

УДК 678.743:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БРОНЗОФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сергеев И. В.

Волгоградский государственный технический университет, 400005, г. Волгоград, проспект Ленина 28, e-mail: mypol@vstu.ru

Использование энергии взрыва для прессования порошковых смесей полимеров с наполнителем является перспективным и актуальным направлением развития способов получения полимерных композиционных материалов, обеспечивающих одновременно формование, термодинамическую активацию и консолидацию порошков адгезионноинертных трудноперерабатываемых полимеров и металлов. В работе исследовано влияние интенсивности взрывной обработки на термическое расширение антифрикционных композиционных материалов на основе фторопласта-4, содержащих 10-30 % дисперсной бронзы. Объемное термическое расширение композиционных материалов на основе фторопласта-4 определялось по оригинальной методике, основанной на простой форме дилатометрического анализа. Установлено, что интенсификация взрывной обработки обеспечивает понижение термического коэффициента объемного расширения композиционных материалов за счет усиления адгезионного взаимодействия в системе полимер-металл и модификации структуры полимера.

Ключевые слова: фторопласт-4, порошок бронзы, взрывная обработка, ударное давление, композиционный материал, термическое расширение, адгезионное взаимодействие.

RESEARCH OF INFLUENCE EXPLOSIVE TREATMENT ON THE THERMAL EXPANSION BRONZOFTOROPLASTOVYH COMPOSITE MATERIALS

Sergeev I. V.

Volgograd State Technical University, 400131, Volgograd, Lenin avenue 28, e-mail: mypol@vstu.ru

The use of explosive energy for pressing powder mixtures of polymers with filler is a promising and current direction of development methods for polymer composite materials, providing simultaneously molding, thermodynamic activation and consolidation of powders adhesion of inert difficult processed polymers and metals. In work influence of intensity of explosive treatment on thermal expansion of antifrictional composite materials on a basis ftoroplast-4, containing 10-30 % of disperse copper is investigated. The volumetric thermal expansion of composites based on fluoroplastic-4 was determined by the original method based on a simple form of dilatometric analysis. It is established that intensification of the explosive treatment leads to fall thermal factor of volume expansion of composite materials that is connected with strengthening of adhesive interaction in system polymer-metal and modification of polymer structure.

Keywords: ftoroplast-4, powder bronze, explosive treatment, shock pressure, composite material, thermal expansion, adhesive interaction.

В узлах трения машиностроительного оборудования широко применяются материалы на основе фторопласта (Ф-4, политетрафторэтилена), обладающего высокими антифрикционными свойствами, химической инертностью и термостойкостью, что ставит его в ряд перспективных полимеров для создания самосмазывающихся композиций. Однако низкие прочностные свойства и износостойкость, высокая хладотекучесть Ф-4 ограничивают эксплуатационные свойства антифрикционных изделий на его основе [5, 8]. Создание композиционных материалов (КМ) введением в Ф-4 до 30 % об. различных порошкообразных неорганических материалов позволяет увеличить износостойкость в 250–

1000 раз, прочность при сжатии в 1,5–2,0 раза, а также снизить хладотекучесть. Однако из-за низкого адгезионного взаимодействия между Ф-4 и наполнителем происходит снижение прочности при растяжении, относительного удлинения и ударной вязкости, что не позволяет в полной мере решить проблему повышения эксплуатационных свойств антифрикционных изделий. При этом введение во Ф-4 большего количества упрочняющей фазы (более 30 % об.) приводит к резкому падению физико-механических свойств КМ на основе Ф-4 [8]. Повысить эксплуатационные свойства КМ на основе Ф-4 можно путем усиления адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем [7, 8]. Наиболее перспективно использование в антифрикционных деталях в качестве наполнителей Ф-4 бронзы, которая значительно улучшает их триботехнические характеристики [6, 7], а также активна при создании адгезионных контактов с полимером.

Использование энергии взрыва для прессования порошковых смесей полимеров с наполнителем является перспективным и актуальным направлением развития способов получения полимерных КМ высокоэнергетическим воздействием, обеспечивающим одновременно формование, термодинамическую активацию и консолидацию порошков адгезионноинертных трудноперерабатываемых полимеров и металлов [2, 3].

