УДК 691.175.2

КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ Al–Cu–Fe С УЛЬТРАНИЗКИМ ИЗНОСОМ: МОРФОЛОГИЯ, ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2018 г. М. Б. Цетлин*, А. А. Теплов, С. И. Белоусов, С. Н. Чвалун, Е. А. Головкова, С. В. Крашенинников, Е. К. Голубев, Е. Б. Пичкур, П. В. Дмитряков, А. И. Бузин

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123098 Москва, Россия

**E-mail: mbtsetlin@mail.ru*

Поступила в редакцию 14.03.2017 г.

Приготовлены образцы композитов, в которых в качестве матрицы был использован политетрафторэтилен, а в качестве наполнителя – порошок квазикристалла Al–Cu–Fe концентрации 0, 1, 2, 4, 8, 16 и 32 об.%. Проведены электронно-микроскопические исследования структуры образцов, изучено влияние наполнителя на степень кристалличности и температуры плавления и разложения образцов, проведены механические испытания на растяжение и трибологические испытания. Образцы композитов с содержанием наполнителя 4, 8, 16 и 32 об.% обнаружили ультранизкий износ с коэффициентом изнашивания $K < 5 \times 10^{-7}$ мм^3/Н·м. Наиболее высокая износостойкость, превышающая износостойкость ненаполненного политетрафторэтилена в 2200–3100 раз, зарегистрирована в композитах с наполнителем концентрации 16 об.%. Повышение износостойкости связывается с образованием на поверхности трения тонкой корки, содержащей квазикристаллические частицы размером 0.2–0.3 мкм, обнаруженной методами растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным анализом.

Ключевые слова: износостойкость, квазикристалл, композит, коэффициент трения, политетрафторэтилен, трибологические свойства, фторполимер.

DOI: 10.7868/S0207352818030137

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений получения материалов для узлов трения является применение обладающих высокими антифрикционными свойствами полимеров, таких как политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилен и другие. Преимущество полимерных антифрикционных материалов состоит в их высокой химической стойкости, низкой удельной массе, хороших прочностных характеристиках и низкой стоимости. В ряду полимеров, перспективных для триботехнических применений, особое место занимает ПТФЭ благодаря наиболее низкому коэффициенту трения, значения которого, по данным разных авторов, находятся в пределах от 0.04 до 0.15 [1–7]. Недостатком ПТФЭ является относительно низкая износостойкость, которую можно повысить введением наполнителей. Введение наполнителей может преследовать и другие цели, например, повышение механической прочности, твердости, а также снижение себестоимости. Большое число исследований посвящено влиянию на триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и других полимеров керамических наполнителей, таких как нитриды, оксиды и оксинитриды переходных металлов и алюминия, благодаря их твердости, прочности, износо- и термостойкости [8]. Меньше исследованы [9–16] в качестве наполнителей полимеров близкие по свойствам к керамикам квазикристаллические сплавы (Al–Cu–Fe и другие), которые характеризуются низкой поверхностной энергией, высокой твердостью, низкими смачиваемостью и коэффициентом трения [17]. Перспективность приготовления композитов с дисперсными квазикристаллическими наполнителями была отмечена в [18, 19]. Введение порошка квазикристаллического сплава Al–Cu–Fe в различные полимеры дало положительный эффект с точки зрения износостойкости [9–11, 16]. Рост характеристик композитов на основе сополимера этилен–тетрафторэтилен (ЭТФЭ) [16] был объяснен в рамках предположения о хорошей адгезии частиц наполнителя к фторполимерной матрице, в отличие от композитов сверхвысокомолекулярный

полиэтилен (СВМПЭ) / квазикристаллический Al–Cu–Fe [15], где улучшение не наблюдалось из-за предполагаемого выкрашивания частиц наполнителя из полимерной матрицы. В продолжение исследования влияния квазикристаллического наполнителя Al–Cu–Fe на трибологические и другие свойства полимерных композитов [14–16] в настоящей работе изучены композиты, в которых в качестве матрицы был использован ПТФЭ. Измерены износостойкость, коэффициент трения, проведены гравиметрический и дифференциально-термический анализы композитов с наполнителями разной концентрации. Поскольку механические свойства, такие как модуль упругости, предел текучести и прочность, являются важнейшими характеристиками материала, определяющими возможность его практического использования [20–22], для определения этих параметров проведены также испытания на одноосное растяжение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы композитов был использован порошок ПТФЭ марки фторопласт-4 ПН. Были изготовлены образцы композита, содержащего 0, 1, 2, 4, 8, 16 и 32 об.% квазикристалла. Приготовление квазикристаллических порошков, используемых в качестве наполнителя, и их диагностика описаны в [15]. Порошки представляли собой однофазный квазикристалл Al–Cu–Fe. Кривая распределения частиц по размерам характеризовалась максимумом при 6 мкм и значительной долей частиц субмикронного размера.

Процесс получения полимерных композитов состоял из трех операций. На первой стадии порошок ПТФЭ просеивали через сито с размером ячейки 1 мм и смешивали в определенной пропорции с порошком квазикристалла Al–Cu–Fe в двухшнековом смесителе при комнатной температуре и скорости вращения шнеков 50 об./мин в течение 10 мин. На втором этапе из смеси порошков при помощи гидравлического ручного пресса изготавливали диски диаметром 50 мм, толщиной 2 мм при комнатной температуре и удельном давлении 29.4 ± 2.4 МПа (300 ± 25 кгс/см^2), выдерживая под давлением в течение 10 мин. Затем пресс-форму с заготовкой помещали в электропечь. Температуру поднимали до 350 °C со скоростью 6 град/мин, затем до 375 °C со скоростью 1 град/мин. При температуре 375±5 °C образец выдерживали в течение 13 ч, после чего охлаждали до 200 °C со скоростью 6 град/мин. Затем печь выключали, и после охлаждения до температуры 50 °C образец вынимали из печи.

Механические испытания проводили с помощью разрывной машины Instron 5965 по стандарту ASTM D 638 в режиме постоянной скорости движения зажимов (1 мм/мин) при непрерывной фиксации деформации и нагрузки на образце вплоть до разрыва.

