

на правах рукописи



Нгуен Дык Ань

**АНТИФРИКЦИОННЫЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА С НАНО- И
МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯМИ ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

г. Томск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор **Панин Сергей Викторович**

Официальные оппоненты:

Охлопкова Айталиа Алексеевна – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», главный научный сотрудник учебно-научно-технической лаборатории "Технологии полимерных нанокомпозитов"

Кропотин Олег Витальевич – доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный технический университет», профессор кафедры физики

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится «30» марта 2021 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета Д003.038.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) по адресу: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4, e-mail: sbuyakova@ispms.tsc.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН, а также на официальном сайте: <http://www.ispms.ru>.

Автореферат разослан « » 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

 С.П. Буюкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), благодаря уникальному сочетанию различных физико-механических характеристик, является одним из перспективных конструкционных полимерных материалов для машиностроения. Этот полимер обладает рядом ценных эксплуатационных свойств: высокая прочность, высокая термическая и химическая стойкость, повышенная ударная вязкость. Однако, являясь высокопрочным и термостойким в широком интервале температур (-65°C до $+260^{\circ}\text{C}$), ПЭЭК обладает высоким коэффициентом трения и недостаточной износостойкостью, что может ограничивать его применение в узлах трения изделий машиностроения.

Выбором наполнителей можно целенаправленно изменять функциональные свойства и расширять области применения изделий из ПЭЭК. В частности, для повышения механических свойств вводят армирующие волокна (углеродные, стеклянные, арамидные и др.). Однако, как было неоднократно показано в литературе, даже при трении по ненаполненному ПЭЭК стальное контртело может испытывать заметный износ, в то время как при наполнении полимера армирующими волокнами интенсивность износа может многократно возрастать. Это существенно сдерживает применение ПЭЭК в металло-полимерных трибосопряжениях в машиностроении.

Традиционно проблема придания ПЭЭК антифрикционных свойств решается путем введения твердосмазочных наполнителей, прежде всего политетрафторэтилена (ПТФЭ), который для ПЭЭК способен снижать интенсивность износа на несколько порядков. В последнее время также активно разрабатываются нанокомпозиты на основе ПЭЭК. При этом авторы показывают порой противоречивые данные о влиянии наполнителей на сопротивление изнашиванию композитов при сухом трении скольжения. Тем не менее, добавление (нано)частиц различного состава в качестве твердосмазочных включений не приводит к заметному повышению износостойкости. Более того, изменение состава композитов за счет наполнения при улучшении одних свойств, как правило, сопровождается ухудшением других. В этой связи для достижения требуемых свойств полимерных композитов используются различные методы оптимизации, зачастую сложные в применении или подразумевающие обязательное наличие ярко выраженного экстремума целевой функции.

Введение в ПЭЭК частиц фторопласта традиционно сопровождается снижением деформационно-прочностных свойств. Именно отсутствие межфазной адгезии, обусловленной неполярной природой ПТФЭ, препятствует получению однородных по структуре высокопрочных композитов. Необходимо компенсировать частичную потерю прочности введением армирующих волокон, либо модификацией структуры полимерного связующего/матрицы, например, введением (нано)наполнителей. Поэтому создание многокомпонентных композитов, в которых каждый наполнитель выполняет определенную функцию, является

актуальным и эффективным подходом. Тема исследований актуальна в приложении к разработке антифрикционных материалов для узлов трения в машиностроении, включая высоконагруженные (подшипники, шестерни, зубчатые передачи), а также уплотнительные (насосы, клапаны, задвижки) для металло- и керамо-полимерных трибосопряжений.

Степень разработанности темы исследования. Исследование в этом направлении известны в научно-технической литературе. Заметный вклад в исследования механизмов изнашивания и повышения износостойкости ПЭЭК внесли такие ученые, как K. Friedrich, C. L. Brockett, T. Gradt, A. Schlarb, P. Werner, M. Zalaznik, S. Bahadur, Q. H. Wang, G. Theiler, W. G. Sawyer, J. P. Davim и мн. др. Однако, несмотря на большое количество опубликованных работ, в настоящее время известно небольшое число публикаций, посвященных всесторонним системным исследованиям зависимости структуры композитов от типа и содержания наполнителя, влияния структуры на механические и триботехнические свойства. Практически отсутствуют обобщенные данные о закономерностях изнашивания ПЭЭК и композитов на его основе при сухом трении скольжения по различным по составу (и твердости) контртелам.

Целью диссертационного исследования является разработка и выбор рационального состава высокопрочных антифрикционных трехкомпонентных композитов на основе ПЭЭК, наполненных рубленными или молотыми углеродными волокнами, твердосмазочными микрочастицами ПТФЭ и MoS_2 , а также наночастицами/нановолокнами УНВ, Cu, латуни, SiO_2 и CuFe_2O_4 .

Для достижения поставленной в данной работе цели, необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние длины (в интервале 70 мкм – 2 мм) и содержания углеродных волокон, а также типа твердосмазочных наполнителей (ПТФЭ, графит, нитрид бора в количестве 10 вес. %) на формирование структуры, механические и триботехнические свойства композитов на основе ПЭЭК. На основе полученных данных экспериментально-теоретическим методом определить рациональный состав трехкомпонентных износостойких композитов на основе смеси «ПЭЭК+УВ+ПТФЭ».

2. Исследовать влияние введения частиц MoS_2 (при содержании 1 и 10 вес. %) на формирование структуры, механических и триботехнических свойств композитов на основе ПЭЭК. Определить рациональный состав трехкомпонентных износостойких композитов на основе смеси «ПЭЭК+ MoS_2 +ПТФЭ» экспериментально-теоретическим методом.

3. Исследовать влияние типа (УНВ, Cu, латунь, SiO_2 и CuFe_2O_4) и количества (0,3 и 7 вес.%) нанонаполнителей на формирование структуры, механических и триботехнических свойств композитов на основе ПЭЭК. На основе полученных данных выявить роль наночастиц в формировании структуры и обеспечении высокого уровня триботехнических свойств трёхкомпонентных композитов на основе матрицы «ПЭЭК+ПТФЭ».

4. Исследовать влияние материала контртела (сталь ШХ15 и керамика ZrO_2) на закономерности сопротивления изнашиванию разработанных антифрикционных композитов для выявления и рекомендации предпочтительных условий эксплуатации при известных нагрузочно-скоростных параметрах сухого трения скольжения.

Научная новизна.

1. В работе впервые обобщены и систематизированы закономерности формирования структуры, изменения механических свойств и изнашивания трехкомпонентных композитов на его основе ПЭЭК при сухом трении скольжения по стальному и керамическому контртелам.

2. Впервые разработан композит на основе ПЭЭК с двумя типами твердосмазочных частиц ПТФЭ и MoS_2 , который обладает крайне высокой износостойкостью в условиях сухого трения скольжения как по металлическому, так и по керамическому контртелам.

