

УДК 669.019

Авраменко Т.Г., аспірант
Рево¹ С.Л., д.ф.-м.н., проф.
Михалюк О.В., к.ф.-м.н.
Іваненко К.О., к.ф.-м.н.

Структура, триботехнічні та кінетичні характеристики нанокомпозиції фторопласт-вуглець

У статті представлені результати досліджень мікроструктури, перколяційних, триботехнічних та калориметричних характеристик нанокомпозицій на основі фторопластової матриці і наповнювача з багатостінних вуглецевих нанотрубок. Проаналізовано вплив способів їх виготовлення на структуру та практично важливі характеристики. Показано, що в порівнянні з аналогами (зразками з фторопласту) зносостійкість зразків з розробленого матеріалу в 100 разів вища.

Ключові слова: нанокомпозиційні матеріали, фторопласт, вуглецеві нанотрубки, триботехнічні характеристики.

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, 03680, м. Київ, пр-т Академіка Глушкова, 4а, e-mail: revo@univ.kiev.ua

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Інтенсифікація виробничих процесів сьогодні багато в чому визначається стійкістю вузлів машин і устаткування, що працюють у вузлах тертя. Особливе значення ця стійкість має для вузлів тертя, що працюють в екстремальних умовах, зокрема, в агресивних середовищах, при підвищених температурах і т.д. Тому на сьогодні є актуальною розробка нових зносостійких матеріалів з низьким коефіцієнтом тертя ($k_{тр}$), високими значеннями зносостійкості та теплопровідності, стійких в агресивних середовищах. Важливим є й одержання матеріалів з оптимальними електротехнічними характеристиками, що, в свою чергу, визначається перколяційними характеристиками нанокомпозиційних матеріалів (НКМ). Оптимізація практично важливих характеристик таких матеріалів дозволить їм зайняти одне з провідних місць серед матеріалів функціонального призначення. Переваги зазначених виробів порівняно з виробами,

A. T. Avramenko, PhD stud.,
S. L. Revo¹, Dr. Sci., Prof.,
O. V. Mykhalyuk, PhD,
K. O. Ivanenko, PhD

Structure, tribotechnical and kinetic properties of the fluoroplastic-carbon nanocomposite

The investigation of the percolation, tribological, calorimetric properties and microstructure of the nanocomposite materials on the base of fluoroplastic matrix with multiwall carbon nanotubes filler have been performed. The effect of manufacturing technique on the structure and significant characteristics has been analysed. It was shown, that wear resistance of the developed material is 100 times as higher as for fluoroplastic specimens.

Key Words: nanocomposite material, fluoroplastic, carbon nanotubes, tribotechnical characteristics.

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physics Faculty, 03680, Kyiv, Akademik Glushkov prosp., 4a, e-mail: revo@univ.kiev.ua

виготовленими з металів або кераміки, полягають у тому, що полімерні нанокомпозиції крім високої корозійної стійкості та низької питомої ваги легко обробляються, вони еластичні і стійкі до втоми. Собівартість полімерних нанокомпозиційних матеріалів також не висока. Як електропровідний наповнювач в них використовують порошки металів, природний графіт, сажу та інші компоненти. В залежності від дисперсності та морфології частинок наповнювача поріг перколяції (C_c) (де C_c – концентрація наповнювача, при якій у полімерній матриці утворюється з його частинок, так званий неперервний кластер, і композиційний матеріал стає електропровідним) може суттєво змінюватися. Зокрема, для електропровідних наповнювачів композицій із рівновісних частинок мікронних розмірів $C_c \approx 34$ об.% [1].

Введення зазначених наповнювачів у великих концентраціях погіршує, як правило, фізико-механічні характеристики полімерних

композицій. Для розглянутих НКМ величина C_C не перевищує 6 об.% [2]. Така концентрація і нанорозмірність електропровідного компоненту менше впливають на зміну механічних характеристик матеріалу і можуть, зокрема, їх підвищувати [3].

