

Нанотехнология получения сверхизносостойких антифрикционных и уплотнительных материалов

В настоящее время в отечественной и мировой практике для изготовления сопряженных деталей в машиностроении, авиационной, космической, автомобильной и другой технике широко применяются полимерные материалы антифрикционного и уплотнительного назначения на основе фторопластов, полиамидов, полиэтилена, полиимидов, поликарбоната, полиэфиров и др. Каждый из перечисленных классов полимеров имеет свои ограничения по применимости. Они могут быть связаны с низкой износостойкостью или высоким коэффициентом трения, недостаточно высокой температурой эксплуатации, влагопоглощением, химической нестойкостью, прочностными, вязко-упругими или диэлектрическими свойствами.

Безусловным лидером для использования в деталях скольжения и обеспечения герметичности подвижных и неподвижных соединений является политетрафторэтилен (техническое название фторопласт-4). Однако при всех своих достоинствах этот материал обладает очень низкой износостойкостью и чрезвычайно высокой ползучестью. По этим характеристикам он рекордсмен со знаком «минус».

За более чем 50-летний опыт применения политетрафторэтилена (ПТФЭ) в технике было разработано множество подходов его модифици-

В конструкции практически любого механизма есть узлы трения, являющиеся, по сути, его «суставами» и одновременно «болевыми точками». Антифрикционные и уплотнительные материалы призваны облегчить работу подвижных и неподвижных сопряжений деталей и продлить работу механизма в целом. Разработанный в последнее время сверхизносостойкий политетрафторэтилен способен дать кардинальное решение проблем трения и износа в современной технике.



Хатипов С.А.,
заведующий лабораторией
радиационной стойкости полимерных материалов ФГУП
«НИФХИ им. Л.Я.Карпова»,
д.ф.-м. н.

рования. К основным можно отнести сополимеризацию, то есть добавление в полимерную цепь «инородных» молекулярных групп, и физическое смешение с различными веществами, усиливающими или армирующими полимерную матрицу. Указанные подходы позволили добиться серьезных результатов, однако на сегодняшний день следует констатировать, что достигнут предел, и традиционные подходы исчерпали себя. Вариации на тему ПТФЭ, наполненного коксом, стекловолокном, углеволокном, графитом с добавками оксидов металлов, а в последнее время наноразмерных частиц, с применением разнообразных методов активации, отличаются между собой несущественно (например, по износостойкости в пределах десятков процентов). Так, достигнутый предел для безразмерной величины относительного линейного износа при трении без смазки составляет $(0.5-1.0) \times 10^{-8}$.

Трудно было ожидать, что найдется такой способ модификации, который

устранил бы недостатки ПТФЭ, но при этом максимально сохранил его преимущества и универсальность. Однако недавно такой способ появился. Более того, результат превзошел все ожидания: стойкость к истиранию новой модификации ПТФЭ увеличилась более чем на четыре порядка и достигла при сухом трении $(0.1-0.3) \times 10^{-9}$, а параметры текучести и радиационной стойкости улучшились на один-два порядка. По сравнению с лучшими композициями эффект составил 10-50 раз! При этом коэффициент трения даже снизился, а химическая и биологическая инертность, низкая поверхностная энергия и диэлектрические свойства остались такими же, как у исходного ПТФЭ. Новая технология не требует каких-либо наполнителей или химических реагентов и целиком основана на изменении наноструктуры материала. Причем основную ключевую роль играют процессы наноструктурирования, то есть изменений на масштабе 10–100 нм, инициируемых в свою очередь молекулярными радиационно-химическими процессами.

Ситуация кажется парадоксальной, поскольку хорошо известно, что ПТФЭ нестойк к воздействию радиации — она вызывает разрывы С–С-связей в основной цепи. При этом даже малые дозы резко уменьшают его прочность. Однако оказалось, что радиационную нестойкость ПТФЭ проявляет при умеренных температурах, не выше температуры плавления. Эта особенность и была использована нами при разработке способа радиационного модифицирования ПТФЭ.

