
НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 620.1.08

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАДИАЦИОННО-УПРОЧНЕННОГО ФТОРОПЛАСТА

© 2023 г. В. В. Алисин^{1,*}, А. Ю. Албагачиев¹, М. Н. Ерофеев¹, В. Ф. Юдкин¹

¹Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

*e-mail: vva-imash@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 14.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

В статье рассматриваются вопросы влияния температуры на механические свойства фторопласта обработанного λ -излучением выше точки плавления. Обосновывается утверждение о высокой эффективности этой упрочняющей технологии на трибологические свойства пары трения фторопласт–сталь. Методом кинетического микроиндентирования в условиях нагрева исследуются изменения механических свойств в тонком поверхностном слое фторопласта в результате нагрева до 400°C. Анализируются твердость материала, модуль упругости, общая работа при индентировании и ее упругая часть. Предлагается применять пары трения, содержащие радиационно-упрочненные фторопластовые детали, в аксиально поршневых насосах гидравлических систем для повышения вероятности безотказной работы.

Ключевые слова: фторопласт, композиты с матрицей из фторопласта, радиационное упрочнение фторопласта, механические свойства полимерных композитов, кинетическое микроиндентирование, температурные характеристики фторопласта

DOI: 10.31857/S023571192304003X, **EDN:** XURHMR

В уплотнительной технике широко применяются полимерные материалы. Среди антифрикционных материалов выделяется фторопласт, потому что обладает лучшими антифрикционными свойствами. Относительно невысокие механические свойства фторопласта и малая износостойкость ограничивают применение фторопласта. Для улучшения объемных свойств применяют полимерные композиты с матрицей из фторопласта. Известно применение разнообразных материалов в качестве наполнителя композита, которые улучшают механические свойства в объеме композита [1, 2] и косвенно влияют на трибологические свойства поверхностного слоя, однако износостойкость поверхностного слоя в основном определяется свойствами фторопласта. Для улучшения механических свойств поверхностного слоя применяют различные технологии. В работе [3] исследована структура фторопласта, подвергнутого γ -облучению дозами 10–500 Мрад. Образцы анализировались методом ядерного магнитного резонанса. Установлено, что при облучении фторопласта преобладает процесс сшивания. В работе [4] выполненным термомеханическим анализом пленки полимера на основе фторопласта показано, что при рентгеновском облучении происходит эффективное преобразование аморфных структур полимерной псевдосети в кристаллические сети. В работе [5] изучена модификация поверхности полимерного материала на основе фторопласта путем обработки аргоновой плазмой. Показано, что химические физические эффекты играют важную роль в адгезии. В работе [6] изучено влияние ра-

диочастотной плазменной обработки волокон из полиоксадиазола в среде тетрафторэтилена на структуру, механические и трибологические свойства волокнистого композита. Установлено, что обработка волокон повышает плотность композита, термостойкость, механическую прочность и улучшает его трибологические характеристики. В работе [7] исследована возможность улучшения механических свойств материала на основе фторопласта 4 путем взрывного прессования порошковых композиционных смесей в стальной цилиндрической ампуле при давлении 0.8 ГПа. Показано, что данная технология позволяет получать уплотненные материалы из композитной смеси с высокими свойствами. В работе [8] достигнуто улучшение свойств наноструктурированных растянутых мембран из материала на основе фторопласта путем имплантации PS (17–76 мас.%) методом термической полимеризации. В работе [9] предложен способ формирования композиционных антифрикционных покрытий на магниевом сплаве Mg–Mn–Se путем формирования керамического слоя с использованием плазменного электролитического окисления и последующего распыления суспензии политетрафторэтилена. Включение фторполимера более чем на 32% увеличивает величину нагрузки, при которой происходит истирание покрытия к подложке, и уменьшает износ покрытия. Установлено, что композитные покрытия обладают гидрофобными свойствами. В работе [10] изучено влияние технического углерода на структуру, прочность и трибологические свойства композитов на основе фторопласта в диапазоне содержания наполнителя 10 мас.%. Установлено, что максимальное повышение износостойкости композитов из фторопласта достигается при заполнении 1 мас.% для наполнителя технического углерода. Современное состояние исследования влияния гамма-облучения на структуру и свойства ПТФЭ позволило установить природу механизма изнашивания и разработать [11] систематику структурных элементов из фторопласта, облученного выше точки плавления. В процессе трения участвует тонкий приповерхностный слой фторопласта, механические свойства которого мало изучены, а в области повышенных температур крайне малы. Практически единственный способ оценки механических свойств поверхностного слоя состоит в кинетическом микроиндентировании.

