

**СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА
ПОЛИЭФИРИМИД/ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН, НАПОЛНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ
ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ТЕПЛОВЫМ РАСШИРЕНИЕМ**

¹Д.Г. БУСЛОВИЧ, ^{1,2}С.Ю. ТАРАСОВ, ^{1,2}С.В. ПАНИН,

¹Л.А. КОРНИЕНКО, ¹Н.Л. САВЧЕНКО, ¹Е.Н. МОСКВИЧЕВ, ³Е.Ю. ФИЛАТОВ

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

³Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН

E-mail: buslovich@ispms.ru

Износ, деформация и эрозия поверхности являются основными факторами, способствующими выходу из строя полимерных уплотнений и конструкций. Однако эти факторы зависят не только от механических, но и трибологических характеристик полимеров. Коэффициент трения является очень важным фактором, поскольку он определяет величину касательного напряжения, оказываемого на полимерное уплотнение со стороны ответной части, а также уровень фрикционного нагрева. Высокое трение в сочетании с тепловым эффектом создает высокие напряжения сдвига, которые могут привести к пластической деформации полимера за счет разрыва цепей. Поэтому исследователями предпринимались усилия по повышению износостойкости полимеров путем добавления армирующих и антифрикционных компонентов, т.е. перехода в композитные структуры. Однако с композитными структурами существует проблема, связанная с несоответствием теплового расширения между компонентами и соответствующими механическими напряжениями.

Полиимиды (ПИ) представляют собой класс аморфных термопластичных полимеров, обладающих высокой прочностью на разрыв, структурной стабильностью при повышенных температурах, а также высокой стойкостью к агрессивным средам и радиации [1]. Полиимиды обладают всеми необходимыми характеристиками, которые делают их пригодными в качестве матрицы для наполнения армирующими частицами или волокнами, однако эти композитные материалы требуют настройки общего КТР [2]. В частности, одним из наиболее перспективных ПИ является полиэфиримид (ПЭИ) с молекулярной формулой $[C_{37}H_{24}O_6N_2]$. Однако этот полимер имеет некоторые ограничения в области трибологических применений таких, как, например, высокий коэффициент трения (КТ) и низкая износостойкость [2].

Отрицательное тепловое расширение присуще многим соединениям, имеющим особые кристаллические структуры, сложность которых «перевешивает обычную тенденцию связей расширяться с ростом температуры» [3]. Вольфрамат циркония является наиболее известным и применяемым в экспериментах с материалами ОТР соединением, позволяющим регулировать коэффициент термического расширения (КТР) при использовании в качестве наполнителя для приготовления композитов с керамической, металлической или полимерной матрицей.

Целью данной работы является: разработка полимерного матричного композита с пониженным КТР и изучение влияния отрицательного теплового расширения на трибологические свойства при повышенных температурах.

В качестве исходных материалов использовались порошки полиэфиримида (ПЭИ) со средним размером частиц 16 мкм (марки «Solver PEI ROOH», Solver, Jiande, Китай), порошок ПТФЭ «Флуралит» (ООО «Флуралит синтез», Россия) со средним размером частиц < 3 мкм, полученный путем термического разложения фторопласта «Ф-4», а также порошок микронного размера ZrW_2O_8 , полученный путем термического разложения ($T = 570^\circ C$) прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, который в свою очередь был синтезирован с использованием гидротермальных условий в Институте неорганической химии им. А.Н. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия).

Испытания на трение скольжения проводились с использованием высокотемпературного трибометра «ТНТ-S-BE-0000» (CSEM, Neuchâtel, Switzerland). Испытания проводились по схеме «шар-по-диску» (ASTM G99-23), нормальная нагрузка $P = 5$ Н и скорость скольжения

$V=0,3$ м/с, температуры испытаний составляли 23, 120 и 180 °С. Эти параметры обеспечили получение устойчивых режимов трения и износа при скольжении без каких-либо задигов, пропахивания или коробления. Длина пути скольжения составила ~ 1000 м. Радиус следа износа составил 8 мм. Шарик $\varnothing 6$ мм имел шероховатость поверхности $R_a = 0,02$ мкм и был изготовлен из стандартной закаленной и отпущенной шарикоподшипниковой стали ШХ15 с твердостью 60 HRC. Износ оценивался путем получения не менее 10 профилей на каждом следе износа не менее чем из трех изношенных образцов с помощью профилометра (KLA-Tencor, Milpitas, CA, USA).

