

Механические и трибологические свойства антифрикционных композитов на основе ПЭЭК, полученных методом горячего прессования и 3D-печати

Д.Г. Буслович^{1,2} С.В. Панин^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Аннотация. Работа посвящена разработке трехкомпонентных полимерных композитов на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) полученных методом горячего прессования (ГП) и FDM, обладающих повышенными механическими и трибологическими свойствами. Предлагаемая постановка направлена, прежде всего, на решение проблемы интенсивного изнашивания металлического контртела в «металл-полимерном» трибосопряжении для случаев армирования термопласта высокомодульными углеродными волокнами. Для сохранения механических и повышения трибологических свойств композитов на основе ПЭЭК предлагается одновременно использовать два типа твердосмазочных частиц, а именно дисульфид молибдена (MoS_2) и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Показано, что повышение трибологических свойств в режиме сухого трения обеспечивается твердосмазочным действием частиц фторопласта, в то время как характер формирования (стабилизация) надмолекулярной структуры достигается равномерным распределением мелкодисперсных частиц дисульфида молибдена.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), твердосмазочные частицы, износостойкость, метод послойного наплавления (FDM), горячее прессование.

Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) - это высокоэффективный термостойкий полимер, который благодаря уникальному сочетанию различных физико-механических характеристик, рассматривается в качестве вероятной замены металлов и сплавов в аэрокосмической и автомобильной областях [1, 2]. Чтобы дополнительно повысить механические и трибологические свойства ПЭЭК, в матрицу добавляются наполнители разных составов, форм и размеров.

Традиционно, проблема придания ПЭЭК антифрикционных свойств решается путем введения твердосмазочных наполнителей, прежде всего ПТФЭ, который, например, для ПЭЭК способен снижать интенсивность износа на несколько порядков [3]. При этом введение в ПЭЭК частиц фторопласта традиционно сопровождается снижением деформационно-прочностных свойств [4-5]. Именно отсутствие межфазовой адгезии, обусловленной неполярной природой ПТФЭ, препятствует получению однородных по структуре высокопрочных композитов. Необходимо компенсировать частичную потерю прочности введением армирующих волокон, либо улучшением структуры

полимерного связующего/матрицы, например, введением (нано)наполнителей. Ранее в работе [6] авторы пошли по пути улучшения структуры полимерной матрицы введением микрочастиц MoS_2 , которые обеспечили решение нескольких задач: а) за счет высокой теплопроводности обеспечили однородное структурообразование при компрессионном спекании полимерного композита; б) реализовали мелкодисперсное упрочнение полимера, в том числе за счет активации процессов на межфазной границе раздела «матрица-наполнитель»; с) обеспечили свойственную им функцию твердой смазки, в качестве комплементарной к действию частиц ПТФЭ. Путем решения данных задач удалось исключить интенсивное микроабразивное изнашивание металлического контртела.

Так как ранее удалось получить состав трехкомпонентных композиций на основе ПЭЭК с повышенными трибологическими свойствами, на основании вышеизложенного, целью настоящей работы сравнительный анализ механических и трибологических характеристик многокомпонентных твердосмазочных композитов на основе полиэфирэфиркетона, полученных методом горячего прессования и FDM

Материалы и методики исследования.

В работе использован порошок ПЭЭК 450PF фирмы Victrex со средним размером частиц 50 мкм и наполнители: политетрафторэтилен PTFE (размер частиц 6-20 мкм, марка Ф4-ПН20, ООО «Руфлон», РФ) и дисульфид молибдена MoS_2 (Climax Molybdenum, США, $\varnothing 1 \div 7$ мкм). Заготовки (в форме круглых пластин) получены двумя способами: а) методом горячего прессования при давлении 15 МПа и температуре 400°C. Скорость охлаждения составляла 2 °C/мин; б) методом FDM (Fused Deposition Modeling) из гранул тех же полимерных компонентов на лабораторном (home made) принтере ArmPrint – 2 (НИ ТПУ, Томск, Россия).