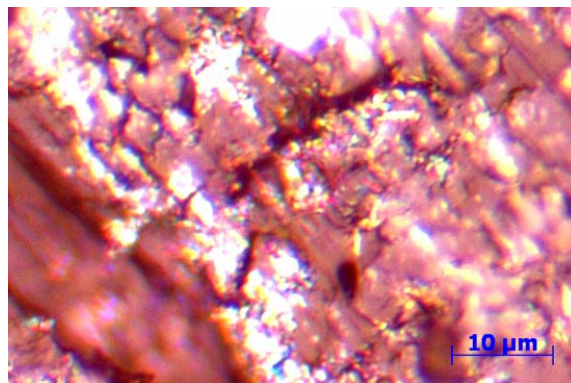
У разі виготовлення композицій із суміші порошків відповідних компонент, крім дисперсності і морфології частинок, важливим є рівномірність їх розподілу в суміші, міцність адгезійних зв'язків, умови компактування та їх вплив на структурні зміни в матриці композиції. Універсальних шляхів розв'язання зазначених проблем, немає, але розширення можливостей існуючих матеріалів для використання в указаних умовах можливе.

В статті розглянуто можливість створення нового, стійкого в агресивних середовищах, НКМ на основі фторопластової (ФП) матриці (використовували фторопласт, марки Ф4) та багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ). Нанотрубки одержували CVD-методом в обертовому реакторі [4]. Як каталізатор використовували оксиди типу $Al_2O_3-MoO_3-Fe_2O_3$. Джерелом вуглецю був пропілен. Водяну суспензію ФП ретельно змішували з деагломерованими і просушеними БВНТ. Суміш пресували при температурі $T = (350 \pm 0,5) ^\circ C$ і тиску $P = 500$ МПа. Структуру зразків вивчали на оптичному (типу «Neofot») та растровому електронному мікроскопах, триботехнічні характеристики – на лабораторному приладі типу УМТ-1, теплофізичні – на приладі SETARAM DSC 92 і DIL 402C NETZSCH. Відносна похибка при визначенні $k_{тр}$ не перевищувала 4%, а при визначенні ступеня зношування за втратою маси за рахунок тертя без мастила по контргілу (сталь ХВГ) – 7%. Швидкість тертя ковзання вибирали в межах від 1,25 до 10 м/с при навантаженнях на зразки від 0,4 до 1,1 МПа. Рівень зношуваності визначали на шляху тертя 1000 м.

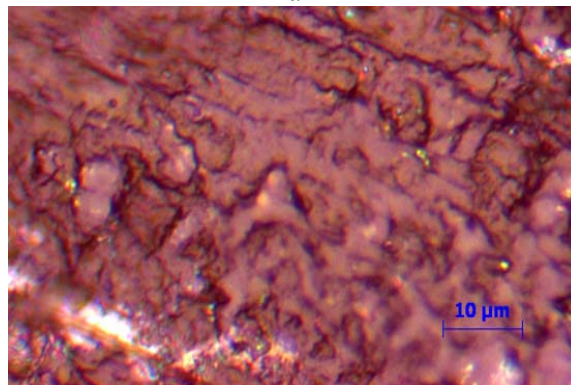
Рівень триботехнічних та теплофізичних характеристик НКМ залежить від багатьох факторів. При цьому, теплопровідність матеріалу і, відповідно, швидкість відводу тепла від зони тертя багато в чому визначають його зносостійкість в парі тертя. Особливо це актуально для полімерних композицій. Важливим у цьому випадку є рівномірність розподілу наповнювача в матриці НКМ.

Як видно з представленої на рис.1 структури НКМ, застосований спосіб виготовлення зразків забезпечує більш-менш рівномірний розподіл БВНТ у фторопластовій матриці. У свою чергу,

це забезпечує і низький поріг перколяції для композиції: згідно даних про концентраційну залежність електроопору він складає близько $C_C = (4,1 \pm 0,1)$ об.% БВНТ.



а



б

Рис. 1. Мікроструктура НКМ ФП-неагломеровані БВНТ (а) та НКМ ФП-деагломеровані БВНТ (б).

Густина одержаних зразків НКМ практично не відрізняється від густини Ф4 і складає при кімнатній температурі $(2,1 \dots 2,2)$ г/см³. В цілому, густина фторопластової матриці і НКМ з БВНТ залежить від ступеню її кристалізації, яка в свою чергу визначається умовами виготовлення зразків. Слід зауважити, що різні вуглецеві наповнювачі по різному впливають на ступінь кристалічності матриці з полімеру. Це можна побачити на рис.2, з якого видно, що вид вуглецевого наповнювача (термічно розширений графіт (ТРГ), БВНТ) та вид полімеру – поліетилен (ПЕ), фторопласт – по різному впливають на ступінь кристалічності зразків. Різниця у способі виготовлення зразків також може впливати на ступінь кристалічності, густину та практично важливі характеристики зразків.

