Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, Д. В. Савин, Г. В. Агафонова, А. С. Агейкин

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ
ФТОРОПЛАСТ-АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ***

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru

Исследовано структурообразование во фторопласт-алюминиевых композитах, полученных статическим и взрывным прессованием. Концентрация дисперсного алюминия составляла 50 и 70 % об. Во фторопласт-алюминиевых композитах после статического прессования обнаружено выкрашивание частиц металла, образующееся при подготовке микрошлифа, что свидетельствует о низкой адгезии полимера и металла. Получение фторопласт-алюминиевых композитов с помощью взрывного прессования приводит к формированию монолитного материала с высоким адгезионным взаимодействием компонентов и формированием металлического каркаса.

Ключевые слова: фторопласт, алюминий, композиты, статическое прессование, взрывное прессование, спекание, структуры, адгезионное взаимодействие.

© Адаменко Н. А., Казуров А. В., Савин Д. В., Агафонова Г. В., Агейкин А. С., 2020.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00178.

N. A. Adamenko, A. V. Kazurov, D. V. Savin, G. V. Agafonova, A. S. Ageikin

STUDY OF THE STRUCTURE OF HIGHLY FILLED FLUOROPLAST-ALUMINUM COMPOSITES

Volgograd State Technical University

Structure formation in fluoroplastic-aluminum composites obtained by static and explosive pressing has been investigated. The concentration of dispersed aluminum was 50 and 70% vol. In fluoroplastic-aluminum composites, after static pressing, spalling of metal particles, formed during the preparation of a microsection, was found, which indicates low adhesion of the polymer and metal. The production of fluoroplastic-aluminum composites using explosive pressing leads to the formation of a monolithic material with a high adhesive interaction of the components and the formation of a metal frame.

Keywords: fluoroplastic, aluminum, composites, static pressing, explosive pressing, sintering, structures, adhesive interaction.

Введение

В современной технике, в том числе военной и специальной, одними из основных применяемых антифрикционных полимеров являются фторопластовые материалы, обладающие низким коэффициентом трения, химической инертностью, теплостойкостью и широким интервалом рабочих температур [1–4]. Однако из-за низкой износостойкости и хладотекучести фторопласт (Ф-4) редко применяют в чистом виде и используют композиты на его основе с различными наполнителями (кокс, графит, дисульфид молибдена, нитрид бора или алюминия, углеродное или стеклянное волокно, медь, бронзу и др.) [2–4]. Широкое распространение получили металлофторопласты, представляющие собой стальную основу с пропитанным Ф-4 бронзовым слоем и обладающие относительно высокой прочностью, теплопроводностью и износостойкостью [3, 4]. Их применяют для изготовления подшипников скольжения для систем управления механизацией крыла самолета, карданах, шкворнях, рулевых штанг, рычагов подвески в авиационной и военной технике [4, 5]. Однако, производство меднофторопластовой ленты трудоемко и часто ее качество не соответствует требованиям [6], а медный наполнитель сильно повышает плотность композитов и утяжеляет вес готового изделия, что нежелательно для многих областей применения металлофторопластов. Поэтому перспективно получать фторопластовые композиты с алюминиевым наполнителем, обладающим низкой плотностью и высокой теплопроводностью. При этом следует учитывать, что, из-за низкой адгезионной прочности, приводящей к межфазному расслоению при спекании, невозможно получить работоспособный фторопласт-алюминиевый композит традиционными методами [7]. Решить эту проблему может применение взрывного прессования (ВП), обеспе-

чивающего повышение адгезионного взаимодействия компонентов [3]. Поэтому целью работы являлось изучение структурообразования во фторопласт-алюминиевых композитах в процессе статического и взрывного прессования.

Методика проведения исследований

Для определения закономерностей структурообразования исследовались композиты на основе Ф-4 (ГОСТ 10007–80), наполненного 50 и 70 % порошка алюминия марки ПА-4 (ГОСТ 6058–73) со сферической формой частиц и дисперсностью до 50 и 100–200 мкм. Объемные пропорции компонентов обеспечивали смешиванием навесок заданной массы, взвешенных с точностью до 0,01 г. на лабораторных электронных весах *OHAUS*-123. Композиты получали односторонним статическим прессованием (СП) в пресс-формах давлением 0,2 ГПа. ВП порошковых смесей осуществляли по ампульной (цилиндрической) схеме с коаксиальным расположением зарядов с давлением в ударном фронте $P = 0,4\text{--}0,5$ ГПа. После прессования композиты спекали в электропечи *SNOL* 8,2/1100 при температуре 380 °С с выдержкой 15 минут на 1 мм толщины образца после чего охлаждали вместе с печью.

