

УДК 678.6-1

DOI: 10.15587/1729-4061.2020.214533

Розробка і дослідження наномодифікованих композиційних фторопластових матеріалів триботехнічного призначення

О. В. Диха, В. П. Свідерський, І. А. Даніленко, В. В. Біліченко,
Ю. Ю. Кукурудзяк, Л. М. Кириченко

Виконані аналітичні та експериментальні дослідження для конструювання і моделювання фторопластових антифрикційних матеріалів. Визначені оптимальні співвідношення сумарної поверхні частинок полімеру до сумарної поверхні частинок наповнювача для різних марок фторопласту-4 і критичні концентрації модифікаторів фторопластових антифрикційних матеріалів. Розрахунки модулів пружності антифрикційних карбонпластиків свідчать про наявність адгезії між вуглецевим волокном і політетрафторетиленом. При створенні композитів, що поєднують високі міцнісні і триботехнічні характеристики, доцільно поєднання модифікаторів різної дисперсності і полімеролігомерні матриці, що забезпечує реалізацію принципу багаторівневого модифікування. Встановлено, що адгезія між вуглецевим волокном і політетрафторетиленом може бути збільшена в результаті нанесення на поверхню вуглецевих волокон фторопластового покриття або модифікацією нанопорошками оксиду цирконію. Бінарна фторопластова матриця, нанесеного на поверхню вуглецевого волокна, може бути використана як ефективна основа для композиційних матеріалів. Проведені дослідження показали, що наповнення політетрафторетилену (ПТФЕ), коксом, вуглецевими волокнами (18–19,5 мас. %) і нанопорошками оксидів цирконію в кількості до 2 мас. % приводить до отримання матеріалів, що володіють високими механічними характеристиками і зносостійкістю. Показано, що наявність олігомерного компонента підвищує термодинамічну сумісність на межі розділу і сприяє пластифікуванню граничних шарів ПТФЕ. Матеріалам з покращеними фізико-механічними властивостями відповідає молекулярна структура з певною орієнтацією коксу і вуглецевого волокна в міжфазних ділянках

Ключові слова: антифрикційні матеріали, композит, зносостійкість, фторопластові покриття, нанопорошок, оксид цирконію, карбонпластики

1. Вступ

Розвиток технології розробки і створення полімерних композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) тривалий час базувався переважно на емпіричних дослідженнях, що обумовлено складністю міжфазових взаємодій у багатокомпонентних полімерних системах композитів. Поєднання теоретичних досліджень структурно-фазових перетворень, що відбуваються під час введення наповнювачів до фторопластової матриці композита, з експериментальними дослідженнями дозволяє сформулювати науково обґрунтований під-

хід до прогнозування та цілеспрямованого регулювання властивостей фторопластових матеріалів.

Важливим завданням, що визначає техніко-економічну ефективність застосування нових композиційних матеріалів, є прогнозування експлуатаційних властивостей і пов'язане з цим моделювання складу, структури та властивостей полімерних композиційних матеріалів. Сучасна промисловість потребує виробництва нових композиційних матеріалів із високим рівнем експлуатаційних характеристик. Це завдання може бути вирішене створенням розрахунково-аналітичних і експериментально-технологічних засад конструювання і моделювання фторопластових антифрикційних матеріалів на основі цілеспрямованого регулювання їх складових. Тому завдання конструювання фторопластових антифрикційних матеріалів є досить актуальним.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Процес конструювання фторопластових антифрикційних матеріалів можна розділити на два етапи: розрахунково-аналітичний та експериментально-технологічний [1]. Перший етап складається з аналізу заданих умов навантаження і визначення способу конструювання композита з заданими властивостями. Однак різниця в механізмах взаємодії перешкоджає створенню універсальних розрахункових залежностей заснованих на дослідженнях, що моделюють поведінку антифрикційних композиційних матеріалів в умовах напружень з застосуванням варіаційних принципів механіки твердого тіла [2, 3]. Характерною особливістю технології функціональних фторопластових антифрикційних матеріалів є прагнення до забезпечення оптимального рівня взаємодії матричного полімеру і частинок наповнювача, що визначає структуру і характеристики граничних шарів. Ця взаємодія ускладнена внаслідок специфічної будови молекулярного ланцюга політетрафторетилену (ПТФЕ), що обумовлює виражену хімічну інертність до великої кількості твердофазних компонентів [4, 5]. Тобто є аспекти, що визначають ймовірність протікання фізико-хімічних процесів формування граничних шарів з оптимальними параметрами адгезійних і міцнісних характеристик. Ці аспекти необхідно враховувати при виборі складу модифікатора, дисперсності частинок та поєднанні компонентів для композитів різного складу.

Тривалий час існувала думка, що введення різних твердих наповнювачів у ПТФЕ, не змінюючи коефіцієнта тертя, суттєво збільшує його зносостійкість і механічні характеристики [6–10]. Але підвищення зносостійкості і механічних характеристик при введенні наповнювачів практично завжди супроводжується збільшенням коефіцієнта тертя і зниженням міцності на розтяг. Це пояснюється тим, що модифікатори не мають комплексного характеру дії в процесі міжмолекулярної взаємодії і формуванні молекулярної структури.

Отже необхідні дослідження спрямовані на компенсацію негативного впливу наповнювачів на ПТФЕ. Прикладом таких досліджень є застосування суміші функціональних компонентів за участі наномодифікаторів [11–14], а також розробка композитів з підвищеною адгезією полімера і наповнювача [15].

Ефективним є і структурне модифікування фізико-механічних властивостей без зміни хімічного складу полімеру і його молекулярної маси в результаті меха-

нічної активації, радіаційного опромінення, використання магнітних та електромагнітних полів, ударно-хвильової обробки, тощо [16–20]. Але ці технології модифікування за виключенням механічної активації є досить дорого вартісними.

Хімічне модифікування при взаємодії з полімером хімічних або фізичних агентів та використання речовин, що взаємодіють з основним мономером розглянуті в роботі [21]. Також результати синтезу полімерних матриць різного складу і будови представлені роботах [22, 23]. Разом з цим, дані технології є довготривалими і мають труднощі з впровадженням в серійне виробництво.

Для цільового модифікування наповнювачів фторопластових матриць широко застосовують природні і синтетичні компоненти різного складу та дисперсності. Серед досить широкої номенклатури наповнювачів і модифікаторів ПТФЕ особлива роль належить вуглецевмісним компонентам – природному графіту і його модифікаціям: термічно розщепленому графіту, технічному вуглецю, коксу, вуглецевим волокнам. Для композитів з підвищеними міцнісними і триботехнічними характеристиками перспективними модифікаторами є вуглецеві волокна (ВВ).

Встановлено, що нанесення на вуглецеві волокна або тканини фторопластового покриття суттєво підвищує їх зносостійкість [24, 25]. Одночасно при цьому збільшується міцність, модуль пружності, термостійкість та хімічна стійкість.

Для підвищення триботехнічних характеристик композиційних матеріалів дисперсний наповнювач повинен мати упорядкований вплив на граничні шари матриці. В результаті формується молекулярна структура з підвищеною стійкістю до передеформування та руйнування.

В цьому аспекті досить ефективними є наповнювачі нанометричної дисперсності, що мають некомпенсований заряд і формують в об'ємі композиту впорядковані «квазікристалічні» ділянки [26, 27].

Таким чином, створення розрахунково-аналітичних та експериментальних засад конструювання і моделювання фторопластових антифрикційних матеріалів є необхідним для розробки нових матеріалів триботехнічного призначення.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є створення основних технологічних засад конструювання і моделювання наномодифікованих фторопластових антифрикційних матеріалів триботехнічного призначення. Це дасть можливість прогнозувати властивості і сфери ефективного застосування розроблених антифрикційних фторопластових матеріалів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- на основі розрахунково-аналітичних досліджень визначити оптимальні характеристики складових полімеру та наповнювача для різних марок фторопласту та концентрації модифікаторів фторопластових антифрикційних матеріалів;
- виконати експериментальні дослідження триботехнічних та міцнісних властивостей антифрикційних карбопластиків на основі тканини «Tekarm» з нанесеним фторопластовим покриттям;

– провести експериментальні дослідження триботехнічних та міцнісних властивостей наномодифікованих фторопластових композиційних матеріалів і проаналізувати їх отримані структури.

4. Матеріали і методика досліджень

Для досліджень використовували композитні матеріали триботехнічного призначення на основі політетрафторетилену: Ф-4 ПН (ГОСТ 10007-80), зарубіжний аналог Teflon 7 (TCI, USA) (ASTM D4895, ISO 12086) та фторопласт-4МБ марки П (Formoplast, Росія) (ГОСТ 30333-2007), зарубіжний аналог Teflon FEP (TCI, USA) з модифікацією вуглецевими волокнами та іншими складовими.

Як наповнювач використовували вуглецеві волокна з тканини марки «Tekarm» (Росія) (ТУ 48–20–17–77) і тканини Ural T15 (Росія) (ГОСТ 28005-88), отриманих на основі гідратцелюлозної тканини. Для подрібнення волокон та змішування композиції використовували дробарку-млинок МРП-1 (Granat, Росія) з подовими ножами та частотою обертання 7000 об/хв. Середня довжина волокон після подрібнення складала 50...200 мкм.

