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

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ВО ФТОРОПЛАСТ-АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛАХ ПРИ СПЕКАНИИ***

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru

Исследовано структурообразование во фторопласт-алюминиевых композиционных материалах в процессе спекания после статического прессования. Концентрация дисперсного алюминия составляла 30 % об. Во фторопласт-алюминиевых композиционных материалах после спекания обнаружено межфазное расслоение, образующееся при кристаллизации за счет усадки, что свидетельствует о низкой адгезии наполнителя с полимером. Спекание алюминиевых композиционных материалов в замкнутом объеме приводит к формированию материала с меньшей пористостью, чем при спекании в свободном состоянии.

Ключевые слова: фторопласт, порошок алюминия, композиционные материалы, статическое прессование, спекание, структуры, адгезионное взаимодействие, межфазное расслоение.

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

**RESEARCH OF FEATURE OF STRUCTURE FORMATION
IN PTFE-ALUMINUM COMPOSITE MATERIALS DURING SINTERING**

Volgograd State Technical University

The structure formation in fluoroplastic-aluminum composite materials during sintering after static pressing was studied. The concentration of dispersed aluminum was 30% vol.. After sintering, interfacial separation was observed in the fluoroplastic-aluminum composite materials, which is formed during crystallization due to shrinkage, which indicates a low adhesion of the filler to the polymer. Sintering of composite materials in a closed volume leads to the formation of a material with a lower porosity than when sintering in a free volume.

Keywords: fluoroplastic, aluminum powder, composite materials, static pressing, sintering, structures, adhesive interaction, interfacial separation.

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

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-343001.

Введение

В узлах трения машиностроительного оборудования широко применяют фторопласт-4 (Ф-4), который обладает уникально низкими коэффициентами трения, химической инертностью, теплостойкостью и широким интервалом рабочих температур [1]. Для повышения износостойкости, прочности при сжатии и снижения ползучести Ф-4 в материал вводят различные виды наполнителей, в частности металлы, которые повышают теплопроводность [2, 3]. Предельная концентрация наполнителя не превышает 40 % об., так как при большем наполнении резко падают прочность при растяжении и ударная вязкость, материал становится хрупким, что связано с низкой адгезионной прочностью между фторопластом и наполнителем [2–4]. Теплопроводность является важным параметром, характеризующим работоспособность антифрикционных материалов [3]. Ранее уже были проведены исследования теплопроводности у фторопласт-алюминиевых композиционных материалов (КМ), полученных статическим прессованием (СП) и было выявлено ее снижение после спекания [5], что связывалось с повышением пористости. Однако, данный факт не был подтвержден структурными исследованиями. Целью работы являлось изучение структурообразования в фторопласт-алюминиевых КМ в процессе спекания статически прессованных КМ.

Методика проведения исследований

Так как было установлено [5], что наибольшее снижение теплопроводности наблюдалось при 30–40 % концентрациях алюминия, поэтому исследовались КМ на основе ПТФЭ (ГОСТ 10007–80), наполненного 30 % порошка алюминия марки ПА-4 (ГОСТ 6058–73) со сферической формой и дисперсностью 100–200 мкм, которые получали односторонним статическим прессованием (СП) в пресс-формах давлением 0,2 ГПа с последующим спеканием. Объемные пропорции компонентов обеспечивали смешиванием навесок заданной массы, взвешенных с точностью до 0,01 г. на лабораторных электронных весах *ОНАУС-123*. Было установлено при исследовании КМ на основе фторопласта [6], что спекание в замкнутом объеме интенсифицирует процессы структурообразования и улучшает эксплуатационные характеристики, что подтверждается исследованиями фторопласт-алюминиевых КМ [7], поэтому спекание производили в свободном состоянии и в замкнутом

объеме в электропечи *SNOL8,2/1100* на воздухе при температуре 380 °С с выдержкой 15 минут на один миллиметр толщины образца.

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 $\rho_{Al} = 2700 \text{ кг/м}^3$, а плотность фторопласта принимали равной $\rho_{Ф-4min} = 2120 \text{ кг/м}^3$ и $\rho_{Ф-4max} = 2280 \text{ кг/м}^3$, что связано с зависимостью его плотности от степени кристалличности [8]. Микроструктуры КМ изучали на оптическом микроскопе *Olympus 61BX* в отраженном свете и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *Versa 3D DualBeam* в среде высокого вакуума, путем детектирования обратно отраженных электронов с изучением локального элементного состава образца с помощью приставки энергодисперсионного спектрометра *EDAX Apollo X* на изломах, сделанных при комнатной температуре. Количественное соотношение фаз контролировали на структурах с помощью программы *AnalySiS*.