Ступінь кристалічності зразків НКМ ПЕ-БВНТ, виготовлених методом гарячої екструзії, при збільшенні вмісту БВНТ зростає (кр.5 рис.2). Оскільки швидкість охолодження зразків при

екструдувани вища за швидкість при гарячому пресуванні, то абсолютна величина ступеню кристалічності при гарячому пресуванні є нижчою.

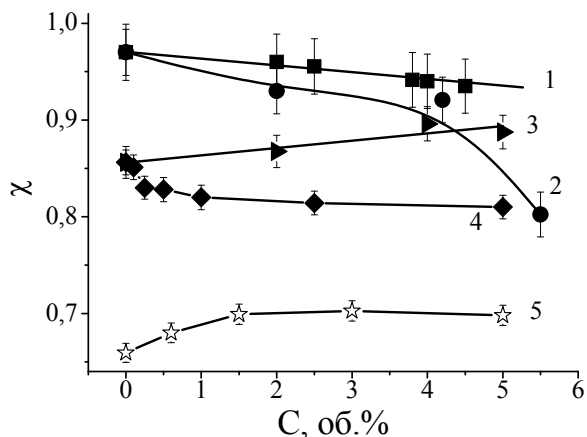


Рис. 2. Залежності ступеню кристалічності матриці НКМ ФП-ТРГ (1), НКМ ФП-ТРГ+БВНТ (2), НКМ ПЕ-ТРГ (3), НКМ ПЕ-БВНТ (4), НКМ ПЕ-БВНТ виготовленого екструдкуванням (5) від концентрації вуглецевого компонента. Зразки виготовлені під тиском $P_{\text{виг}} = 30$ МПа

Відмінними у методах екструдкування та спікання є не тільки швидкості охолодження, а й відсутність у методі екструдкування тиску при охолодженні зразків на повітрі. Очевидно, що саме ці відмінності призводять до зростання ступеню кристалічності. На кристалічність фторопластової матриці зазначені особливості впливають меншою мірою, так як її кристалічність у вихідному стані достатньо висока і завдання полягає в тому, щоб у процесі обробок НКМ її не на багато зменшити.

Для НКМ ФП-БВНТ максимальна межа міцності при стисненні була одержана для зразків із концентрацією БВНТ порядку 20 мас.% і складає $\sigma_{\text{сж}} = 55 \pm 3$ МПа, що на 20% вище, ніж для Ф4. Модуль пружності і, що особливо важливо, межа текучості для зразків НКМ також вище відповідних величин для матриці, виготовленої аналогічним способом. Коефіцієнт тертя при швидкості 5 м/с, який для промислового фторопласту із збільшенням навантаження на зразки з 1 до 20 кг/см² зменшується з 0,14 до 0,05, для зразків із розробленого на основі фторопласту НКМ зменшується для аналогічного випадку на

(25...30)%. При використанні мастила $k_{\text{тр}}$ зменшується вдвічі. Суттєвою перевагою розробленого матеріалу є те, що у порівнянні з аналогами, зокрема, Ф4 його зносостійкість в 100 разів вища.

Зазначимо, що згідно результатів дослідження теплопровідності та визначення коефіцієнта термічного розширення (DSC) можна констатувати, що до температури $T = 340$ °C (рис. 3) не спостерігали деструкцію матриці НКМ при нагріванні, а при цій температурі був виявлений пік виділення тепла зразками композиції.

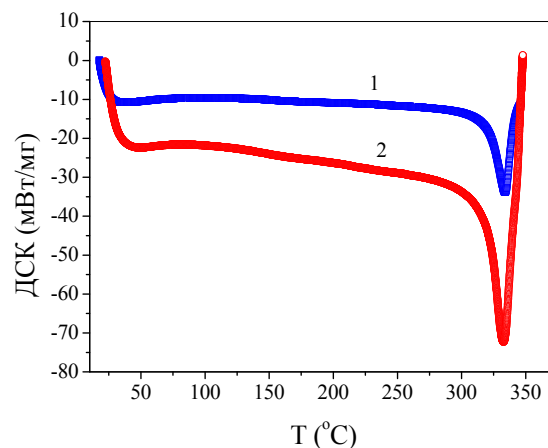


Рис. 3. Залежності диференційної скануючої калориметрії центральної (1) та периферійної (2) областей зразків НКМ ФП-БВНТ від температури нагрівання

Дослідження температурних залежностей коефіцієнта лінійного розширення α та відносної деформації зразків $\Delta L/L$ на приладі NETZSH DIL 402C дозволили виявити особливості на залежностях $\alpha(T)$ та $\Delta L/L$ від температури (рис. 4 та 5, відповідно).