Для отримання композиції використовувався також дрібнодисперсний ливарний кам'яновугільний кокс марки КЛ-1 та сухий колоїдно-графітовий препарат марки С-1.

Як функціональна добавка використовувався нанопорошок оксиду цирконію ZrO_2 . Порошки аналізувались методами рентгенівської дифракції (РСА) на рентгенівському дифрактометрі Dron-3 (IC Bouvestnik, Росія) в $Cu-K\alpha$ випромінюванні для визначення розмірів кристалітів та кількісного фазового аналізу. Розміри частинок порошоків оцінювали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) (JEM 200, Jeol, Japan). За даними РСА та ТЕМ розміри частинок були 18 ± 2 нм.

Структуру ПТФЕ-композиту, модифікованого нанопорошком оксиду цирконію вивчали на електронному мікроскопі СЭМ - JSM 6490 LV, Jeol (Japan), а локальний хімічний аналіз з допомогою установки EDS - Inca oxford (Germany).

При наповненні композиції для фторопластового покриття використовували колоїдно-графітовий препарат С-1 (ТУ 113–08–48–63–90) (ТОВ Укрспецмасла), оксид хрому пигментний ОХП-1 (Infrahim, Росія) (ГОСТ 2912-79), дифенілсиландіол (ТУ 6-02-623-76) і ламінарну сполуку графіту, яка інтеркальована $FeCl_3$.

Методика дослідження композиційних матеріалів містила визначення міцності на розтяг та інтенсивності зношування композиційних матеріалів. Внаслідок хімічної інертності макромолекул ПТФЕ на межі розділу з наповнювачем не утворюється хімічних зв'язків. А в результаті низької поверхневої енергії і високої в'язкості не забезпечується якісне змочування розплавом поверхні наповнювача. В результаті міжфазний шар не здатний до передачі навантаження і при дослідженнях на розтяг композитів армуючий наповнювач не сприяє підвищенню опору розриву зразка. Тому значення межі міцності під час розтягу є показником якості наповненого ПТФЕ. На відміну від інших полімерів його наповнення будь-яким компонентом при застосуванні традиційних технологій приводить до зниження межі міцності під час розтягу композиту.

При випробуваннях на розтяг встановлювали зразок між площадками розривної машини МР-05-1 (ТОВ АСМА, Україна) і розтягували з швидкістю 15 мм/хв. Для механічних випробувань на одноосьовий розтяг застосовували кільцеві зразки. Дослідження міцності на розтяг антифрикційних карбопластиків виконували за ISO R527 (ASTM D638). Межу міцності на розтяг σ_t визначали за формулою:

$$\sigma_s = \frac{P}{2h(R-r)}, \quad (1)$$

де P – розривне зусилля, Н; h – висота зразка, мм; R – зовнішній радіус, мм; r – внутрішній радіус, мм.

Межа міцності під час розтягу σ_t , визначена за формулою (1), не є істиною характеристикою композиційного матеріалу, оскільки поблизу місць роз'єднання напівдисків в результаті зміни кривизни кільця відбуваються деформації розтягу і згину. Тому випробування з кільцевими зразками виконувались тільки як порівняльні.

Для збільшення адгезійної взаємодії на границі розділу матриця-наповнювач на поверхню вуглецевого волокна шляхом електростатичного напилення наносили зносостійке фторопластове покриття. Метод нанесення тонкошарових полімерних покриттів в електростатичному полі оснований на осіданні заряджених частинок полімеру на поверхні деталі, що має протилежний заряд. Схема процесу зарядження і осадження частинок полімеру на виріб в полі коронного розряду приведена на рис. 1. Для нанесення покриттів використовувалось явище коронного розряду, що виникає під дією струму високої напруги. При цьому іони 1, що мають однаковий заряд з коронуючим електродом 4, відштовхуються від нього і рухаються в напрямку протилежному до зарядженого електроду. В просторі між електродами створюється електричне поле високої напруги. Якщо в міжелектродний простір входять частинки полімеру 6, то іони їх заряджають. Заряджена частинка направляється до електроду (деталі) з протилежним зарядом і осідає на її поверхні 7. Для реалізації процесу напилення використовувався спеціальний пістолет-розпилювач.

Вуглецева тканина перед нанесенням покриття промивалась і висушувалась. Фторопласт 4МБ, нітрид бору, графіт С-1, ламінарна сполука графіту, оксид хрому і дифенілсіландіол перемішували в млинку МРП-1. Після цього виконували фракціонування порошку з метою отримання композиції з розмірами частинок 40...80 мкм і піддавали її термообробці протягом однієї години при 150 °С. Нанесення фторопластових покриттів здійснювали за допомогою установки "Optima-01С" (м. Запоріжжя, УДІ). Для нанесення шару більшої товщини вдавались до повторного електроосадження матеріалу на попередній оплавлений шар. Ефективність такого осадження залежала від електрофізичних властивостей підшару. Нанесення покриття на поверхню вуглецевої тканини здійснювали способом електростатичного напилення порошку першого шару при напруженості електричного поля 50 кВ, а для наступних шарів при напруженості

60...70 кВ. Після цього вуглецеву тканину з нанесеним покриттям витримували при температурі 360...370 °С протягом двох годин та охолоджували до кімнатної температури з швидкістю 30...40 °С за годину.
 країна, «Елем»).

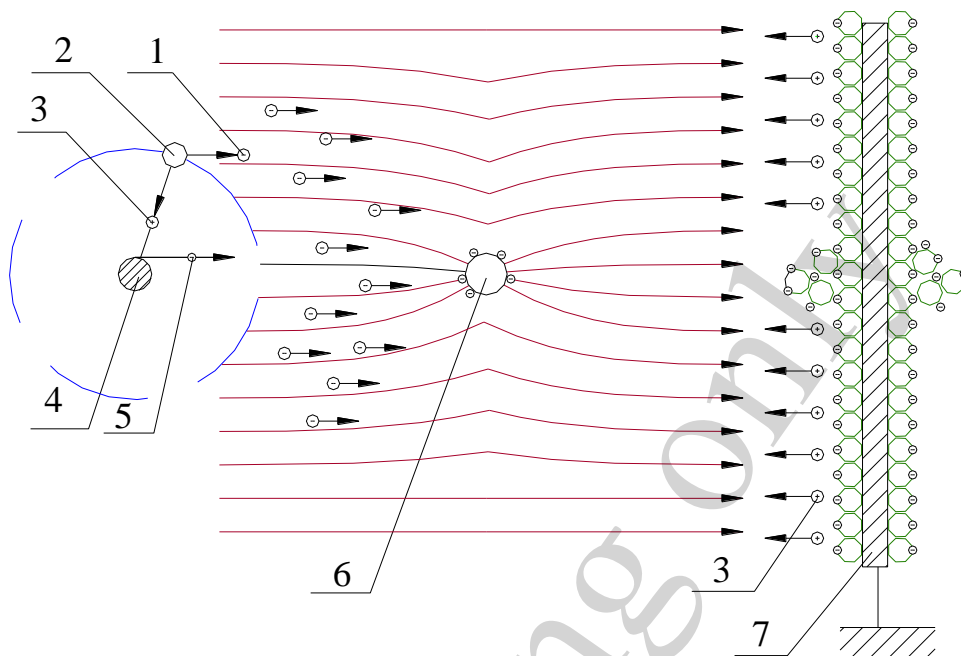


Рис. 1. Схема процесу зарядження і осадження частинок полімеру на виріб в полі коронного розряду: 1 – іон (-); 2 – молекула повітря; 3 – іон (+); 4 – коронуючий електрод; 5 – електрон; 6 – частинки полімеру; 7 – виріб

Для отримання композицій антифрикційного матеріалу порошок політетрафторетилену змішували з подрібненим до 5...500 мкм вуглецевим волокном (мас. %: вуглець 49,5...90,0; водень 0,1...3,5; кисень 0,1...9,5; бор 0,08...4,8; фосфор 0,1...4,7; зола 4,5...25,5).

Зразки матеріалів для дослідження отримували за технологією холодного пресування композицій (тиск пресування $P_{пр}=60$ МПа) з наступною вільною термообробкою таблетованих заготовок на повітрі при температурі 365 ± 5 °С зі швидкістю нагріву-охолодження 30 °С/год.

Дослідження зношування композитів проводились на модифікованій машині тертя при терті досліджуваних зразків по металевих контртілах. Випробування проводились за схемою контакту «сфера-площина».

За результатами випробувань розраховували інтенсивність об'ємного зношування для шляху тертя $\Delta S_1=0...3$ км і $\Delta S_2=3...23$ км:

$$I_1 = \frac{\Delta V_{li}}{N_i \cdot \Delta S_1}, \quad (2)$$

$$I_2 = \frac{\Delta V_{2i}}{N_i \cdot \Delta S_2}, \quad (3)$$

де ΔV_{1i} – зміна об'єму i -зразка на проміжку шляху тертя від 0 до 3 км (нелінійна залежність зношування від шляху тертя); ΔV_{2i} – зміна об'єму i -зразка на проміжку шляху тертя від 3 до 23 км (лінійна залежність зношування від шляху тертя).