Целью работы являлось изучение влияния режимов взрывной обработки на термический коэффициент объемного расширения (ТКОР, β) КМ на основе Ф-4, содержащих от 10 % до 30 % об. порошкообразной бронзы ПБрО5Ц5С5, с размером частиц 14–150 мкм.

Получение КМ осуществлялось взрывной обработкой (ВО) бронзофторопластовых смесей в стальных ампулах. Смеси приготавливались сухим смешиванием порошков Ф-4 и бронзы, которые перед ВО статически подпрессовывались в ампулах для достижения оптимальной пористости смеси (20–25 %) [2, 3]. Изменение интенсивности режимов ВО осуществлялось вариацией скорости детонации инициируемого заряда взрывчатого вещества, что позволяло изменять давление в ударном фронте (P) от 0,1 до 0,8 ГПа [2, 10]. Спекание полученных прессовок проводилось в ампулах при температуре 380 °С с выдержкой 15 минут на 1 мм толщины образца.

Объемное термическое расширение КМ на основе Ф-4 определялось на установке термомеханического анализа ТМИ-1 по оригинальной методике, основанной на простой форме дилатометрического анализа [1]. ТКОР определяли по следующей формуле:

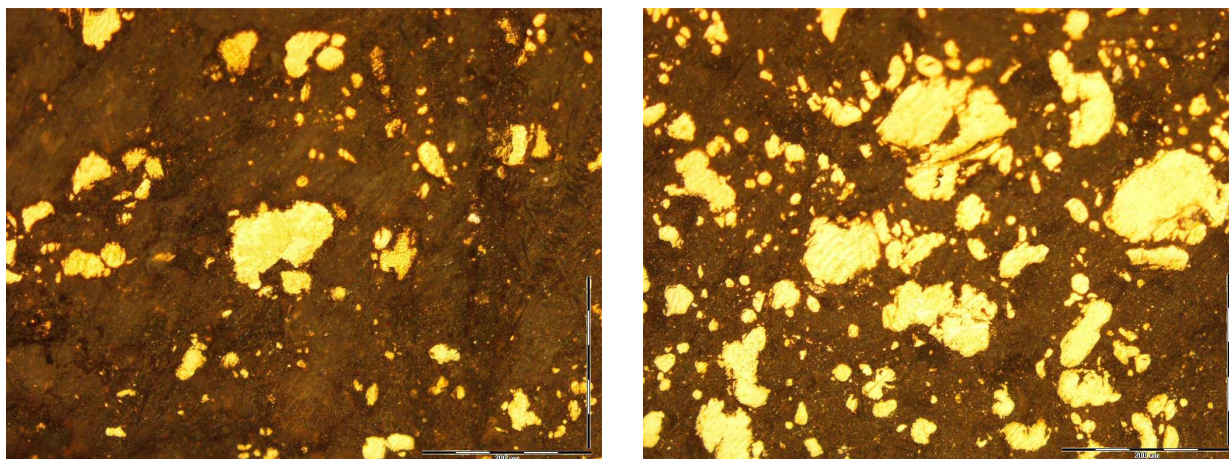
$$\beta = \frac{1}{h_0} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta t},$$

где Δh – приращение высоты образца в заданном интервале температур; $\Delta t = t_2 - t_1$ – разность температур в заданном интервале; h_0 – начальная высота образца при 22 °С. При анализе

термического поведения композита удобнее пользоваться средними значениями ТКОР в интервале температур, где $t_1 = \text{const}$, поэтому температура $t_1 = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, а t_2 соответствовала температуре нагрева (от 23 до $415 \text{ }^\circ\text{C}$).

