

Антифрикционные композиты в активных водных средах***И. Б. Власенко**

(Донской государственный технический университет)

Приводятся результаты экспериментальных исследований работоспособности антифрикционных полимерных композиционных покрытий в активных водных средах с водородным показателем pH в диапазоне 1,68...12,45. Работоспособность покрытий определяется величиной адгезионной прочности зоны «покрытие — субстрат». В качестве критерия была выбрана прочность на отслаивание при угле отгиба 180 градусов. Для исследованного диапазона водородного показателя получены адекватные регрессионные модели, позволяющие рассчитать величину адгезионной прочности покрытий и оценить процент её остаточной прочности. Приводятся результаты исследования вклада деформации ползучести полимерных покрытий в формирование эксплуатационного зазора в трибосопряжении. Установлено повышение жёсткости полимерного композита при относительно малых нагрузках в результате капиллярной конденсации водных сред в микропорах и последующей их диффузии в толщу композита. Полученные экспериментальные данные дают представление о процессах деградации свойств антифрикционных покрытий в кислых и щелочных водных средах, а также о возможном снижении ресурса антифрикционных покрытий.

Ключевые слова: антифрикционный полимерный композит, кислые и щелочные водные растворы, адгезионная прочность, ползучесть.

Введение. Фторопластсодержащие полимерные композиты в качестве антифрикционных покрытий широко используются в современной авиакосмической технике [1]. Расширение области применения этих перспективных материалов требует исследования изменения их эксплуатационных свойств в различных технологических водных средах — моющих, травящих, нейтрализующих и других растворах.

Полимерные антифрикционные покрытия рассматриваемого класса представляют собой гибридные композиционные материалы с армирующим каркасом в виде специальной ткани, содержащей фторопластовые нити «полифен» и полиимидные — «аримид-Т» в фенольной матрице. Матричный материал одновременно служит адгезивом, фиксирующем покрытие на субстрате.

Полиамидные волокна и нити смачиваются водой и имеют хорошую адгезию к связующим. Они менее стойки в химически активных средах и в воде набухают до 1,5 % [2].

Матричное связующее относится к классу водобензомаслостойких. Однако наличие капилляров и пор в переходных областях «связующее — фторопластовые нити» и «связующее — субстрат» делают клеевое соединение чувствительным к водным средам. Водопоглощение рассматриваемого композита в этом случае достигает 7 % по весу [3].

Таким образом, структурной особенностью рассматриваемых материалов является наличие значительного числа пор и несплошностей по причине отсутствия какой-либо адгезии у фторопластовых нитей к матричному материалу. Кроме того, часть фторопластовых нитей выведена на изнаночную сторону каркаса покрытия и образует сеть микроканалов в переходном слое покрытие — субстрат.

Технологические активные водные растворы имеют очень широкую область применения и, соответственно, самый разный состав. Единой сквозной характеристикой подобных водных сред может служить водородный показатель pH.

* Работа выполнена в рамках инициативной НИР.

Работоспособность исследуемых вязкоупругих покрытий определяется, в первую очередь, их адгезионной прочностью и жёсткостью, в значительной степени зависящей, как у всех полимеров, от свойств окружающей среды, в нашем случае — водной.

Ниже приводятся результаты экспериментальных исследований влияния активных водных сред на основные эксплуатационные параметры антифрикционных полимерных покрытий: адгезию и жёсткость.

Методика. В качестве критерия адгезионной прочности покрытия выбрана прочность на отслаивание при отгибе на 180° . Образцы покрытия на стальном субстрате выдерживались в водных средах 120 часов. Водородный показатель набора водных сред варьировался от 1,68 до 12,45 pH. То есть использовались как кислые ($\text{pH} < 7$), так и щелочные ($\text{pH} > 7$), буферные растворы. Величина нагрузки при отслаивании покрытий оценивалась динамометром растяжения модели ДГУ 05-2 непосредственно после извлечения образца из раствора.

В качестве меры жёсткости, характеризующей вязкоупругое поведение покрытия под нагрузкой (ползучесть), определялись мгновенный и равновесный модули первого рода. Модули устанавливались по результатам исследований ползучести покрытий при сжатии непосредственно в водной среде после предварительной экспозиции в ней в течении 100 часов. Исследования проводились на комплексе для механических испытаний модели TIRA test 2850 фирмы DOLI.