Было показано, что воздействие радиации запускает механизм надмолекулярной перестройки или, другими словами, механизм реорганизации наноструктур полимера. На рис. 1, 2 представлены типичные изображения поверхности сколов исходного и радиационно-модифицированного образцов ПТФЭ, иллюстрирующие характер происходящих процессов. Как видно из рис. 1 А, поверхность скола при небольшом увеличении однородна и не имеет различных морфологических особенностей. При дальнейшем увеличении масштаба обнаруживается значительная неоднородность структуры, связанная с появлением пористых образований (рис. 1 Б). Эти образования распределены по поверхности

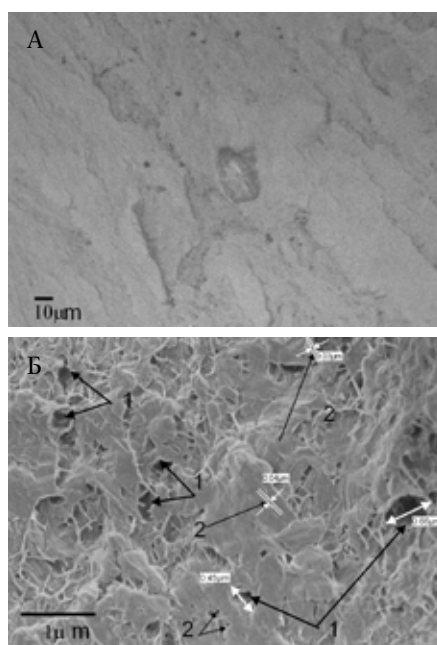


Рис. 1. Изображения поверхности скола исходного образца ПТФЭ, полученные методом растровой электронной микроскопии.

Увеличение: А – 500, Б – 20000, С – 100000. 1 – микропоры, 2 – нанопоры, 3 – изолированные нанопоры, 4 – ламели

скола достаточно равномерно и характеризуются широким распределением пор по размерам от нанометрового до микронного уровня. В области пор хорошо различимы протяженные лентообразные (ламелярные) структуры и изолированные нанопоры (рис. 1 В). Ленты представляют собой упорядоченно уложенные фибриллы. Характерный размер структурного элемента фибриллы порядка 10 нм.

Радиационное модифицирование приводит к кардинальному изменению морфологии полимера. Уже при небольшом увеличении (рис. 2 А) наблюдаются поликристаллические образования, обладающие сферической симметрией относительно центра. Размеры наблюдаемых на поверхности скола сферолитов лежат в области 10-100 мкм. Сферолиты построены из множества нанопор, расходя-

щихся по радиусу из общего центра (рис. 2 Б, В). Как видно из представленных изображений структура более однородна, значительно снижена пористость, причем поры имеют в основном нанометрический масштаб (менее 100 нм), а также отсутствуют изолированные фибриллы.

Таким образом, воздействие радиации на ПТФЭ вблизи температуры плавления кристаллитов приводит к модифицированию надмолекулярной структуры полимера – переходу от лентообразных к сферолитным поликристаллическим (и нанопористым) образованиям, обладающим более высокими механическими характеристиками.

На рис. 3, 4, 5 и в табл. 1 представлены сравнительные характеристики исходного ПТФЭ (Ф-4) и его радиационной модификации (Ф-4РМ). Нетрудно

Таблица 1

Трибологические характеристики исходного ПТФЭ и радиационно-модифицированного фторопласта марки Ф-4РМ

| Параметр | ПТФЭ | Ф-4РМ |
|--|-------------|----------------|
| Коэффициент сухого трения в кинематической схеме палец-диск по стали ($R_a=0.15$) | | |
| 25 кг/см ² , 1 м/с | 0.26-0.27 | 0.23-0.24 |
| 140 кг/см ² , 1 м/с | Разрушение | 0.20 |
| Интенсивность износа в кинематической схеме палец-диск по стали ($R_a=0.15$) без смазки: | | |
| 25 кг/см ² , 1 м/с | 1500 мкм/км | 0.1-0.2 мкм/км |
| 50 кг/см ² , 1 м/с | 4100 мкм/км | 0.3 мкм/км |
| 140 кг/см ² , 1 м/с | Разрушение | 1.1 мкм/км |