На кривых термического расширения КМ Ф-4+бронза, микроstructures которых представлены на рис. 1, наблюдаются характерные участки (рис. 2), соответствующие определенным фазовым (аморфное и кристаллическое) и физическим состояниям (высокоэластическое и вязкотекучее) Ф-4, интервал которых определяется температурами перехода t_1 , t_2 и t_3 ($415 \text{ }^\circ\text{C}$ – температура термоокислительной деструкции Ф-4), значения которых и соответствующие им ТКОР указаны в таблице 1. В температурном интервале до t_1 происходит небольшое увеличение ТКОР (до $9\text{--}37 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$), связанное со стабильной высококристаллической структурой Ф-4. В интервале $t_1\text{--}t_2$ наблюдается резкий скачок ТКОР (до $56\text{--}100 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$), обусловленный плавлением кристаллической фазы Ф-4 ($t_{\text{пл}} = 327 \text{ }^\circ\text{C}$), так как упорядоченная структура разориентируется, в результате чего удельный объем полимера возрастает на 20–30 % [9]. В интервале $t_2\text{--}t_3 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит равномерный рост ТКОР до $63\text{--}185 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$, связанный с дальнейшим расширением аморфной фазы Ф-4 в результате снижения адгезионного и межмолекулярного взаимодействия. При температурах, близких к $415 \text{ }^\circ\text{C}$, у образцов, полученных на слабых режимах ВО, наблюдается резкий скачок ТКОР, что очевидно связано с полной потерей кристаллической фазы Ф-4.

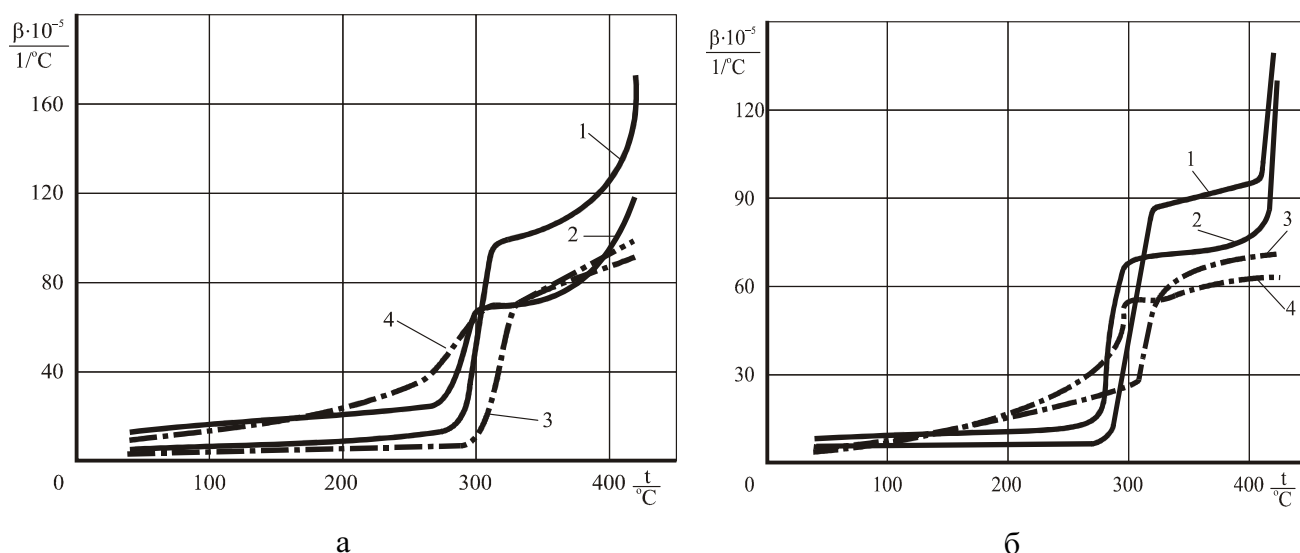
Существенные различия в значениях ТКОР КМ, полученных при различных режимах ВО, обнаруживаются только при плавлении кристаллической фазы Ф-4. Как следует из экспериментально полученных зависимостей (рис. 2, а) максимальное термическое расширение (при $t_2\text{--}t_3$) КМ с 10 % содержанием бронзы после ВО при высоких ударных давлениях ($P = 0,6\text{--}0,8 \text{ ГПа}$) (без спекания) в 1,3–2,0 раза меньше ($\beta_{415 \text{ }^\circ\text{C}} = 75\text{--}94 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$), чем после ВО при низких ударных давлениях ($P = 0,1\text{--}0,3 \text{ ГПа}$) – $\beta_{415 \text{ }^\circ\text{C}} = 100\text{--}185 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$. С увеличением концентрации бронзы с 10 % до 30 % ТКОР в интервале $t_2\text{--}t_3$ наиболее интенсивно снижается у КМ, полученных ВО при низких ударных давлениях (на $13\text{--}45 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$), а у КМ, полученных при высоких ударных давлениях, на $12\text{--}23 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$.