3. Показано, что создание антифрикционных композитов на основе ПЭЭК не может реализовываться только за счет упрочнения полимерной матрицы: в металло-полимерном трибосопряжении повышение прочности полимерных композитов сопровождается износом металлического контртела; в керамо-полимерном трибосопряжении износостойкость этих композицийкратно уменьшается за счет разрушающего действия керамического контртела поверхности армированного полимера.

4. Реализован подход к разработке трехкомпонентных композиций на основе ПЭЭК, позволяющий на основе ограниченного количества экспериментальных данных определять рациональный состав композитов, обладающих заданными механическими и триботехническими свойствами.

Теоретическая значимость работы. Результаты, представленные в диссертационной работе, расширяют научные представления в области материаловедения, и заключаются в выявлении механизма изнашивания ПЭЭК и композитов на его основе в условиях сухого трения скольжения по стальному и керамическому контртелам. Обоснована возможность повышения износостойкости ПЭЭК путем введения углеродных волокон, твердосмазочных частиц и нанонаполнителей, а также разработке многокомпонентных композиций на основе ПЭЭК с заданными свойствами экспериментально-теоретическим методом.

Практическая значимость работы. Трехкомпонентные композиты на основе «ПЭЭК+10ПТФЭ», наполненные углеродными волокнами, дисульфидом молибдена (MoS_2) или нанонаполнителями (УНВ, наночастицы Cu и $CuFe_2O_4$) рекомендуются для изготовления деталей механизмов, работающих в металло-полимерных и керамо-полимерных узлах трения в отсутствии смазочной среды, в частности поршневых уплотняющих колец, подшипников скольжения, шестерни, рабочих колес наносов, зубчатых колес, вентилях, частей моторов с обеспечением высокой износостойкости.

Методология и методы исследования. Основными методами исследования в работе являются растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия. Используются методы измерения механических

свойств и триботехнических испытаний, а также методы планирования эксперимента и статистической обработки данных.

Положения, выносимые на защиту.

1. Рациональный состав трехкомпонентного композита «ПЭЭК + 10 вес. % ПТФЭ+10 вес. %МУВ», в котором армирующие действие углеродных волокон повышает модуль упругости до 1,5 раз, а твердосмазочное действие частиц ПТФЭ увеличивает износостойкость в условиях сухого трения до 23 раз при скольжении по металлическому и до 7,5 раз – по керамическому контртелу по сравнению с ненаполненным ПЭЭК.

2. Рациональный состав трехкомпонентного полимерного композита, модифицированного двумя типами микрочастиц «ПЭЭК+10%ПТФЭ+0,5%MoS₂», структура которого благоприятствует формированию и закреплению на поверхности контртела защитной пленки из продуктов изнашивания, что повышает износостойкость в условиях сухого трения до 39 раз при скольжении по металлическому до 15 раз – по керамическому контртелу по сравнению с ненаполненным ПЭЭК.

3. Состав трехкомпонентных композитов на основе «ПЭЭК+10%ПТФЭ» с 0.3 вес.% наночастиц УНВ и CuFe₂O₄, наличие которых способствует лучшему удерживанию на поверхности контртела пленки переноса, защищающей от микроабразивного воздействия, как полимерный композит, так и контртела обоих типов. Это обеспечивает повышение износостойкости при сухом трении скольжения до 22 раз в условиях металло-полимерного (в композите «ПЭЭК+10 вес. %ПТФЭ+0,3 вес. CuFe₂O₄») и до 12 раз в условиях керамо-полимерного трибосопряжений (в композите «ПЭЭК+10 вес. %ПТФЭ+0,3 вес. %УНВ»).

4. При создании антифрикционных композитов на основе ПЭЭК необходимым эффективным компонентом является ПТФЭ (в количестве порядка 10 вес.%), в то время как введением третьего компонента можно либо повысить прочностные свойства (например, 10 вес. % МУВ), либо дополнительно повысить износостойкость при сухом трении скольжения (0,5 вес.% MoS₂ или 0,3 вес.% УНВ).

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных исследовательских методов и оборудования, систематическим характером проведения экспериментов и измерений, обработкой данных, а также согласием полученных результатам подобных работ других авторов.

Апробация результатов. Результаты работы были представлены на всероссийских и международных семинарах и конференциях: Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, 30 мая – 1 июня 2017 г., г. Москва; Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные технологии и материалы новых поколений», 09 – 13 октября 2017 г., Томск; Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», 09 – 13 октября 2017 г., Томск; III Всероссийский научный семинар с международным участием

«Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий», 4-6 декабря 2017 г, Томск; XIX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 21 – 24 мая 2018 г., Томск; 9-ая Международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства», 26 -28 февраля 2019 г., Омск.

Публикация. Основное содержание работы изложено в 12 статьях, опубликованных в ведущих, в том числе международных рецензируемых журналах, 3 из которых входят в список ВАК, и 1 патенте на изобретение РФ.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, проведении испытаний, обработке полученных результатов. Постановка задач, обсуждение всех научных результатов и положений, изложенных в работе, проведены совместно с научным руководителем профессором С.В. Паниным. По результатам исследования написаны статьи в соавторстве и сделаны доклады на научных конференциях.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует пункту 1 «Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий» и пункту 4 «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой» паспорта специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение).

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 136 использованных источников. Всего 162 страниц, проиллюстрирована 81 рисунками и 32 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, показана степень ее разработанности, определена цель исследований и задачи, решение которых необходимо для её достижения, сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, показана связь с государственными программами, описана методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, представлена степень достоверности и апробация результатов.

В первом разделе приведен литературный обзор источников, в которых отражены сведения о основных свойствах, способе получения и применении ПЭЭК. Анализируются проблемы трения и износа ПЭЭК и основные факторы, влияющие на износ данного полимера. Рассматриваются различные способы повышения износостойкости композитов на основе ПЭЭК, в частности при

наполнении различного типа волокнами, твердосмазочными частицами и нанонаполнителями.

Во втором разделе, носящем методический характер, описаны использованные материалы и методы экспериментальных исследований. В работе в качестве материала матрицы применяли ПЭЭК марки 450PF (Vitrex, Великобритания) со средним размером частиц 50 мкм. В качестве армирующих наполнителей вводили короткие углеродные волокна (КУВ) средней длиной $l=70$ мкм, средним диаметром $\varnothing=7,5$ мкм; молотые углеродные волокна (МУВ), $l=200$ мкм, $\varnothing=7,5$ мкм; рубленные углеродные волокна (РУВ) $l=2$ мм. В качестве твердосмазочных наполнителей применяли: порошки политетрафторэтилена марки Ф-4 – ПН20, размером частиц 6-20 мкм; коллоидный графит марки С-1 (1-4 мкм); дисульфид молибдена MoS_2 (1-7 мкм); нитрид бора НБ марки «В», (10 мкм). Также использовали углеродные нановолокна «Таунит» длиной 2-3 мкм, диаметром 60 нм; наночастицы меди Cu (87 ± 1 нм), латуни Cu-Zn (74 ± 1 нм) и феррита меди CuFe_2O_4 (34 ± 1 нм) (ИФПМ СОРАН, Томск); наночастицы дисульфида кремния SiO_2 («Таркосил» SiO_2 , 25-35 нм, г. Новосибирск).