Все исследования выполнялись с применением многофакторных экспериментальных методик, а их результаты обрабатывались статистически.

Результаты исследований. Полученные экспериментальные данные по влиянию активных водных сред с различным водородным показателем на прочность покрытия при отслаивании представлены на рис. 1.

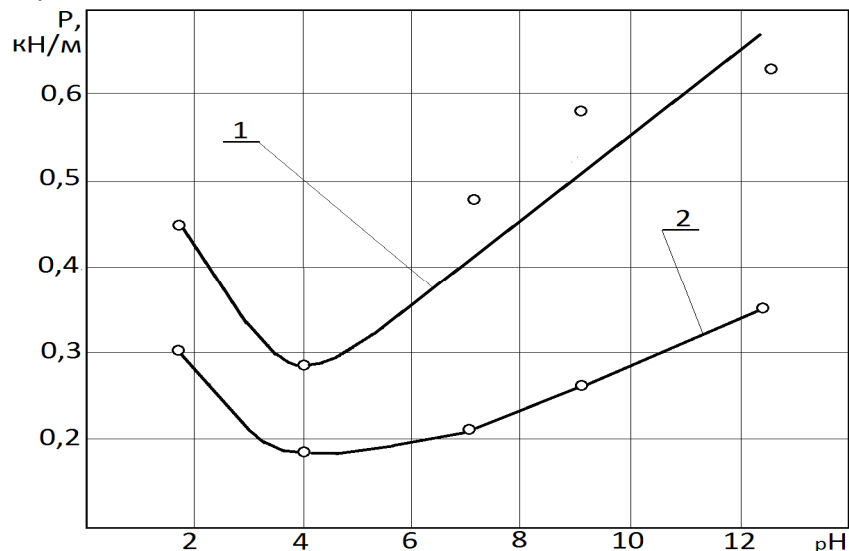


Рис. 1. Влияние водородного показателя водной среды на адгезионную прочность покрытия при экспозиции: 1 — 24 часа; 2 — 120 часов

Анализ графиков показывает чёткий минимум адгезионной прочности для относительно слабых кислотных растворов при величине $\text{pH} \approx 4$. Причём снижение прочности происходит в результате подслоного травления и окончательного (не восстанавливающегося после высыхания) разрушения водородных связей.

Итоговая оценка влияния активных водных сред выполнялась по коэффициенту остаточной адгезионной прочности, определяемому отношением текущей адгезионной прочности $P_{\text{сред}}$ к исходной, найденной в условиях обычной воздушной атмосферы P_0

$$K = (P_{\text{сред}} / P_0) \cdot 100 \% \quad (1)$$

Исследования влияния водных сред на коэффициент остаточной прочности в связи со значительной кривизной поверхности отклика (влияние pH на рис. 1) осуществлялись по квадратичному экспериментальному плану. Полученная регрессионная модель имеет следующий вид:

$$K = 61,273 - 2,265(\text{pH}) - 20,673t - 1,884(\text{pH})t + 0,371(\text{pH})^2 - 2,242t^2, \quad (2)$$

где t — время экспозиции в 10^{-2} ч.

Модель адекватна, так как средняя погрешность составляет 4,8 %, наибольшая — 8,8 %. Графическая интерпретация модели представлена на рис. 2. Зависимость адгезионной прочности покрытий в исследованном диапазоне нелинейна.