Твердость по Шору D определяли на приборе Instron 902 в соответствии с ASTM D 2240. Механические характеристики образцов на основе ПЭЭК определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при растяжении образцов в форме двойной лопатки (ГОСТ 11262-80 / ISO 178: 2010).

Испытания на изнашивание в режиме сухого трения образцов на основе ПЭЭК проводили по схеме «шар-на-диске» при нагрузке $P=10$ Н и скорости скольжения $V=0.3$ м/с на трибометре CSEM CH-2000 в соответствии с ASTM G99. Диаметр контртел, выполненных из стали ШХ15 и керамики Al_2O_3 , составлял 6 мм. Путь испытания равен 3 км, радиус траектории вращения – 10 мм.

Для исследования поверхностей испытанных образцов использовали оптический микроскоп Neophot 2 (Carl Zeiss Jenna, Германия). Надмолекулярную структуру композитов наблюдали с помощью растрового электронного микроскопа LEO EVO 50 (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем

напряжении 20 kV на поверхностях скола образцов с надрезом, механически разрушенных после выдержки в жидком азоте.

Результаты и обсуждение.

В работе проведены сравнительные исследования структуры, механических и трибологических свойств указанного композита, полученного методом FDM (послойной экструзионной печати) в сравнении с композицией того же состава, сформированной методом горячего прессования. В таблице 1 приведены механические характеристики композитов на основе ПЭЭК, наполненных 10 % ПТФЭ и 0,5 % MoS₂ полученные методом компрессионного спекания и 3D-печати. Видно, что модуль упругости, предел прочности уменьшаются на 15-20%, а удлинение при растяжении уменьшается на 4,2% у композита полученного методом FDM.

Таблица 1

Механические свойства композитов на основе ПЭЭК

Наполнитель, вес. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Модуль упругости E , МПа	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение при разрушении ϵ , %
ПЭЭК	1,31	80,1±1,17	2840±273	106,9±4,7	25,6±7,2
+ 10 % ПТФЭ + 0,5 % MoS ₂ Г.П.	1,37	76,7±0,3	2760±85	84,9±1,8	9,8±0,2
+ 10 % ПТФЭ + 0,5 % MoS ₂ FDM	1,32	74,3±0,7	2393±139	65,9±3,3	5,6±1,6

Подобная зависимость механических характеристик ПЭЭК обусловлена сформированной надмолекулярной структурой материала композитов (рис. 1).

Отметим, что в ненаполненном ПЭЭК она имеет фрагментарное строение [6]. Структура композита, полученная компрессионным спеканием, несколько рыхлая, хотя выраженных признаков образования трещин либо агломерации частиц каждого из наполнителей не наблюдается. По мнению авторов, добавление частиц MoS₂ стабилизирует надмолекулярное строение, по причине их расположения по границам элементов структурных элементов полимерного композита. У композита полученного методом 3D-печати хоть структура более однородная по сравнению с композитом, полученным компрессионным спеканием, но в силу самого процесса изготовления композита происходит агломерация частиц ПТФЭ, что сказывается на механических свойствах данного композита (рис. 1, в).