Знос матеріалів визначали при нормальному навантаженні 100 Н та швидкості ковзання 0,3 м/с. Температуру замірювали на відстані 0,5...1 мм від поверхні контртіла. Випробування виконували без мащення по сталі 30X13 (НВ 4,2 ГПа) після припрацювання (2 км) на шляху тертя 2...18 км. Вихідна шорсткість зразків $Ra=0,22\pm 0,02$ мкм. Циліндричні зразки матеріалів для дослідження мали діаметр 10 мм з кінцевою сферою діаметром 12,7 мм.

5. Результати розрахунково-аналітичних досліджень властивостей антифрикційних композиційних матеріалів

Властивості наповненого полімерного матеріалу можна описати за допомогою моделі (рис. 2), елементами якої є дисперсне середовище-полімерне зв'язуюче або матриця, дисперсна фаза-наповнювач і міжфазна ділянка.

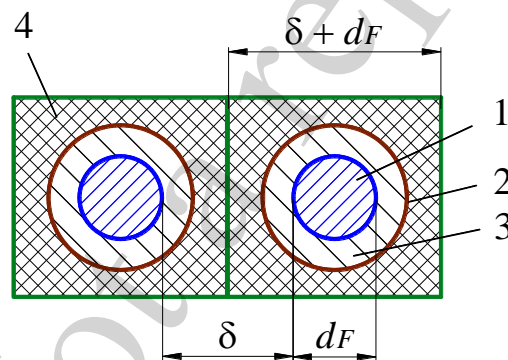


Рис. 2. Модель наповненої полімерної композиції: 1 – наповнювач, 2 – міжфазна межа, 3 – межовий шар, 4 – полімерна матриця, δ – товщина полімерного прошарку, d_F – розмір наповнювача

Аналіз даної моделі і експерименти по руйнуванню наповнених композицій показують, що найслабшою ланкою в цій системі є міжфазна межа полімер-наповнювач. В зв'язку з цим, однією з основних умов покращення механічних властивостей композиційних матеріалів є забезпечення високої адгезійної міцності на межі розділу фаз при мінімальних внутрішніх напруженнях. Це може бути досягнуто при достатньому змочуванні зв'язуючим поверхні наповнювача і при певному співвідношенні між модулями пружності наповнювача і зв'язуючого.

В даній моделі наповнювач у вигляді сферичних частинок з діаметром d_F знаходиться в центрі елементарних кубічних осередків розміром $d_F + \delta$. Для одnofракційного наповнювача кульоподібної форми об'єм, який він займає в системі, буде дорівнювати:

$$V_F = n \frac{\pi}{6} d_F^3, \quad (4)$$

де n – кількість частинок наповнювача.

Тоді об'єм полімеру можна визначити як різницю між об'ємом кубічного осередку і об'ємом наповнювача:

$$V_M = n \left[(d_F + \delta)^3 - \frac{\pi}{6} d_F^3 \right]. \quad (5)$$

Визначимо співвідношення між об'ємом полімеру і наповнювача K_V за формулою:

$$K_V = \frac{V_M}{V_F} = \frac{(d_F + \delta)^3 - \frac{\pi}{6} d_F^3}{\frac{\pi}{6} d_F^3}. \quad (6)$$

Розв'язуючи це рівняння відносно товщини полімерного прошарку δ , отримаємо:

$$\delta = d_F \left[\sqrt[3]{\frac{\pi}{6} (K_V + 1)} - 1 \right], \quad (7)$$

або:

$$\delta = d_F \left[0,806 \sqrt[3]{K_V + 1} - 1 \right]. \quad (8)$$

В реальних композиційних матеріалах форма поверхні частинок наповнювача відрізняється від сферичної, тому в попередню формулу вводять коефіцієнт форми, що характеризує співвідношення площ реальної і сферичної частинок. Для композиційного матеріалу Ф4К20 коефіцієнт форми дорівнює 1,8...2,1. Для композиту Ф4ВВ15 коефіцієнт форми дорівнює 10,5.

Встановлено, що для композиту Ф4К20 з розміром частинок від 20 до 36 мкм оптимальна товщина полімерного прошарку δ складає від 11 до 19 мкм. А для композиту Ф4ВВ15 з вмістом 20 об. % вуглецевого волокна з тканини марки «Текарт» і розміром частинок від 80 до 100 мкм оптимальна товщина полімерного прошарку (δ) складає від 32 до 40 мкм.

В теоретичній моделі наповненого матеріалу (рис. 2) полімер представлений у вигляді безперервної фази, частинки якого втратили своє самостійне значення. Така структура встановлюється після завершення всіх стадій переробки фторопластового антифрикційного матеріалу. Початкова структура композиційного матері-

алу формується на стадії змішування порошкових та волокнистих компонентів. При цьому визначається рівномірність розподілу наповнювача всередині полімерної матриці і характер взаємодії між наповнювачем і полімером.

Якщо частинки наповнювача значно більші ніж частинки полімеру, а об'ємний вміст його невеликий то ефект підсилення композиційного матеріалу від введення наповнювача незначний. У зв'язку з цим, при розробці композиційного матеріалу необхідно враховувати крім дисперсності наповнювача і розміри частинок полімеру.

Для визначення співвідношення між поверхнею полімеру і наповнювача введено безрозмірний коефіцієнт K_S , який є відношенням сумарної поверхні частинок полімеру до сумарної поверхні частинок наповнювача:

$$K_S = \frac{n_{M1}S_{M1} + n_{M2}S_{M2} + \dots + n_{Mi}S_{Mi}}{n_{F1}S_{F1} + n_{F2}S_{F2} + \dots + n_{Fi}S_{Fi}}, \quad (9)$$

де n_{Mi} , n_{Fi} – кількість частинок i -х фракцій відповідно полімеру і наповнювача; S_{Mi} , S_{Fi} – площі поверхні елементарної частинки i -ої фракції відповідно полімеру і наповнювача.

Для однофракційного наповнювача і полімеру ця формула буде мати вид:

$$K_S = \frac{n_M S_M}{n_F S_F}. \quad (10)$$

Прийmemo допущення, що наповнювач і полімер складаються з частинок кульоподібної форми. Визначимо кількість частинок через співвідношення об'ємних частин наповнювача і полімеру ϕ_M і ϕ_S та з врахуванням виразів для площ поверхні отримаємо:

$$K_S = K_V \frac{d_F}{d_M}. \quad (11)$$

У випадку багатofракційного наповнювача і полімеру формула буде мати вид:

$$K_S = K_V \frac{d_{F,eq}}{d_{M,eq}}, \quad (12)$$

де $d_{F,eq}$, $d_{M,eq}$ – еквівалентні діаметри відповідно наповнювача та полімера.

Таким чином, K_S прямо пропорційний співвідношенню d_F/d_M , тобто чим більші частинки наповнювача і чим менші частинки полімеру, тим K_S більше і навпаки.

Встановлено, що максимальна міцність, відносне видовження, густина, мінімальна інтенсивність зносу при $K_V=4$ (20 об. %) відповідає композитам в інтервалі значень величини : $4 \leq K_S \leq 8$.

Визначено K_S для матеріалу Ф4ВВ15 на основі фторопластів різних марок з різними розмірами частинок: для матеріалу на основі фторопласта-4ПН $K_S=3,4 \dots 4,2$, на основі фторопласта-4Т $K_S=7,5 \dots 8,0$, на основі фторопласта-4ПН₂₀ $K_S=17 \dots 21$. Таким чином, оптимальні значення K_S відповідають композитам Ф4ВВ15 на основі фторопласту-4ПН і фторопласту-4Т.

Перспективним є застосування високонаповнених полімерних матеріалів. Високонаповнений полімерний матеріал є двофазною системою, в якій частинки однієї фази (наповнювача) з'єднані тонким шаром іншої фази (міжфазним шаром). Товщина прошарку зв'язуючого в такій системі повинна бути мінімальною, щоб весь полімер по можливості міг перейти в гранично структурований стан. Частка наповнювача, за якої все зв'язуюче переходить в міжфазний шар, отримала назву критичної ϕ_{cr} і може бути розрахована за формулою:

$$\phi_{cr} = \frac{V_{max}}{\left(\frac{\delta_F}{r_{eq}} + 1 \right)^3}, \quad (13)$$

де V_{max} – об'ємна частка наповнювача за максимально щільного розташування; δ_F – половина відстані між частинками наповнювача; r_{eq} – еквівалентний радіус частинок.

Для однофракційного кульоподібного наповнювача $V_{max}=74$ %, для полідисперсного $V_{max}=81$ %.

Отже у фторопластах, наповнених мікродисперсними наповнювачами, коагуляційна структурна сітка з частинок наповнювача виникає вже при порівняно невеликих його концентраціях. При збільшенні концентрації наповнювача відстані між його сусідніми частинками стають співвимірними з розмірами елементів молекулярної структури фторопласту-4. Подальше збільшення концентрації може привести до того, що структура стане більш невпорядкованою, утворяться мікродфекти і порожні місця, що ведуть до зниження міцності та механічних характеристик матеріалу.

Критичну концентрацію наповнювача для матеріалів на основі фторопласту-4 і коксу можна визначити із залежності густини матеріалу від концентрації наповнювача. Лінійна залежність зберігається до концентрацій 25 об. % для матеріалів на основі фторопласту-4 і коксу, після цього густини композитів стають меншими адитивних значень.

