05;12 Влияние фуллеренсодержащих добавок к фторопластам на их несущую способность при трении

© Б.М. Гинзбург, Д.Г. Точильников

Институт проблем машиноведения РАН, 199178 Санкт-Петербург, Россия E-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru

(Поступило в Редакцию 15 июня 2000 г.)

Предложена модифицированная методика определения несущей способности или, максимально допустимых давлений на материал узла трения. Модификация заключается в дополнительном определении зависимости износостойкости материала от давления. Методика апробирована на фторопластах с введением в них фуллеренсодержащей сажей при смазывании водой. Введение 1% фуллереновой сажи во фторопласт Ф-4 увеличивает его несущую способность на 30%.

Введение

Предмет рассмотрения данной работы — определение несущей способности модифицированных фторопластов при трении находится, на наш взгляд, на стыке двух научных направлений — физики прочности и полимерного материаловедения. Несущая способность материала при трении — нечто иное, как прочность материала при несколько более усложненных условиях испытаний, чем при обычном растяжении, сжатии, изгибе и т.п., т. е. при сдвиговой деформации в условиях контактных взаимодействий, часто при наличии смазки (которая оказывает расклинивающее действие в местах образования микротрещин — эффект Ребиндера), но суть от этого не меняется.

В пионерской работе Хрущова [1] разработана методика определения максимально допустимого давления P_{max} на материал при его приработке в качестве одного из контртел в узле трения. Однако по существу определяемая им величина P_{max} является прочностной характеристикой материала, которую по аналогии с несущей способностью узла трения (определяемой как максимально возможное давление на узел трения, свыше которого происходит задир) мы назвали несущей способностью материала. Отметим, что имеется еще одна, близкая по смыслу техническая характеристика — максимально допустимое рабочее давление на узел трения P^w_{max}. Эта величина выбирается меньшей, чем несущая способность узла трения на некоторую условную величину, но так, чтобы износ узла трения был малым или близким к нулю при давлениях $P < P_{\max}^w$.

Цель настоящей работы состояла в модификации методики определения несущей способности материалов, предложенной в работе [1], и ее применении к новым перспективным материалам — фуллеренсодержащим фторопластам.

Согласно работе [1], методика определения P_{max} базировалась на ступенчатом нагружении плоского образца, прижимающегося к диску, вращающемуся с постоянной скоростью (рис. 1). При этом в образце вытиралась лунка, длина которой U изменялась во времени. Диаметр

диска всегда был значительно больше глубины лунки. В начале испытания образец нагружается некоторой небольшой нагрузкой F = q. Поскольку в начале испытания контртела некомформны — площадь контакта чрезвычайно мала, то возникают большие давления Р на контакте. Однако по мере вытирания лунки давление резко падает, а длина лунки асимптотически приближается к некой постоянной величине (рис. 1, a). После того как в пределах точности измерений длина лунки прекратила увеличиваться (возникла так называемая "стабильная лунка"), на узел скачком подается нагрузка F = 2q;при этом длина лунки сначала возрастает резко, а затем растет все медленнее, снова асимптотически стремясь к длине новой стабильной лунки. Одновременно давление Р скачком возрастает при приложении более высокой нагрузки, затем уменьшается (вследствие продолжающегося вытирания лунки и соответственно увеличения площади контакта), устанавливаясь на некотором более высоком уровне, чем при предыдушей нагрузке.

Затем таким же образом на узел скачком подаются нагрузки F = 3q, 4q и т.д., и процессы повторяются до тех пор, пока при некоторой нагрузке $q_{\text{max}} = nq$ давление, устанавливающееся на образце в результате формирования "стабильной лунки", перестает расти при всех последующих нагружениях. Более того, лишь в редких случаях оно устанавливается на одном и том же уровне, а чаще всего падает, а темп износа или длина лунки продолжает увеличиваться.

На рис. 1, *b* представлена схема изменений длины лунок и величины давлений в координатах U, *P*. Поскольку площадь лунки в первом приближении равна площади ее проекции на плоскость образца, то $F \approx PUb$ (где *b* — пирина лунки). Линии *F* = const в координатах U, *P* являются гиперболами (точка *1* лежит на гиперболе F = q, точки 1', 2 — на гиперболе F = 2q и т.д.). Линия, соединяющая точки 1, 2, 3 и т.д., является геометрическим местом точек, соответствующих длинам стабильных лунок. Можно сказать, что область *A* соответствует трению с малым износом, область *B* — трению с несовершенной смазкой (граничное трение) и повышенным износом, а область *C* — неосуществимым давлениям для данного узла трения.