Для определения температуры и энтальпии плавления, а также степени кристалличности образцов использовали дифференциальный сканирующий калориметр PerkinElmer DSC 8500. Измерения проводили в потоке азота (скорость потока 20 мл/мин) в следующем режиме: выдерживание в течение 1 мин при 50 °C, нагрев до 350 °C со скоростью 20 град/мин. Для определения термостойкости использовали термогравиметрический анализатор PerkinElmer Pyris1TGA. Измерения проводили в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 град/мин в потоке азота 100 мл/мин.

Морфологию и элементный анализ образцов исследовали в растровых электронно-ионных микроскопах Helios 600 и Versa 3D (FEI, США) при ускоряющем напряжении 2–30 кВ, оборудованных системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDAX, США). Использовали детекторы вторичных электронов и детекторы обратно рассеянных электронов. В последнем случае более тяжелые атомы наполнителя выглядят более светлыми и хорошо выделяются на фоне полимерной матрицы. В то же время при работе в моде вторичных электронов доступно большее количество информации о деталях рельефа и достигается лучшее пространственное разрешение.

Для получения информации о поперечном профиле поверхностного слоя применялась методика травления фокусированным ионным пучком: вытравливали лунку с вертикальной стенкой и получали электронно-микроскопическое изображение этой стенки. Для устранения артефактов перед ионным травлением на поверхность образца в камере микроскопа при помощи газоинжекционной системы напыляли пленку платины, а финишное травление стенки проводили при малой величине ионного тока.

Материал для электронно-микроскопических исследований вырезали из образцов, подвергавшихся разрыву при механических испытаниях (из шейки разрыва и неповрежденной части). Перед экспериментом образцы надрезали и раскалывали в жидком азоте. На поверхность скола в большинстве случаев напыляли аморфный углерод, чтобы уменьшить эффект зарядки поверхности под электронным лучом. Для получения информации об изменении морфологии и состава поверхности в процессе трения исследовали образцы после трибологических экспериментов. В этом случае на поверхность образца также напыляли аморфный углерод.

Коэффициент трения измеряли с помощью прибора T-01M (Institute for sustainable technologies, Poland) по схеме “штифт–диск” (pin-on-disk),

когда образец в форме диска диаметром 4 мм и толщиной 2 мм прижимали к стальному вращающемуся диску диаметром 70 мм. Образцы для измерения коэффициента трения вырубали из той же пластины, что и для механических испытаний. Диаметр дорожки трения составлял 50 мм, нагрузка 20 Н, скорость вращения 300 об./мин. До и после измерений коэффициента трения образец взвешивали, и потеря массы служила мерой износа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства. На рис. 1 представлены кривые напряжение–деформация, построенные по результатам испытаний на растяжение образца ненаполненного ПТФЭ и образцов композиционных материалов ПТФЭ/квазикристаллический Al–Cu–Fe с разным содержанием наполнителя. На деформационных кривых всех образцов наблюдался линейный участок, по наклону которого определяли модуль Юнга, затем отклонение от линейности и участок, близкий линейному, но с менее крутым наклоном. При дальнейшем растяжении образцов с концентрациями наполнителя c от 0 до 4 об.% наблюдался более крутой подъем, напряжение достигало максимального значения (в данном случае равного пределу прочности) σ_{max}, после чего происходил разрыв. Кривые для образцов с более высоким содержанием наполнителя отличались тем, что участок с более крутым подъемом не наблюдался, а σ_{max} и максимальное относительное удлинение ε_{max} с ростом концентрации c быстро падали. Во всех испытанных образцах разрыв происходил по дефектам, что увеличивало разброс σ_{max} и ε_{max}. Эволюцию характера деформационных кривых с увеличением c можно трактовать как следствие снижения подвижности макромолекул благодаря их взаимодействию с частицами наполнителя: сначала исчезает участок с деформацией течения, затем сокращается участок вынужденной эластической деформации. При высоких c характер кривых становится типичным для хрупкого разрушения. На рис. 2 приведены зависимости E, σ_{max} и ε_{max} от c. С увеличением количества наполнителя механические свойства композита существенно изменяются: E имеет максимум при 8 об.%, а значения σ_{max} и ε_{max} снижаются, на зависимостях наблюдаются плато в области 1–4 об.%.

Степень кристалличности композитов ПТФЭ/квазикристаллический Al–Cu–Fe. На деформационно-прочностные и трибологические характеристики полимеров действуют многие факторы, одним из которых является степень кристалличности. Степень кристалличности, температура и теплота плавления исследованных образцов композитов приведены в табл. 1 (при расчетах для степени кристалличности 100% принята теплота плавления 68.5 Дж/г [23]).

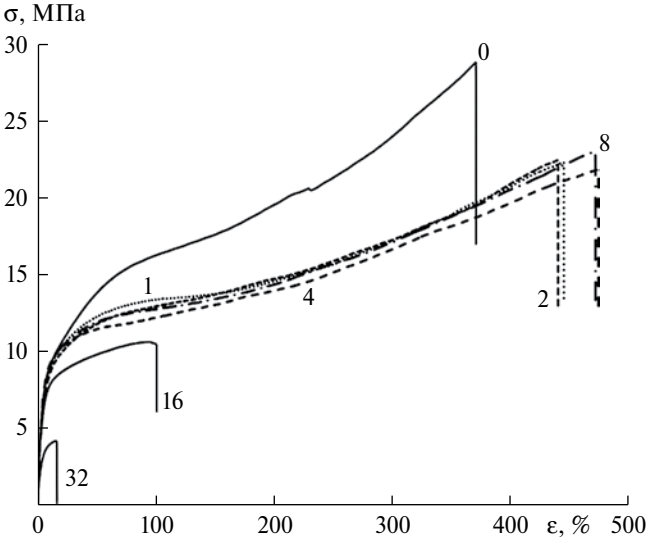

Рис. 1. Деформационные кривые образцов ПТФЭ и композитов ПТФЭ/квазикристаллический Al–Cu–Fe. Цифры возле кривых указывают содержание наполнителя в об.%.