Наименьшие коэффициент трения (КТ) и интенсивность износа (ИИ) были продемонстрированы при скольжении стального шарика по ПЭИ/ПТФЭ при $T=23$ °С. Повышение температуры испытания до 120 °С привело к увеличению как КТ, так и ИИ (рисунок 1). Однако при 180 °С КТ ниже, чем при скольжении при 120 °С. Кроме того, существуют различия как в ИИ, так и в КТ, что может быть связано с эффектом добавки ZrW_2O_8 . Добавление 0,5 мас. % ZrW_2O_8 привело к увеличению значений КТ и ИИ при скольжении при $T = 23$ °С в 2,3 и 1,5 раза соответственно (рисунок 1, а и б). Фактически ИИ изменилась незначительно при добавлении ZrW_2O_8 к PEI/PTFE. Объяснением может быть то, что добавка ZrW_2O_8 не повлияла на режим устойчивого износа при этой температуре.

При испытаниях $T = 120$ °С и $T = 180$ °С показано, что ИИ и КТ композита ПЭИ/ПТФЭ уже были выше, чем у ПЭИ/ПТФЭ/ ZrW_2O_8 . В целом, на основе полученных результатов можно сделать вывод, что как значения КТ, так и ИИ композитов различались, начиная с испытаний при $T > 23$ °С, т.е. добавление ZrW_2O_8 способствовало повышению износостойкости и снижению КТ композита ПЭИ/ПТФЭ/ ZrW_2O_8 по сравнению с ПЭИ/ПТФЭ.

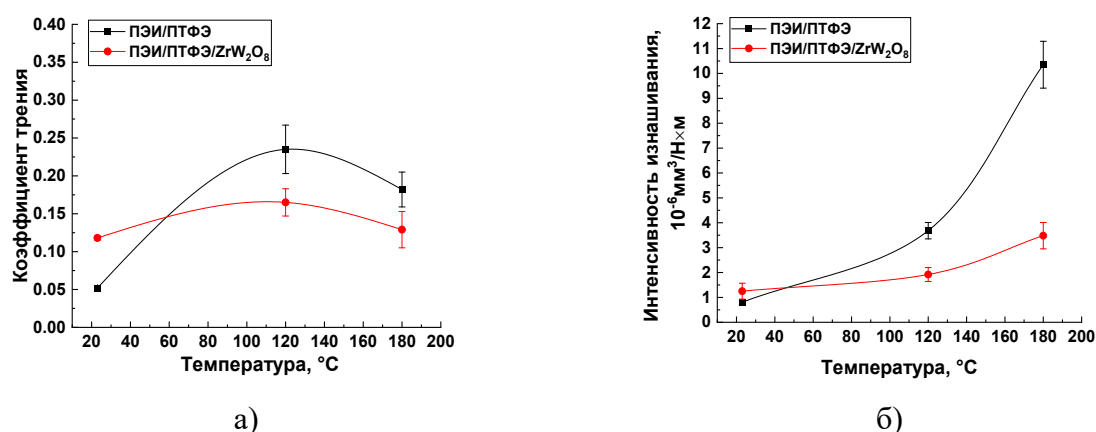


Рисунок 1. Трибологические характеристики композитов на основе ПЭИ/ПТФЭ при разных температурах испытаний: а) коэффициент трения; б) интенсивность изнашивания

На рисунке 2 приведены РЭМ изображения подповерхностной структуры композитов ПЭИ/ПТФЭ и ПЭИ/ПТФЭ/ ZrW_2O_8 , а также изношенную поверхность с прилипшими частицами износа. Эти частицы могут образовываться, когда термически расширенные частицы ПТФЭ деформируются и сдавливаются стальным шариком, фрагментируются и выдавливаются на поверхность следа износа (рисунок 2, б), тогда как частицы ПТФЭ, находящиеся на расстоянии около 20 мкм от поверхности, испытывают только тепловое расширение и, таким образом, образуют полости каплевидной формы при охлаждении после испытания. Тот факт, что эта полость вытянута в сторону изношенной поверхности, позволяет предположить, что ПЭИ претерпел максимальную текучесть в этом направлении.