Рис. 1. Схема представления результатов в работе [1]: *a* — построение зависимостей длины лунки *U* и давления *P* от времени испытания (или числа оборотов диска); *b* — представление тех же результатов в координатах *U*, P; на вставке — схема использовавшегося узла трения.



Рис. 2. Результаты испытаний 6 технических чистых металлов в работе [1].

На рис. 2 представлены диаграммы в координатах U, P для 6 технически чистых металлов (свинца, олова, кадмия, алюминия, цинка и меди), смазываемых керосином [1]. Характер U-P-диаграммы (величина P_{max} , наклон начального участка кривой U(P), ход кривой при $F > q_{\text{max}}$ и т.п.) оказался характерным для данного узла трения прежде всего для образца металла в сочетании с данной смазкой. При этом оказалось, что величина P_{max} не коррелирует с твердостью металлов по Бринеллю.

Существование P_{max} осталось пока необъясненным с физических позиций. В работе [1] было высказано предположение о повышении температуры поверхности образца до температуры плавления металла (или температуры разрушения некоего поверхностного защитного слоя) на короткое время после очередного скачкообразного повышения нагрузки сверх q_{max} . Локальное повышение температуры на поверхностях трения обсуждалось в литературе неоднократно и наблюдалось экспериментально [2].

Однако, на наш взгляд и по мнению автора работы [1], возникают сомнения по поводу возможности столь сильного повышения температуры при наличии обильной жидкой смазки. В наших последующих исследованиях [3] предложена гипотеза о локальном снижении температуры плавления кристаллических зерен под влиянием сдвиговой деформации на поверхности образца. Согласно этой гипотезе, любые изменения структуры поликристаллического образца, приводящие к затрудненности движения дислокаций и осуществления сдвиговой деформации кристаллитов, должны способствовать увеличению P_{max} для данного материала. С этих позиций понятно отсутствие корреляций между P_{max} и твердостью по Бринеллю для металлов [1].

Рассмотренная методика имеет ряд недостатков в экспериментальном плане. Так, частицы износа оседают в лунке и могут играть роль образивных частиц; по мере увеличения износа все бо́лышую роль начинает играть трение торцевых плоскостей диска о стенки лунки; построение *U*-*P*-диаграммы является достаточно трудоем-

Методика проведения исследований

Использовалась схема узла трения типа вал-плоскость (рис. 3). При такой схеме испытаний частицы износа легко уходят из зоны трибоконтакта, а при увеличении ширины канавки износа а (аналогичной длине лунки в работе [1]) не возникает никаких проблем с торцевым трением. Испытания проводили на стандартной роликовой машине трения 2070 СМТ-1. Испытуемый образец представлял собой плоскую, прямоугольного сечения пластину толщиной 10 mm, зажимаемую в специальном держателе. Снизу к пластине подводился ролик диаметром $D = 46 \,\mathrm{mm}$ и шириной 16 mm, изготовленный из износостойкой хромоникель-молибденовой стали марки 18Х2НЧМА (ГОСТ 4543-71) и вращающийся со скоростью $\omega = 400 \,\mathrm{min^{-1}}$, что соответствовало линейной скорости скольжения 1 m/s. Ширина ролика всегда превосходила ширину образца b. Ролик на 2 mm был погружен в водяную ванну емкостью 200 ml. Смазка водой исключала сильное повышение температуры поверхности; даже при самых высоких нагрузках температура воды в ванне не превышала 50°С. При таких значениях температуры не происходило резких изменений трибологических характеристик исследуемых образцов.

Испытания проводились по двум схемам. По схеме I (основной) исходный контакт образца и ролика проходил по линии. Начальная нагрузка F составляла 100 N. Во время испытаний непрерывно регистрировался момент трения *M*. Через каждые 300 s испытания прерывали, с помощью оптического микроскопа проводили измерения ширины канавки износа а и нагружали образец новой, более высокой нагрузкой. Ранее многочисленными экспериментами было установлено, что за 300 s практически всегда ширина канавки и давление на контакте достигали квазистабильной величины. Ступени нагрузки составляли последовательно 200 N и далее, через каждые 200 N, до максимальной нагрузки 1600 N. По ширине канавки износа рассчитывали номинальные давления в начале (P_s) и конце (P_e) испытаний на каждой ступени нагружения. В отличие от работы [1] по полученным данным строили зависимости $P_e(F)$. Нагрузку, начиная с которой величина Ре переставала расти, принимали за максимально допустимую, а соответствующую величину *P_e* — за максимально допустимое давление.