Аналіз залежностей міцності на розтяг, коефіцієнта Пуассона і модуля пружності композитів на основі фторопласту-4 та коксу показує, що ці характеристики змінюють своє значення за 25 об. % наповнювача.

Для антифрикційного карбопластика на основі фторопласту-4 і вуглецевого волокна з тканини «Tekarm» критична концентрація наповнювача отримана

за результатами розрахунків складає 31 об. %, що підтверджується експериментальними дослідженнями механічних характеристик [6].

За кількістю полімерного компонента, що знаходиться в міжфазному шарі, при критичному ступеню наповнення можна визначити середню товщину міжфазного шару. Для волокнистого наповнювача однакового діаметра волокон середню товщину міжфазного шару можна розрахувати за формулою:

$$\delta \geq 0,07d + 0,52a, \quad (14)$$

де d – діаметр волокон, a – мінімальна відстань між волокнами, що дорівнює:

$$a = \frac{d(1 - \sqrt{1,1\varphi_F})}{1,1\varphi_F}. \quad (15)$$

Для антифрикційного матеріалу на основі фторопласту-4 і вуглецевого волокна з тканини «Tekarm» (31 об. %): $a=12,2$ мкм і $\delta \geq 7$ мкм.

Модуль пружності композиту має максимальне значення, коли все зв'язуюче переходить в міжфазний шар. В результаті появи пор через недостатню кількість зв'язуючого між частинками в композиті модуль пружності зменшується.

Модуль пружності композиційного матеріалу з наповнювачем знаходиться між верхньою (E_{\max}) і нижньою (E_{\min}) границями рівними:

$$E_{\max} = (1 - \varphi_F)E_M + \varphi_F E_F, \quad (16)$$

$$E_{\min} = \frac{E_M \cdot E_F}{[(1 - \varphi_F)E_F + \varphi_F E_M]}, \quad (17)$$

де E_M – модуль пружності полімеру.

Встановлено, що верхнє граничне значення модуля пружності відповідає однаковій деформації обох компонентів за наявності адгезії між ними, нижнє – відповідає однаковим напруженням в компонентах за відсутності адгезії.

Для розрахунку модуля пружності композиційного матеріалу з великою різницею модулів пружності може бути використано співвідношення:

$$E = E_M \left[1 + \frac{\varphi_F}{3} \left(\delta_1 \frac{E_F}{E_M} - 1 \right) \right], \quad (18)$$

де δ_1 – емпіричний коефіцієнт, що враховує характер зчеплення полімеру і наповнювача і зміну поля деформації, $0 \leq \delta_1 \leq 1$.

Визначення модуля пружності антифрикційного карбопластика Ф4ВВ15 показало, що найкраще співпадіння експериментальних даних ($E_e = 550 \dots 700$ МПа) і розрахункових спостерігається при визначенні модуля пружності за фо-

формулами (16) і (18) відповідно: $E_{\max}=567,4$ МПа, $E=653,1\dots656$ МПа при $\delta_1=0\dots1$. При розрахунку формулою (17) $E_{\min}=152,7$ МПа. Оскільки E_{\max} ближче до експериментальних даних можна стверджувати про наявність адгезії між вуглецевим волокном і полімером по всій поверхні контакту. На основі цього сформована гіпотеза: на поверхні вуглецевих волокон реалізується хімічний зв'язок з макрорадикалами ПТФЕ. Це має місце при механічній деструкції макромолекул полімеру нижче його температури скловання, а також в результаті механотермічних процесів при термообробці композитів.

Таким чином, композиційні матеріали є системами з чітко вираженою неоднорідністю структури. Їх пружні, реологічні і міцнісні характеристики визначаються не тільки механічними властивостями та розмірами компонентів, а й умовами взаємодії на межі розділу фаз і взаємодії між елементами неоднорідностей.

6. Результати експериментальних досліджень властивостей, структури та хімічного аналізу фторопластових матеріалів

Склади композицій і порівняльні дані за зносостійкістю досліджуваних фторопластових антифрикційних матеріалів приведені в табл. 1.

Аналіз показав, що антифрикційні карбопластики на основі тканини «Tekarm» з нанесеним фторопластовим покриттям за зносостійкістю суттєво переважають аналогічні карбопластики без фторопластового покриття. Також такі карбопластики мають зносостійкість вищу за карбопластики з нанесеним покриттям фторопласту-4МБ марки П.

Результати виконаних досліджень міцності на розтяг приведені в табл. 2

Таблиця 1

Інтенсивність зносу антифрикційних матеріалів на основі ПТФЕ, що містять вуглецеве волокно тканини «Tekarm», 10^{-7} мм³/(Н·м)

Тип покриття	Концентрація вуглецевого волокна тканини «Tekarm», мас %					
	2	25	30	40	45	50
Без фторопластового покриття	10,2	6,4	7,2	8,5	10,4	39,5
З нанесеним покриттям фторопласту-4 МБ марки П	8,1	4,3	5,3	6,3	7,0	18,0
З нанесеним фторопластовим покриттям	6,5	3,25	3,15	3,3	3,5	9,4

Таблиця 2

Міцність на розтяг антифрикційних матеріалів на основі ПТФЕ, що містять вуглецеве волокно тканини «Tekarm», МПа

Тип покриття	Концентрація вуглецевого волокна тканини «Tekarm», мас %				
	5	15	20	25	45
Без фторопластового покриття	15	16,3	17,0	16,1	14,1
З нанесеним покриттям фторопласту-4 МБ марки П	16	17,2	18,0	17,2	16,3
З нанесеним фторопластовим покриттям	17	18,4	19,1	18,3	17,5

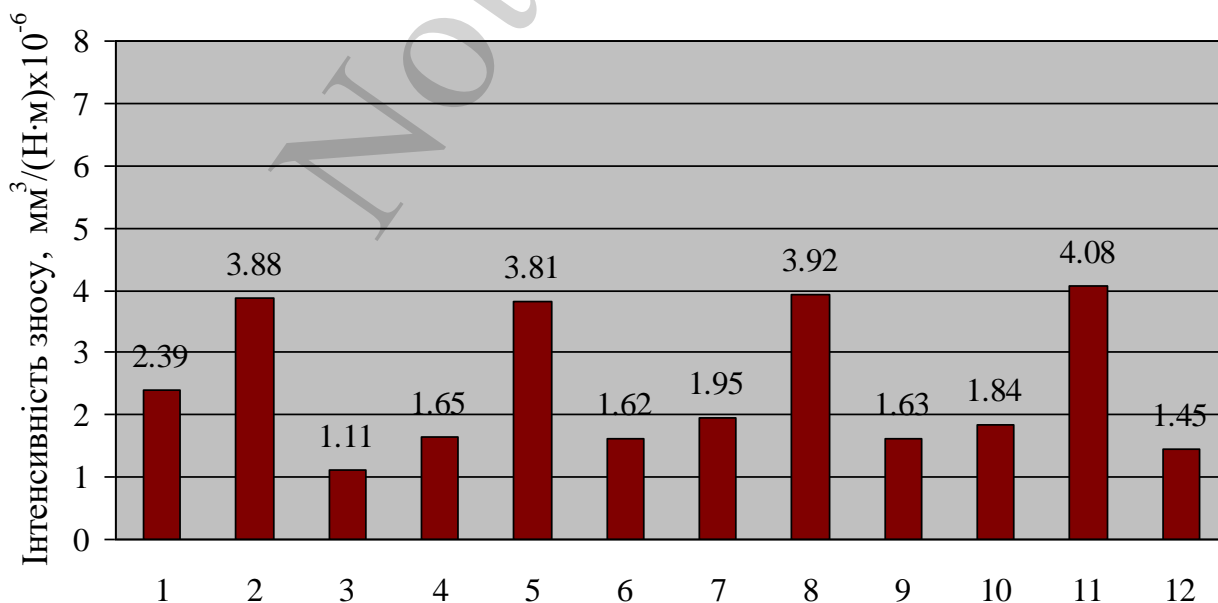
Отримано, що запропоновані карбопластики з нанесеним фторопластовим покриттям за міцністю на розтяг переважають карбопластика без покриття та з покриттям із фторопласту-4МБ марки П.

В роботах [4, 6] встановлено, що перспективними антифрикційними матеріалами є карбопластики типу флубон (Ф4ВВ15, Ф4ВВ20 – матеріали на основі політетрафторетилену і вуглецевого волокна, отриманого за особливою технологією і модифікованого спеціальними добавками. Для покращення фізико-механічних і антифрикційних характеристик цих матеріалів використано принцип багаторівневого модифікування полімерної матриці [19]. Для здійснення даного принципу до складу ПТФЕ вводили наповнювачі з різною дисперсністю і складом – кокс, вуглецеві волокна і нанопорошки оксиду цирконію. В роботі [15] встановлено, одним з кращих модифікаторів фторопластових карбопластиків є нанопорошок $ZrO_2+3\%Y_2O_3$, $700^\circ C$. Цей нанопорошок і був використаний для створення фторопластових антифрикційних матеріалів. Випробування на зносостійкість розроблених антифрикційних матеріалів проведені на модифікованій машині тертя. Результати виконаних досліджень наведені на (рис. 3).

Методом електронної мікроскопії досліджено мікроструктуру поверхні тертя після закінчення випробувань ПТФЕ-композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10, модифікованого нанопорошком оксиду цирконію $ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700^\circ C$ (рис. 4).