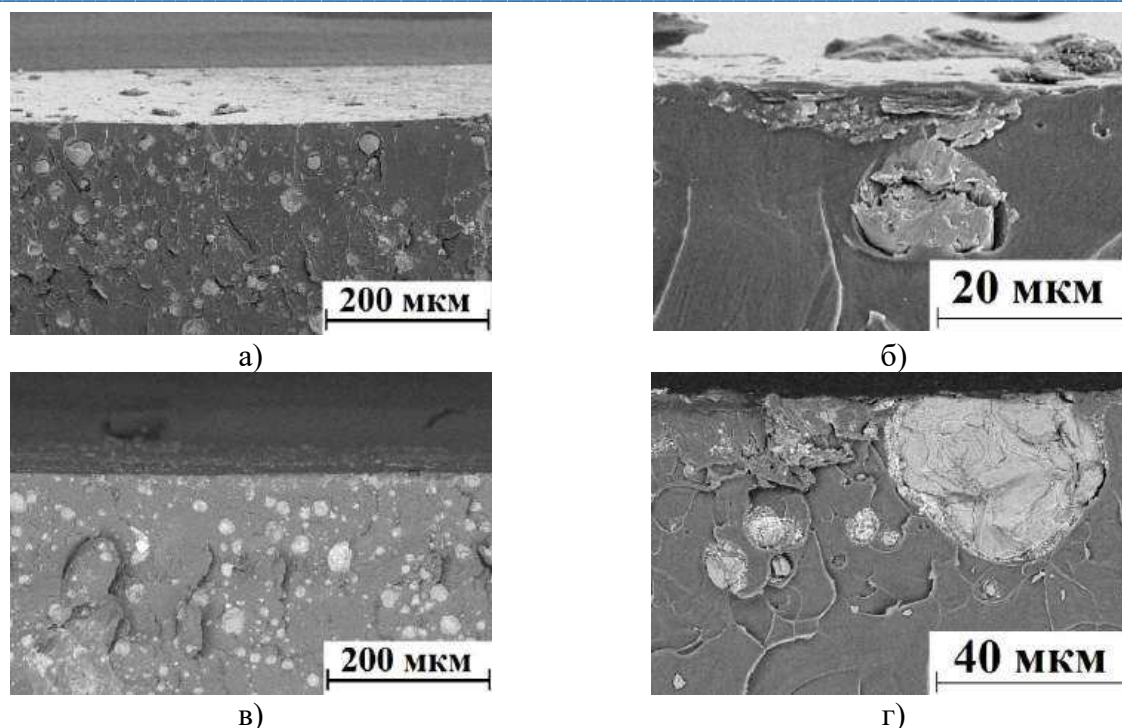


Рисунок 2. РЭМ-изображения структур под изношенной поверхностью композитов:
а), б) ПЭИ/ПТФЭ; в), г) ПЭИ/ПТФЭ/ ZrW_2O_8

На подповерхности дорожки трения композита ПЭИ/ПТФЭ/ ZrW_2O_8 (рисунок 2, в, г) видно более мелкие частицы износа по сравнению с частицами ПЭИ/ПТФЭ (рисунок 2, а, б) и некоторый структурно измененный слой под изношенной поверхностью, где показаны фрагменты ПТФЭ, перемешанные с частицами ZrW_2O_8 . Это можно наблюдать на рисунке 2, г, где частица ПТФЭ/ ZrW_2O_8 , обнаруженная вблизи изношенной поверхности, образовала почти сферическую полость, меньшую, чем та, которая образовалась в ПТФЭ (рисунок 2, б). Добавление ZrW_2O_8 в композит PEI/PTFE привело к формированию утолщенного трибологического слоя, состоящего из пластически деформированного ПЭИ, ПТФЭ и армированного мелкими фрагментами ZrW_2O_8 . Этот слой оказался более износостойким при скольжении в условиях повышенных температур.

Заключение

Показано, что напряжения сжатия, вызванные высоким тепловым расширением ПТФЭ в матрице ПЭИ, могут быть уменьшены путем формирования между ними промежуточного слоя ZrW_2O_8 с отрицательным КТР. Этот эффект может быть ответственным за снижение нестабильности теплового расширения и снижение скорости износа композита, содержащего частицы с отрицательным тепловым расширением.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2022-0002

Список литературы

1. Duan C., Yuan D., Yang Z., et.al. High wear-resistant performance of thermosetting polyimide reinforced by graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) under high temperature // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – V. 113. – P. 200–208.
2. Yamashina N., Isobe T., Ando S. Low thermal expansion composites prepared from polyimide and ZrW_2O_8 particles with negative thermal expansion // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. – 2012. – V. 25. – № 3. – P. 385–388.
3. Evans J.S.O. Negative thermal expansion materials // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1999. – V. 19. – P. 3317–3326.