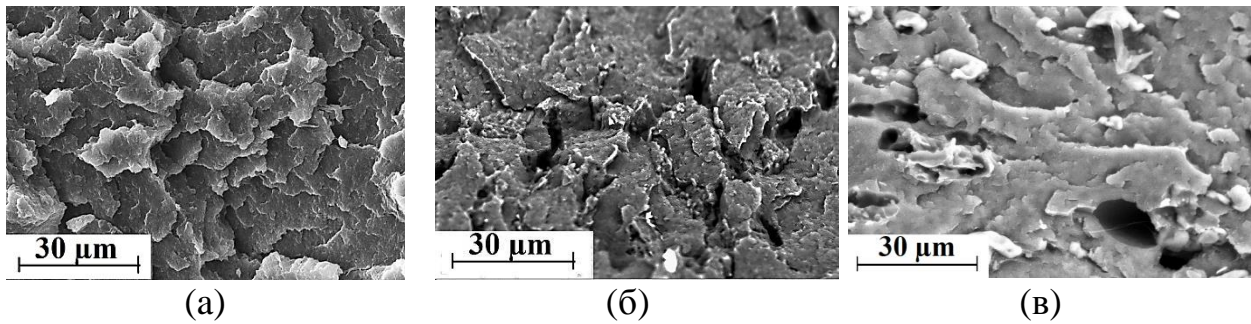
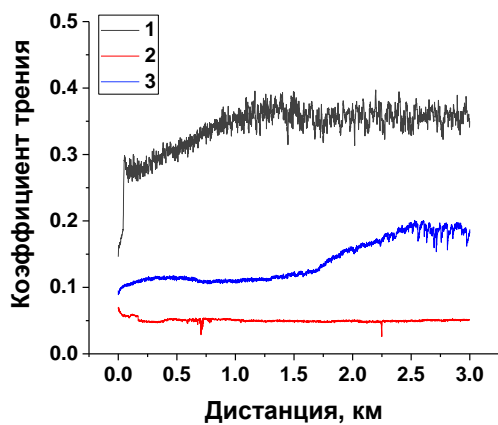
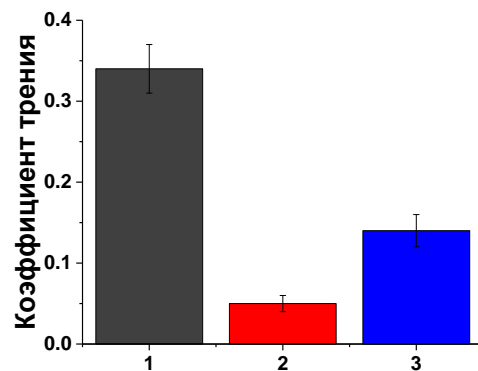


Рисунок 1 - РЭМ-микрофотографии надмолекулярной структуры: ПЭЭК (а), ПЭЭК+ 10 % ПТФЭ + 0,5 % MoS₂ Компрессионное спекание (б), ПЭЭК+ 10 % ПТФЭ + 0,5 % MoS₂ FDM (в).

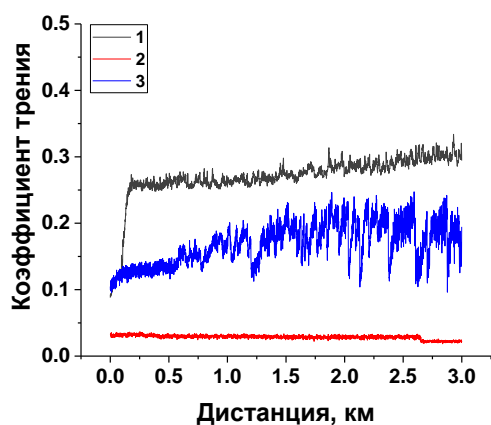
На рисунке 2 и 3 приведены трибологические характеристики композитов на основе ПЭЭК для условий сухого трения по металлическому и керамическому контртелам. Видно, что, во-первых, в тройном композите коэффициент трения уменьшается втрое при металло-полимерном трибосопряжении вне зависимости от способа изготовления (рис. 2, а и б). При керамо-полимерном трибосопряжении происходит снижение коэффициента трения в 3 раза для композита полученного компрессионным спеканием и в 1,5 раза при 3D-печати (рис. 2, в и г). Во-вторых, износостойкость композита полученного методом ГП также повышается в 39 и 15 раз (рис.3), соответственно по сравнению с ненаполненным ПЭЭК. Интенсивность изнашивания 3D-напечатанного композита снижается в 11 раз при скольжении по металлическому, и в 2 раза – по керамическому контртелу.