Для подготовки образцов использовали ультразвуковой диспергатор УЗДН-А (НПП «УкрРосПрибор»), ультразвуковую ванну ПСБ-Галс 1335-05 (Центр ультразвукового оборудования ПСБ-Галс), диспергатор ИКА Т18 (ИКА-WERKE), сушильный шкаф ШС-20-02 СПУ (ОАО Смоленское СКТБ).

Заготовки (в форме круглых дисков) размером 50*12 мм для последующего изготовления образцов получали в пресс-форме методом горячего прессования. Последующая скорость охлаждения без снятия давления составляет 2 °С/мин.

Для исследования надмолекулярной структуры применяли растровый электронный микроскоп (РЭМ) «LEO EVO 50» (Carl Zeiss, Германия). Механические свойства образцов в форме двойной лопатки определяли при статическом растяжении на испытательной машине Instron 5582.

Определение износостойкости в режиме сухого трения скольжения проводили по схеме «шар-по-диск» на трибометре CSEM CH2000 (CSEM, Швейцария) при нагрузке $P=10$ Н и скорости скольжения $v=0,3$ м/с. Дистанция испытания составляла 3 км, радиус траектории вращения – 10 мм, т.е. круговая частота вращения составляла 286 об/мин. Радиус контртела в виде шарика из стали ШХ15 и керамики ZrO_2 составлял 6 мм.

Исследование топографии поверхности дорожек трения проводили на оптическом микроскопе Neophot 2 (Carl Zeiss, Германия), оборудованном цифровой камерой (EOS 550D, Canon).

В третьем разделе приведены результаты исследований структуры, механических и триботехнических свойств композитов на основе двух- и трехкомпонентных смесей ПЭЭК с углеродными волокнами различной длины и твердосмазочными микрочастицами ПТФЭ, графита и НБ.

Показано, что введение углеродных волокон различных длины (от микро- до миллиметровой) в количестве 30 вес. % позволяет повысить прочностные свойства композитов (модуль упругости до 3 раз предел

прочности до 2 раз) по сравнению с ненаполненным полимером. Результаты оценки триботехнических свойств углесодержащих композитов (рис. 1) показали, что величина интенсивности изнашивания в условиях металло-полимерного сопряжения уменьшается нелинейно от 2 до 7 раз (рис. 1, а).

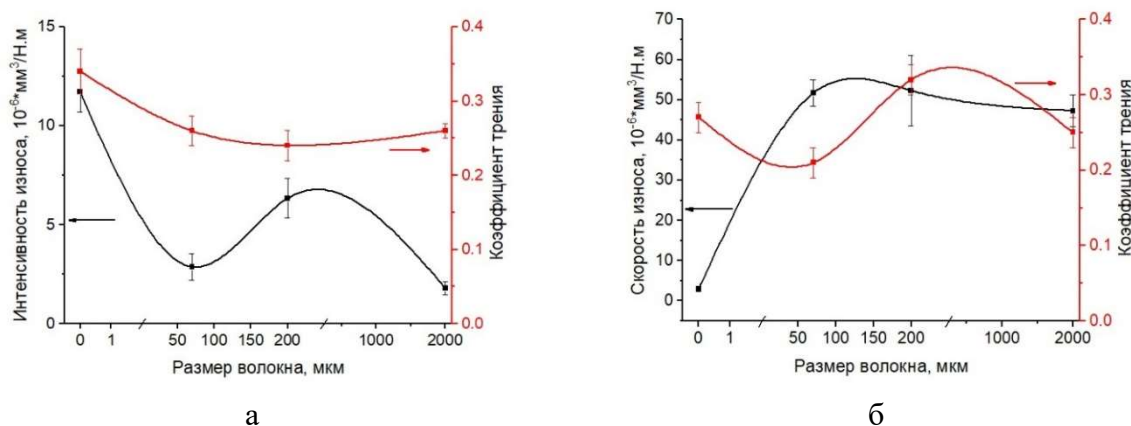


Рисунок 1. Триботехнические свойства композитов на основе ПЭЭК в зависимости от длины углеродного волокна при скольжении по стальному (а) и керамическому (б) контртелам

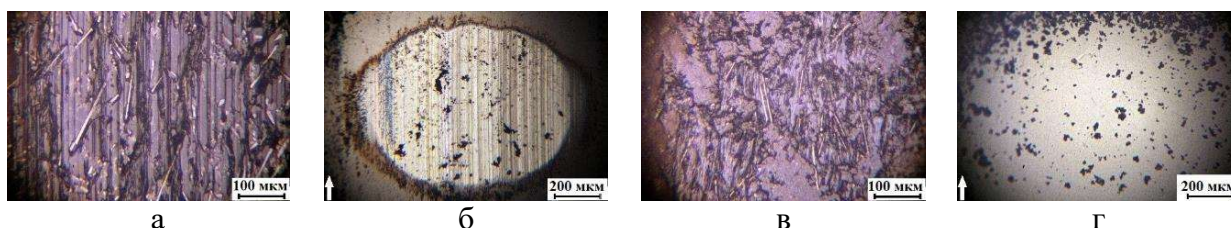


Рисунок 2 – Топографии поверхностей износа материала (а, в) и контртел (б, г) для композита «ПЭЭК+30 вес. % МУВ» после 3 км испытаний скольжения по металлическому (а, б) и керамическому (в, г) контртелам

Величины коэффициента трения при этом типе контртела близки и всегда меньше, чем для ненаполненного ПЭЭК. С другой стороны, для керамо-полимерной трибопары величина скорости изнашивания резко повышается (до 16 раз, рис. 1, б). Результаты анализа топографии поверхностей трения полимерного материала и контртел (рис. 2) показали, что при скольжении металлического шарика углеродные волокна (в том числе, за счет повышения твердости композита) приводят к абразивному изнашиванию поверхности контртела (рис. 2, б). При скольжении по керамическому контртелу твердый керамический шарик в процессе скольжения по армированному углеродными ПЭЭК-композиту оказывает на него периодические ударные воздействия, что разрушает материал в дорожке трения (рис. 2, в) и способствует кратному увеличению износа. Таким образом, двухкомпонентные композиты ПЭЭК с углеродными волокнами не пригодны для применения в узлах трения как для металло-полимерных, так и керамо-полимерных трибосопряжений.

Для оценки возможности повышения износостойкости композитов на основе ПЭЭК введением твердосмазочного наполнителя в него добавляли различные твердосмазочные микрочастицы: ПТФЭ, графит и нитрид бора в содержании 10 вес. %. На рис. 3 приведены обобщенные сведения о композитах на основе ПЭЭК, наполненных 10 вес.% твердосмазочных частиц.