По схеме II предварительно вырабатывались сравнительно небольшие по площади канавки износа различной ширины. Это позволяло определить линейную интенсивность изнашивания I_h при различных начальных давлениях. Отметим, что I_h зависит не только от давления, но и от начальной нагрузки. Поэтому для корректного



Рис. 3. Схема узла трения при проведении испытаний: *1* — образец, *2* — держатель образца, *3* — вращающийся стальной диск, *4* — ванна с водой, *a* — ширина вытираемой канавки износа.

сопоставления данных мы проводили испытания при постоянной нагрузке F = 1600 N, причем наибольшей из исследуемого интервала. Как увидим ниже, испытания по схеме II позволили ввести дополнительный критерий — близость I_h к нулю для определения максимально допустимых давлений, что было особенно важно для случаев, когда по зависимостям $P_e(F)$ однозначно определить величину P_e не представлялось возможным.

По каждому варианту испытаний (схема, образец фторопласта, нагрузка, давление) было сделано 3–8 опытов. Характеристики, получаемые в результате испытаний, определялись как средние арифметические из всех испытаний для данного варианта. Относительные величины средних квадратических ошибок средних арифметических значений трибологических показателей составляли: для номинальных давлений $P - \sim 5\%$, для коэффициентов трения — $\sim 6\%$, для интенсивностей изнашивания — $\sim 10\%$. Детали обработки результатов измерений и проведения расчетов различных трибологических параметров приведены в предыдущих работах (см., например, [3–5]).

Материалы и приготовление образцов

В качестве исходных материалов для трибологических испытаний использовали политетрафторэтилен марки Ф-4 (ГОСТ 10007-80) и композиционный материал марки Ф-4К20 (ТУ6-05-1412-76), представляющий собой политетрафторэтилен, наполненный 20 mass.% угольного кокса. В объем каждого исследуемого материала вводили по 1 mass.% фуллереновой сажи в соответствии с теми же техническими условиями, которые применялись при введении угольного кокса.

Фуллереновую сажу получали в плазме электрической дуги [6]. Методом экстракции с помощью толуола в качестве растворителя из сажи выделяли ~ 8% смеси фуллеренов (в основном C_{60} и C_{70} в соотношении ~ 75 : 25). В фуллереновой саже, остающейся после экстракции фуллеренов толуолом, которую мы использовали для введения во фторопласты, остаточная доля высших фуллеренов довольно велика и составляет ~ 12% [7]. В объем каждого исследуемого материала вводили по 1% фуллереновой сажи в соответствии с теми же техническими условиями, которые применялись при введении угольного кокса.

Результаты испытаний и их обсуждение

Результаты испытаний показали, что при каждом повышении нагрузки F при испытаниях по схеме I в трибоконтакте происходят процессы изнашивания, интенсивность которых за время испытаний быстро уменьшается и стабилизируется. В результате, в начале испытания происходит резкое увеличение ширины а (аналог длины лунки в работе [1]) и глубины *h* канавки износа, которые при дальнейшей работе контакта лишь незначительно изменяются. Интенсивность изнашивания трибоконтакта определяется давлением, в свою очередь зависящим от его площади. По мере увеличения и стабилизации глубины канавки износа и площади трибоконтакта происходят резкое уменьшение и стабилизация давления в трибоконтакте. Таким образом, процессы увеличения площади трибоконтакта и уменьшения давления взаимосвязаны, а интенсивность их протекания и уровень стабилизации зависят от нагрузки узла трения и глубины канавки износа, в свою очередь зависящей от противоизносных свойств материала.

На рис. 4 для образцов фторопластов приведены зависимости $P_e(F)$. Как видно из приведенных данных, при повышении F сначала происходит увеличение P_e затем при возрастании F до 800-1000 N наблюдается стабилизация P_e на различных уровнях.

Исключение составляет исходный фторопласт Ф-4, для которого наблюдается два уровня стабилизации: $P_e = 8$ MPa при F = 400 N и $P_e = 11$ MPa при F = 1400 N. Однако, как увидим ниже, малый износ наблюдается при $P_e < 11$ MPa, значит за максимально допустимое давление следует принять именно это значение.