Введение 1 об.% наполнителя приводит к росту объема кристаллической фазы (почти на 10%). В дальнейшем с увеличением содержания наполнителя наблюдается общая тенденция к слабому увеличению степени кристалличности. Этот результат не является удивительным, поскольку дисперсные наполнители могут играть роль центров кристаллизации в результате взаимодействия их с полимерной матрицей на основе физической адсорбции или химической связи [24], и во многих полимерах введение таких наполнителей приводит к увеличению степени кристалличности. Причем влияние поверхности как центра образования зародышей реализуется при умеренном взаимодействии: сильное взаимодействие полимера с поверхностью замедляет кристаллизацию, а слабое не влияет на нее [24]. Таким образом, можно сделать предположение об умеренной адгезии квазикристаллического Al–Cu–Fe и ПТФЭ. Причиной умеренной адгезии может быть то обстоятельство, что при определенных условиях фторполимер может стать химически активным по отношению к алюминию при температурах заметно ниже температуры пиролиза [25].

Увеличение степени кристалличности в частично кристаллических полимерах, как правило, приводит к росту прочности и модуля упругости, это связано в первую очередь с более высокой плотностью кристаллической фазы. Однако в случае ПТФЭ с увеличением степени кристалличности предел прочности при растяжении снижается [26]. Введение в ПТФЭ квазикристаллического наполнителя также не привело к росту прочности. Увеличение содержания наполнителя сопровождается понижением σ_{max} (рис. 2). Это можно объяснить тем, что в наполненных полимерах большая

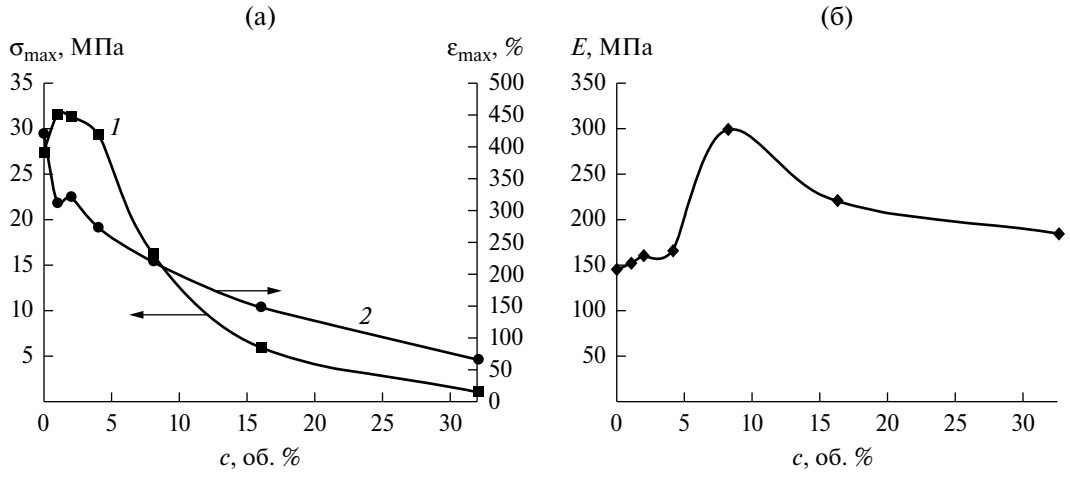

Рис. 2. Зависимость предела прочности σ_{max} (*1*), предельного относительного удлинения ε_{max} (*2*) (а) и модуля упругости *E* (б) от концентрации наполнителя *c*.

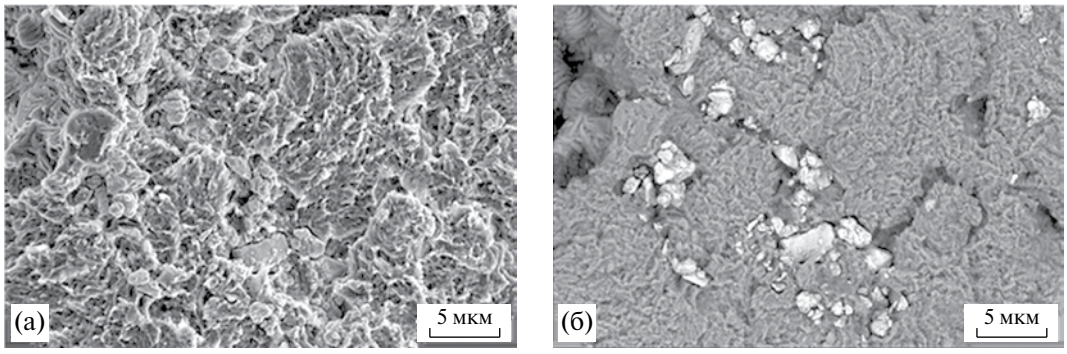

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение скола композитного образца ПТФЭ + 1 об.% наполнителя, полученное в режиме: а – вторичных электронов; б – обратно рассеянных электронов.

разница в модулях упругости приводит в процессе деформирования на границе раздела полимер–наполнитель к локальным перенапряжениям, способствующим преждевременному образованию магистральных трещин. Это характерно для наполненных систем, в которых размер частиц наполнителя превышает некую критическую величину (как правило, несколько сотен нанометров) [27]. Также известным является факт преимущественной концентрации введенного наполнителя в аморфных областях полимера, что может затруднить ориентацию макромолекул в этих областях при растяжении и привести к снижению прочности с увеличением содержания наполнителя [28]. Как будет показано ниже при рассмотрении результатов, полученных методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), в исследованных композитах преимущественная концентрация наполнителя наблюдается в аморфных областях.