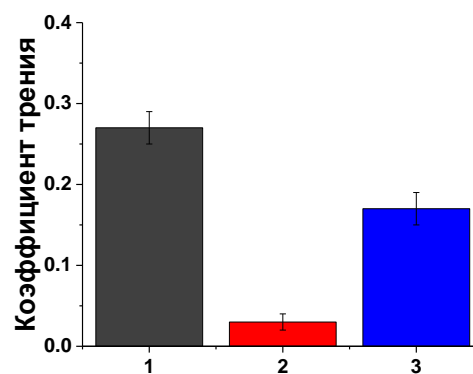
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 2 - Зависимость коэффициента трения от дистанции испытаний (а, в) и его среднее значение (б, г) для образцов чистого ПЭЭК (1) и композиций с содержанием 10 % ПТФЭ + 0,5 % MoS₂: Горячее прессование (2); FDM (3); при испытании по металлическому (а, б) и керамическому (в, г) контртелам.

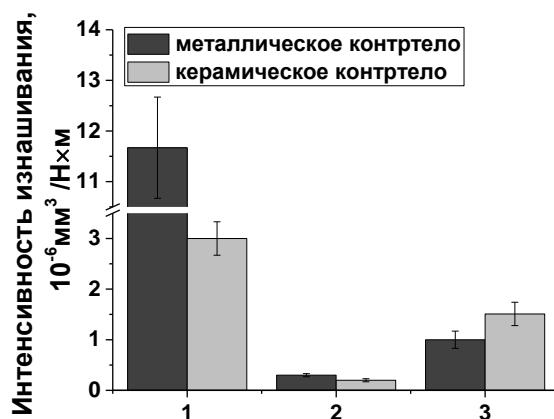


Рисунок 3 - Интенсивность изнашивания образцов ПЭЭК (1) и композиций с содержанием 10 % ПТФЭ + 0,5 % MoS₂: Горячее прессование (2); FDM (3); сухое трение скольжения по металлическому и керамическому контртелам.

В случае ненаполненного ПЭЭК изнашивание сопровождается формированием на поверхности скольжения полимера мелких (неглубоких) микробороздок, ориентированных в направлении скольжения контртела (рис. 4, а). Причиной их формирования, по всей видимости, являются микроцарапины на поверхности металлического контртела (рис. 4, б). Также видно, что на стальном шарике присутствуют налипшие отдельные фрагменты продуктов изнашивания размером менее 200 мкм.