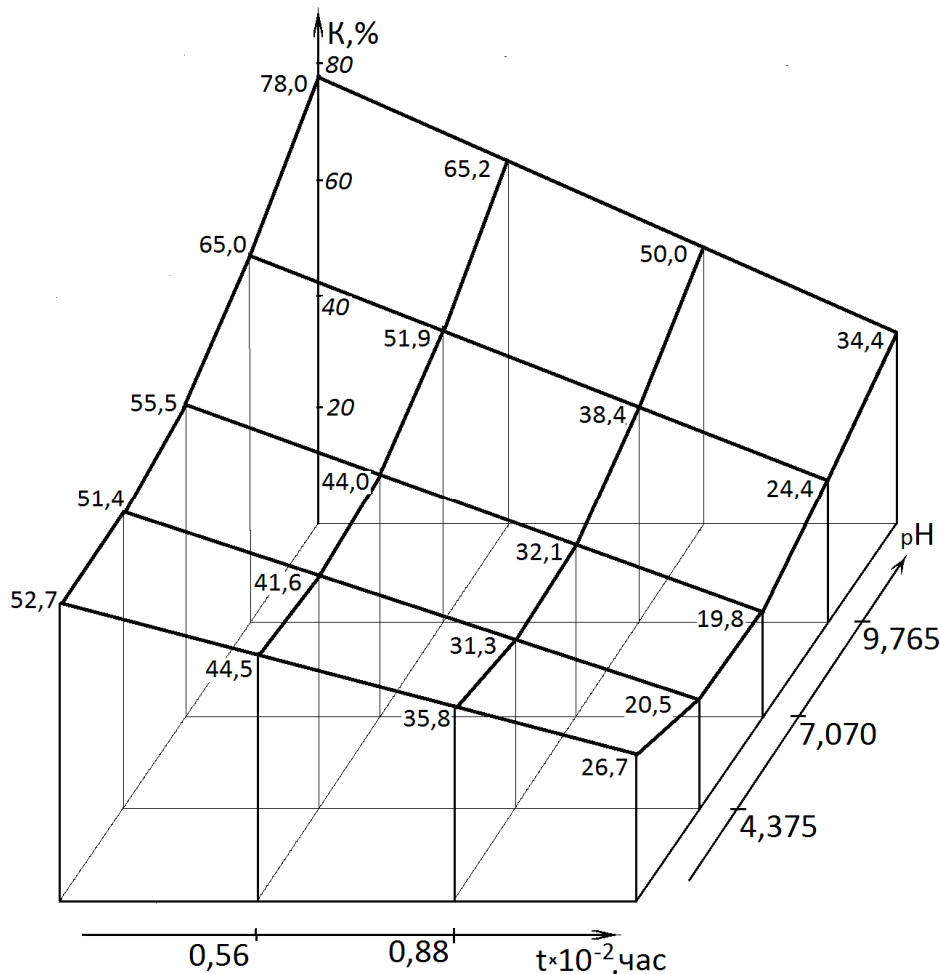


Рис. 2. Зависимость коэффициента остаточной адгезионной прочности от времени экспозиции в водных средах с различным водородным показателем

Знание величины остаточной адгезионной прочности позволяет установить область работоспособности фторопластсодержащих композиционных покрытий.

Результаты проведённых исследований позволяют сделать ряд выводов:

- кислая среда вызывает большее понижение адгезионной прочности, нежели щелочная (в среднем на 44,3 %), а щелочная — за то же время экспозиции, уменьшает прочность быстрее кислой (на 113,3 % в сравнении с 75 %).
- с увеличением времени экспозиции различия во влиянии величины водородного показателя среды на адгезионную прочность сглаживаются, понижаясь с 59 % до 25 %.

– анализ модели и графиков позволяет установить для антифрикционных покрытий на стальном субстрате наличие области минимальной адгезионной прочности в водных средах с водородным показателем $\text{pH} \approx 4\text{--}7$.

– остаточная адгезионная прочность покрытия составляет для исследованной области переменных факторов 78–20 % от исходной.

Величины мгновенного и равновесного модулей, а также их соотношение характеризуют вязкоупругое поведение покрытия под нагрузкой, проявляющееся в виде деформации ползучести. Важность этих параметров объясняется тем, что зазор в трибосопряжениях, определяющий ресурс их работы, формируется как в ходе процесса изнашивания, так и в результате ползучести полимерного композита. На величину вязкоупругой деформации покрытия оказывают существенное влияние химически активные среды, моделируемые в виде водных кислых и щелочных растворов.

Типичные экспериментальные кривые ползучести полимерного антифрикционного композиционного покрытия на воздухе и в водных растворах с различным водородным показателем pH приведены на рис. 3.

Величина вязкоупругой деформации в водных кислых и щелочных средах существенно (до 60,6 %) отличается от деформации в воздушной среде. Причём, имеет место как увеличение, так и уменьшение деформации.