а

б

Рис. 1. Микроструктуры композитов фторопласт-4 + 10 % (а) и 30 % (б) бронзы (увеличение $\times 200$) после ВО: темное – Ф-4, светлое – бронза



а

б

Рис. 2. Зависимость термического коэффициента объемного расширения КМ Ф-4 + 10 % (а) и 30 % (б) бронзы от температуры, после ВО при $P = 0,1-0,3$ ГПа (кривые 1 и 2) и $P = 0,6-0,8$ ГПа (кривые 3 и 4): 1, 3 – образцы до спекания; 2, 4 – образцы после спекания

После спекания максимальные значения ТКОР ниже на $1-8 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ у КМ, полученных при более интенсивной ВО. Причем, если в КМ, полученных ВО при $P = 0,6-0,8$ ГПа после спекания ТКОР не изменяется (при 10 % бронзы) или изменяется не существенно (на $8 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$) при 30 % содержании бронзы (рис. 2, б), то в КМ после ВО при $P = 0,1-0,3$ ГПа наблюдается существенное снижение ТКОР: при 10 % наполнении в 1,5 раза (со $100-185 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ до $65-120 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$) (рис. 2, а), при 30 % наполнении в 1,0–1,2 раза (с $87-140 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ до $70-136 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$) (рис. 2, б).

Таблица 1. Характерные температуры и ТКОР КМ на основе Ф-4

Концентрация бронзы, %	Давление в ударном фронте (P), ГПа	спекание, 380 °С	t_1 , °С	$\beta_1 \cdot 10^{-5}$ 1/°С	t_2 , °С	$\beta_2 \cdot 10^{-5}$ 1/°С	β_{415} (при 415 °С), $\cdot 10^{-5}$ 1/°С
10	0,1–0,3	–	278	21	315	100	185
		+	278	37	305	65	120
	0,6–0,8	–	300	9	340	75	94
		+	265	42	315	74	93
30	0,1–0,3	–	283	10	321	87	140
		+	277	14	295	70	136
	0,6–0,8	–	308	27	326	63	71
		+	292	35	297	56	63

Выявленные особенности изменения термического расширения связаны как с количественными смесевыми закономерностями, так и с качественными структурными изменениями в КМ, а также возможным влиянием остаточных напряжений, что в совокупности обеспечивает более низкий ТКОР у композитов после ВО при $P = 0,6\text{--}0,8$ ГПа, чем после ВО при $0,1\text{--}0,3$ ГПа.

Более интенсивная взрывная обработка композиций на основе Ф-4 обеспечивает более сильное адгезионное взаимодействие между полимером и металлом, что является результатом быстротечного действия более высоких энергий взрыва [3, 4]. В результате при передаче тепла упрочняющая фаза выполняет функцию узлов сетки, препятствующих тепловому перемещению макромолекул и их сегментов, что проявляется в снижении термического расширения КМ после более интенсивной ВО. За счет усиления взаимодействия между Ф-4 и бронзой также увеличивается доля межфазной зоны, которая, имея более аморфную структуру, вносит меньший вклад в общее термическое расширение КМ. При этом с увеличением концентрации металла до 30 %, одновременно с ростом объема межфазной зоны, усиливается эффект самоармирования полимера, что еще больше снижает термическое расширение КМ.

