

В.П. Кашицький, П.П. Савчук

Луцький національний технічний університет, Україна

НАУКОВІ ПІДХОДИ ДО СТВОРЕННЯ САМОЗМАЩУВАЛЬНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ ТРИБОМАТЕРІАЛІВ

В статті розглянуто особливості реалізації вибіркового перенесення в епоксидних композитах при введенні до їх складу мінеральних дисперсних наповнювачів за рахунок формування самоорганізованих структур на поверхні трибоконтакту. Показано, що формування тонкої самомастильної плівки підвищує зносостійкість епоксикомпозиту та збільшує ресурс його роботи в умовах тертя без мастильного матеріалу.

Ключові слова: епоксикомпозитний матеріал, адгезійна міцність, внутрішні напруження, зносостійкість, вибіркоче перенесення.

Табл. 1. Літ. 8.

В.П. Кашицкий, П.П. Савчук

НАУЧНЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ САМОСМАЗУЮЩИХСЯ ЭПОКСИКОМПОЗИТНЫХ ТРИБОМАТЕРИАЛОВ

В статье исследовано влияние содержания порошка циркония на адгезионную прочность эпоксидных композитов. Введение высокодисперсных частиц циркония при оптимальном содержании обеспечивает значительное повышение адгезионной характеристики, указывает на перспективу создания высококачественных износостойких покрытий с данным наполнителем

Ключевые слова: епоксикомпозитний матеріал, адгезионна прочность, внутрішні напруження, износостойкость, виборочные переноски.

V.P.Kashytskyi, P.P. Savshuk

The introduction of fine particles of zirconium for optimal content provides a significant increase in adhesion characteristics, indicating the prospect of high wear-resistant coatings with this filler.

Keywords: epoksykompozytnyy material, adhesive strength, internal stress, wear, selective transfer.

Вступ. Розвиток машинобудівної галузі потребує використання нових триботехнічних матеріалів з високими експлуатаційними та технологічними властивостями, які мають низьку собівартість виготовлення. Основні дослідження при цьому були направлені на встановлення закономірностей взаємодії компонентів у композитній системі та вивчення механізмів деформаційних та структурних перетворень в зоні трибоконтакту. Встановлено, що висока когезійна міцність матеріалу до різного роду навантажень в значній мірі залежить від природи та властивостей вибраних наповнювачів, які, окрім армування, виконують також мастильну функцію. Це сприяє стабілізації процесу тертя за рахунок формування стійких поверхневих плівок з низьким опором зсуву та високою адгезією до поверхні контртіла.

Актуальність досліджень. Застосування полімерів дозволяє значно скоротити витрати дорогих матеріалів та знизити енерговитрати, тому перспективними матеріалами для підшипників ковзання є полімеркомпозити на основі термопластів та термореактивних смол. Порівняно з іншими полімерними матрицями широке застосування в техніці знайшли епоксиполімери, які вирізняються високими адгезійно-міцнісними властивостями, однак обмежено використовуються як основа триботехнічного матеріалу через високі крихкість та коефіцієнт тертя [1]. Однак відомі матеріали не в повній мірі задовільняють споживача через недостатню когезійну міцність, термо- та зносостійкість епоксикомпозитних систем. Тому створення високоефективних триботехнічних матеріалів для заданих і особливо екстремальних умов експлуатації (високі навантаження і швидкості ковзання, глибокий вакуум, знакозмінні температури, великий ресурс роботи і надійність, малий час припрацювання тощо) є актуальною проблемою матеріалознавства. Використання епоксикомпозитних матеріалів (ЕКМ) у вузлах тертя без підводу мастила при жорстких навантажувально-швидкісних режимах потребує введення до їх складу термостабілізуючих добавок, які б виступали сповільнювачами деструктивних процесів при виникненні високих температур в зоні трибоконтакту. В цьому плані перспективним є модифікування епоксиполімерів кремнійорганічними сполуками. Однак, на сьогодні недостатньо вивчені механізми структурування та процеси, що відбуваються при формуванні та експлуатації наповнених епоксикомпозитних матеріалів.