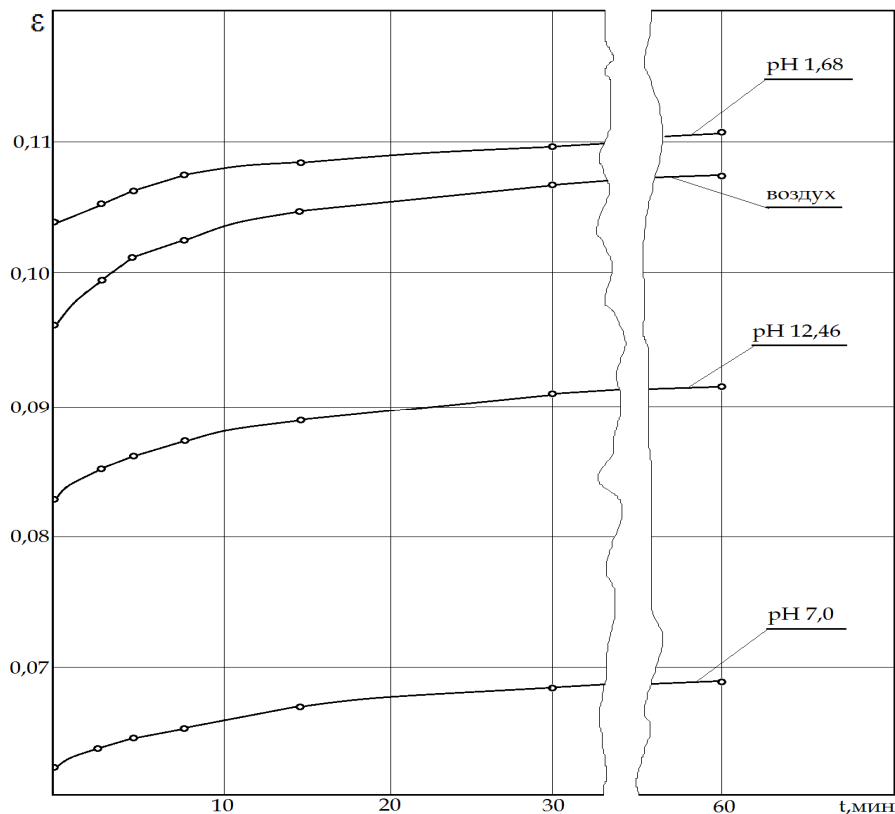


Рис. 3. Зависимость вязкоупругой деформации от типа окружающей среды (композит на основе ткани атласного переплетения, толщиной 0,55 мм, $\sigma = 2$ МПа, экспозиция в средах — 100 часов)

Объяснить существующее положение можно наличием двух конкурентных процессов, одновременно протекающих при взаимодействии полимерного композита с водными активными средами.

Первый процесс представляет собой деструктивное изменение полимера физико-химической природы, заключающееся в разрыхлении композита и понижении его жёсткости в результате взаимодействия с активными водными растворами.

Второй, параллельно идущий процесс, — это капиллярная и диффузионная миграция воды или водных растворов в толщу композита и их накопление в порах и несплошностях, приводящая к повышению жёсткости покрытия благодаря несжимаемости воды. Одновременно диффундируя в матричное связующее и полиимидные нити каркаса композита, активная водная среда развивает деструктивные процессы, приводящие к снижению жёсткости покрытия.

Первый процесс превалирует при относительно низких контактных нагрузках, в частности — 2 МПа. Значительно более высокие нагрузки, порядка 100 МПа практически полностью «отжимают» жидкую фазу. Становятся диагностируемыми и очевидными деструктивные процессы, разрыхляющие композит и понижающие его жёсткость (рис. 4).