Исследование композитных образцов ПТФЭ/квазикристаллический Al–Cu–Fe с помощью РЭМ. На рис. 3 представлены изображения скола недеформированной части образца, содержащего 1 об.% квазикристалла, полученные в режиме сбора вторичных и обратно рассеянных электронов. На рис. 3б очень хорошо видны частицы наполнителя, в то время как на рис. 3а те же частицы выделяются слабо. С другой стороны, тонкие особенности, связанные со структурой полимерной матрицы, более четко проявлены на рис. 3а. Следует отметить характерные сферические образования – “глобулы”, наблюдающиеся в верхнем левом углу рис. 3б. На рис. 3а они видны не так четко, зато более отчетливо видна ламеллярная структура ПТФЭ.

На рис. 4 представлены изображения скола части образца, содержащего 1 об.% квазикристалла, деформированной (вытянутой) во время механических испытаний. Главное отличие от предыдущего рисунка заключается в образовании фибриллярной структуры, вытянутой в направлении деформации. “Глобулы”, наблюдавшиеся на рис. 3б, при растяжении разворачиваются, образуя фибриллы с характерным диаметром ~300 нм.

На рис. 5 и 6 представлены аналогичные данные для образца, содержащего 16 об.% квазикристалла – изображения сколов, сделанных на недеформированной части образца (рис. 5) и вблизи разрыва (рис. 6). В данном случае на рис. 6 не наблюдается

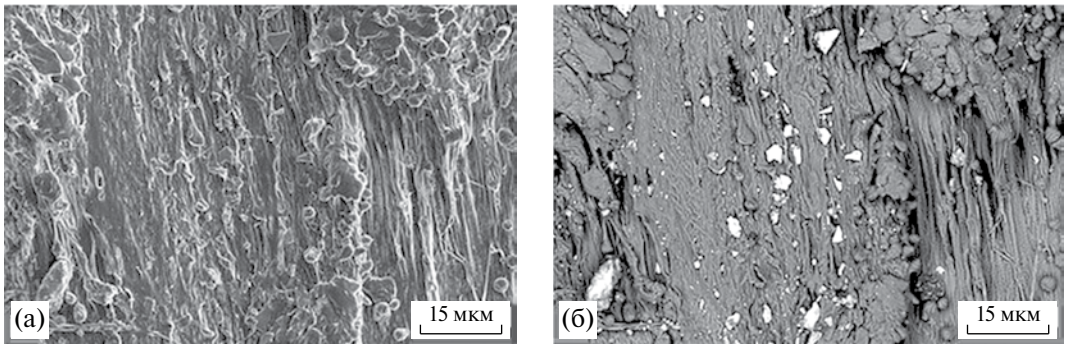

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение скола композитного образца ПТФЭ + 1 об.% наполнителя вблизи места разрыва, полученное в режиме: а – вторичных электронов; б – обратно рассеянных электронов.

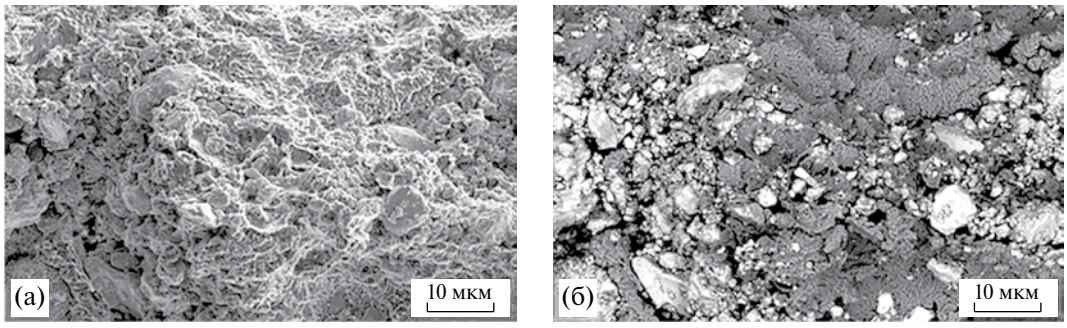

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение скола композитного образца ПТФЭ + 16 об.% наполнителя, полученное в режиме: а – вторичных электронов; б – обратно рассеянных электронов.

формирование фибриллярной структуры, что согласуется с деформационной кривой (рис. 1). Надмолекулярные образования, которые хорошо видны на рис. 5а, можно идентифицировать как сферолиты, как это сделано, например, в [29, 16]. На рис. 5б видно, что наполнитель распределен в полимерной матрице неравномерно. В областях, имеющих более или менее регулярную надмолекулярную структуру (кристаллическая часть матрицы), наполнитель практически отсутствует. Бóльшая часть наполнителя находится в аморфных областях.

Исследование трибологических свойств композитных образцов ПТФЭ/квазикристаллический Al–Cu–Fe. Результаты исследования трибологических свойств приведены на рис. 7 и 8. Коэффициент трения f (рис. 7) ненаполненного ПТФЭ ниже, чем у композитов с различным содержанием наполнителя, но износостойкость настолько низка, что через ~15 мин эксперимента образец почти полностью истирается. Образцы композитов испытывали в течение 2 или 4 ч. Относительно сильно коэффициент трения изменяется в первые 300–1300 с эксперимента (приработка) (рис. 7), после чего

Таблица 1. Степень кристалличности, температура и теплота плавления исследованных образцов композитов

Объемное содержание квазикристалла, об.%	Массовое содержание ПТФЭ, %	Температура плавления, °С	Теплота плавления (на общую массу), Дж/г	Теплота плавления (на массу ПТФЭ), Дж/г	Степень кристалличности, %
0	100	337	14.9	14.9	22 ± 3
1	98.1	335	21.2	21.6	32 ± 3
2	96.2	341	23.1	24.0	35 ± 3
4	92.6	334	20.2	21.8	32 ± 3
8	85.8	342	18.2	21.8	32 ± 3
16	73.2	336	16.6	22.7	33 ± 3
32	49.8	334	12.8	26.0	38 ± 3