Триботехнічні характеристики композитних матеріалів залежать від фізико-хімічних явищ в зоні фрикційної взаємодії полімеру з металом, які пов'язані з конкуруючою дією процесів

структурування й деструкції. Тертя при температурі 293 К викликає в епоксикомпозитному покритті переважно процеси структурування з утворенням нових хімічних зв'язків, що супроводжується структурними й фазовими перетвореннями та переходом всієї поверхні системи у більш вигідний енергетичний стан, в результаті чого утворюються більш термостійкі структури. Підвищення температури в вузлі тертя призводить як до деструкції в'язучого, так і до структурних перетворень полімерної матриці. Властивості матеріалу, його склад і структура в поверхневих шарах піддаються неперервним змінам, внаслідок чого на робочих поверхнях контакту можуть утворюватись вторинні структури, які впливають на зносостійкість пари тертя.

Відомим способом регулювання триботехнічних характеристик епоксикомпозитів є формування прошарків "третього тіла", розміри, структура, склад та тривалість існування яких визначають коефіцієнт тертя та зносостійкість системи. Їх утворення відбувається в результаті вибіркового переносу при відсутності зовнішнього підведення мастила. Інтенсивність формування "третього тіла" визначається трибохімічними процесами, що протікають у зоні фрикційного контакту між поверхнями спряжених тіл. Автори робіт [2, 3] формування елементів "третього тіла" в полімерних матеріалах й композитах на їх основі пов'язують з виникненням імпульсів теплової та механічної енергії, під дією яких збільшується сегмента рухливості макромолекул, розриваються зв'язки і утворюються активні центри – реакційноздатні макрорадикали. Останні, взаємодіючи з поверхнею контртіла, наповнювачами й оточуючим середовищем, утворюють нові структури з відмінним від вихідної системи ступенем структурування. У подальшому відбувається поступовий розрив перенапружених і ослаблених тепловим впливом зв'язків та забезпечується тим самим поява й розвиток мікрodefektів, руйнування поверхневого шару. При цьому від основного матеріалу відділяються частинки, які переносяться на поверхню контртіла або видаляються з зони фрикційного контакту.

Зниження коефіцієнта тертя композиту обумовлено зменшенням опору зсуву в плівці переносу через виникнення в ній площин легкого ковзання внаслідок адсорбції газів, парів й низькомолекулярних оксидних з'єднань на поверхні частинок графіту. Плівки переносу, екрануючи взаємодію епоксидного полімеру й металевго контртіла, зменшують адгезійну взаємодію між спряженими поверхнями. Це сприяє зниженню швидкості накопичення дефектів в матеріалі та підвищує його зносостійкість.

Фізико-хімічні дослідження структури сервовитної плівки дали підставу висловити припущення, що матеріал плівки перебуває в стані, подібному до розплавленого. Вона не здатна до наклепу, має малі зсувні зусилля, пориста. Плівка у верхній частині не має оксидів, здатна до схоплювання, під час тертя її частинки можуть переходити з однієї поверхні тертя на іншу, тобто схоплюватися без утворення пошкоджень і збільшення сил тертя [4-7].

Постановка задачі. Метою досліджень є встановлення умов реалізації вибіркового перенесення в процесі фрикційної взаємодії епоксикомпозитів наповнених дисперсними та волокнистими мінеральними частинками.

Результати досліджень. Як матеріал основи використали епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20, яку структурували поліетиленполіаміном (ПЕПА). Для наповнення системи застосовано комплекс функціональних добавок з порошків лускатого графіту, фторопласту, оксиду міді, а також подрібнене механічним способом вуглецеве волокно.

Кількісний вміст інгредієнтів розраховували у масових частинах на 100 мас. ч. епоксидної смоли. Вміст вуглецевого волокна використовували в кількості 2,0 мас. ч., ЛГ – 8,0 мас. ч., УФ – 14,0 мас. ч., порошку оксиду міді змінювали в межах 5,0-200 мас. ч.