Видно, что введение частиц ПТФЭ приводит к снижению прочностных свойств композита. При введении других твердосмазочных частиц (С, НБ) модуль упругости E композиций увеличивается (на $\approx 30\%$). Предел прочности и удлинение при разрыве, наоборот, уменьшаются при добавлении всех твердосмазочных наполнителей.

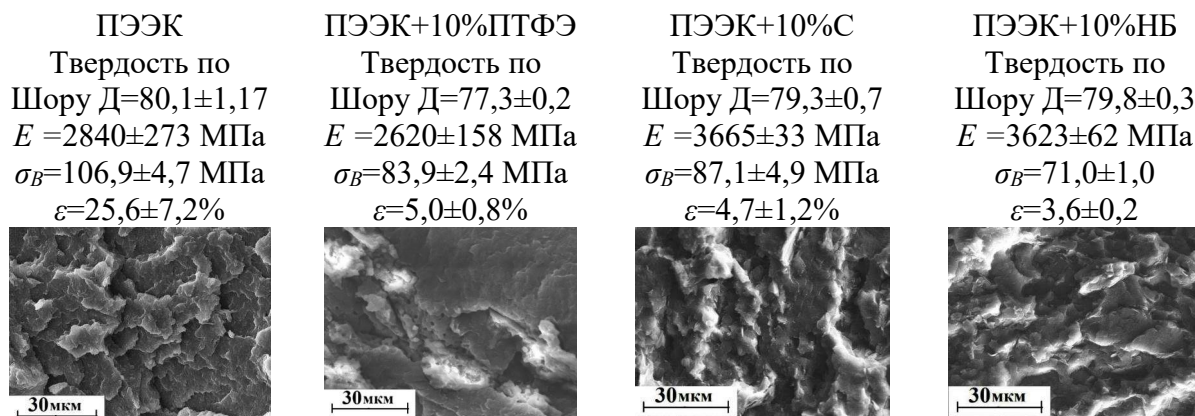


Рисунок 3 – Обобщение сведений о композитах на основе ПЭЭК, наполненных 10 вес.% твердосмазочных частиц

РЭМ-фотографии надмолекулярной структуры показали, что в образце «ПЭЭК+10 вес. %ПТФЭ» формируются поры и несплошности на границе раздела матрицы и наполнителя. В образцах ПЭЭК с добавлением 10 вес. % С и НБ структура композита становится более однородной; распределение частиц наполнителей в матрице можно считать равномерным. Результаты триботехнических испытаний (рис. 4) показали, что более высокие свойства наблюдается в образце «ПЭЭК+10 вес. %ПТФЭ»: по сравнению с ненаполненным ПЭЭК интенсивность изнашивания уменьшается в 12 раз, коэффициент трения – в 2 раза.

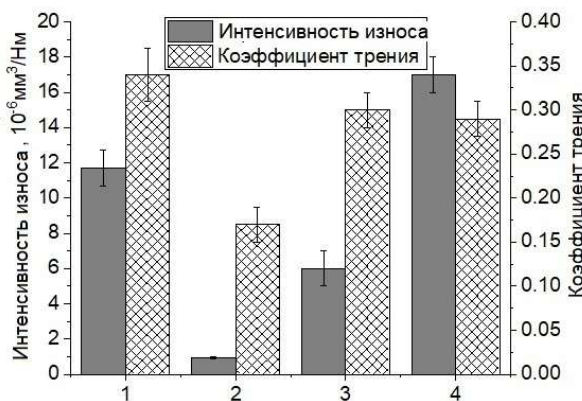


Рисунок 4 – Величина интенсивности износа и коэффициента трения для ПЭЭК и композитов на его основе с твердосмазочными частицами

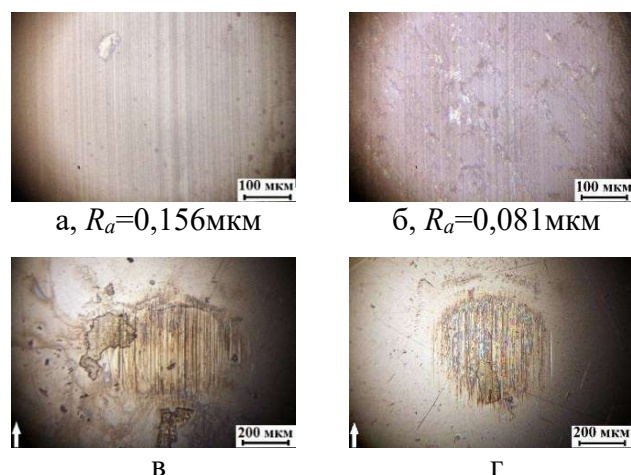


Рисунок 5 – Топографии поверхностей трения полимерного материала (а, б) и стального контртела (в, г) для образцов ненаполненного ПЭЭК (а, в) и «ПЭЭК+10 вес.%ПТФЭ» (б, г)

Результаты анализа топографии поверхности изнашивания показали, что в композиции «ПЭЭК+10 вес. % ПТФЭ» контртело изнашивается в небольшой степени. На поверхности контртела наблюдается тонкая пленка переноса,

которая защищает поверхность контртела и полимерного материала от микроабразивного изнашивания (рис. 5, г).

Для создания трехкомпонентных композитов, обладающих высокими механическими и триботехническими свойствами, были использованы молотые углеродные волокна МУВ и частицы ПТФЭ. Содержание каждого наполнителя составляло 5, 10 и 17 вес.%. Для определения рационального состава композита были использован экспериментально-теоретический подход. Он основан на использовании ограниченного количества экспериментальных данных, которые дополняются путем применения процедуры интерполяции с целью получения непрерывных зависимостей. Затем полученные зависимости механических и триботехнических характеристик от параметров компонентов смеси (в данном случае содержание МУВ и ПТФЭ) строятся в виде изолиний, на которых выделяется область с заданными ограничениями. Полученные графики всех характеристик накладываются друг на друга, и пересечение выделенных на них областей является областью, отвечающей всем заданным требованиям одновременно (рис. 6). Из рис. 6 видно, что для разработки трехкомпонентных смесей на основе ПЭЭК с МУВ и ПТФЭ рациональное количество наполнителя для МУВ находится в диапазоне от 8 до 15 вес.%, а для ПТФЭ: от 8 до 12 вес.%. На основе полученных данных далее был выбран и более подробно исследован композит состава «ПЭЭК + 10 вес. % МУВ + 10 вес. % ПТФЭ». Обобщенные сведения этого композита представлены на рис. 7. Видно, что за счет армирования МУВ модуль упругости этого композита возрастает в 1,5 раза по сравнению с ненаполненным полимером.