Цель настоящей статьи состоит в определении механических свойств поверхностного слоя фторопласта в условиях повышенных температур методом кинетического микроиндентирования.

Материалы. Объектом исследования был выбран фторопласт-4 (ГОСТ 10007-80) пруток в исходном состоянии и прошедший радиационную обработку выше точки плавления. Для трибологических испытаний контртелом выбран титановый сплав ВТ-9.

Оборудование и методики испытаний. Опыты проводились на кинетическом микротвердомере MNT_Z_AE_000 фирмы CSM Instruments (Швейцария) в соответствии со стандартом ISO/DIS 14577-1:2002. В экспериментах использована алмазная четырехгранная пирамида Виккерса. Методика проведения испытаний детально описана в [12]. Прибор относится к классу приборов для определения микромеханических свойств (микротвердости, упругих и пластических характеристик поверхности и т.д.) материалов и покрытий методом вдавливания индентора в испытываемую поверхность. Выходные параметры результатов испытания отображаются в форме первичных кинетических диаграмм внедрения в координатах сила F – глубина отпечатка h .

Трибологические испытания проведены на трибометре [13] с возвратно-поступательным движением в условиях сухого трения.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Применяемое оборудование по завершению опыта делает автоматически распечатку результатов, которые зависят от заданного значения коэффициента Пуассона, определяемого другим самостоятельным экспериментом. Необходимо ввести коэффициент Пуассона в зависимости от типа материала испытываемого образца. Для фторопласта принято значение 0.2. Вследствие микронеоднородности свойств фторопласта отпечатки на поверхности образца

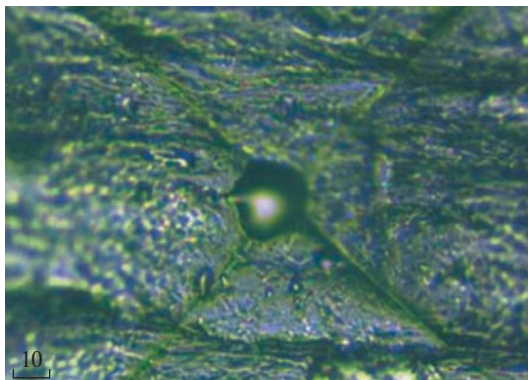


Рис. 1. Фотография отпечатка следа от вдавливания индентора Виккерса при нагрузке 1 Н и температуре 80°C в радиационно-упрочненный образец фторопласта.

не имеют четких границ (рис. 1) и все определяемые параметры механических свойств есть результат аналитической обработки экспериментальной диаграммы зависимости глубины индентора от нагрузки.

Применительно к инженерным задачам трибологии интерес представляют следующие параметры определяемые методом индентирования: H — твердость индентирования; E — модуль упругости индентирования, МПа; $h_{\max}$ — максимальная глубина индентирования, мкм; $W_{\text{упр}}$ — работа при упругой деформации индентирования (энергия упругого восстановления отпечатка после разгрузки), мкДж; $W_{\text{пласт}}$ — работа при пластической деформации индентирования (энергия, поглощенная в цикле “нагружение–разгрузка”, мкДж; $W_{\text{общ}}$ — общая (полная) механическая работа индентирования, мкДж, $W_{\text{общ}} = W_{\text{упр}} + W_{\text{пласт}}$; e — упругая составляющая работы индентирования, %; $e = W_{\text{упр}}/W_{\text{общ}} \times 100$, %; K_p — пластическая составляющая работы индентирования; $K_p = 1 - e$.

Фактически коэффициент K_p отражает необратимые потери энергии при вдавливании индентора, которые состоят из собственно потерь энергии на совершении пластических деформаций и потерь энергии, затрачиваемой на хрупкое разрушение (трещинообразование).

При нагревании материалы деградируют. Это относится также к механическим свойствам. Мерой деградации материалов с увеличением температуры примем изменение параметра при нагреве на 100°C, где δ_H — скорость деградации материала по критерию твердости; δ_E — скорость деградации материала по критерию упругости.