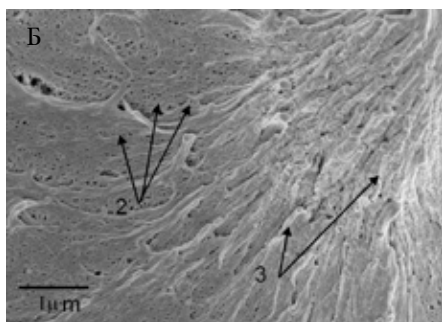
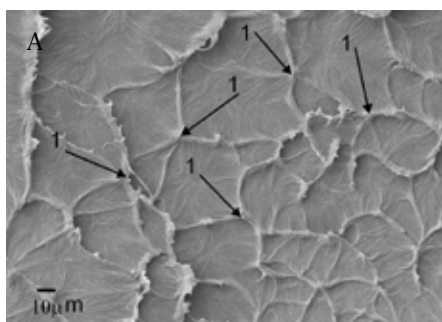
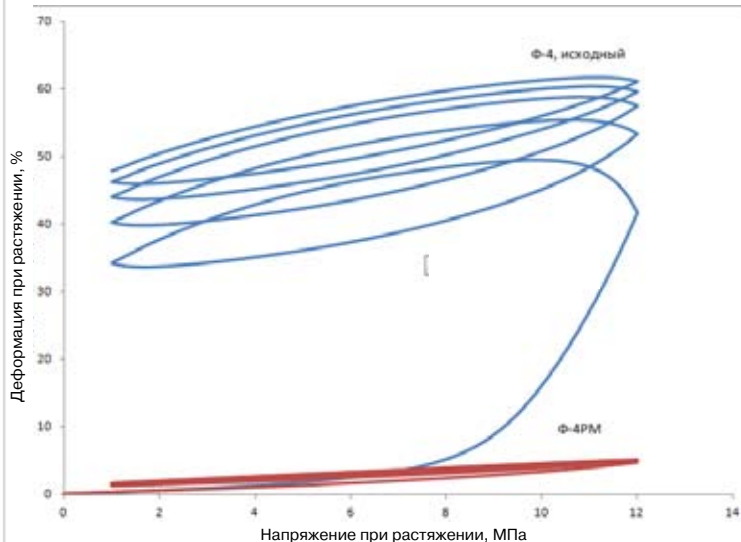
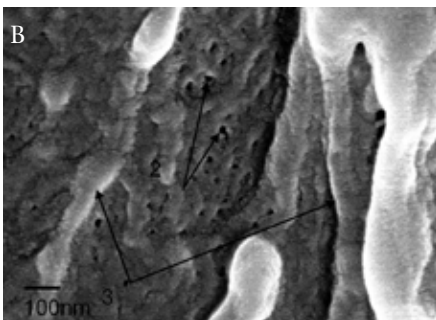


Рис. 2. Изображения поверхности скола радиационно-модифицированного ПТФЭ, полученные методом растровой электронной микроскопии. Увеличение: А – 500, Б – 20000, В – 100000. 1 – центры зародышеобразования сферолитов, 2 – нанопоры, 3 – наноприфириллы сферолитов.



заметить принципиально иное поведение Ф-4РМ, по сравнению с Ф-4, при циклической нагрузке (рис. 3). Значительно ниже абсолютная величина деформации, причем вся она, в отличие от Ф-4, носит обратимый (упругий характер). Перечень квот превосходства Ф-4РМ дан на рис. 4. Модифицированный ПТФЭ лишен недостатков исходного полимера, но обладает всеми его преимуществами. Он приобретает меньшую скорость ползучести (в 30–50 раз), повышенную радиационную стойкость (в 10^2 и более раз) и оптическую прозрачность в видимой области спектра (в 2–3 раза). При этом коэффициент трения снижается (на 10–20%), а диэлектрические, антиадгезионные и химические свойства остаются на уровне исходного полимера. Из диаграммы на рис. 5 можно

Рис. 3. Деформационные кривые при циклическом нагружении: для исходного ПТФЭ – деформация большая и необратимая; для Ф-4РМ – деформация маленькая и обратимая.

сделать два принципиальных вывода: первый – радиационное модифицирование применимо к композитам, поскольку существенно увеличивает их износостойкость, и второй – радиационная модификация чистого неплавления полимера Ф-4РМ имеет самые высокие характеристики. Износостойкость Ф-4РМ при шероховатости контртела $Ra=0.15$ более чем в 10000 раз выше, чем у ПТФЭ (табл. 1).

Таким образом, радиационное модифицирование в расплаве дает то, чего нельзя было достигнуть другими способами: кардинальное изменение надмолекулярной структуры, переход от ламелярной к сферолитной структуре кристаллитов и снижение пористости. При этом общая картина протекающих процессов в причинно-следственном ряду представляет последовательность молекулярных и надмолекулярных изменений. Молекулярные механизмы (радиационно-индуцированная деструкция полимерных цепей) приводят к общему снижению вязкости полимерной среды, что в свою очередь создает возможность последующей кристаллизации вблизи пор, выступающих в качестве зародышей сферолитов. Ни введение наполнителей, ни сополимеризация не приводят к подобным изменениям.