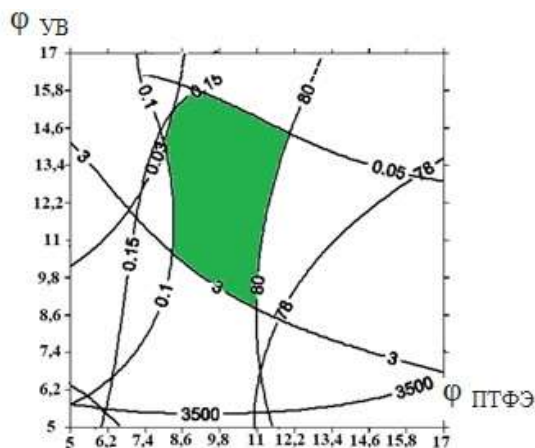


Рисунок 6 — Область значений управляющих параметров, обеспечивающих соответствие всех требуемых эффективных свойств материала.

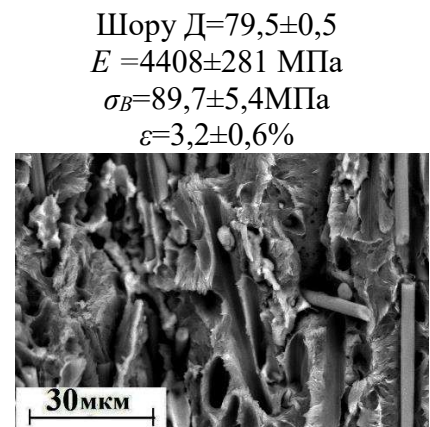


Рисунок 7 — Обобщение сведений о композите «ПЭЭК+10%МУВ+10%ПТФЭ»

Анализ РЭМ – фотографий показал, что при одновременном введении МУВ и ПТФЭ структура композиции становится более «рыхлой» и неоднородной. С другой стороны, МУВ достаточно равномерно распределены по объему матрицы, что обеспечивает повышение модуля упругости. Триботехнические свойства этого композита приведены в табл. 1. Видно, что коэффициент трения композита снижается до 3 раз при скольжении по металлическому и в

до 4 раз - по керамическому контртелу. Интенсивность изнашивания также существенно уменьшается: до 23 раз по металлическому, и до 7,5 раз по керамическому контртелу.

Таблица 1. Триботехнические свойства трехкомпонентного композита «ПЭЭК+10 вес. %МУВ+10 вес. %ПТФЭ»

Содержание наполнителей, вес. %	Коэффициент трения f		Скорость износа, 10^{-6} мм ³ /Н*м	
	Металлическое контртело	Керамическое контртело	Металлическое контртело	Керамическое контртело
+10 % МУВ +10 % ПТФЭ	0,11±0,01	0,07±0,02	0,5±0,03	0,4±0,07

Результаты анализа топографий поверхностей изнашивания исследованного композита и контртел (рис. 8) показали, что в обоих случаях контртела практически не изнашиваются (рис. 8 б, г). При этом, наблюдаются гладкие поверхности изнашивания полимерного композита с низкой шероховатостью (рис. 8 а, в). Все это свидетельствует в пользу того, что ПТФЭ выполняет роль твердой смазки в процессе изнашивания в условиях сухого трения скольжения, что позволяет защищать поверхности материала и контртела от микроабразивного воздействия.

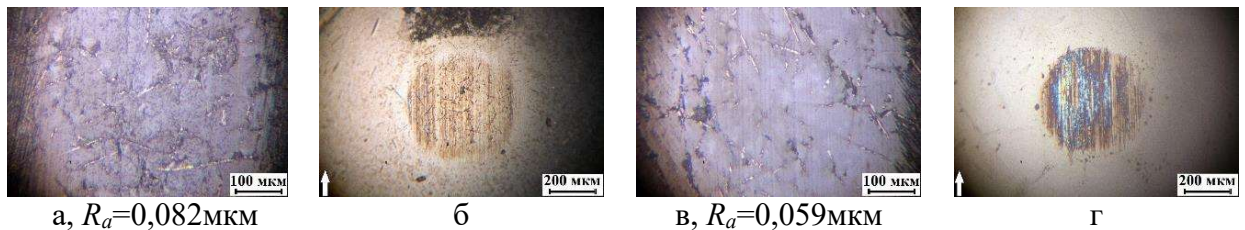


Рисунок 8 – Топография поверхностей износа образцов (а, в) и контртел (б, г) после испытаний композита «ПЭЭК+10 вес.%МУВ+10 вес.%ПТФЭ» при скольжении по стальному (а, б) и керамическому (в, г) контртелам

В четвертом разделе описываются результаты, полученные при введении 2-х типов твердосмазочных наполнителей (дисульфид молибдена (MoS_2) и ПТФЭ) с целью повышения износостойких свойств композитов на основе ПЭЭК. В первой части этого раздела рассмотрена возможность повышения механических и триботехнических свойств при введении MoS_2 в содержании 1 и 10 вес. %. На рис 9 приведены обобщенные сведения о композитах на основе ПЭЭК, наполненных MoS_2 . Видно, что твердость по Шору D и модуль упругости повышается с увеличением содержания MoS_2 : в образце «ПЭЭК+10 вес. % MoS_2 » твердость повышается на 2 единицы, а модуль упругости возрастает на 20 % по сравнению с ненаполненным полимером. С другой стороны, величина удлинения при разрыве уменьшается при введении MoS_2 (до 4,7 % при степени наполнения 10 вес.%); предел прочности также уменьшается на 10 %, что обусловлено снижением величины удлинения до разрыва. Анализ РЭМ – фотографий структуры показал, что в образце «ПЭЭК+1 вес. % MoS_2 » также, как и в ненаполненном ПЭЭК наблюдается фрагментарная надмолекулярная структура. При этом, размер фрагментов при наполнении уменьшается. По всей видимости мелкодисперсные частицы MoS_2 выступают в качестве центров кристаллизации. Но еще в большей степени этот эффект проявляется при

добавлении 10 вес.% данного наполнителя, где видно, что композит имеет более мелкодисперсное строение. Фактически, реализованное дисперсное упрочнение (модификация), обуславливает повышение твердости и модуля упругости, однако закономерно приводит к снижению удлинения при разрыве.