Плотность измеряли гидростатическим взвешиванием на аналитических весах *Shinko HTR-220CE* согласно ГОСТу 15139–69. Теоретические значения плотности рассчитывали по правилу смеси. Для расчетов плотность алюминия принимали $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, а плотность фторопласта принимали равной $\rho_{Ф-4min} = 2120$ кг/м³ и $\rho_{Ф-4max} = 2280$ кг/м³, что связано с зависимостью его плотности от степени кристалличности [8]. Микроструктуры композитов изучали на микрошлифах на оптическом микроскопе *Olympus* 61BX в отраженном свете и на изломах, сделанных при комнатной температуре, на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ)

Versa 3D DualBeam в среде высокого вакуума, путем детектирования обратно отраженных электронов. Количественное соотношение фаз контролировали на структурах с помощью программы *AnalySiS*.

Результаты исследований

Исследования плотности композитов с 50 и 70 % *Al*, полученных СП и ВП, показали, что плотность полученных композитов близка к теоретическим значениям (табл. 1). При увеличении концентрации алюминия плотность растет в соответствии со смесевыми закономерностями. После СП, независимо от концентрации алюминия, плотность ниже, чем после ВП.

Исследования структуры композитов, полученных как СП, так и ВП, показали, что при концентрации алюминия 50 % можно наблюдать цепочки из частиц металла (рис. 1, *а, в, д*), а при концентрации алюминия 70 % появляется ярко выраженный металлический каркас, в ко-

тором зажат Φ -4 (рис. 2, *б, з, е*). На микроструктурах композитов, полученных СП, независимо от концентрации алюминия, наблюдаются пустоты (рис. 1, *а, б*), образовавшиеся от выпадения частиц металла при полировке микрошлифа. После ВП, подобные пустоты не наблюдаются независимо от дисперсности или концентрации алюминия. В композитах, полученных ВП, частицы *Al* сильно деформированы (рис. 1, *в-е*). Металлический каркас монолитен, что обусловлено формированием металлических связей до спекания в процессе высокоскоростных деформаций при ВП. Дисперсность алюминия сильно влияет на структуру, что особенно заметно в композитах с 70 % алюминия (рис. 1, *з, е*). При размере частиц алюминия 100–200 мкм, сопоставимом с размерами частиц Φ -4, вид полимерной фазы больше напоминает межчастичное пространство в металлическом каркасе с плавными границами, очерченными частицами металла (рис. 1, *з*). При мень-

Таблица 1

Плотность фторопласт-алюминиевых композитов

Al, %	Способ получения	ρ , кг/м ³	Рассчитанные по правилу смеси, кг/м ³	
			$\chi=50\%$ ($\rho_{\Phi-4}=2150$ кг/м ³)	$\chi=89\%$ ($\rho=2280$ кг/м ³)
50	СП	2375	2425	2490
	ВП	2445		
70	СП	2455	2535	2574
	ВП	2520

Рис. 1. Структура фторопластовых композитов, полученных СП (*а, б*) и ВП (*в-е*), с концентрацией алюминия *а, в, д* – 50 % *Al*, *б, з, е* – 70 % *Al*; *а-з* – 100–200 мкм, *д-е* – до 50 мкм. (светлое – алюминий, темное – Φ -4)

шем размере частиц алюминия (до 50 мкм) контуры Ф-4 больше напоминают форму исходных частиц полимера с более развитой поверхностью, образованной вдавленными частицами металла (рис. 1, е). При этом каркас из частиц меньшего размера более однороден.

Для лучшего понимания процессов структурообразования при ВП методами СЭМ был исследован излом композитов Ф-4+70 %Al (до 50 мкм), полученного ВП (рис. 2). На поверхности излома композитов можно наблюдать равномерное распределение фаз и отсутствие пор, трещин и межфазного расслоения (рис. 2, а).

Ф-4 зажат в металлическом каркасе, вытянут в волокна и ориентирован по направлению разрушения (рис. 2, б). На поверхности алюминиевых частиц наблюдаются фибриллы шириной до 400 нм и длиной до 20 мкм, конечные участки которых прочно закреплены на поверхности частиц алюминия (рис. 2, в). Также на поверхности алюминия наблюдаются отдельные участки Ф-4 с произвольной формой и толщиной до нескольких сотен нм (рис. 2, в). Частицы алюминия сильно деформированы, между ними исчезает граница раздела и они формируют непрерывный каркас (рис. 2, г).

Рис. 2. Микроструктуры излома композитов фторопласт + 70 % алюминия, с размером частиц до 50 мкм, полученного ВП:
а – х500; б, г – х2000; в – х4000

Обсуждение результатов

В результате исследования установлено выкрашивание алюминия при подготовке микрошлифов композитов, полученных СП, что является следствием отсутствия достаточного уровня адгезионного взаимодействия как между полимером и металлом, так и между металлическими частицами. Также возможно формирование межфазного расслоения, обнаруженного ранее в композитах с меньшим содержанием

алюминия [7]. Низкая адгезия между фазами после СП может быть обусловлена инертной оксидной оболочкой и гладкой поверхностью частиц металла, препятствующей формированию химических связей и механического зацепления между полимером и металлом. Низкая прочность металлического каркаса обусловлена слишком низкой температурой при спекании, недостаточной для разрушения оксидной оболочки и формирования металлических связей.