Результаты исследований

Исследования показали, что плотность полученных КМ близка к теоретическим значениям (табл. 1). После спекания, как в свободном состоянии, так и в замкнутом объеме, наблюдается снижение плотности, что связано, как с изменением степени кристалличности, так и с плохим адгезионным взаимодействием. Спекание в замкнутом объеме обеспечивает более высокую плотность, чем спекание в свободном состоянии.

Таблица 1

Плотность фторопласт-алюминиевых КМ

Способ получения	Спекание	ρ , кг/м ³
СП	Без спекания	2370
	В свободном состоянии	2310
	В замкнутом объеме	2360
Рассчитанные по правилу смеси		2294–2406

Структуры полученных КМ (рис. 1) состоят из равномерно распределенных частиц алюминия в объеме полимера. На микроструктурах КМ наблюдаются пустоты, образовавшиеся от выпадения из полимера частиц алюминия при полировке микрошлифа. Причем максимальное их количество наблюдается после спекания в свободном состоянии (рис. 1, в).

Рис. 1. Микроструктуры (x50) фторопласт-алюминиевых КМ после СП:
а – без спекания; б – спекание в свободном состоянии; в – спекание в замкнутом объеме

На структурах изломов КМ наблюдается различная морфология фторопласта и межфазной границы. До спекания (рис. 2, а) фторопласт плотно прилегает к алюминиевым частицам. Ф-4 состоит из фибрилл, которые проявляются в местах формирования адгезионного контакта между двумя частицами Ф-4, а также есть отпечатки частиц алюминия (рис. 2, б). После спекания структуры КМ сильно изменя-

ется (рис. 2, в–е). Появляется межфазное расслоение в виде пор, окружающих частицы алюминия (рис. 2, в). Структура Ф-4 (рис. 2, д) однородная и состоит из фибрилл, плотно прилегающих друг к другу. После спекания в замкнутом объеме структура фторопласта имеет более крупные фибриллы, что коррелирует с меньшей степенью кристалличности [9].

Рис. 2. Микроструктуры КМ на основе ПТФЭ, наполненных 30 % *Al*, полученных СП:
а, б – без спекания; в, г – спекание в свободном состоянии;
д – спекание в замкнутом объеме

По результатам ЭДА после СП и спекания в свободном состоянии поверхность частицы алюминия состоит в основном из кислорода и алюминия с небольшим содержанием фтора, который выделяется при температурах выше 200 °С [10] и адсорбировался на поверхности

наполнителя. После СП и спекания в замкнутом объеме на поверхности наполнителя присутствует фтор и углерод, что свидетельствует о наличии полимера. Соотношение фтора и углерода ($F/C = 0,7$) меньше исходного стехиометрического соотношения ($F/C = 2$).

Таблица 2

Химический состав поверхности частиц алюминия, по результатам ЭДА

Метод получения		Содержание атомов элемента, %				F/C
Прессование	Спекание	Al	O	C	F	
СП	С.С.	54,5	34,0	0	11,5	–
СП	З.О.	26,0	43,0	18,6	12,4	0,7

Обсуждение результатов

В результате исследования структур установлено, что КМ после СП представляют собой совокупность слабо связанных частиц фторопласта и алюминия и структура не монолитна. При механическом воздействии практически не деформируются, а происходит расслоение между частицами. При этом в местах адгезионных контактов между частицами фторопласта проявляются фибриллы.

В процессе спекания КМ, как в свободном состоянии так и в замкнутом объеме, происходит монолитизация фторопласта и из-за усадки в процессе кристаллизации происходит межфазное расслоение. Причем из-за больших изменений объема образца при охлаждении после спекания в свободном состоянии усадочные напряжения приводят к формированию большего количества пор, что проявляется в меньшей плотности КМ, по сравнению со спеканием в замкнутом объеме. Появление межфазного расслоения объясняет снижение теплопроводности фторопласт-алюминиевых КМ, поскольку поры выступают в качестве теплового барьера для теплопередачи между матрицей и наполнителем.