Методом енерго-дисперсійного аналізу визначено хімічний склад поверхні тертя зразка матеріалу Ф4К10ВВ10+2 мас. % ZrO_2 , $700^\circ C$ після випробувань на шляху тертя 23 км за таких умов тертя: нормальне навантаження на один зразок $N_i=100$ Н, швидкість ковзання $V=0,3$ м/с, температура, заміряна на відстані 0,5–1 мм від поверхні контртіла, $T=(323\pm 2)$ К (рис. 5).

Дані хімічного аналізу поверхні тертя зразка наведено у табл. 3.



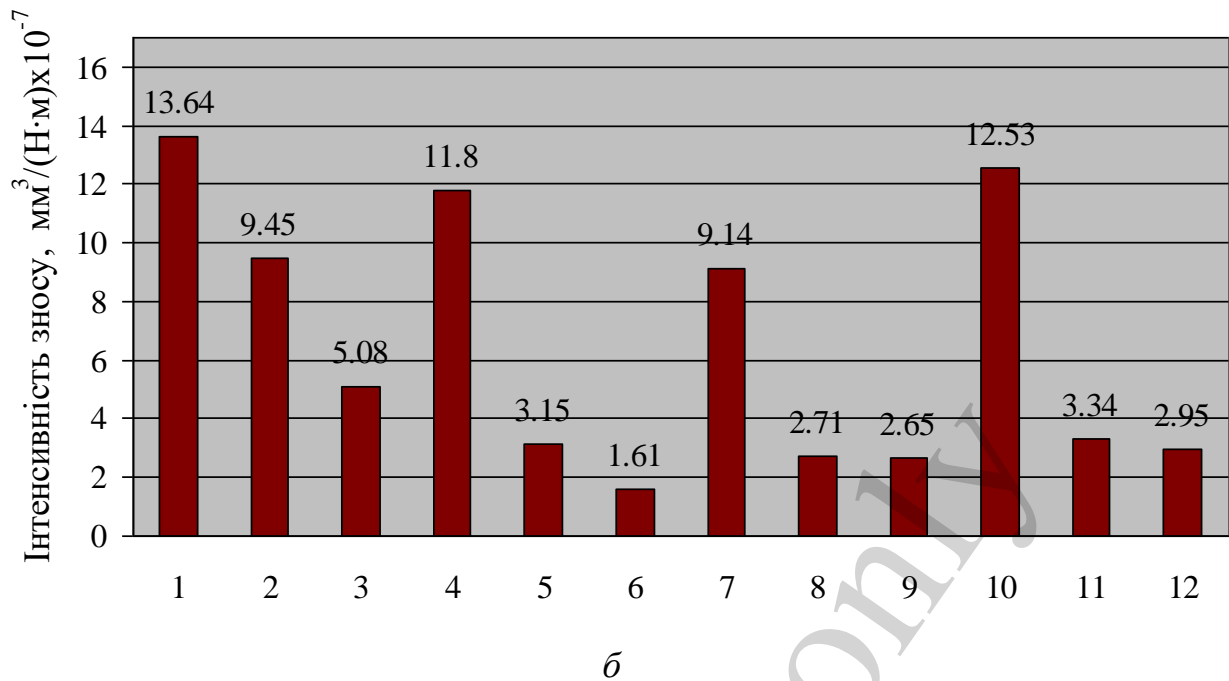


Рис. 3. Гістограма інтенсивності зносу антифрикційних матеріалів Ф4К20, Ф4ВВ20 і Ф4К10ВВ10 модифікованих нанопорошками оксиду цирконію: *а* – перший етап досліджень; *б* – другий етап досліджень. 1 – Ф4К20; 2 – Ф4ВВ20; 3 – Ф4К10ВВ10; 4 – Ф4К20 +1 мас. %.($\text{ZrO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 700 °C); 5 – Ф4ВВ20+1 мас. %.($\text{ZrO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3$,700 °C); 6 – Ф4К10ВВ10 +1 мас. %.($\text{ZrO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 700°C); 7 – Ф4К20 +2 мас. %.($\text{ZrO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 700 °C); 8 – Ф4ВВ20+2 мас. %.($\text{ZrO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3$,700 °C); 9 – Ф4К10ВВ10 +2 мас. %.($\text{ZrO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 700 °C); 10 – Ф4К20 +3,0 мас. %.($\text{ZrO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 700 °C); 11 – Ф4ВВ20+3 мас. %.($\text{ZrO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3$,700 °C); 12 – Ф4К10ВВ10 +3 мас. %.($\text{ZrO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 700 °C)

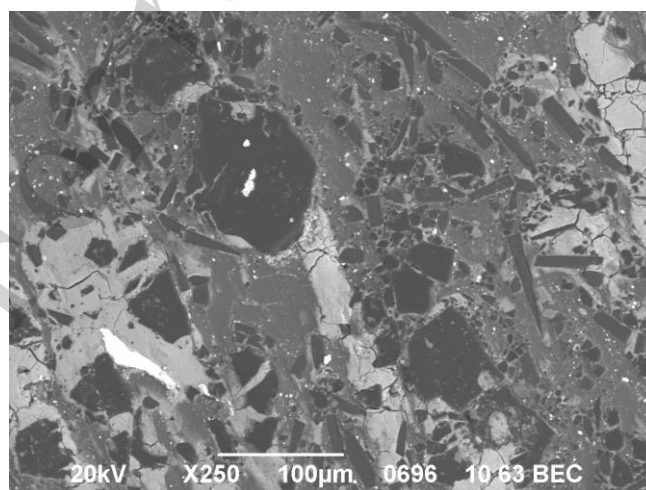


Рис. 4. Мікроструктура ПТФЕ-композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10+2 мас. % ZrO_2 , 700 °C ($\times 50$)

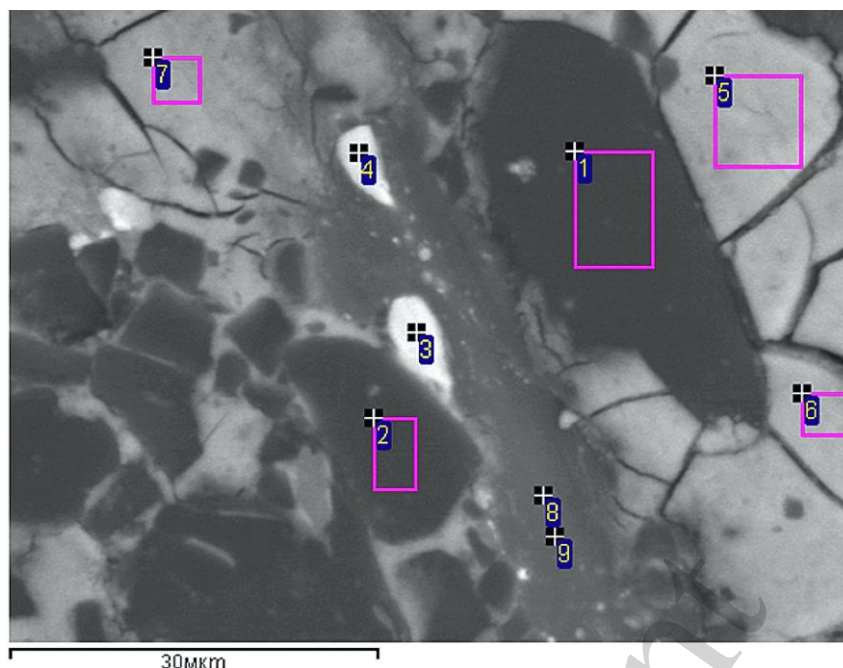


Рис. 5. Мікроструктура поверхні тертя (шлях тертя 23 км) зразка матеріалу Ф4К10ВВ10+2 мас. % ZrO_2 , 700 °С із позначенням зон визначення хімічного складу методом енерго-дисперсійного аналізу: 1, 2 – кокс і вуглецеве волокно; 3, 4 – оксид цирконію; 5, 6, 7 – спектри містять вуглець, фтор, залізо і кисень; 8, 9 – фторопласт.

Таблиця 3

Результати енерго-дисперсійного аналізу поверхні тертя зразка матеріалу Ф4К10ВВ10+2 мас. % ZrO_2 , 700 °С. Номер спектру відповідає зонам аналізу на рис. 5

№ спектру	C	O	F	Fe	Zr
1	96.41	3.28	0.01	0.19	0.11
2	94.76	4.51	0.29	0.37	0.07
3	40.1	9.11	10.67	0.48	39.64
4	39.47	13.8	14.07	1.34	31.32
5	23.53	26.97	8.41	37.49	3.6
6	24.84	24.91	8.15	38.34	3.76
7	28.22	22.4	18.85	27.33	3.2
8	47.37	2.23	49.87	0.3	0.23
9	50.45	2.38	43.53	0.41	3.23

Енерго-дисперсійний аналіз поверхні тертя зразка матеріалу Ф4К10ВВ10+2 мас. % ZrO_2 +3 % Y_2O_3 , 700 °С показав наявність модифікуючих домішок – вуглецю і оксиду цирконію в матриці фторопласту. Форма вкраплень вуглецю прямокутна і довільна, що відповідає частинкам коксу та вуглецевим волокнам, відповідно (рис. 4). Вміст вуглецю в них складає 94–96 % (спектри 1,2 на рис. 5). Частинки оксиду цирконію (спектри 3,4 на рис. 5) зібрані у агломерати від 0.2 до 10 мкм, що обумовлено процесом їх введення у матеріал. Ная-

вність окисленого заліза (спектри 5, 6, 7) в ділянках фторопласту (спектри 8,9) обумовлено перенесенням у процесі тертя на поверхню фторопласту заліза з контр-тіла і послідовним його окисненням. (рис. 5).