При формировании фторопласта Ф-4К20 введение 20% угольного кокса повышает допустимые давления на материал до ~ 14 МРа, что можно связать с резким изменением механизма деформации кристаллитов политетрафторэтилена. Сдвиговая деформация по дислокационному механизму при наличии многочисленных дефектов, обусловленных примесями кокса, становится затрудненной.

Однако примечательно, что введение всего 1% фуллереновой сажи приводит даже к несколько большему



Рис. 4. Зависимость давления P_e в конце испытания на данной ступени от нагрузки *F*, приложенной к образцу. *1* — фторопласт Ф-4, *2* — Ф-4 + 1% фуллереновой сажи (Ф-4СЖ1), *3* — фторопластовый композит Ф-4К20, *4* — Ф-4К20 + 1% фуллереновой сажи (Ф-4К20СЖ1).

увеличению допустимого давления — $P_e = 15$ MPa. Причину мы видим в повышении химической активности фуллеренов, которая проявляется, в частности, в формировании фуллерено-полимерной сетки на поверхностях трения [5].

Можно предположить по крайней мере два механизма действия фуллеренов, приводящих к росту P_e . Один из них связан с внедрением фуллеренов только в аморфные участки образцов аморфно-кристаллических полимеров и образованием прочной фуллерено-полимерной сетки, узлы которой находятся в аморфных участках. Второй механизм связан с внедрением фуллеренов в кристаллиты, что приводит к образованию повышенной концентрации дислокаций, препятствующей сдвиговой деформации кристаллитов и всего материала в целом. Наличие того или иного механизма может быть проверено различными структурными методами, что будет предпринято в последующей работе. Так, в недавней работе [8] была



Рис. 5. Зависимость линейной интенсивности изнашивания I_h от начального давления на контакте: $1 - \Phi$ -4, $2 - \Phi$ -4CЖ1, $3 - \Phi$ -4K20, $4 - \Phi$ -4K20CЖ1.

предложена простая методика определения плоскостей наиболее легкого скольжения в кристаллитах полимеров. Эта методика может быть применена для оценки влияния фуллеренов на сдвиговую деформируемость полимерных кристаллитов.

Введение фуллереновой сажи в Ф-4К20 еще более усиливает этот материал: допустимое давление достигает 16 МРа.

На рис. 5 приведены результаты испытаний по схеме II. Введение 1% фуллереновой сажи привело к существенному снижению линейных интенсивностей изнашивания при одинаковых давлениях: для Φ -4 — в 2–3 раза (образец Φ -4СЖ1), для Φ -4К20 — в 1.3–1.7 раз (образец Φ -4К20СЖ1). Из рис. 5 видно, что при значениях $P < P_{\text{max}}$ значения I_h приближаются к нулевой отметке. Данные рис. 5 позволили нам однозначно выбрать величину P_e для фторопласта Φ -4 (рис. 4).

Заметим, что в отличие от металлов достижение давлений свыше $P_{\rm max}$ на фторопластах вполне осуществимо, но при большой интенсивности изнашивания. Следовательно, рабочими давлениями для материала могут быть только давления, меньшие, чем $P_{\rm max}$.

Таким образом, предложена модифицированная методика определения несущей способности материала в узле трения. Кроме определения зависимости давления от приложенной нагрузки методика включает определение линейной интенсивности изнашивания в зависимости от давления. Сочетание отсутствия роста давления на узле (при увеличивающейся нагрузке) с отсутствием высокого износа определяет область допустимых давлений для материала, или его несущую способность.

Список литературы

- [1] Хрущов М.М. Исследование приработки подшипниковых сплавов и цапф. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 160 с.
- [2] Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. Сб. статей / Под ред. А.Ю. Ишлинского, Н.Б. Демкина. М.: Наука, 1971. 240 с.
- [3] Гинзбург Б.М. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 8. С. 65– 71.
- [4] Kozyrev Yu.P., Ginzburg B.M., Priemskii N.D. et al. // Wear. 1994. Vol. 171. P. 71–75.
- [5] Гинзбург Б.М., Байдакова М.В., Киреенко О.Ф. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 87–97.
- [6] Krätschmer W., Huffman D.R. // Phil. Trans. R. Soc. London.
 A. 1993. Vol. 343. N 1667. P. 33–38.
- [7] Beer F., Gügel A., Martin K. et al. // J. Mater. Chem. 1997.
 Vol. 7. N 8. P. 1327–1330.
- [8] Гинзбург Б.М., Султанов Н. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 129–132.