Практическая значимость полученного результата пока недостаточно осознана. Однако в тех случаях, когда новый материал был применен на некоторых предприятиях в составе реально работающих изделий, результат оказался очень высоким: увеличение рабочего ресурса узла в 10 и более раз.

Радиационные модификации ПТФЭ прошли испытания и уже применяются в ограниченном количестве в специзделиях с повышенным ресурсом (в шаровых кранах, клапанах, насосах, в гидроцилиндрах). Благодаря повышенной радиационной стойкости материал применен в ряде космических проектов («Электро», «Фобос-Грунт», «Спектр-УФ», «Фрегат», МЦД) в качестве деталей электротехнического, антифрикционного и уплотнительного назначения.

Использование модифицированного фторопласта Ф-4РМ как радиопрозрачного материала для изготовления антенных обтекателей позволило, в

частности, обеспечить минимально возможную диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь при одновременном обеспечении требований по механическим свойствам. Проведенные испытания, в том числе натурные, на летательном аппарате со скоростями 2.5-3.0 М подтвердили прочность, теплостойкость, эрозионную устойчивость Ф-4РМ. Скорость весового уноса для Ф-4РМ оказалась в 9 раз меньше, чем для поликарбоната с антифрикционной добавкой дисульфида молибдена. В сравнении с обтекателем из поликарбоната с дисульфидом молибдена, обтекатель из Ф-4РМ позволил улучшить радиотехнические характеристики антенны в верхней части СВЧ диапазона: коэффициент усиления увеличился в 1.5 раза; минимальный коэффициент эллиптичности улучшился на 10%; минимальная ширина диаграмм направленности увеличилась на 4-20°; уровень боковых лепестков диаграмм направленности уменьшился в 1.5-2.2 раза.

Таким образом, использование модифицированного фторопласта Ф-4РМ в качестве радиопрозрачного материала позволило улучшить эксплуатационно-технические характеристики обтекателей – термостойкость, прочность, эрозионную устойчивость с одновременным улучшением коэффициента прозрачности и радиотехнических характеристик защищаемой антенны.

Перспективными областями применения сверхизносостойкого ПТФЭ являются также регулирующая, обратная, запорная, распределительная, смесительная и другая арматура для оборудования теплосетей, нефте- и газопроводов. Речь идет о компрессорах, насосах, шаровых кранах, задвижках, затворах, клапанах. Решение проблемы трения и износа в перечисленных изделиях имеет колоссальный экономический и экологический эффект.

Важным направлением является мостостроение. Для обеспечения возвратно-поступательных и угловых перемещений опорного узла пролетного строения (автомобильных и железнодорожных мостов, автодорожных развязок, путепроводов, эстакад и других наземных сооружений) в качестве слоя скольжения используются

Рис. 4. Сравнительные характеристики исходного и радиационномодифицированного фторопласта Ф-4РМ.



композиционные материалы на основе ПТФЭ и в самое последнее время — сверхвысокомолекулярного полиэтилена, значительно уступающие разработанной нами ненаполненной радиационной модификации ПТФЭ.

Безусловно, еще одно важнейшее направление — его применение в гидроцилиндрах, а это экскаваторы, бульдозеры, карьерные самосвалы, скреперы, автогрейдеры, бетононасосы, краны, сельхозмашины, гидроманипуляторы, гидропрессы, горношахтное оборудование, станочное оборудование, гидроподъемники, гидравлический инструмент и др. Утечки масла, снижение рабочих характеристик, необходимость частых ремонтов, ненадежность – вот неполный перечень проблем, связанных с качеством антифрикционных и уплотнительных материалов в гидроцилиндре. Подобные проблемы существуют в оборудовании водных путей, судостроении, энергомашиностроении, включая ГЭС, ГРЭС и АЭС, и т.д.

Материал, способный решить эти проблемы, создан. Наука в лице нанотехнологий сделала посыл производству. Дело за производством.

Рис. 5. Интенсивность износа Ф-4РМ по сравнению с лучшими композициями на основе ПТФЭ и их радиационными модификациями, мкм/км (5 МПа, 1 м/с, сталь Ra=0.15).

Ф4КС2 – ПТФЭ с добавкой 2% кобальта синего; Ф4С15 – ПТФЭ с добавкой 15% стекловолокна; Ф4К20 – ПТФЭ с добавкой 20% кокса; Ф4УВ15 – ПТФЭ с добавкой 15% углеволокна.