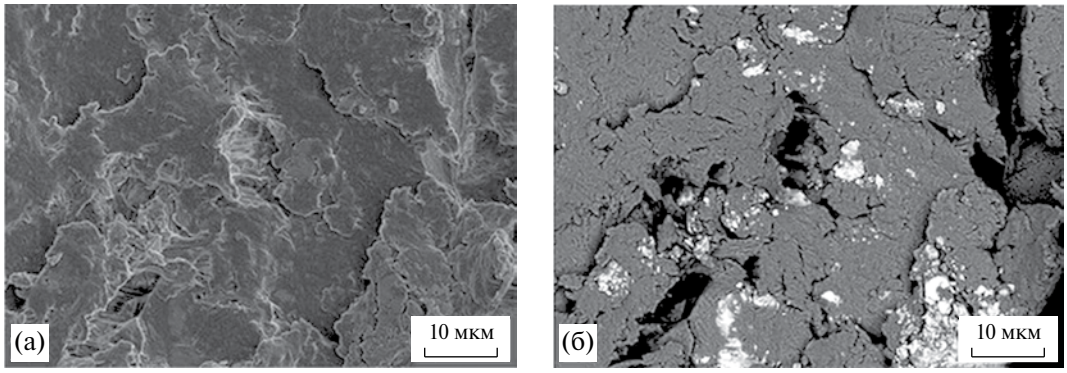

Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение скола композитного образца ПТФЭ + 16 об.% наполнителя вблизи места разрыва, полученное в режиме: а – вторичных электронов; б – обратно рассеянных электронов.

могут происходить более слабые изменения в пределах ~10%, причем в некоторых случаях наблюдается тенденция к снижению f. При увеличении содержания наполнителя коэффициент трения в установившемся режиме (в конце испытания) f_s испытывает резкий подъем при малых c (до 2–4 об.% наполнителя) и затем слабо изменяется при дальнейшем увеличении c (рис. 8а). Добавление всего лишь 1 об.% квазикристаллического наполнителя снижает износ ПТФЭ в ~70 раз, а 16 об.% – в 2200–3100 раз (рис. 8б). Ослабляется этот эффект только при более высоком содержании наполнителя (композит с концентрацией наполнителя 32 об.% превышает износостойкость ненаполненного ПТФЭ уже только в 940 раз).

Следует отметить отличие характера временны́х зависимостей коэффициента трения (рис. 7) от характера зависимостей, наблюдавшихся в образцах композитов СВМПЭ/квазикристаллический Al–Cu–Fe [14]. В последнем случае наблюдались участки резкого подъема коэффициента трения, причем с увеличением концентрации наполнителя они сдвигались в сторону меньших времен, что можно объяснить выкрашиванием квазикристаллических частиц и их абразивным действием. Повышение износа с ростом концентрации наполнителя в СВМПЭ [15] также можно было объяснить эффектом выкрашивания. В образцах композитов ПТФЭ, так же как и ЭТФЭ [16], с квазикристаллическим Al–Cu–Fe в качестве наполнителя этот эффект отсутствует, благодаря, по-видимому, более высокой, чем в случае СВМПЭ, адгезии наполнителя к полимерной матрице.

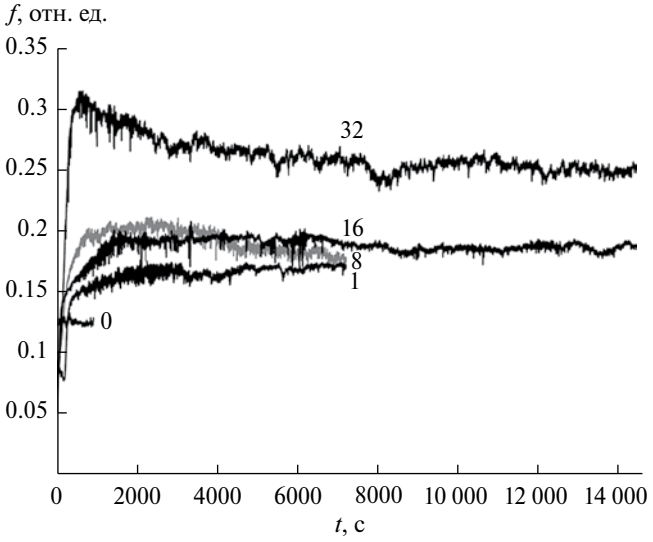

Рис. 7. Зависимость коэффициента трения f от времени трибологического испытания t для образцов композитов и ненаполненного ПТФЭ. Числа возле кривых указывают содержание наполнителя в об.%.

Положительный эффект наполнения полимера квазикристаллическим Al–Cu–Fe в повышении износостойкости ПТФЭ проявляется много сильнее, чем в ЭТФЭ [15], а в СВМПЭ [16] он вообще был отрицательным. В табл. 2 приведены данные о коэффициенте изнашивания, определенном по формуле:

$$K = V(m / m_0) / (Ps), \quad (1)$$

где V – объем образца, m/m_0 – относительная потеря массы в результате прохождения пути трения s при нагрузке P. На рис. 8б приведен график зависимости относительной износостойкости $K(0)/K(c)$ от c.

В некоторых работах, например, в [30], в применении к ряду материалов используется термин “ультранизкий износ” по критерию $K < 5 \times \times 10^{-7}$ мм^3/Н·м. К таким материалам относятся композиты на основе ПТФЭ, в основном с наноразмерными наполнителями из α-Al_2O_3, но также графена, углерода и так далее. Из результатов настоящей работы следует, что ПТФЭ, наполненный квазикристаллическим Al–Cu–Fe, также можно отнести к этим материалам.