Результати випробувань міцності на розтяг антифрикційних матеріалів Ф4К20, Ф4ВВ20 і Ф4К10ВВ10 модифікованих нанопорошками оксиду цирконію $ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$ наведені на рис. 6

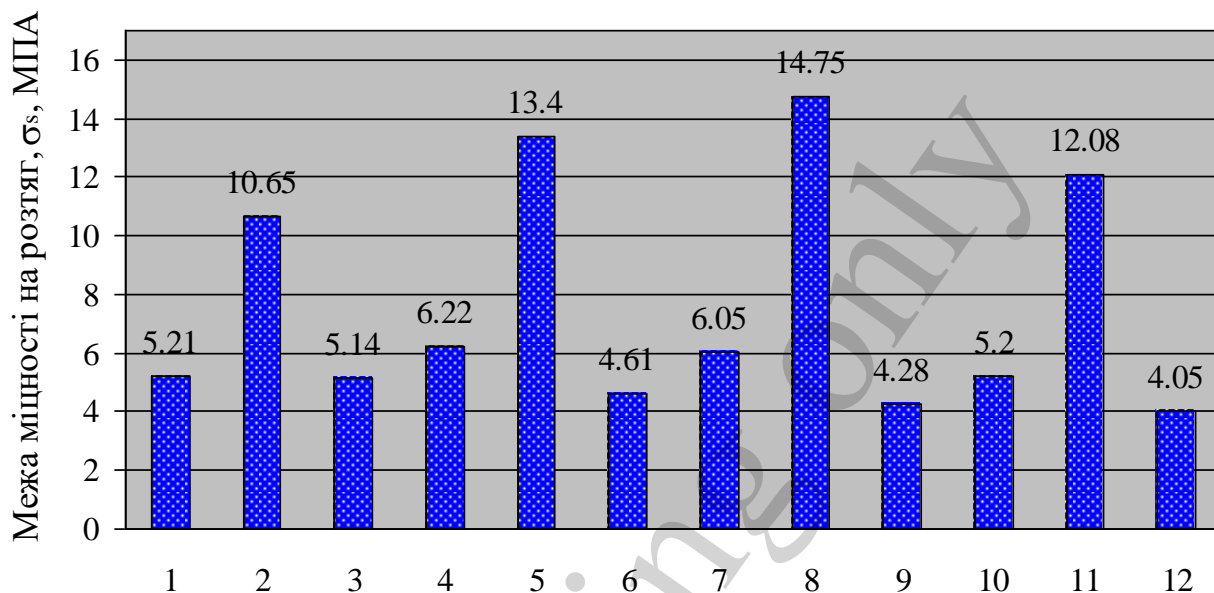


Рис. 6. Гістограма межі міцності під час розтягу антифрикційних матеріалів Ф4К20, Ф4ВВ20 і Ф4К10ВВ10 модифікованих нанопорошками оксиду цирконію: 1 – Ф4К20; 2 – Ф4ВВ20; 3 – Ф4К10ВВ10; 4 – Ф4К20 +1 мас. %.($ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$); 5 – Ф4ВВ20+1 мас. %.($ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$); 6 – Ф4К10ВВ10 +1 мас. %.($ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$); 7– Ф4К20+2 мас. %.($ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$); 8 – Ф4ВВ20+2 мас. %.($ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$); 9 – Ф4К10ВВ10 +2 мас. %.($ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$); 10 – Ф4К20 +3,0 мас. %.($ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$); 11 – Ф4ВВ20+3 мас. %.($ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$); 12 – Ф4К10ВВ10 +3 мас. %.($ZrO_2+3\%Y_2O_3, 700\text{ }^\circ\text{C}$)

Аналіз межі міцності під час розтягу антифрикційних фторопластових матеріалів модифікованих нанопорошками оксиду цирконію показав, що при введенні до композитів Ф4К20 і Ф4ВВ20 $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3 (700\text{ }^\circ\text{C})$ в кількості 2 мас. % міцність при розтягу зростає відповідно на 11 % і 39 %, а для композиту ФК10ВВ10 при введенні 1 мас. % $ZrO_2+3\% Y_2O_3 (700\text{ }^\circ\text{C})$ міцність при розтягу змінюється в незначній мірі (рис. 6).

З метою пошуку інших ефективних наномодифікаторів з групи оксидів цирконію виконані дослідження композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10, модифікованого нанопорошком оксиду цирконію $ZrO_2+3\% Y_2O_3, 900\text{ }^\circ\text{C}$. Дослідження зносостійкості композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10, модифікованого

нанопорошком оксиду цирконію $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ не показали позитивного результату від введення наномодифікатора. Гістограма межі міцності під час розтягу антифрикційних матеріалів Ф4К10ВВ10, модифікованих нанопорошком оксиду цирконію $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ представлена на (рис. 7).

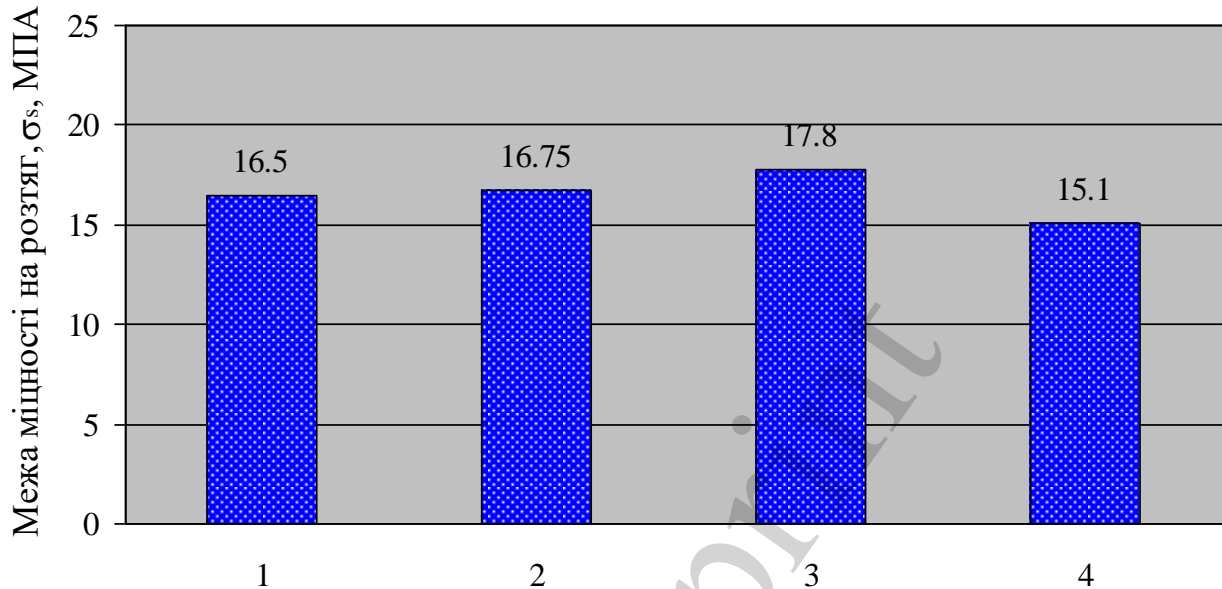


Рис. 7. Гістограма межі міцності під час розтягу антифрикційних матеріалів: 1 – Ф4К10ВВ10; 2 – Ф4К10ВВ10+1мас.%.($ZrO_2+3\% Y_2O_3$, $900\text{ }^\circ\text{C}$); 3 – Ф4К10ВВ10+2мас.%. ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$, $900\text{ }^\circ\text{C}$); 4 – Ф4К10ВВ10 +3 мас. %. ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$, $900\text{ }^\circ\text{C}$)

З аналізу результатів виконаних досліджень встановлено, що найбільш ефективним є введення до матеріалів Ф4К20 і Ф4ВВ20 2 мас. % $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, а для матеріалу Ф4К10ВВ10 1 мас. % $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, $700\text{ }^\circ\text{C}$.

7. Обговорення результатів розрахунково-аналітичних і експериментальних досліджень властивостей та структури фторопластових матеріалів

Аналіз аналітичних досліджень фторопластових композитів показав, що при розробці композиційного антифрикційного матеріалу необхідно враховувати крім дисперсності наповнювача і розмір частинок полімеру. Розрахунки модулів пружності антифрикційних карбопластиків свідчать про наявність адгезії між вуглецевим волокном і політетрафторетиленом, яка може бути підсилена в результаті нанесення на поверхню вуглецевих волокон фторопластового покриття.

Аналіз табл. 2 показав, що підвищення адгезійних властивостей покриття вуглецевого волокна досягається за рахунок введення до його складу графіту С-1 і ламінарної сполуки графіту, що інтеркальована $FeCl_3$. Чим більша температура оплавлення, тим кращі адгезійні характеристики та якість покриття. Суттєвою перевагою даного покриття є те, що немодифікований порошковий фторопласт 4МБ марки П починає розкладатись при $360\text{ }^\circ\text{C}$.-Запропонована компо-

зиція може бути нагріта до 370 °С протягом однієї години і при цьому деструкції не відбувається.