Дослідження макро- та мікроструктури матеріалу проводили на оптичному мікроскопі МБС-9 при збільшенні (x30) та металографічному мікроскопі МИМ-10 (x400...600). Дослідження топографії поверхонь трибоконтакту та фрактограми зламу досліджували на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 (фірми JEOL, Японія) при прискорюючій напрузі 25 кВ.

Дослідження триботехнічних характеристик проводили на машинах тертя М-22П та СМЦ-2 за схемою "диск-сегмент втулки" в умовах сухого тертя. Шлях тертя становив 2000 м при навантаженні 1 МПа та 1,5 МПа відповідно. Швидкість ковзання змінювали від 0,5 до 4,0 м/с. Аналіз топографії поверхонь трибоконтакту здійснювали на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 та модульному комплексі Dimic 1000, що являє собою оптичну 3D-систему контролю [8].

Експериментально встановлено, що введення наповнювачів в оптимальних концентраціях (3...6 мас.ч.) покращує адгезійно-міцнісні та теплофізичні характеристики епоксикомпозитів.

Найвищі значення адгезійної міцності ($\sigma_a=33,5$ МПа) мають епоксикомпозити наповнені ультрадисперсним фторопластом в інтервалі 3...6 мас. ч. Для композитів наповнених оксидом міді та лускатим графітом, зростання досліджуваної характеристики характерне при наповненні до 4 мас. ч., що відповідає високому ступеню структурування та низьким внутрішнім напруженням. Встановлено, що найвищі значення межі міцності при стисканні ($\sigma_{ст}=119,4$ МПа) зафіксовано для порошку оксиду міді при максимальному наповненні (16 мас.ч.); подрібнене вуглеволокно підвищує ударну міцність епоксиолімерів у 22,5 раза при концентрації 0,9 мас.ч. порівняно з ненаповненим епоксиолімером.

Для дослідження триботехнічних характеристик були сформовані епоксикомпозити з комплексним вмістом функціональних наповнювачів (табл. 1).

Для зразків, наповнених товстим базальтовим волокном (50...500 мкм) спостерігається підвищення міцності при стисканні на 13,17 % із збільшенням його вмісту від 2 мас. ч. до 100 мас. ч., а вмісту CuO – від 50 мас. ч. до 150 мас. ч (таблиця 4.2). Із подальшим підвищенням вмісту базальтового волокна до 150 мас. ч. відбувається зниження міцності при стисканні на 6,56 %.

При наповненні епоксидних систем супертонким базальтовим волокном (1...3 мкм) в кількості 2 мас. ч. і збільшенням вмісту CuO від 50 мас. ч. до 100 мас. ч. спостерігається підвищення міцності при стисканні на 13,30 %. При подальшому збільшенні вмісту супертонкого базальтового волокна і порошку CuO відбувається значне зниження даної характеристики. Максимальне значення міцності при стисканні $\sigma_c=134,39$ МПа зафіксовано для зразка №5.

Підвищення міцності при стисканні даних епоксикомпозитів пояснюється високою взаємодією наповнювачів із матрицею, що призводить до максимального зшивання епоксиолімеру. Зниження пов'язане із утворенням недостатньої кількості хімічних і фізичних вузлів через низьке змочування наповнювачів матрицею.

Таблиця 1. Склад епоксикомпозитних матеріалів

№ зразка	Вміст базальтового волокна, мас. ч.		Вміст CuO , мас. ч.
	товсте	супертонке	
1	2	–	50
2	2	–	100
3	2	–	150
4	50	–	150
5	100	–	150
6	150	–	150
7	–	2	50
8	–	2	100
9	–	2	150
10	–	50	150

Збільшення швидкості ковзання при навантаженні $P=1,8$ МПа призводить до зростання інтенсивності зношування в 1,7...3,5 рази.

Експериментально встановлено, що найменша інтенсивність зношування при заданих режимах навантаження спостерігається для зразка №5, наповненого 150 мас. ч. CuO , яка досягається в результаті стабілізації тертя за рахунок відновлення міді на поверхні епоксикомпозиту та перенесення її на поверхню контртіла.