Исследование модификации поверхности в процессе трения с помощью РЭМ. На рис. 9 представлено электронно-микроскопическое изображение поверхности трения композитного образца ПТФЭ + 1 об.%. Поверхность гладкая, и, как видно из

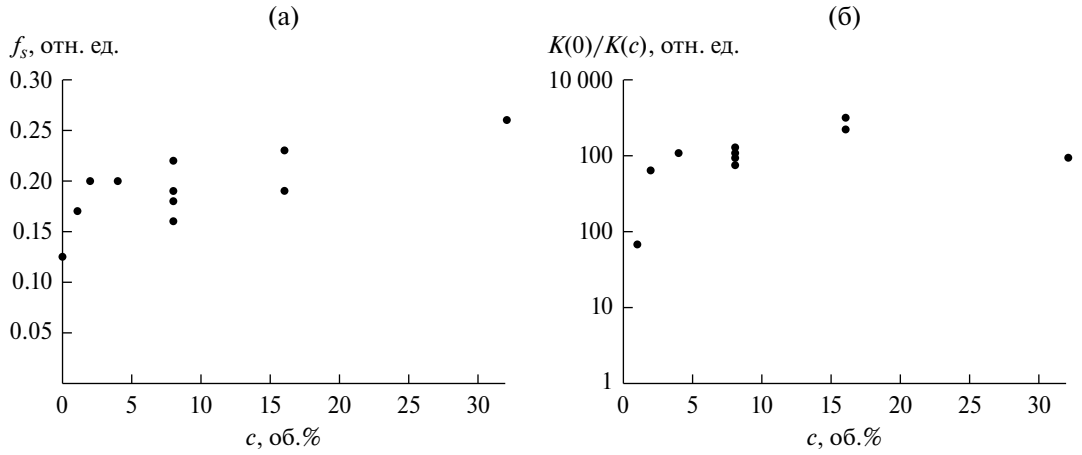

Рис. 8. Зависимости коэффициента трения f_s в установившемся режиме (а) и относительной износостойкости $K(0)/K(c)$ (б) от концентрации наполнителя c.

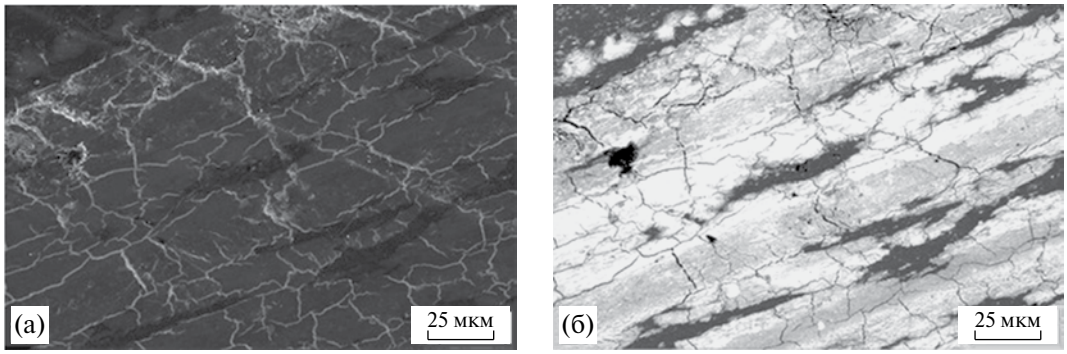

Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение поверхности трения композитного образца ПТФЭ + 1 об.% наполнителя, полученное в режиме: а – вторичных электронов; б – обратно рассеянных электронов.

рис. 9б, состоит из полос, содержащих квазикристалл, вытянутых по направлению трения. Между полосами имеются темные пятна, свидетельствующие об отсутствии квазикристаллического покрытия в этих местах. На рис. 10 показан поперечный разрез поверхностного слоя, сделанный с помощью ионного травления. Видно, что слой, непосредственно лежащий под поверхностью трения, представляет собой корку толщиной 0.3–1мкм (рис. 10). На изображении различимы частицы, образующие корку, размером ~0.2 мкм. Состав частиц Al–Cu–Fe подтверждается данными энергодисперсионного анализа. Эта корка, по-видимому, и обеспечивает повышение износостойкости композитов по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Часть разреза, лежащая ниже квазикристаллической корки, практически состоит из чистого ПТФЭ. На рис. 11 и 12 аналогичные изображения представлены для образца ПТФЭ + 16 об.% наполнителя. Наблюдается очень похожая картина: образуется тонкая, не сплошная корка квазикристалла, но теперь во многих местах сквозь нее видны частицы наполнителя. На рис. 12 показаны два разреза поверхности: под поверхностью видна крупная частица; под поверхностью нет крупных частиц. Видно, что толщина корки не зависит от концентрации наполнителя в объеме кристалла.

Размер частиц наполнителя, образующих корку (~0.2 мкм), меньше, чем их средний размер в объеме (6 мкм). Это можно объяснить дроблением частиц в результате трения. Повышенная концентрация частиц наполнителя Al_2O_3 меньшего размера, чем в объеме, у поверхности трения композита на основе ПТФЭ зарегистрирована также в [31] методами рентгеновской микротомографии и электронной микроскопии на просвет. Обогащение

Таблица 2. Коэффициент изнашивания K для образцов композитов с разным содержанием c наполнителя

c, об.%	0	1	2	4	8	8	8	8	8	16	16	32
K, 10^{-7} мм^3/Н·м	4140	62	6.5	3.9	4.5	16	3.2	5.5	3.8	1.3	1.9	4.4

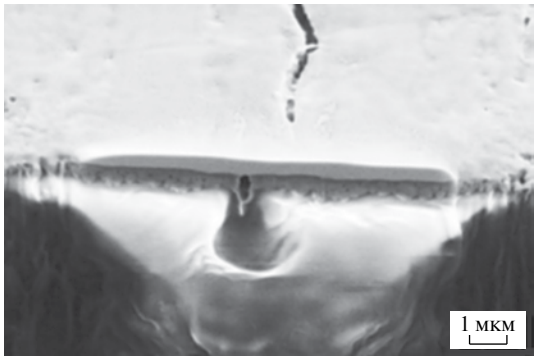

Рис. 10. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения поверхности трения композитного образца ПТФЭ + 1 об.% наполнителя, полученного ионным травлением в моде вторичных электронов.

поверхностей трения полимерной матрицы частицами наполнителя наблюдали в композитах на основе ПТФЭ и другие исследователи [32–34].