ПЭЭК+1 % MoS₂

Твердость по
Шору D=81,1±0,7
E =3157±56 МПа
σ_B=108,9±2,7 МПа
ε=12,7±1,4%

ПЭЭК+10 % MoS₂

Твердость по
Шору D=81,8±0,3
E =3142±25 МПа
σ_B=96,8±4,7 МПа
ε=4,7±1,4%

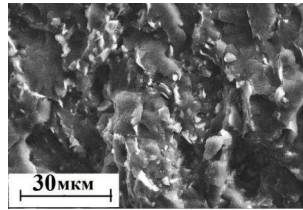
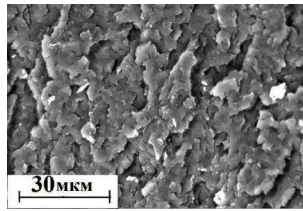


Рисунок. Обобщение сведений о композитах на основе ПЭЭК, наполненных частицами MoS₂

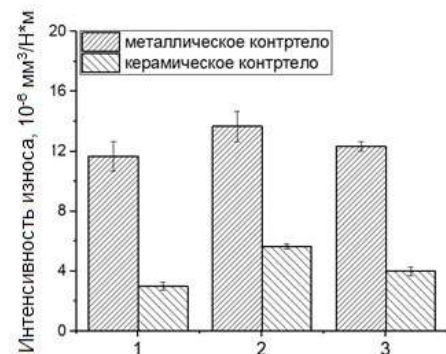


Рисунок 10. Интенсивность износа (wear factor) образцов ПЭЭК (1) и композиций с содержанием 1 вес. % (2) и 10 вес. % (3) MoS₂ при скольжения по стальному и керамическому контртелам

Диаграмма величины интенсивности износа для ПЭЭК и его композитов представлена на рис. 10. Видно, что для обоих контртел при введении 1 вес. % MoS₂ интенсивность износа композита немного возрастает по сравнению с чистым ПЭЭК. Увеличение содержания MoS₂ до 10 вес. % приводит к незначительному уменьшению интенсивности износа.

Таким образом, введение MoS₂ не позволяет повысить триботехнические свойства композита на основе ПЭЭК. Однако, частицы MoS₂, благодаря их высокой теплопроводности, способствуют более равномерному структурообразованию при спекании, что позволяет повысить твердость и прочностные свойства композитов при небольшой степени содержания (до 1 вес. %).

В второй части данного раздела изучена возможность одновременного повышения механических и триботехнических свойств композитов «ПЭЭК + ПТФЭ» при дополнительном добавлении частиц MoS₂. Использованы частицы ПТФЭ с содержанием 5, 10, 15 и 20 вес.% в качестве твердой смазки, а частицы MoS₂ с содержанием 0,25, 0,5 и 1 вес.% с целью улучшения структурообразования при горячем прессовании. Для определения рационального состава композита также был использован экспериментально-теоретический подход, как описано в третьем разделе. В итоге была построена поверхность зависимости всех эффективных свойств от содержания наполнителей (рис. 11). Видно, что для разработки трехкомпонентных смесей на основе ПЭЭК с MoS₂ и ПТФЭ рациональное количество наполнения для MoS₂ находится в диапазоне от 0,3 до 0,8 вес. %, а для ПТФЭ от 8 до 14 вес. %. На основе полученных данных был выбран и более подробно исследован композит состава «ПЭЭК+10 вес. % ПТФЭ+0,5 вес. % MoS₂». Показано, что по сравнению со смесью ПЭЭК+10 вес.% ПТФЭ прочностные свойства трехкомпонентного композита возрастают незначительно. С другой стороны,

величина удлинения при разрыве повышается в 2 раза (от 4,5 до 9,8 %), что наиболее вероятно связано с благоприятным влиянием частиц MoS_2 на формирование надмолекулярной структуры.

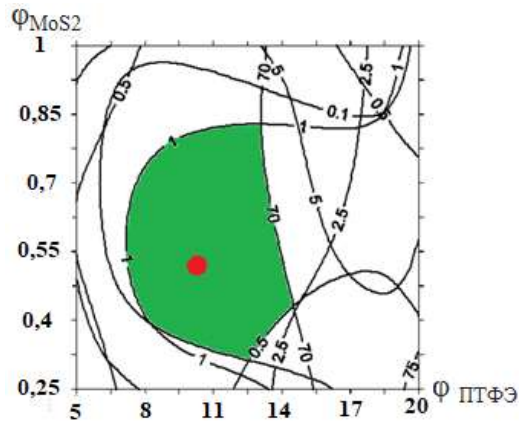


Рисунок 11. Область значений управляющих параметров, обеспечивающих соответствие всех требуемых эффективных свойств материала

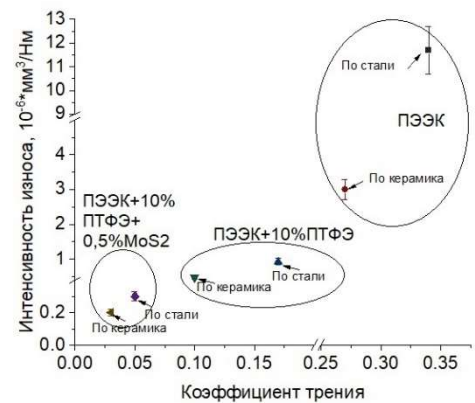


Рисунок 12. Триботехнические свойства ПЭЭК и композитов на его основе

Результаты трибоиспытаний (рис. 12) показали, что в композите на основе тройной смеси коэффициент трения уменьшается более, чем втрое, как при металло-полимерном, так и при керамо-полимерном трибосопряжениях. Износостойкость также повышается до 3 и 2,3 раза, соответственно по сравнению с композитом «ПЭЭК+10 вес. % ПТФЭ». По сравнению с ненаполненным ПЭЭК скорость изнашивания тройного композита снижается до 39 раз при скольжении по стальному, и до 15 раз – по керамическому контртелу. Анализ топографий дорожек трения полимерного композита и контртел показал, что в композите «ПЭЭК+10 вес.%ПТФЭ+0,5 вес.% MoS_2 », за счет облегчения формирования пленки переноса при скольжении, существенно снижается скорость износа и исключается микроабразивное повреждение контртел.

В пятом разделе описываются результаты, полученные при введении различных видов нанонаполнителей, а также при одновременном введении нанонаполнителей и частиц ПТФЭ. Показано, что при добавлении УНВ и наночастиц (Cu , Cu-Zn , SiO_2 и $\text{Cu Fe}_2\text{O}_4$) в количестве 0,3 вес.% модуль упругости увеличивается на 10-15 %. Предел прочности незначительно повышается при добавлении УНВ и керамических наночастиц (SiO_2 и $\text{Cu Fe}_2\text{O}_4$), а уменьшается на 10-20% при введении металлических наночастиц (Cu и Cu-Zn). Величина относительного удлинения при разрыве уменьшается на 5-10 % для всех видов использованных наночастиц. Результаты испытаний на сухом трении показали, что при скольжении по металлическому контртелу интенсивность износа нанокомпозитов уменьшается в 1,5- 2,4 раза, за исключением композита «ПЭЭК+0,3 вес.% Cu-Zn », в котором скорость износа, наоборот, возрастает на 25% по сравнению с ненаполненным полимером. При скольжении по керамическому контртелу для всех нанокомпозитов скорость износа возрастает от 2 до 10 раз за исключением УНВ (скорость износа уменьшается в 1,5 раза).