Ближкие деформации до и после спекания образцов, полученных на более интенсивных режимах ВО, подтверждают участие большего объема полимера в адгезионном взаимодействии и усилении межмолекулярного взаимодействия в межфазном слое, в отличие от слабых режимов ВО, где полимер спекается, как в малонаполненных композициях. Более высокая деформация при нагреве образцов с 30 % содержанием бронзы после низких давлений ВО и спекания подтверждает недостаточную реализацию адгезионной прочности полимера с металлическим наполнителем, который играет роль дефектов и способствует разрыхлению композиционной смеси в отличие от

малонаполненных (10 % бронзы) и обладающих высокой адгезионной прочностью после ВО. Вероятно, что при спекании образцов после ВО при $P = 0,1-0,3$ ГПа происходит резкое изменение напряженно-деформированного состояния полимера, в результате чего происходит разрыв слабых адгезионных связей полимер-металл и после охлаждения по границам металлических частиц могут образовываться поры. Это еще раз подтверждает хорошее взаимодействие Ф-4 с бронзой при интенсивной взрывной обработке и монолитизации полимера с меньшими объемными изменениями, а, следовательно, с малой усадкой при спекании, что особенно важно при производстве металлополимерных изделий.

Таким образом, установлено, что с ростом ударных давлений ВО происходит усиление адгезионного взаимодействия между Ф-4 и металлом в КМ, с увеличением межфазного слоя. В результате упрочняющая фаза выполняет функцию узлов сетки, препятствующих перемещению сегментов макромолекул, что сопровождается снижением коэффициента термического расширения и, следовательно, повышается эксплуатационная термостабильность антифрикционных изделий на основе Ф-4.

Автор выражает благодарность Адаменко Н. А. и Казурову А. В. за участие в проведении экспериментов и обсуждение статьи.

Список литературы

1. Адаменко Н. А., Казуров А. В., Фам А. Х. Термомеханические свойства меднофторопластовых композитов // Пластические массы. – 2006. – № 12. – С. 13-16.
2. Адаменко Н. А., Трыков Ю. П., Казуров А. В. Свойства железфторопластового композита, полученного взрывным прессованием в ампулах // Перспективные материалы. – 2003. – № 4. – С. 83-86.
3. Адаменко Н. А., Фетисов А. В., Казуров А. В. Взрывная обработка металлополимерных композиций. – Волгоград, 2007. – 240 с.
4. Белый В. А. Металлополимерные материалы и изделия. – М.: Химия, 1979. – 135 с.
5. Бузник В. М. Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4. – № 11–12. – С 35-41.
6. Испытания металлофторопластовых листовых антифрикционных материалов при скоростях скольжения до 3 м/с / В. Н. Корнопольцев, Н. В. Корнопольцев, Д. М. Могнонов // Трение и износ. – Т. 30. – 2009. – № 4. – С. 385-389.
7. Исследование влияния модификаторов и наполнителей фторопласта на основные триботехнические характеристики бронзофторопластовых подшипников / Герцык М. А. и др. // Вопросы материаловедения. – 2001. – № 2. – С. 148-156.
8. Охлопкова А. А., Виноградов А. В., Пинчук Л. С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. – Гомель: ИММС НАНБ, 1999. – 164 с.

9. Промышленные полимерные композиционные материалы. Пер. с англ. / Под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472 с.
10. Рогозин В. Д., Казуров А. В., Адаменко Н. А. Анализ параметров взрывного прессования металлополимерной смеси в цилиндрической ампуле // Известия Волгоградского гос. технического университета. Сер. Проблемы материаловедения, сварки, прочности в машиностроении. – 2008. – № 10 (48). – Вып. 2. – С. 42-44.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-2425.2011.8., гранта РФФИ № 10-03-97016, проекта 2.1.2/3082 целевой программы Рособразования.

Рецензенты:

Запороцкова И. В., д.ф.-м.н., профессор кафедры, зав. кафедрой «Судебной экспертизы и физического материаловедения» ВолГУ, Волгоградский государственный университет, г. Волгоград.

Каунов А. М., д.т.н., профессор кафедры «Теория и методика трудового обучения и воспитания» ВГСПУ, Волгоградский государственный социально-педагогический университет, г. Волгоград.