В соответствии с представлениями, развитыми в [24, 30–38], можно предположить, что в исследуемом случае, корка, по-видимому, состоит из частиц наполнителя, между которыми находятся тонкие слои полимера. Она образуется вследствие повышения адгезии наполнителя к полимеру в результате трибохимических процессов, включающих трибодеструкцию и трибосинтез. Важную роль в этих процессах играют локальные температурные вспышки, возникающие при соударениях твердых частиц наполнителя с выступами контртела. Эти процессы приводят к усилению зародышеобразования, возможно, формированию сшитой структуры, а вместе с образованием пленки переноса на контртеле – к росту износостойкости. В [30] экспериментально установлено упрочнение поверхностного слоя при трении в ультраизносостойких композитах ПТФЭ/Al_2O_3. Следует отметить, что для ультранизкого износа существенное значение, по-видимому, имеет не исходный размер частиц наполнителя, а их способность благодаря своей хрупкости раздробиться в результате трения до наноразмеров. Как следствие, достигается большая удельная поверхность. Результаты, полученные в настоящей работе, дают основание предполагать, что состояние поверхности трения не менее важно, чем свойства пленки переноса [30], активно изучаемые трибологами со времени их обнаружения в семидесятые годы прошлого века.

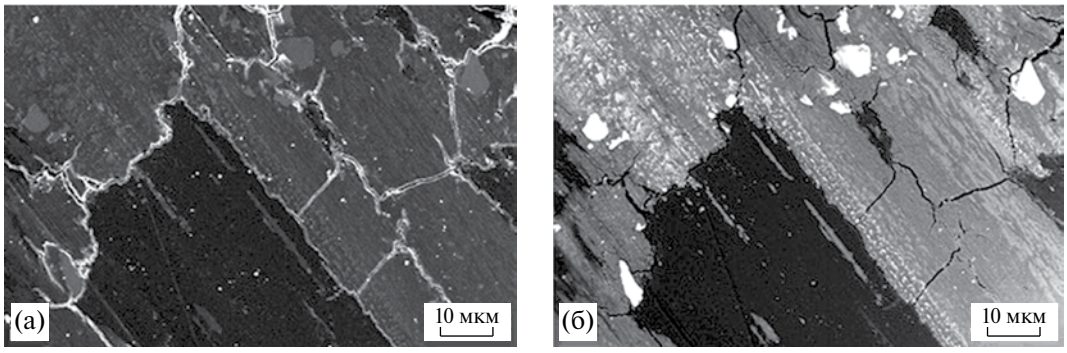

Рис. 11. Электронно-микроскопическое изображение поверхности трения композитного образца ПТФЭ + 16 об.% наполнителя, полученное в режиме: а – вторичных электронов; б – обратно рассеянных электронов.

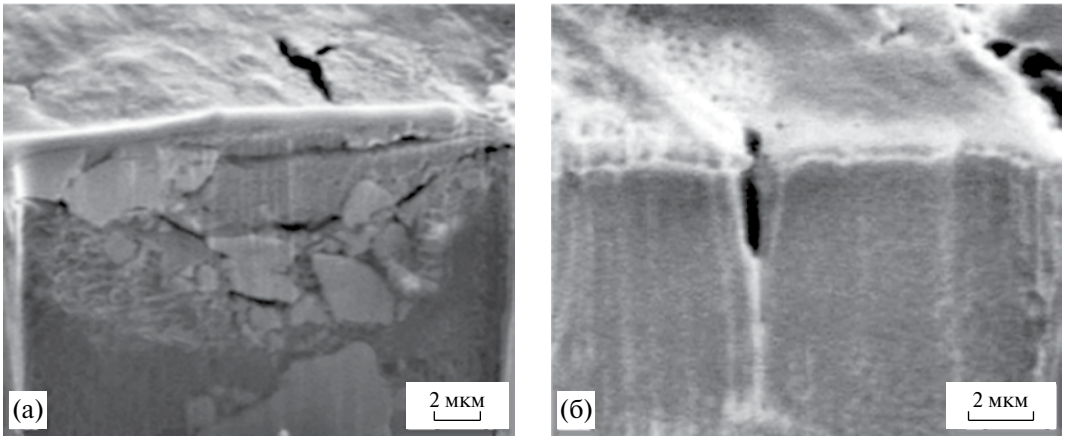

Рис. 12. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения поверхности трения композитного образца ПТФЭ + 16 об.% наполнителя, полученного ионным травлением в моде вторичных электронов: а – под поверхностью есть крупная частица; б – под поверхностью нет крупных частиц наполнителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приготовлены композиты на основе ПТФЭ (матрица) и квазикристаллического Al–Cu–Fe (наполнитель) с ультранизким износом. Коэффициент изнашивания $K < 5 \times 10^{-7}$ мм^3/Н·м зарегистрирован в образцах композитов с содержанием наполнителя 4, 8, 16 и 32 об.%.

Ультранизкий износ исследованных композитов, по-видимому, связан в равной степени с образованием как квазикристаллической корки на поверхности трения испытываемых образцов, обнаруженной в настоящей работе, так и пленки переноса на контртеле, существование которой следует из множества опубликованных данных.

В обоих случаях ключевую роль играет, по-видимому, близость полимерных слоев к металлу, благодаря которой корка и пленка переноса приобретают в результате трибохимических процессов свойства, позволяющие на три порядка снизить степень износа трибосистемы.