В результате в КМ, полученных СП, после спекания в свободном состоянии или замкнутом объеме, фторопласт и алюминий слабо связаны между собой и при изломе происходит отслоение матрицы от частицы алюминия, т. е. межфазное расслоение, указывающее на слабое адгезионное взаимодействие. Низкая адгезионная прочность после СП может быть связана с инертной оксидной пленкой, покрывающей алюминий и препятствующей формированию адгезионного соединения за счет химических реакций. Стоит отметить, что после спекания

в замкнутом объеме, несмотря также на наличие межфазного расслоения, формируется более сильное адгезионное взаимодействие, чем после спекания в свободном состоянии, на что указывает большая теплопроводность и плотность [7].

Низкая адгезия полимера и наполнителя в КМ после СП со спеканием делает не пригодными их для практического использования, поскольку при эксплуатации выпадающие частицы алюминия будут попадать в зону трения и становиться абразивными элементами, увеличивающими износ.

Выводы

В результате исследований установлено, что:

1. Во фторопласт-алюминиевых КМ после СП и спекания обнаружено межфазное расслоение, образующееся при спекании за счет усадки, что свидетельствует о низкой адгезии наполнителя с полимером.
2. Спекание в замкнутом объеме КМ после статического прессования приводит к формированию материала с меньшей пористостью, чем при спекании в свободном состоянии, при котором усадочные напряжения приводят к формированию большего количества пор, что проявляется в меньшей плотности КМ.

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 нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов [и др.]. – Новосибирск : изд. СО РАН, 2005. – 260 с.
3. Фторполимерные материалы : монография / Н. А. Адаменко, Е. Н. Больбасов, В. М. Бузник, С. Ю. Ва-

вилова, С. В. Гнеденков, В. И. Дяченко, И. В. Зибарева, Л. Н. Игнатъева, С. М. Игумнов, А. В. Казуров, Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, Т. Ю. Кумеева, П. П. Куш, Д. В. Машталар, О. А. Мельник, В. Г. Назаров, Л. Н. Никитин, А. А. Охлопкова, Н. П. Пророкова, Е. Ю. Сафронова, С. А. Серов, С. Л. Синябрюхов, С. А. Слепцова, В. И. Соколов, В. П. Столяров, С. И. Твердохлебов, С. А. Хатилов, А. К. Цветников, Е. Ю. Шиц, А. Б. Ярославцев ; отв. ред. В. М. Бузник ; Ин-т химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Национальный исследовательский Томский гос. ун-т, ФГУП «Всероссийский НИИ авиационных материалов», Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии». – Томск, 2017. – 596 с.

4. Ениколопов, Н. С. Принципы создания полимерных композиционных материалов / Н. С. Ениколопов, А. А. Берлин, С. А. Вольфонсон, В. Г. Ошмян. – М. : Химия, 1990. – 238 с.

5. Адаменко, Н. А. Изучение влияния дисперсных алюминиевых и медных наполнителей на теплофизические свойства фторопласта-4 / Н. А. Адаменко [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 10 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – С. 65–69.

6. Кропотин, О. В. Оптимизация условий спекания композиционного материала методом моделирования контактного взаимодействия с учетом вязкоупругих свойств полимера / О. В. Кропотин, В. А. Егорова // Омский на-

учный вестник. – 2011. – Т. 103, № 3. – С. 60–64.

7. Structure and thermophysical properties of polytetrafluoroethylene–aluminum composite materials produced by explosive pressing [Электронный ресурс] / Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, Д. В. Савин, Г. В. Агафонова // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 450 : IX International Multidisciplinary Scientific and Research Conference «Modern Issues in Science and Technology» Workshop «Advanced Technologies in Aerospace, Mechanical and Automation Engineering» (Krasnoyarsk, Russian Federation, 20-28 October, 2018) : Proceedings. – [IOP Publishing], 2018. – 6 p. – URL : <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/450/3/032044/pdf>.

8. Катаев, В. М. Справочник по пластическим массам : Т. 1 / В. М. Катаев [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1975. – 447 с.

9. Исследование влияния условий спекания на структуру ПТФЭ – алюминиевых композитов / Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, Д. В. Савин, Г. В. Агафонова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 9 (219) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 65–70.

10. Машков, Ю. К. Термодинамика физикохимических процессов в металлополимерных трибосистемах / Ю. К. Машков // Омский научный вестник. – Омск, 2012. – № 2 (110).