При внешнем сходстве диаграмм внедрения индентора в образец при нагрузке 1 Н в поверхность образца в исходном состоянии и после радиационной обработки имеются большие отличия. В условиях рабочей температуры 80°C в исходном состоянии образца глубина вдавливания индентора составляет примерно 45 мкм, а для облученного образца 32 мкм. Так как твердость поверхности обратно пропорциональна квадрату глубины, это подтверждает существенную эффективность упрочняющей радиационной обработки.

Температурный диапазон практического применения полимеров может достигать 400°C. Для выяснения поведения фторопласта в области высоких температур был выполнен цикл дюраметрических испытаний в условиях ступенчатого нагрева образцов с шагом 80°C и 3-кратной повторностью каждого испытания. По результатам испытаний были рассчитаны средние значения каждого параметра, по которым был выпол-

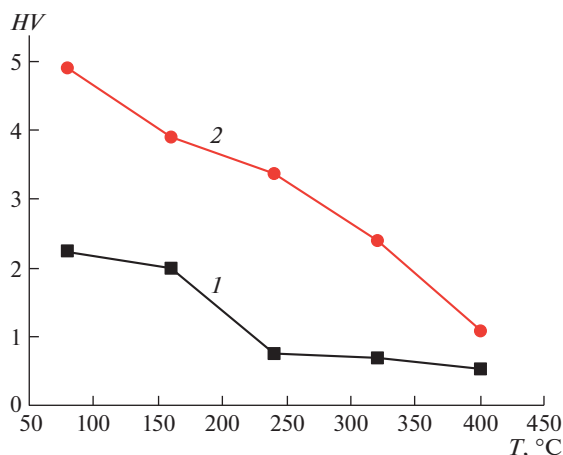


Рис. 2. Зависимость твердости фторопласта от температуры: 1 – исходный материал; 2 – радиационно-упрочненный.

нен анализ температурной зависимости параметра. На рис. 2 приведены изменения твердости образцов при увеличении температуры.

Упрочненный фторопласт по критерию твердости сохраняет работоспособность до 350°C, что примерно в 2 раза больше, чем исходный образец. Абсолютная величина твердости в начале испытаний при 80°C также существенно больше у упрочненного образца. Темп деградации упрочненного образца с увеличением температуры $\delta_{\text{Ну}} = 11.8 \text{ МПа}/100^\circ\text{C}$ выше, чем у исходного образца $\delta_{\text{Н}} = 5.3 \text{ МПа}/100^\circ\text{C}$. На рис. 3 приведены изменения модуля упругости образцов при увеличении температуры.

Общий характер изменения модуля упругости от температуры практически полностью повторяет зависимости от температуры. Однако по упругим свойствам темп деградации материалов существенно отличается для упрочненного образца $\delta_{\text{Ну}} = 196 \text{ МПа}/100^\circ\text{C}$ выше, чем у исходного образца $\delta_{\text{Ну}} = 93 \text{ МПа}/100^\circ\text{C}$. Глубину исследованного поверхностного слоя можно оценить по максимальной глубине индентирования равной 114 мкм.

На рис. 4 приведена температурная зависимость общей механической работы индентирования, мкДж.

В условиях относительно невысоких температур (до 160°C) соотношение между величинами общей механической работы индентирования постоянно, хотя для упрочненного фторопласта она значительно ниже, чем исходного. Это означает, что деформационная составляющая коэффициента трения упрочненного образца всегда будет меньше, чем у исходного и соответственно износостойкость упрочненного образца всегда будет выше. При нагреве выше 160°C общая механическая работа индентирования исходного образца значительно возрастает, что приводит к повышенному износу фторопласта. Соотношение между упругими и пластическими деформациями приведено на рис. 5. Это соотношение важно для понимания природы фрикционного взаимодействия материалов.

В интервале температур 80–160°C увеличение доли пластических деформаций означает: усиление роли контактных трибологических процессов с необратимыми деформациями, которые увеличивают тепловыделение на контакте; повышение роли малоциклового усталости на формирование частиц износа, которое проявляется в форме увеличения износа поверхностей трения. Эти соотношения очень близки для упрочненного и исходного образцов фторопласта, хотя во всем температурном диапа-

