкость – в 3.5–6 раз при нагрузке в 67 Н и в 2 раза – при 6700 Н.

Активация наполнителя приводит к снижению скорости изнашивания и коэффициента трения, причем с увеличением времени активирования триботехнические показатели снижаются. Возможно, активированные наночастицы наполнителя при изнашивании ПКМ локализуются на поверхности трения, формируя слой, предохраняющий материал от разрушения, что сопровождается резким снижением скорости изнашивания материала. Кроме того, активированные ультрадисперсные наполнители могут увеличивать адгезию пленки переноса к контртелу, что будет сопровождаться уменьшением коэффициента трения.

Введение активированных шпинелей в СВМПЭ приводит к некоторому снижению температуры в зоне трения и ее сохранению в течение длительного времени, что обуславливает и более низкий и стабильный коэффициент трения.

Исследование влияния химической природы шпинелей на триботехнические характеристики выявило преимущество шпинели меди в качестве наполнителя СВМПЭ. Так,

ПКМ, содержащие СВМПЭ, характеризуются более высокой износостойкостью. Исследованные наполнители имеют одинаковые размер частиц и удельную поверхность, но отличаются химической природой, а именно, природой оксидов. Известно [4], что оксид меди на начальных стадиях переработки ПЭ инициирует окислительные процессы, которые приводят затем к образованию карбоксильных групп. Далее медь вступает во взаимодействие с карбоксильными группами, образуя соли, которые уже выступают в качестве ингибиторов окислительных процессов. В процессе последующей термообработки ПЭ происходит “сшивка” отдельных фрагментов термоокислительного распада макромолекул и формирование более упорядоченной, плотно упакованной сшитой структуры с повышенной износостойкостью. В нашем случае оксиды меди, входящие в состав наполнителей, по видимому, участвуют в трибохимических процессах по аналогичному механизму, что способствует повышению износостойкости ПКМ.

Исследования показали, что фибриллярная структура исходного СВМПЭ измельча-

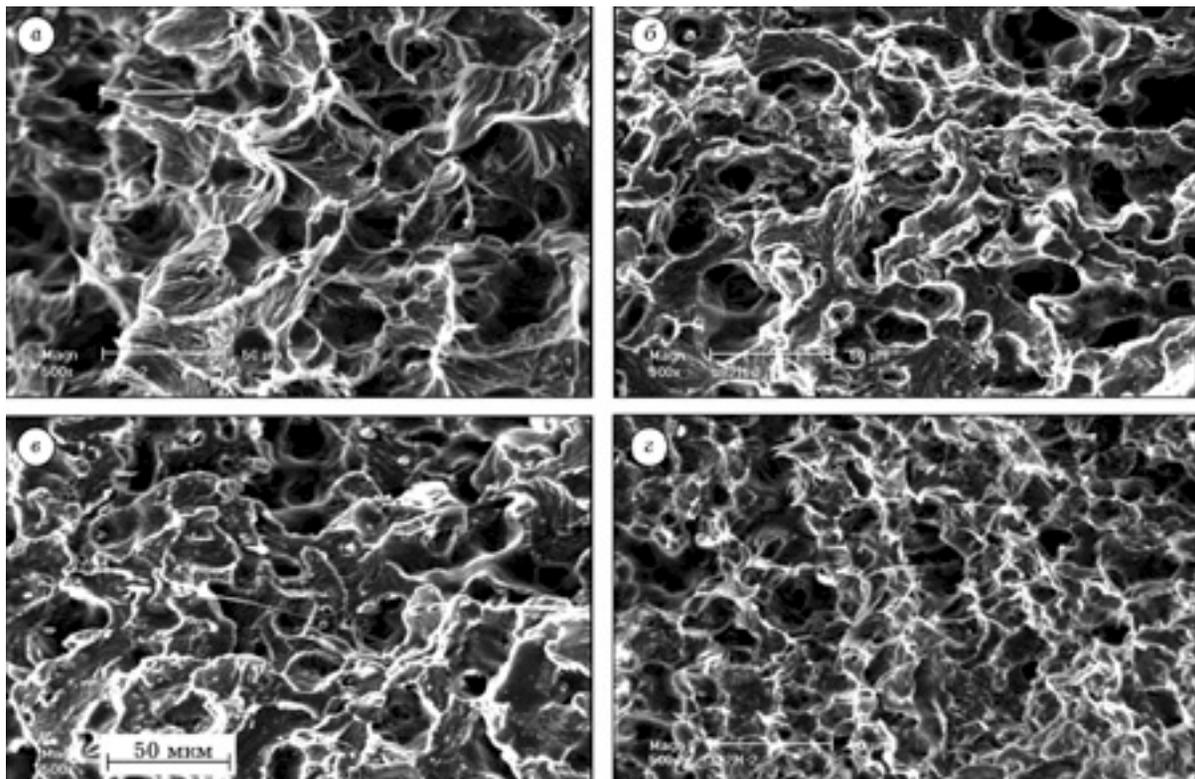


Рис. 6. Надмолекулярная структура СВМПЭ: исходного (а), наполненного неактивированной шпинелью меди (б), активированных в течение 2 мин шпинелями кобальта (в) и меди (г).

ется в кристаллические структурные элементы, идентифицированные как несовершенные сферолиты (рис. 6). Размеры сферолитов и их геометрическая форма зависят как от химического состава, так и от времени активации наполнителя. Наиболее упорядоченная структура, характеризующая мелкими сферолитами одинаковых размеров и форм, зарегистрирована для композита, содержащего активированную в течение 2 мин шпинель меди. Именно для этого композита получены более высокие показатели по износостойкости и прочности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные триботехнические материалы характеризуются стабильными и низкими значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания, повышенными деформационно-прочностными показателями, обеспечивающими жесткость сопряжений и высокую несущую способность. Таким обра-

зом, замена штатных уплотнений в автомобилях на разработанные полимерные композиты приведет к повышению ресурса узлов трения автомобильной техники за счет улучшения технических характеристик уплотнений (повышения износостойкости, прочности и эластичности), к снижению стоимости уплотнений благодаря импортозамещению и затрат на эксплуатацию и ремонт оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ "р200Зарктика_а" (грант № 03-03-96019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 П. Н. Белянин, *Проблемы машиностроения и надежности машин*, 6 (1994)
- 2 И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок, *ДАН СССР*, 1 (1980) 79.
- 3 Трибология. Исследования и приложения: опыт США и стран СНГ, Под ред. В. А. Белого, К. Лудемы, Н. К. Мышкина, Машиностроение, Москва, 1993.
- 4 В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, *Термо- и трибоокислительные процессы в полимерах*, Химия, Москва, 1987.