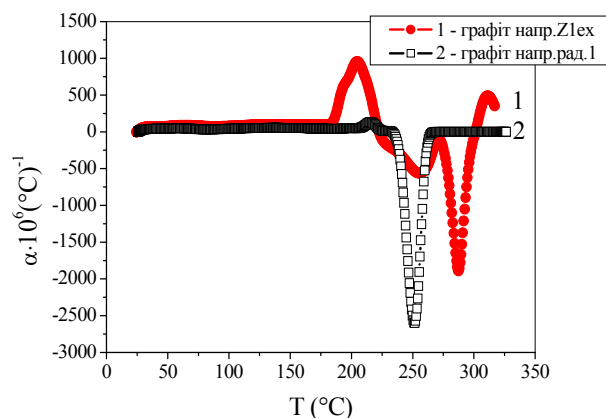


Рис. 4. Залежності лінійного розширення зразків НКМ ФП-БВНТ від температури випробувань

Представлені тут дані свідчать про розклування (devitrification) аморфних областей полімерної матриці, що супроводжується збільшенням деформованості композиту та коефіцієнту його термічного розширення. Встановлений ефект необхідно враховувати при виборі робочого інтервалу температур вузлів тертя на основі розробленого матеріалу.

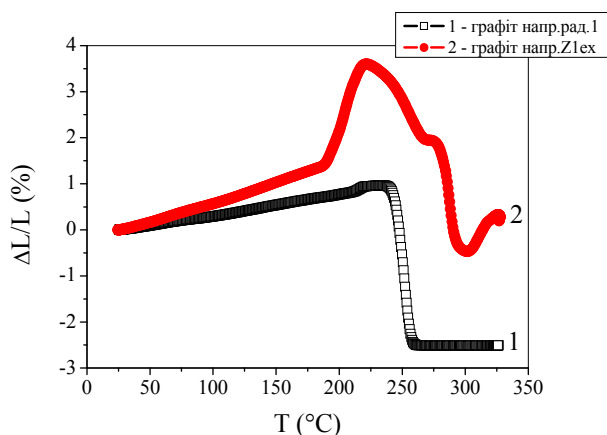


Рис. 5. Залежності лінійного подовження зразків НКМ ФП-БВНТ від температури випробувань

Список використаних джерел

1. Revo S.L., Karaman D.Yu., Shevchenko I. P. Electrical resistivity and thermopower of PTFE- thermo exfoliated graphite composite material // Naukovi zapysky NPU im.M.P. Dragomanova. Ser. Fiz.-Mat. Nayky. – 2002. - № 3. – P. 169-174. (in Ukrainian).
2. Revo S. L., Ivanenko K. O., Dashevsky M. M., Shevchenko I. P. Percolation phenomena in

З вище викладеного можна зробити наступні висновки:

- використання розглянутих в статті методів виготовлення БВНТ та НКМ, до якого вони входять у якості наповнювача фторопластової матриці, дозволяє створити композицію, зносостійкість якої перевищує зносостійкість фторопласту не менше, ніж в 100 разів;

- поріг перколяції для нанокomпозиційного матеріалу, компонентами якого є БВНТ та фторопласт 4 складає $C_c = (4,1 \pm 0,1)$ об. %. Завдяки структуруванню фторопластової матриці НКМ багатостінними вуглецевими нанотрубками з'являється можливість збільшення ступеню її кристалічності і збільшення з 2,1 до 2,25 г/см³ її густини, що багато в чому забезпечує підвищення зносостійкості розглянутого НКМ.

composite material PTFE-graphite // Visn. , Kyiv Univ. im. Tarasa Shevchenka., Ser. Fiz.-Mat. Nauky. – 2002. - № 3. – P.427-429. (in Ukrainian).

3. Pomogajlo A. D., Rozenberg A. S., Uflyand I. E. Metal nanoparticles in polymers: Monograph – Moscow: Himiya, 2000. – 672 p. (in Russian).
4. Revo S.L., Sementsov Yu I., Lozovii F.V., Ivanenko E.A., Druga L. Structure and resistance of the Al-C nano-composite material // Heat treatment and surface engineering. - 2008. - VIII, № 2. - P. 3-17.

Надійшла до редколегії 29.01.13