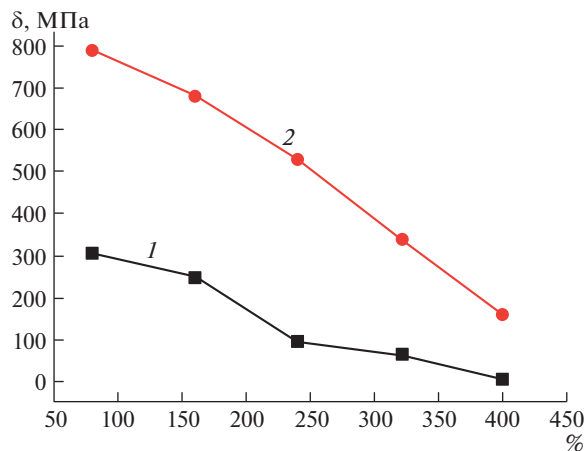


Рис. 3. Зависимость модуля упругости фторопласта от температуры: 1 — исходный материал; 2 — радиационно-упрочненный.

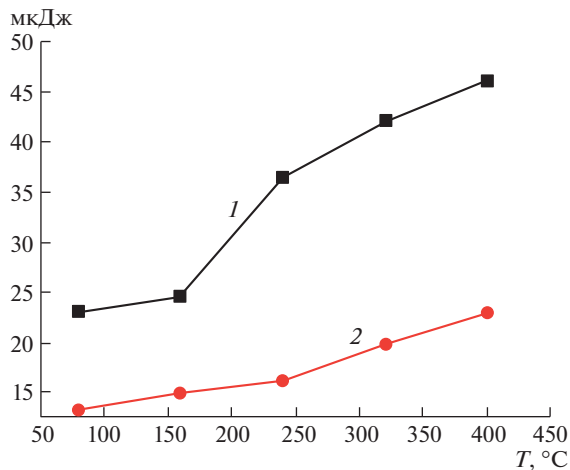


Рис. 4. Зависимость общей механической работы индентирования фторопласта от температуры: 1 — исходный материал; 2 — радиационно-упрочненный.

зоне для упрочненного фторопласта доля упругой составляющей работы индентирования меньше. Можно отметить резкое возрастание доли упругой составляющей работы индентирования после нагрева до 160°C, причину которой следует искать в изменениях структуры материала, а именно переходе кристаллической структуры к аморфной. Предельной температурой работы фторопластовых уплотнений считается 240–260°C. В табл. 1 приведены результаты измерений параметров механических свойств для температуры 80°C и 240°C.

Трибологические испытания фторопласта проведены продолжительностью 10 часов, износ образцов определялся весовым методом с пересчетом на линейный износ. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

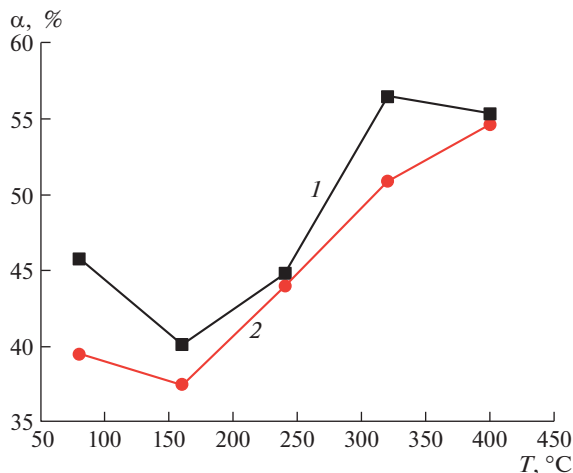


Рис. 5. Зависимость упругой составляющей работы индентирования фторопласта от температуры: 1 – исходный материал; 2 – радиационно-упрочненный.

Экспериментально установлено, что износостойкость радиационного фторопласта существенно (в 6 раз) выше, чем неупрочненного.

Закключение. 1. Выполненные методом кинетического микроиндентирования сравнительные испытания образцов фторопласта показали, что гамма-облучение образцов, облученных выше точки плавления, влияет на механические свойства фторопласта, примерно в 2 раза увеличивая твердость, повышая модуль упругости, приводит к возрастанию доли упругих деформаций на контакте, увеличению стойкости фторопласта к воздействию температуры. По совокупности характеристик механических свойств можно ожидать значительного улучшения трибологических свойств пар трения, содержащих радиационно-упрочненный фторопласт. **2.** В следящих гидравличе-