Важную роль играет хрупкость квазикристаллического наполнителя Al–Cu–Fe, благодаря которой под трибомеханическим воздействием частицы наполнителя дробятся до размеров ~100 нм, что установлено с помощью растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным анализом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shooter K.V., Tabor D.* // Proceed. Phys. Society. B. 1952. V. **65**. № 9. P. 661.
2. *Bunn C.W., Howells E.R.* // Nature. 1954. V. 174. № 4429. P. 549.
3. *Flom D.G., Porile N.T.* // J. Appl. Phys. 1955. V. **26**. № 9. P. 1088.
4. *Bunn C.W., Cobbold A.J., Palmer R.P.* // J. Polymer Sci. 1958. V. **28**. № 117. P. 365.
5. *King R.F., Tabor D.* // Proceed. Phys. Society London. B. 1953. V. **66**. № 405. P. 728.
6. *Flom D.G., Porile N.T.* // Nature. 1955. V. **175**. № 4459. P. 682.
7. *Flom D.G.* // J. Appl. Phys. 1957. V. **28**. № 11. P. 1361.
8. *Машков Ю.К.* Трибофизика металлов и полимеров. Омск: ОмГТУ, 2013. 240 с.
9. *Bloom P.D, Baikerikar K.G., Anderegg J.W., Sheares V.V.* // Mater. Sci. Engin. A. 2003. V. 360. P. 46.
10. *Bloom P.D., Baikerikar K.G., Anderegg J.W., Sheares V.V.* // Proceed. Symp. Mater. Res. Soc. 2001. V. 643. P. K16.3.1.
11. *Liu Y., Bloom P.D., Sheares V.V., Otaigbe J.U.* // Proceed. Symp. Mater. Res. Soc. 2002. V. 702. P. 339.
12. *Anderson B.C., Bloom P.D., Baikerikar K.G., Sheares V.V.* // Biomaterials. 2002. V. 8. № 23. P. 1761.
13. *Figueiredo L.R.F., da Silva L.B., dos Passos T.A., de Lima S.J.G., Melo J.D.D.* // Proceed. 22nd Intern. Congr. “Mechanical Engineering (COBEM 2013)” Ribeirão Preto (Brazil), 2013. P. 3685.
14. *Tsetlin M.B., Teplov A.A., Golubev E.K., Belousov S.I., Chvalun S.N., Krasheninnikov S.V., Vasiliev A.L., Presniakov M. Yu.* // Proceed. XII Intern. Conf. Nanostructured Materials (NANO 2014). Moscow, 2014. P. 534.
15. *Tsetlin M.B., Teplov A.A., Belousov S.I., Chvalun S.N., Golovkova E.A., Krasheninnikov S.V., Golubev E.K., Presnyakov M. Yu., Orekhov A.S., Vasiliev A.L.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. № 5. P. 1077.
16. *Цетлин М.Б., Теплов А.А., Белоусов С.И., Чвалун С.Н., Головкова Е.А., Крашенинников С.В., Голубев Е.К., Васильев А.Л., Пресняков М.Ю., Дмитряков П.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 1.
17. *Dubois J.M.* // Proceed. Conf. “New Horizons in Quasicrystals”. Singapore, 1997. P. 208.
18. *Lutz D.* // Industr. Physicist. 1996. V. 2. № 4. P. 26.
19. *Brown M.* // Technical Insights Futuretech. 1999. V. 5. № 233.
20. *Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В.* Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2007. 240 с.
21. *Шевченко А.А.* Физикохимия и механика композиционных материалов. СПб.: Профессия, 2010. 224 с.
22. *Grellmann W., Seidler S.* Polymer Testing. Hanser Publications, 2014. 705 p.
23. *Привалко В.П.* Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев: Наукова думка, 1984. 330 с.
24. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
25. *Тарасов А.В.* Взаимодействие фторполимера (сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида) с переходными металлами (Ta, Nb, Ti, W, Mo, Re). Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. М.: ИОНХ РАН, 2010. 120 с.
26. *Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 231 с.
27. *Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П.* Физикохимия полимеров. Казань: Фэн, 2003. 512 с.
28. *Тугов И.И., Кострыкина Г.И.* Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.
29. *Yang J., Geil P.H., Long T.C., Xu P.* // Chinese J. Polymer Sci. 2005. V. 23. № 2. P. 137.
30. *Ye J., Burris D.L., Xie T.* // Lubricants. 2016. V. 4. № 1. P. 4.

31. *Krick B.A., Pitenis A.A., Harris K.L. et al.* // Tribology International. 2016. V. 95. P. 245.

32. *Машков Ю.К., Гадиева Л.М., Калистратова Л.Ф., Баранов Г.И., Сухарина Н.Н.* // Трение и износ. 1988. Т. 9. № 4. С. 606.

33. *Han S.W., Blanchet T.* // J. Tribology. 1997. V. 119. № 4. P. 694.

34. *McElwain S.E., Blanchet T.A., Schadler L.S., Sawyer W.G.* // Tribology Transac. 2008. V. 51. № 3. P. 247.

35. *Соломко В.П.* Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980. 264 с.

36. *Плескачевский Ю.М.* // Трение и износ. 1983. Т. 4. № 5. С. 948.

37. *Гольдаде В.А., Струк В.А., Песецкий С.С.* Ингибиторы изнашивания металлополимерных систем. М.: Химия, 1993. 240 с.

38. *Машков Ю.К., Калистратова Л.Ф., Овчар З.Н.* Структура и износостойкость модифицированного политетрафторэтилена. Омск: Изд-во ОмГТУ, 1998. 144 с.

Composite Material Based on Polytetrafluoroethylene and Al–Cu–Fe Quasicrystal Filler with Ultralow Wear: Morphology, Trybologic, and Mechanical Properties

M. B. Tsetlin, A. A. Teplov, S. I. Belousov, S. N. Chvalun, E. A. Golovkova, S. V. Krasheninnikov, E. K. Golubev, E. B. Pichkur, P. V. Dmitryakov, A. I. Buzin

Samples of composites with polytetrafluoroethylene as matrix and powder of 0, 1, 2, 4, 8, 16, and 32 vol.% Al–Cu–Fe quasicrystal as filler were prepared. Electron microscopy studies of the sample structure were carried out, the influence of the filler on sample crystallinity degree and melting and destruction temperatures was investigated, mechanical tensile tests and tribological ones were performed. Samples of composites with the filler contents 4, 8, 16, and 32 vol.% showed ultralow wear with coefficient $K < 5 \times 10^{-7}$ mm^3/N·m. The highest wear resistance exceeding that of unfilled polytetrafluoroethylene in 2200–3100 times was registered in composites with 16 vol.% filler. Increasing in the wear resistance is associated with forming on the friction surface of a thin crust including quasicrystal particles of 0.2–0.3 μm in size, revealed by scanning electron microscopy in combination with energy dispersive analysis.

Keywords: wear resistance, quasicrystal, composite, coefficient of friction, polytetrafluoroethylene, tribological properties, fluoropolymer.