Для дальнейшего повышения износостойкости нанокомпозитов на основе ПЭЭК были дополнительно добавлены частицы ПТФЭ в количестве 10 вес. %. Для формирования трехкомпонентных композитов были выбраны 3 типа нанонаполнителей: УНВ, наночастицы Cu и CuFe_2O_4 . На рис. 13 приведены обобщенные сведения о композитах на основе ПЭЭК, наполненных 10 вес.% ПТФЭ и 0,3 вес.% нанонаполнителей. Видно, что прочностные свойства трехкомпонентных композитов находится на уровне двухкомпонентного композита «ПЭЭК+10 % ПТФЭ».

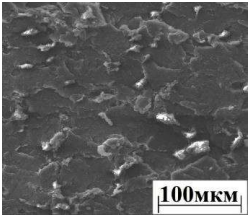
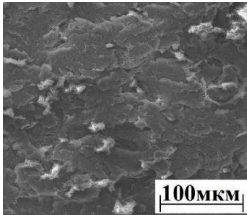
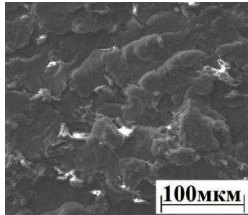
ПЭЭК+10%ПТФЭ+0,3УНВ	ПЭЭК+10%ПТФЭ+0,3Cu	ПЭЭК+10%ПТФЭ+0,3CuFe ₂ O ₄
Шоры Д =77,2±0,3	Шоры Д =77,9±0,3	Шоры Д =77,6±0,2
E=2559±71 МПа	E=2566±64 МПа	E=2744±102 МПа
$\sigma_B=86,4\pm0,6$ МПа	$\sigma_B=88,6\pm0,9$ МПа	$\sigma_B=95,5\pm4,1$ МПа
$\varepsilon=8,2\pm1,7\%$	$\varepsilon=10,1\pm2,3\%$	$\varepsilon=8,2\pm1,1\%$
		

Рисунок 13. Обобщение сведений о композитах на основе ПЭЭК, наполненных ПТФЭ и нанонаполнителями

При добавлении нанонаполнителей величина удлинения при разрыве немного увеличивается (до 5 %). РЭМ – фотография надмолекулярной структуры композитов показали, что частицы ПТФЭ распределяются квазиравномерно по границам структурных элементов надмолекулярной структуры полимера. Структура этих композитов напоминает структуру трехкомпонентного композита «ПЭЭК+10 вес.%ПТФЭ+ 0,5 вес.%MoS₂».

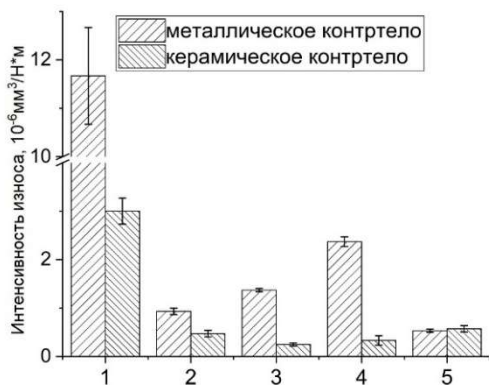


Рисунок 14 – Интенсивность износа образцов ненаполненного ПЭЭК (1) и композитов на его основе: «ПЭЭК+10 %ПТФЭ» (2); «ПЭЭК+10 %ПТФЭ+0,3 %УНВ» (3); «ПЭЭК+10%ПТФЭ+ 0,3 % Cu» (4) и «ПЭЭК+10 % ПТФЭ+0,3 % CuFe_2O_4 » (5) при сухом трении скольжения по стальному и керамическому контртелам

Диаграмма величины интенсивности износа для чистого ПЭЭК и композитов на его основе представлена на рис. 14. Видно, что при скольжении по стальному контртелу самый низкий износ наблюдается в образце «ПЭЭК+10%ПТФЭ+0,3% CuFe_2O_4 ». Интенсивность изнашивания уменьшается в 1,8 раз по сравнению с двухкомпонентным композитом «ПЭЭК+10 % ПТФЭ» (до 22 раз по сравнению с ненаполненного ПЭЭК). С другой стороны, при скольжении по керамическому контртелу, лучшая износостойкость наблюдается в образце

«ПЭЭК+10%ПТФЭ+0,3%УНВ». Интенсивность износа в 2 раза меньше, чем двухкомпонентного композита «ПЭЭК+10 вес. % ПТФЭ» и до 12 раз меньше,

чем ненаполненном ПЭЭК. Результаты анализа топографий дорожек трения композитов и контртел показали, что низкий износ достигается в образцах, где при трении скольжения на поверхности контртела формируется пленка переноса. Рис. 15 иллюстрирует обобщение полученных результатов исследований механических и триботехнических свойств трехкомпонентных композитов на основе ПЭЭК. Видно, что при создании антифрикционных композитов на основе ПЭЭК необходимым компонентом является ПТФЭ. В то время, введением третьего компонента можно либо повысить прочностные свойства (10 вес.% МУВ), либо дополнительно повысить износостойкость при сухом трении скольжении (0,5 вес.% MoS_2).

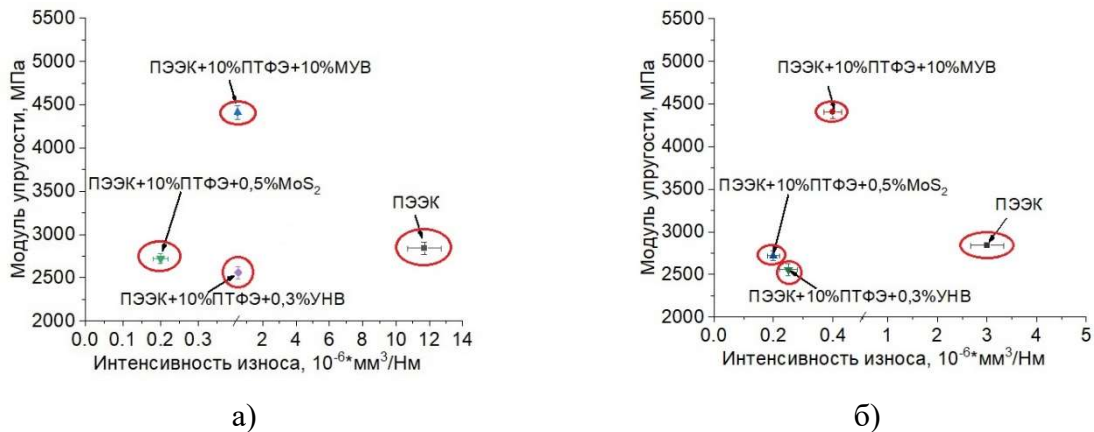


Рисунок 15. Корреляция между модулем упругости и интенсивностью изнашивания для ненаполненного ПЭЭК и трехкомпонентных композитов на его основе; стальное (а) и керамическое контртела

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что введение рубленых и молотых углеродных волокон в количестве 30 вес. % позволяет повысить прочностные свойства ПЭЭК композитов до 3-х раз, однако увеличение износостойкости углекомпозитов сопровождается износом металлического контртела, в то время как в керамо-полимерном трибосопряжении введение углеродных волокон сопровождается кратным уменьшением износостойкости. Одновременное введение твердосмазочного (10 вес. % ПТФЭ) и армирующего (10 вес. % МУВ) наполнителей позволяет повысить как механические свойства, так икратно увеличить сопротивление изнашиванию как в металло-полимерном, так и керамо-полимерном трибосопряжениях.