Термостійкість покриття зростає за рахунок введення до складу оптимальних кількостей оксиду хрому і дифенілсіландіолу. Зростає і міцність на розтяг досліджуваних композитів (табл. 2).

Товщина полімерного шару залежить від часу електроосадження, опору полімерних частинок і напруженості електростатичного поля. Для кожного матеріалу при певній напруженості електричного поля існує гранична товщина шару частинок, що осідають. Це пояснюється накопиченням полімерним шаром заряду, що компенсує зовнішнє поле. Чим вище напруженість електростатичного поля, тим більший заряд набувають частинки і тим швидше утворюється шар, що перешкоджає подальшому осаду. З ростом напруженості поля підвищується густина шару і адгезія. Збільшенню густини шару сприяє зниження питомого опору матеріалу і зменшення розмірів частинок полімеру.

До недоліків електростатичного нанесення фторопластових покриттів необхідно віднести те, що при значному підвищенні напруженості поля спостерігається зниження товщини полімерного шару. Це викликано виникненням явища зворотного коронування або процесами розрядки для матеріалів з високою електропровідністю. Також суттєвий вплив має вологість навколишнього повітря. Так, збільшення відносної вологості повітря на 15 % приводить до зменшення кількості матеріалу, що осідає більш ніж в 2 рази.

Встановлено, що збільшення питомої поверхні частинок наповнювача приводить до зростання долі граничного шару в системі «матриця – наповнювач» і довжини межі розділу фаз в композиційних матеріалах. При застосуванні волокнистих модифікаторів на основі термопластичних матриць навколо волокон при дії механічного навантаження можуть виникати напруження, що значно перевищують відповідні показники в композитах з дисперсними наповнювачами. Оскільки волокна значно міцніші ніж термопластична матриця і дисперсні наповнювачі, то міцність створюваних волокнистих композитів обмежується можливістю створення міцного адгезійного зв'язку на міжфазній границі.

За багатьма показниками композити на основі ПТФЕ, що армовані вуглецевими волокнами, переважають інші полімерні композити, бронзу та кольорові сплави. Разом з тим, низька адсорбційна активність ПТФЕ при взаємодії на міжфазній границі і відсутність стадії вязкотекучого стану в діапазоні температур переробки композита перешкоджають утворенню міцного адгезійного зв'язку на міжфазній границі. В результаті зменшується можливість отримання великої міцності та модуля пружності волокнистих наповнювачів в композитах на основі ПТФЕ. Тому доцільним є введення в антифрикційні матеріали на основі ПТФЕ і вуглецевих волокон третього компонента з заданим функціональним призначенням.

Вважають, що дисперсні і волокнисті модифікатори виявляють різний вплив на процес структурного модифікування матриці. У зв'язку з тим, що довжина фрагментів вуглецевого волокна (50...500 мкм) велика в порівнянні з розмірами сферолітів кристалічної фази, то вони розподіляються переважно в аморфній фазі матриці. В результаті подрібнення і механоактивації вуглецевого

волокна при подальшому пресуванні і термообробці активні сегменти макромолекул адсорбуються на активних центрах наповнювача. Це приводить до певної орієнтації макромолекул в аморфній фазі і зміни співвідношення між кристалічною та аморфною складовими матриці. Таким чином, волокнистий наповнювач рівномірно розподіляється в ПТФЕ і більша частина волокон приймає участь у взаємодії з макромолекулами матриці, що забезпечує збільшення її ступеню кристалічності.

В композиті волокнистий модифікатор буде виконувати функцію зміцнюючого агента, а ультрадисперсний – інгібітора зношування в результаті участі частинок модифікатора в процесі утворення стійкого шару на металевому контртілі. За рахунок цього підвищується зносостійкість антифрикційних композитів, модифікованих нанопорошками оксиду цирконію (рис. 3).

Розроблений технологічний процес отримання нанопорошку оксиду цирконію дозволяє отримувати неагломеровані порошки з нанорозмірними частинками. Основні його переваги перед іншими – низька собівартість продукції і можливість отримання порошків заданого складу в промислових масштабах. Внаслідок мінімальної взаємодії з металами оксид цирконію добре підходить для пар тертя ковзання. Отже наноматеріали на основі оксиду цирконію є перспективними для модифікування фторопластових матеріалів триботехнічного призначення.

Найбільший ефект підвищення зносостійкості металополімерного вузла тертя може бути досягнутий при генеруванні в зоні тертя компонентів, що мають властивості інгібіторів зношування. Таке явище може бути досягнуто за допомогою направленої використання трибохімічних процесів в зоні тертя. Введення функціональних модифікаторів сприяє реалізації процесів термо- і трибокренінгу полімерного матеріалу. В результаті на поверхні тертя утворюється мастильна плівка у вигляді низькомолекулярних продуктів трибодеструкції полімеру з високою адгезійною здатністю.

Введення наномодифікаторів сприяє інтенсивному структуруванню матриці, оскільки наночастинки можуть створювати ансамблі за типом кластерів. В результаті створюється армована полімерна система, що відрізняється підвищеними міцнісними і триботехнічними характеристиками.

Ефект збільшення адгезійної взаємодії між матрицею ПТФЕ і частинками наповнювача реалізується в результаті впливу наночастинок на макромолекули граничного шару і формування мілкосферолітних молекулярних утворень в об'ємі композиту. Частинки наномодифікатора збільшують адгезійну взаємодію полімера та наповнювача і сприяють підвищенню рухомості структурних елементів ПТФЕ. Це полегшує протікання деформаційних процесів та приводять до підвищення міцнісних характеристик композиту. Дані ефекти можна пояснити тим, що частинки оксиду цирконію є додатковими центрами кристалізації ПТФЕ, в результаті чого зменшуються розміри елементів мікроструктури (рис. 4).

Спектральний аналіз поверхні тертя зразка матеріалу Ф4К10ВВ10+2 мас. % ZrO_2 +3 % Y_2O_3 , 700 °С показав: через те що в область розсіювання зворотно розсіяних електронів потрапляє фторопластова матриця то

вміст вуглецю складає 40 %, а фтору 10–15 %. Залізо, що входить до складу контртіла окислене і перенесено після тертя на поверхню фторопласту (рис. 5).

Встановлено, що вплив оксидного модифікатора на зносостійкість фторопластового карбопластика найбільш суттєвий при оптимальній кількості (18...19,5 мас. %) вуглецевого волокна в композиті. При зменшенні концентрації вуглецевого волокна у модифікованому фторопластовому карбопластику зносостійкість зменшується в результаті збільшення ступеня деформації поверхневого шару та звуження ділянок і пружно-пластичної деформації при взаємодії з контртілом. Зі збільшенням в композиті концентрації вуглецевого волокна частина міжфазних шарів в композиційному матеріалі зростає, а дефектність структури полімера зменшується. Механізмом модифікуючої дії наповнювачів на структуру ПТФЕ є збільшення густини структурних елементів в результаті формування міжфазних шарів з певним розташуванням молекул на межі розділу (рис. 4).

Встановлено, що за перевищення вмісту вуглецевого волокна у ПТФЕ призводить до зменшення когезійної міцності композиції у зв'язку зі збільшенням питомої поверхні наповнювачів та зменшенням товщини міжфазного шару в системі.

Дослідження на міцність при розтягу антифрикційних фторопластових матеріалів Ф4К20, Ф4ВВ20 і Ф4К10ВВ10 модифікованих нанопорошками оксидів цирконію показали досить велику ефективність від введення до їх складу 1–2 мас. % $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, 700 °С. Що ж стосується композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10, модифікованого 2 мас. % $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, 900 °С, то межа міцності під час розтягу його зростає лише на 7 % і такий модифікатор є не достатньо ефективним (рис. 6, 7).

Разом з цим слід зауважити, що ефективність запропонованих технологічних заходів обмежується досить високою вартістю нанопорошків оксиду цирконію. Тому напрямом подальших досліджень є пошук більш дешевих та ефективних наномодифікаторів для антифрикційних фторопластових матеріалів.

Розроблені наномодифіковані фторопластові матеріали триботехнічного призначення рекомендовані для підвищення зносостійкості вузлів тертя у сучасному приладо- та машинобудуванні.

8. Висновки

1. Встановлено, що при створенні композиційного антифрикційного фторопластового матеріалу необхідно враховувати крім дисперсності наповнювача і розмір частинок полімеру. Оптимальні значення безрозмірного коефіцієнта K_s , який є відношенням поверхні частинок полімеру до поверхні частинок наповнювача відповідають композитам Ф4ВВ15 на основі фторопласту-4ПН і фторопласту-4Т. Критична ступінь наповнювача для антифрикційного карбопластика на основі фторопласту-4ПН складає 31 об. % вуглецевого волокна тканини «Текатм», а для антифрикційного фторопластового матеріалу модифікованого коксом – 25 об. % коксу. Визначення модуля пружності антифрикційного карбопластика Ф4ВВ15 показало добрий збіг експериментальних і розрахункових даних. Це свідчить про наявність адгезії між вуглецевим волокном і політетра-

фторетиленом, яка може бути підсилена в результаті нанесення на поверхню вуглецевих волокон фторопластового покриття.