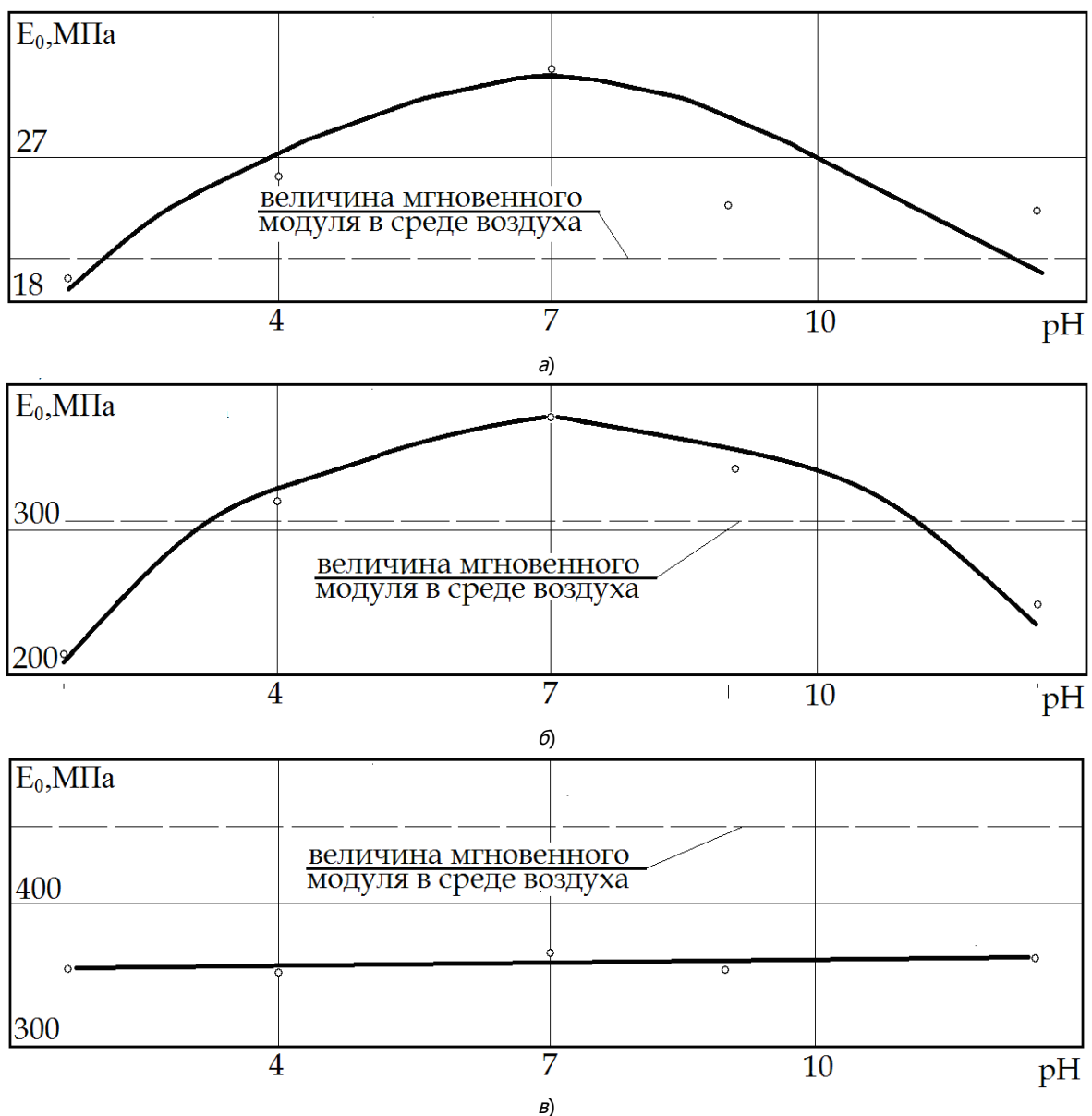


Рис. 4. Влияние контактной нагрузки на жёсткость полимерного композита в кислых и щелочных водных растворах (толщина 0,55 мм): а — $\sigma = 2$ МПа, б — $\sigma = 51$ МПа, в — $\sigma = 100$ МПа

Характерно, что наибольшее повышение жёсткости композита имеет место в нейтральной среде — дистиллированной воде с $\text{pH} = 7,0$. Объяснение этого факта имеется в работе [4], где приводятся данные о коэффициентах диффузии различных водных сред в композиты рассматриваемого состава и структуры. Так, коэффициент диффузии дистиллированной воды в этих условиях равен $1,784 \cdot 10^{13} \text{ м}^2/\text{с}$, что на 19,2 % и 44,2 % больше аналогичных показателей соответственно для водопроводной и морской воды. Кроме того, энергия активации диффузии дистиллированной воды в композит составляет 240,36 кал/моль и превышает этот параметр для водопроводной воды в 3,6, а для морской — в 10,6 раза. Очевидно, что наличие в водном растворе крупных заряженных ионов затрудняет диффузию.

Следует отметить, что дистиллированная вода является для исследованных материалов не менее деструктивной, чем кислые и щелочные водные растворы. Она легко проникает в физические узлы сетчатых полимеров, образованных в результате контакта гидроксильных групп фенольных ядер, нарушая водородные связи [2].

Косвенные экспериментальные доказательства изложенного механизма взаимодействия композита с активной водной средой представлены на рис. 4.