Для зразка №5 при терті спостерігається зменшення інтенсивності зношування за рахунок вибіркового перенесення відновленої міді з епоксикомпозиту на сталю поверхню контртіла. В результаті даного ефекту на поверхні контртіла починають утворюватись фрагменти плівки, яка характеризується низьким опором зсуву та легко відновлюється в процесі трибозаємодії [5]. Після того, як поверхні тертя покриються мідною плівкою, пара тертя КМ-сталь стає парою мідь-мідь і процес перенесення міді сповільнюється.

Згідно ряду Вольта в місцях контакту сталі з контртілом матиме від'ємний, а композит, який містить оксид міді, – позитивний заряд. В тих місцях, де відсутні контактуючі ділянки, завдяки електрохімічній дії протікають окисно-відновні реакції. Рух електронів відбувається від більш від'ємного матеріалу пари тертя (сталь) до більш позитивного (композит). Одночасно

розпочинається рух іонів міді, які переходять на поверхню контртіла, де адгезійно з'єднуються з нею. Такий саморегулюючий процес відбувається до моменту коли на обох поверхнях пари тертя не утвориться плівка з відновленої міді [4]. Процес відновлення міді та інтенсивніше перенесення її в більшій мірі на контртіло спостерігається для третього зразка порівняно з першим, оскільки він має більший вміст оксиду міді. В результаті цього відбувається стабілізація процесу тертя, що супроводжується зменшенням інтенсивності зношування.

Встановлено, що поверхні зразків мають включення відновленої міді, які займають 58,13 %, 64,84 %, 54,17 % і 40,86 % площі поверхні відповідно. Це свідчить, що при терті даних епоксикомпозитів виникає ефект ВП, тобто іони відновленої міді переносяться на контртіло, утворюючи на його поверхні мідну плівку, в результаті чого і відбувається стабілізація тертя.

Епоксикомпозити, наповнені порошком оксиду міді, показали себе матеріалами з високими триботехнічними властивостями. При їх терті спостерігається встановлення ефекту ВП, що призводить до стабілізації процесу тертя. В результаті чого відбувається зниження інтенсивності зношування. Отже, дані матеріали придатні для використання в триботехнічних парах.

ЕКМ характеризуються високими фізико-механічними властивостями та хімічною стійкістю полімерної основи. Введення металевих наповнювачів підвищує механічні характеристики епоксикомпозитних матеріалів, однак при цьому відбувається зміна корозійної стійкості.

Розроблені ЕКМ містять металеві (мідь, бронза, залізо) та мінеральні наповнювачі (оксид міді). Твердження зразків відбувалося за нормальних умов протягом 24 год. Для уникнення високих залишкових напружень в матеріалі застосовано ступінчастий режим термічної обробки, який передбачав нагрівання в печі до температур 50 та 100 °С з витримкою 1 год, а далі – до 120 °С з витримкою 4 год.

Встановлено, що для більшості композитів збільшення маси відбувається внаслідок переважання процесів водопоглинання. Досліджено, що найменшу корозійну стійкість мають матеріали, наповнені залізом. Це можна пояснити достатньо високою хімічною активністю заліза порівняно із міддю. Під час перебування епоксикомпозитних зразків наповнених залізом у розчинах хлоридної і сульфатної кислот на поверхні спостерігається виділення бульбашок газу (H_2), який негативно впливає на триботехнічні властивості виробу та його корозійну стійкість. Тому використання даного наповнювача обмежує застосування трибоматеріалів з нейтральним або лужним середовищем. Часткове розчинення встановлено також для зразків наповнених оксидом міді, однак виділення газу при цьому не відбувається.

Встановлено, що процесі досліджень зовнішній вигляд зразків практично не змінився. Отже, отримані ЕКМ характеризуються високою хімічною стійкістю, оскільки зміна маси у середньому становить 0,9...1,5 % після 500 год експозиції. В результаті можна стверджувати, що розроблені матеріали можливо використовувати у триботехнічних системах, які піддаються впливу хімічно активних середовищ.