2. Установлено, что введение частиц MoS_2 в количестве до 1 вес. % обеспечивает повышение прочностных свойств композита на основе ПЭЭК (в частности, модуля упругости на 20 %), что обусловлено их дисперсно-упрочняющим воздействием, но не повышает сопротивление изнашиванию. Одновременное добавление твердосмазочного наполнителя (10 вес. % ПТФЭ) и структурная модификация введением 0,5 вес. % MoS_2 при незначительном снижении модуля упругости обеспечивает кратное повышение износостойкости при скольжении по металлическому и керамическому контртелам.

3. Выявлено, что введение нанонаполнителей (УНВ, наночастиц Cu , латуни (Cu-Zn), SiO_2 и CuFe_2O_4) в содержании 0,3 вес. % позволяет повысить

модуль упругости композитов на основе ПЭЭК на ~10 %, что обусловлено их дисперсно-упрочняющим действием. Одновременное введение твердосмазочного (10 вес. % ПТФЭ) и нанонаполнителей (0.3 вес. % УНВ, Cu и CuFe_2O_4) при незначительном снижении механических свойств (модуль упругости уменьшается до 10%) за счет формирования пленки переноса на контртеле обеспечивают кратное повышение износостойкости при сухом трении скольжения как для металло-полимерного, так и для керамо-полимерного трибосопряжений по сравнению с ненаполненным полимером.

4. Показано, что при трибоиспытаниях трехкомпонентных композитов на основе ПЭЭК пленка переноса лучше формируется на металлическом контртеле в силу его большей теплопроводности и реакционной способности, что обуславливает большую степень повышения сопротивления изнашиванию. Трехкомпонентный композит «ПЭЭК+ 10 вес.% ПТФЭ+10 вес.% МУВ» рекомендуется для изготовления деталей, работающих в узлах трения и испытывающих действие высоких нагрузок (шестерни, зубчатые колеса), а состав «ПЭЭК+10 вес. % ПТФЭ+0,5 вес.% MoS_2 » - для изготовления деталей с высокой износостойкостью (втулки, уплотнения).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий:

1. Панин, С. В. Влияние углеродных нановолокон/нанотрубок на формирование физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе термопластичных матриц СВМПЭ и ПЭЭК / Панин, С. В., Корниенко, Л. А., Алексенко, В. О., **Нгуен Д. А.**, Иванова, Л. Р. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2017. Т.60(9) – С.45-51.

2. Панин, С. В. Оптимизация состава композиций на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с заданными трибомеханическими свойствами / Панин, С. В., **Нгуен Д. А.**, Бочкарева, С.А., Корниенко, Л. А., Иванова, Л., Р. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения – 2019. – Т.16 (3) – С.331-338.

3. Панин, С. В. Антифрикционные и механические свойства термопластичных углеродных композитов на основе полиэфирэфиркетона / Панин, С. В., **Нгуен Д. А.**, Корниенко, Л. А., Алексенко, В. О., Буслович, Д. Г., Шилько, С. В. // Трение и износ – 2020. – Т.41(4) – С.427-435.

Статьи, индексируемые в библиографических базах данных Web of Science и Scopus:

4. Panin, S. V. Enhancement Mechanical and Tribotechnical Properties of Polymer Composites with Thermoplastic UHMWPE and PEEK Matrices by Loading Carbon Nanofibers/Nanotubes / Panin, S. V., Kornienko, L. A., Nguyen D. A., Alekxenko, V. O., Ivanova, L. R. // AIP Conference Proceedings – 2017. – Vol.1915. – P.03015.

5. Bochkareva, S. A. Experimental-theoretical technique for design antifriction polyetheretherketone composites of optimum composition. / Bochkareva, S. A.,

- Grishaeva, N. Yu., Lyukshin, B. A., Panin, S. V., Panov, I. L., Nguyen D. A., Byakov, A. V. // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol.2051. – P. 02034.
6. Panin, S. V. Wear resistance of PEEK with nano and micro carbon fibers / Panin, S. V, **Nguyen D. A.**, Kornienko, L. A., Alexenko, V. O., Buslovich, D. G., Ovechkin, B. B. // Materials Today: Proceedings.–2018. – Vol.5 – C.25976-25982.
7. Panin, S. V. Comparison on efficiency of solid-lubricant fillers for polyetheretherketone-based composites / Panin, S. V., **Nguyen D. A.**, Kornienko, L. A., Ivanova, L. R., Ovechkin, B. B. // AIP Conference Proceedings – 2018. – Vol.2051. – C.020232.
8. Panin, S. V. Antifriction multi-component polyetheretherketon (PEEK) based composites / Panin, S. V., **Nguyen D. A.**, Kornienko, L. A., Ivanova, L.R. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol.2141 –P.040006.
9. Panin, S. V. Multicomponent antifriction composites based on polyetheretherketone (PEEK) matrix / Panin, S. V., **Nguyen D. A.**, Kornienko, L. A., Ivanova, L. R. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol.2167. – P.02067.
10. Panin, S. V. Material design methodology for optimized wear – resistant thermoplastic – matrix composites based on polyetheretherketone and polyphenylene sulfide / Panin, S. V., Lyukshin, B. A., Bochkareva, S. A., Kornienko, L. A., **Nguyen D. A.**, Le Thi My Hiep, Panov, I. L., Grishaeva, N. Yu. // Materials. – 2020. – Vol.13 (3). – P.524.
11. Panin, S. V. Mechanical and tribological properties of thermoplastic polyetheretherketone based nanocomposites / Panin, S. V., **Nguyen D. A.**, Kornienko, L. A., Buslovich, D. G., Lerner, M. I. // AIP Conference Proceedings – 2020. – Vol.2285 – P.04006.
12. Panin, S. V. Three-Component Wear-Resistant PEEK-Based Composites Filled with PTFE and MoS₂: Composition Optimization, Structure Homogenization, and Self-lubricating Effect. In: *Multiscale Biomechanics and Tribology of Inorganic and Organic Systems* / Panin, S. V., Kornienko, L. A., **Nguyen D. A.**, Alexenko, V. O., Buslovich, D. G. // Springer Tracts in Mechanical Engineering – 2020. – P.275-298

Патенты

1. Патент на изобретение № 2729653 от 11. 08. 2020 г. Панин С. В., Корниенко Л. А., **Нгуен Дык Ань**, Буслович Д. Г., Алексенко В. О. Высокопрочный антифрикционный композит на основе полиэфирэфиркетона для медицины и способ его изготовления.