После ВП выкрашивание отсутствует, что свидетельствует о сильном адгезионном взаимодействии между полимером и металлом и высокой прочности металлического каркаса. Это подтверждается наличием на поверхности частиц алюминия нанопризм и фрагментов Ф-4, а также ориентацией деформированного Ф-4 в направлении разрушения при изломе (рис. 2. б, г, д). Можно предположить, что высокий уровень адгезии достигается за счет разрушения оксидной пленки и образования химических связей между алюминием и макромолекулами Ф-4. Металлический каркас монолитен, что обусловлено формированием металлических связей до спекания в процессе высокотемпературных деформаций при ВП.

Увеличение содержания алюминия приводит к тому, что частицы металла, окружающие Ф-4, увеличивают количество контактов и в итоге формируют металлический каркас, который будет оказывать сильное влияние на свойства композитов, такие как прочность и теплопроводность. При этом разница в микроструктурах композитов с алюминием разной дисперсности (рис. 1. г и е), свидетельствует о различных механизмах уплотнения металлополимерных смесей. Предположительно в металлополимерных смесях с частицами алюминия, соразмерными с частицами Ф-4, полимер вытесняется в пространство между несколькими частицами металла и при прессовании заполняет его, как более пластичный компонент. В металлополимерных смесях частицами алюминия меньшими, чем частицы Ф-4, металл агломерируется вокруг частиц полимера и при прессовании происходит обжатие полимерной фазы. При этом частицы металла на межфазной границе вдавливаются в полимер и сильнее деформируются при образовании металлического каркаса.

Таким образом, получение высоконаполненных композитов с помощью СП является нецелесообразным, поскольку не обеспечивает необходимого уровня взаимодействия компонентов и, следовательно, эксплуатационных свойств готовых изделий. Получение фторопласт-алюминиевых композитов методом ВП, наоборот, является перспективным направлением исследований, поскольку обеспечивает высокое адгезионное взаимодействие компонентов на уровне, достаточном для формирования характеристик, пригодных для эксплуатации материала.

Выводы

В результате исследований установлено, что:

1. Во фторопласт-алюминиевых композитах после СП обнаружено выкрашивание металла при подготовке микрошлифов, что свидетельствует о низкой адгезии металла с полимером и металлических частиц между собой.
2. В структуре фторопласт-алюминиевых композитов после ВП на поверхности частиц металла обнаружены фибриллы и участки Ф-4, свидетельствующие о формировании высокого адгезионного взаимодействия между металлом и полимером, а также выявлена интенсивная деформация металлических частиц с образованием металлического каркаса.
3. Обнаружено отличие в микроструктурах фторопластовых композитов с алюминием различной дисперсности, что объясняется различием в процессе уплотнения композиционной смеси.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бузник, В. М. Применение фторполимерных материалов в трибологии: состояние и перспективы / В. М. Бузник, Г. Ю. Юрков // Вопросы материаловедения. – 2012. – № 4 (72). – С. 133–149.
2. Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов [и др.]. – Новосибирск : изд. СО РАН, 2005. – 260 с.
3. Фторполимерные материалы / Н. А. Адаменко, Е. Н. Большасов, В. М. Бузник [и др.]; отв. ред. академик В. М. Бузник. – Томск : Изд-во НТЛ, 2017. – 600 с.
4. Ериков, А. П. Применение новых композиционных материалов для повышения износостойкости в узлах трения военной и специальной техники // Перспективные направления развития военной и специальной техники. – 2019. – С. 76–79.
5. Бычков, А. С. Исследование эксплуатационных характеристик втулок из антифрикционного самосмазывающегося материала БФГ-50М, изготовленных методом порошковой металлургии. Сообщение 1. Технология изготовления. Металлографические исследования заготовок втулок / А. С. Бычков, О. Ю. Нечипоренко, И. М. Ромашко // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии. – 2017. – №. 76. – С. 86–100.
6. Металлофторопластовые материалы для энергетического машиностроения: специфические особенности, разработка, производство, применение, тренд развития / В. Е. Рогов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2010. – № 1. – С. 134–140.
7. Исследование особенностей структурообразования во фторопласт-алюминиевых композиционных материалах при спекании / Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, Д. В. Савин, Г. В. Агафонова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 2 (237) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 42–46.
8. Катаев, В. М. Справочник по пластическим массам. Т. 1. 2-е изд., перераб. и доп. / В. М. Катаев [и др.]. – М. : Химия, 1975. – 447 с.