Висновки. Доведено, що для композитних самозмашувальних матеріалів високі триботехнічні характеристики і їх стабільність функціонально адаптовані до умов експлуатації. Це додатково підтверджується при проведенні триботехнічних досліджень на повітрі. Серед характеристик адаптованої здатності і надійності функціонування трибосистем в екстремальних умовах важливе значення має така узагальнена характеристика як "незношуваність", під якою розуміють закладену в композитний матеріал вузла тертя здатність до відновлення експлуатаційних властивостей при відхиленні від заданих умов роботи. Створення композитного матеріалу, який працюватиме в режимі вибіркового перенесення дозволить ще й додатково скоротити розхід кольорових металів, підвищити довговічність машин, понизити їх вартість та обслуговування. На сьогодні вибіркоче перенесення залишається найефективнішим захистом від водневого зношування для багатьох деталей. Оскільки утворена мідна плівка знижує навантаження до рівнів, за яких утворення водню майже не відбувається і є ефективним бар'єром від проникнення водню в сталь.

Важливим аспектом є дослідження особливостей перетворень для забезпечення керуваності процесів, які відбуваються в зоні трибоконтакту при фрикційній взаємодії для підвищення ресурсу роботи трибовиробів. Направлене формування полінаповнених ЕКМ дозволяє суттєво підсилити їх експлуатаційні характеристики. Тому важливим є комплексний вплив мінеральних та органічних різнофункціональних наповнювачів на структуроутворюючі процеси, фізико-механічні та теплофізичні характеристики епоксикомпозитів.

Застосування самозмащувальних ЕКМ у вузлах тертя, де небажане або неможливе зовнішнє підведення мастил, на сьогодні є все більш актуальним. Важливим елементом забезпечення самозмащування є процес фрикційного ВП, тобто утворення в зоні тертя генерованого трибоматеріалами суцільного або фрагментарного прошарку (третього тіла), який відділяє поверхні контакту і активно впливає на величину й характер тертя та зношування, сприяє самоорганізації трибосистеми. При цьому фрикційний перенос і розробка на його основі методів підвищення зносостійкості пар тертя відкриває новий етап у розвитку триботехніки.

1. Близнец М.М., Холодилев О.В., Кузьменкова Е.И. Влияние органических модификаторов и структурирующихся наполнителей на морфологию продуктов изнашивания эпоксидного полимера // Трение и износ. – 1991. – Т. 12. – №4. – С. 752-754.
2. Богданович П.Н., Белов В.Н. Тепловые процессы в зоне контакта трущихся тел // Трение и износ. - 1992. -№4. _т. 13.-С. 624-632.
3. Савкин В.Г., Смуругов В.А. Адгезия и перенос материала при трении полимеров // Трение и износ. - 1983. - Т. 4. - №1. - С. 34-39.
4. Трибология: [підруч.] / [Кіндрачук М.В., Лабунець В.Ф., Пашечко М.І., Корбут Є.В.]. – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту "НАУ-друк", 2009. – 392 с.
5. Кашицький В.П., Савчук П.П., Будкіна О.Л., Редько Р.Г. До питання про реалізацію ефекту вибіркового перенесення в епоксикомпозитах, додатково наповнених оксидами міді // Науковий вісник ХДМІ: науковий журнал – Херсон: Видавництво ХДМІ, 2011. – № 1 (4). – С. 190-197.
6. Савчук П.П., Кашицький В.П., Садова О.Л. Наукові передумови та світова практика реалізації явища «вибіркового перенесення» в полімеркомпозитах при навантаженні тертям // Наукові нотатки. – Луцьк. 2011. – С. 236-240.
7. Кашицький В.П., Савчук П.П., Садова О.Л. Трибологічні процеси та структурні перетворення в поверхневих шарах полімеркомпозитів при навантаженні тертям // Проблеми трибології. – Хмельницьк. 2011. – № 4 (62). – С. 103-107.
8. Савчук П. П. Особливості застосування епоксидних композиційних матеріалів у триботехніці / П. П. Савчук // Проблеми трибології. – 2008. – № 4 (50). – С. 120-125.

Стаття прийнята до друку 25.03.2015.