Таблица 1. Характеристики механических свойств фторопласта

Температура, °C	Состояние	HV	E , МПа	h_m , мкм	W_1 , мкДж	W_2 , мкДж	W , мкДж	e
80	исходный	2.7	410	46.1	7.45	10.7	18.2	50.0
	упрочненный	4.9	790	33.9	5.21	7.66	12.87	40.5
240	исходный	0.8	100	86.1	16.4	18.7	35.14	46.8
	упрочненный	3.1	480	42.8	7.38	9.83	17.21	42.8

Таблица 2. Результаты трибологических испытаний фторопласта по титановому сплаву

Пара трения	Плотность, г/см ³	h_L , м	H_L , м	f_k	Интенсивность износа
ВТ9* Фторопласт 4	4.5	9.55×10^{-6}	3.12×10^{-5}	0.075	2.16×10^{-7}
	2.3	2.17×10^{-5}			
ВТ9* Фторопласт 4**	4.5	1.11×10^{-7}	5.11×10^{-6}	0.028	3.55×10^{-8}
	2.3	5.00×10^{-6}			

ских приводах в аксиально-поршневых насосах применяют полимерные композиционные материалы с матрицей фторопласта. Допустимый износ очень маленький. В этих конструкциях в полимерных композитах изнашивается по существу только фторопласт, поэтому применение пар трения содержащих радиационно-упрочненные фторопластовые детали аксиально поршневых насосов позволит существенно увеличить износостойкость.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адаменко Н.А., Большасов Е.Н., Бузник В.М. и др. Фторполимерные материалы / Отв. ред. В.М. Бузник. Томск: Изд-во НТЛ, 2017. С. 596.
2. Коцеев А.П., Перов А.А., Горохов П.В., Заринов Н.В., Терешенков А.В., Хатинов С.А. Композиты политетрафторэтилена и детонационных наноалмазов: химическое взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей и его влияние на свойства композита // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 960.
3. Temnikov A.N., Fedotov V.D., Logunov V.M. Effect of γ -radiation on the phase structure and molecular mobility of modified polyvinylidene fluoride // Polymer Science U.S.S.R. 1986. V. 28. № 1. P. 90.
[https://doi.org/10.1016/0032-3950\(86\)90012-2](https://doi.org/10.1016/0032-3950(86)90012-2)
4. Olkhov Y.A., Allyarov S.R., Vasiliiu M., Dixon D.A., Frolov I.A., Demidov S.V. Effect of X-ray beam on the molecular–topological structure of the surface of kynar polyvinylidene fluoride resin // J. of Fluorine Chemistry. 2019. V. 226. 109338.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.06.004>
5. Duca M.D., Plosceanu C.I., Pop T. Surface modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under rf Ar plasma // Polymer Degradation and Stability. 1998. V. 61. № 1. P. 65.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00130-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00130-4)
6. Aderikha V.N., Shapovalov V.A. Mechanical and tribological behavior of PTFE–polyoxadiazole fiber composites. Effect of filler treatment // Wear. 2011. V. 271. № 5–6. P. 970.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.04.011>
7. Adamenko N., Agafonova G., Kazurov A., Savin D., Sedov E. Explosive pressing of fluoroplastic composites // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 19. (5). P. 2248.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.545>
8. Abdrashitov E.F., Kritskaya D.A., Bokun V.C., Ponomarev A.N., Novikova K.S., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A. Synthesis and properties of stretched polytetrafluoroethylene-sulfonated polystyrene nanocomposite membranes // Solid State Ionics. 2016. V. 286. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.025>
9. Mashatalyar D.V., Nadaraia R.V., Imshinetskiy L.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // J. of Magnesium and Alloys. 2022. V. 10. № 4. P. 1033.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.07.020>
10. Aderikha V.N., Shapovalov V.A. Effect of filler surface properties on structure, mechanical and tribological behavior of PTFE-carbon black composites // Wear. 2010. V. 268. № 11–12. P. 1455.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.02.022>
11. Хатинов С.А., Садовская Н.В., Обвинцев А.Ю., Касаткин А.Н. Исследование надмолекулярной структуры ПТФЭ с использованием двухстадийного химического травления поверхности. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 11. С. 72.
12. Алисин В.В., Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Нелюбова О.А., Табачкова Н.Ю., Чуриалева О.Н. Исследование механических свойств кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония методом кинетического микроиндентирования // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 609.
13. Alisin V. Dry friction of ceramic materials based on zirconium dioxide on hard chromium coating // AIP Conference Proceedings. 2021. V. 2402. 020043.