2. За результатами експериментальних досліджень встановлено, що розроблені антифрикційні карбопластики за зносостійкістю в 1,97 разів, а за міцністю на розтяг на 13,7 % переважають карбопластики без фторопластового покриття і карбопластики з нанесеним покриттям фторопласту-4 МБ марки П.

3. Визначена оптимальна концентрація наномодифікатора для матеріалів Ф4К20 і Ф4ВВ20 – 2 мас. % $ZrO_2+3\% Y_2O_3$ (700 °C), а для матеріалу Ф4К10ВВ10 – 1 мас. %, $ZrO_2+3\% Y_2O_3$ (700 °C) максимальної структуруючої дії. При введенні до матеріалів Ф4К20 і Ф4ВВ20 $ZrO_2+3\% Y_2O_3$ (700 °C) в кількості 2 мас. % міцність при розтягу композитів зростає відповідно на 11 % і 39 %, а зносостійкість в 1,49 і 3,49 разів. Для матеріалу ФК10ВВ10 при введенні 1 мас. % $ZrO_2+3\% Y_2O_3$ (700 °C) міцність при розтягу композиту змінюється в незначній мірі, а зносостійкість зростає в 3,16 разів. Механізмом модифікуючої дії наномодифікаторів на структуру ПТФЕ є збільшення густини структурних елементів в результаті формування міжфазних шарів з певним розташуванням на межі розділу полімер – наповнювач.

Подяка

Дане дослідження фінансувалося з Державного бюджету України в рамках наукового проекту № 0120U102070 "Прогнозування зносостійкості і надійності підшипникових вузлів і оптимізація їх параметрів" на замовлення Міністерства освіти і науки України.

Література

1. Petrova, P. N., Okhlopko, A. A., Fedorov, A. L. (2012). Development of polymer tribocomposites on the basis of polytetrafluoroethylene with an elevated wear resistance. *Inorganic Materials: Applied Research*, 3 (4), 329–333. doi: <https://doi.org/10.1134/s2075113312040144>
2. Dykha, A. V., Kuzmenko, A. G. (2016). Distribution of friction tangential stresses in the Courtney-Pratt experiment under Bowden's theory. *Journal of Friction and Wear*, 37 (4), 315–319. doi: <https://doi.org/10.3103/s1068366616040061>
3. Berladir, K. V., Hovorun, T. P., Bilous, O. A., Baranova, S. V. (2018). The modeling of the composition and properties of functional materials based on polytetrafluoroethylene. *Functional Materials*, 25 (2), 342–347. doi: <https://doi.org/10.15407/fm25.02.342>
4. Marchuk, V. Y., Kindrachuk, M. V., Mirnenko, V. I., Mnatsakanov, R. G., Kornienko, A. O. (2019). Physical Interpretations of Internal Magnetic Field Influence on Processes in Tribocontact of Textured Dimple Surfaces. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 11 (5), 05013-1–05013-5. doi: [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(5\).05013](https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05013)
5. Marchuk, V., Kindrachuk, M., Kryzhanovskiy, A. (2014). System analysis of the properties of discrete and oriented structure surfaces. *Aviation*, 18 (4), 161–165. doi: <https://doi.org/10.3846/16487788.2014.985474>

6. Baziuk, L. V., Sirenko, H. A. (2013). Thermophysical Properties of Metals and Polymer Compositions. *Physics and Chemistry of Solid State*, 14 (1), 21–27. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/PhKhTT_2013_14_1_4
7. Dykha, A., Sorokatyi, R., Makovkin, O., Babak, O. (2017). Calculation-experimental modeling of wear of cylindrical sliding bearings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (1 (89)), 51–59. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109638>
8. Sorokatyi, R., Chernets, M., Dykha, A., Mikosyanchyk, O. (2019). Phenomenological Model of Accumulation of Fatigue Tribological Damage in the Surface Layer of Materials. *Mechanisms and Machine Science*, 3761–3769. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-20131-9_371
9. Sujuan, Y., Xingrong, Z. (2014). Tribological Properties of PTFE and PTFE Composites at Different Temperatures. *Tribology Transactions*, 57 (3), 382–386. doi: <https://doi.org/10.1080/10402004.2013.812759>
10. Tang, G., Chang, D., Wang, D., He, J., Mi, W., Zhang, J., Wang, W. (2012). Mechanical Property Improvement of Carbon Fiber-Reinforced PTFE Composites by PA6 Filler Dispersion. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51 (4), 377–380. doi: <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.639831>
11. Yan, Y., Jia, Z., Yang, Y. (2011). Preparation and Mechanical Properties of PTFE/Nano-EG Composites Reinforced with Nanoparticles. *Procedia Environmental Sciences*, 10, 929–935. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.149>
12. Kaplun, P. V., Dykha, O. V., Gonchar, V. A. (2018). Contact Durability of 40Kh Steel in Different Media After Ion Nitriding and Nitroquenching. *Materials Science*, 53 (4), 468–474. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0096-0>
13. Voropaev, V., Skaskevich, A., Avdeychik, S., Eisymont, Y., Juldashaeva, G. (2013). Technology of polytetrafluoroethylene-based nanocomposite materials: Structural and morphological aspect. *Applied Technologies and Innovations*, 9 (2), 59–68. doi: <https://doi.org/10.15208/ati.2013.11>
14. Mashkov, Y. K., Kalistratova, L. F., Kropotin, O. V. (2018). The Development of Methods for Forming Effective Structural Phase States in Polytetrafluoroethylene-Based Polymer Composites. *International Polymer Science and Technology*, 45 (3), 87–90. doi: <https://doi.org/10.1177/0307174x1804500302>
15. Svoderskiy, V. P., Konstantinova, T. E., Glazunova, V. A., Kirichenko, L. M., Vodjanij, V. I., Zaharchuk, J. O. (2014). Investigation of mechanical and friction properties of polytetrafluoroethylene carboplastics modified by nanopowder zirconium dioxide. *Problems of Tribology*, 2, 103–110. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ptl_2014_2_18
16. Berladir, K. V., Budnik, O. A., Dyadyura, K. A., Sviderskiy, V. A., Kravchenko, Y. O. (2016). Physicochemical principles of the technology of formation of polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene - a review. *High Temperature Material Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*, 20 (2), 157–184. doi: <https://doi.org/10.1615/hightempmatproc.2016017875>
17. Berladir, K., Sviderskiy, V. (2016). Designing and examining polytetrafluoroethylene composites for tribotechnical purposes with activated

ingredients. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (6 (84)), 14–21. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85095>

18. Gujrathi, S. M., Dhamande, L. S., Patare, P. M. (2013). Wear Studies on Polytetrafluoroethylene (PTFE) Composites: Taguchi Approach. *Bonfring International Journal of Industrial Engineering and Management Science*, 3 (2), 47–51. doi: <https://doi.org/10.9756/bijiems.4406>

19. Aulin, V., Hrynkiv, A., Lysenko, S., Dykha, A., Zamota, T., Dzyura, V. (2019). Exploring a possibility to control the stressed-strained state of cylinder liners in diesel engines by the tribotechnology of alignment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (12 (99)), 6–16. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.171619>

20. Dykha, A., Marchenko, D., Artyukh, V., Zubiekhina-Khariat, O., Kurepin, V. (2018). Study and development of the technology for hardening rope blocks by reeling. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (1 (92)), 22–32. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.126196>

21. Kabat, O. S., Kharchenko, B. G., Derkach, O. D., Artemchuk, V. V., Babenko, V. G. (2019). Polymer composites based on fluoroplastic and method for the production there. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 3, 116–122. doi: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-122>

22. Bastos-Arrieta, J., Muñoz, M., Ruiz, P., Muraviev, D. N. (2013). Morphological changes of gel-type functional polymers after intermatrix synthesis of polymer stabilized silver nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 8 (1), 255. doi: <https://doi.org/10.1186/1556-276x-8-255>

23. Buznik, V. M., Vopilov, Y. E., Ivanov, V. K., Sigachev, A. S., Polyakov, V. S., Smirnov, M. A. et. al. (2013). Structure of polytetrafluoroethylene powders obtained by photochemical polymerization of gaseous monomer. *Inorganic Materials: Applied Research*, 4 (2), 131–137. doi: <https://doi.org/10.1134/s2075113313020044>

24. Aleksandr, D., & Dmitry, M. (2018). Prediction the wear of sliding bearings. *International Journal of Engineering & Technology*, 7 (2.23), 4. doi: <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i2.23.11872>

25. Dykha, A., Makovkin, O. (2019). Physical basis of contact mechanics of surfaces. *Journal of Physics: Conference Series*, 1172, 012003. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1172/1/012003>

26. Sujuan, Y., Quan, Y., Kunquan, L., Feng, T., Qing, F., Guibin, T., Xing, H. (2018). The Tribological and Sealing Properties of PFA Composites. *International Journal of Polymer Science*, 2018, 1–6. doi: <https://doi.org/10.1155/2018/2302407>

27. Salavati-Niasari, M., Ghanbari, D. (2011). Polymeric Nanocomposite Materials. In book: *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. URL: https://www.researchgate.net/publication/221911330_Polymeric_Nanocomposite_Materials