Количество дистиллированной воды, поглощённой композитом, является наибольшим из всех исследованных сред и при малых контактных нагрузках наиболее интенсивно повышает жёсткость композита. Большие нагрузки практически нивелируют влияние на мгновенный модуль покрытий в кислой, щелочной и нейтральной средах.

Выводы. Установлено, что при эксплуатации полимерных покрытий в водных средах параллельно протекают два процесса:

- проникновение жидкой среды в результате капиллярных и диффузионных процессов;
- разрыхление и деструкция матричного материала и прочных нитей армирующего каркаса композита.

Проникновение жидкой фазы в композит при низких нагрузках ($\approx 2\text{--}50 \text{ МПа}$) в значительной степени компенсирует снижение жёсткости покрытия при деструкции полимеров.

Повышенная, по сравнению с воздушной средой, деструкция полимеров протекает во всех исследованных водных средах. Кислые, щелочные и нейтральные среды воздействуют на композит при различных нагрузках по-разному. При 2 МПа интенсивнее влияет щелочная среда, а при 100 МПа — кислая.

Наибольшее влияние на адгезионную прочность покрытия оказывает слабокислая среда ($\text{pH} \approx 4$), а на жёсткость — дистиллированная вода ($\text{pH} = 7$). Дистиллированная вода повышает модуль при 2 МПа и снижает его при 100 МПа.

Библиографический список

1. Кохановский, В. А. Трение и изнашивание фторопластсодержащих композитов / В. А. Кохановский, Ю. А. Петров // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. — 2009. — Т. 9, № 1 (40). — С. 30–35.
2. Тынный, А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред / А. Н. Тынный. — Киев : Наукова думка, 1975. — 206 с.
3. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб; под ред. Ф. А. Шутова. — Москва : Химия, 1983. — 280 с.
4. Кохановский, В. А. Вязкоупругие свойства антифрикционных покрытий в водных средах / В. А. Кохановский, И. Б. Власенко // Трение и смазка в машинах и механизмах. — 2012. — № 12. — С. 34–38.

Материал поступил в редакцию 2.04.2013.

References

1. Kokhanovskiy, V. A., Petrov, Y. A. Treniye i iznashivaniye ftoroplastsoderzhashchikh kompozitov. [Friction and wear of fluoroplastic composites.] Vestnik of DSTU, 2009, vol. 9, no. 1 (40), pp. 30–35 (in Russian).
2. Tynnyu, A. N. Prochnost i razrusheniye polimerov pri vozdeystvii zhidkikh sred. [Polymer strength and rupture from exposure to liquid media.] Kiev : Naukova dumka, 1975, 206 p. (in Russian).
3. Knop, A., Scheib, W. Fenolnyye smoly i materialy na ikh osnove. [Phenolic resins and phenolic resin materials.] Shutova, F. A., ed. Moscow : Khimiya, 1983, 280 p. (in Russian).
4. Kokhanovskiy, V. A., Vlasenko, I. B. Vyazkouprugiye svoystva antifriktsionnykh pokrytiy v vodnykh sredakh. [Viscoelasticity of antifriction coatings in liquid media.] Treniye i smazka v mashinakh i mekhanizmax, 2012, no. 12, pp. 34–38 (in Russian).

ANTIFRICTION COMPOSITES IN ACTIVE AQUATIC ENVIRONMENTS*

I. B. Vlasenko

(Don State Technical University)

The experimental results of the antifriction polymer composite coating strength in the active aquatic environments with pH index varied in the range of 1.68...12.45 are presented. The coating strength is defined by the adhesion strength of the zone 'coating-host substrate'. The interlaminar strength at the bending angle of 180 degrees is chosen as a criterion of the adhesion strength. Adequate regression models which allow calculating the coating adhesion strength value and estimating its retained strength percentage are obtained. The study on the polymer coating creep strain contribution to the working clearance forming in the tribocoupling is resulted. The obtained results show the significant increase of the composite coating stiffness at the relatively light loads applied that is caused by the capillary condensation of the aquatic environments in the micropores, and by their further diffusion into the composite layer. All the obtained data give a good indication of the antifriction coating properties degradation in the acid and alkaline aquatic solutions, as well as of the probable the antifriction coating life-time reducing.

Keywords: *antifriction polymer composite, acid and alkaline aquatic solutions, adhesion strength, creep.*

* The research is done within the frame of the independent R&D.