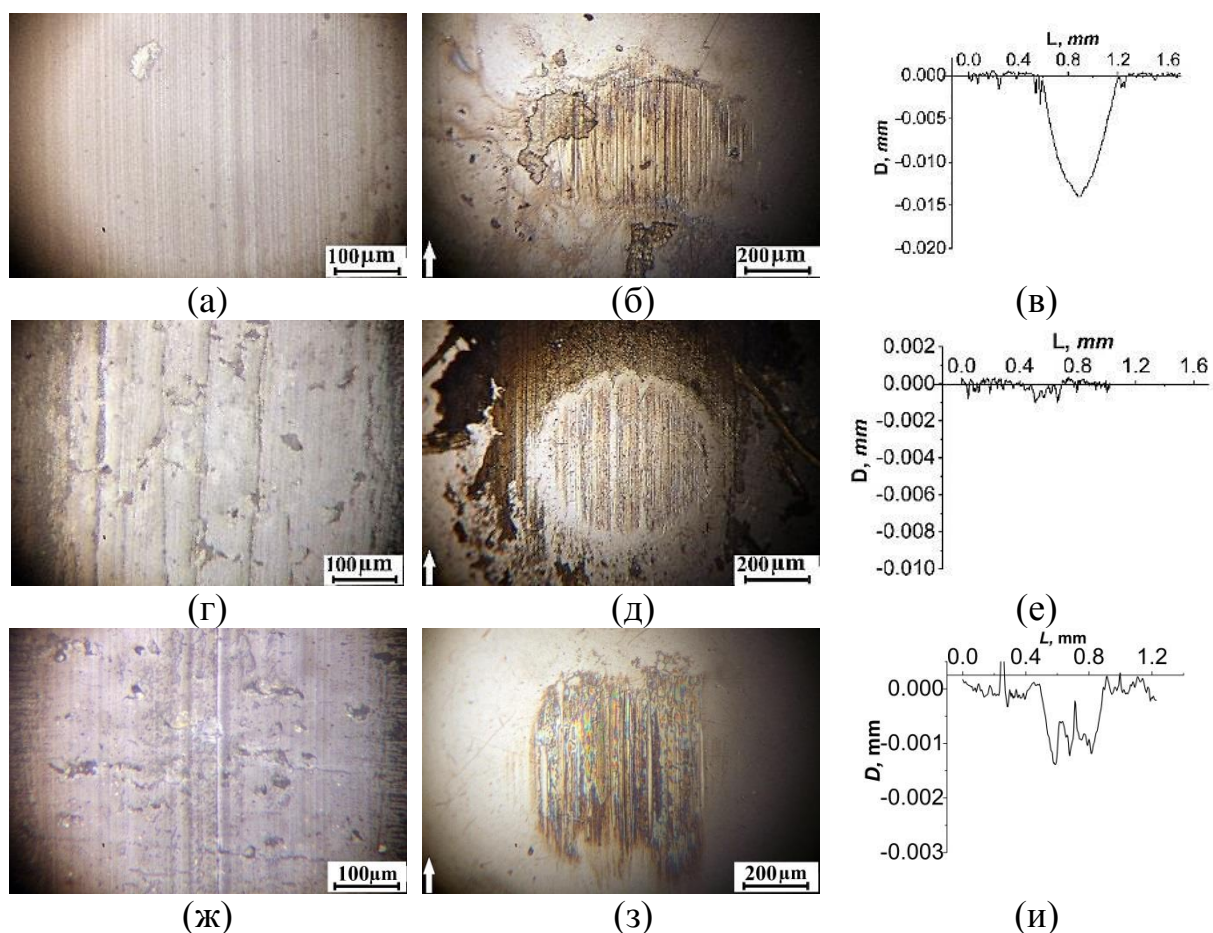


Рисунок 4 - Топография поверхностей износа полимерных образцов, металлического контртела и профили дорожек трения после дистанции испытаний 3 км: «ПЭЭК» (а, б, в); «ПЭЭК+10 % ПТФЭ + 0,5 % MoS_2 -ГП» (г, д, е); «ПЭЭК+10 % ПТФЭ + 0,5 % MoS_2 -FDM» (ж, з, и)

В трехкомпонентных композитах видно, что контртела практически не изнашиваются (рис. 4, д, е). На поверхности обоих контртел присутствует потертость, площадь которой меньше, чем размер лунки износа (wear scar) в случае ненаполненного ПЭЭК (рис. 4 а и в). На поверхности скольжения полимерного композита ожидаемо отсутствуют микроборозды и другие повреждения, хотя визуально просматриваются включения, как фторопласта, так и MoS_2 .

На поверхности стального шарика, в отличие от аналогичного испытания композита наблюдается скопление значительного количества продуктов износа, фактически в виде сплошной пленки (рис. 4, д). Это означает, что одновременное наличие в полимерной матрице значительного содержания частиц ПЭЭК и малого MoS_2 облегчает формирование пленки переноса, защищающего металлическое контртело от микроабразивного повреждения (износа).

Таким образом, по сравнению с чистым ПЭЭК одновременное введение двух видов наполнителей в определенной степени ухудшает структуру полимерного композита, однако за счет облегчения формирования пленки переноса многократно снижается скорость изнашивания и исключает

микроабразивное повреждение как стального, так и керамического контртел. Помимо самосмазывающего эффекта сформированной структуры трехкомпонентного композита, дополнительной (вероятной) причиной исключения изнашивания стального контртела является защитное действие пленки переноса с позиции подавления трибоокислительных процессов при взаимодействии ПЭК и стали ШХ15.

Незначительное снижение механических и трибологических характеристик композита полученного методом FDM по сравнению с композитом полученным методом ГП связано с самим процессом изготовления.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010.

Научный руководитель Панин Сергей Викторович, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией МПКМ ИФПМ СО РАН.

Библиографический список

1. Stepashkin, A. A. 3D-printed PEEK-carbon fiber (CF) composites: Structure and thermal properties D. I. Chukov, F. S. Senatov, A. I. Salimon, A. M. Korsunsky, S. D. Kaloshkin. // Composites Science and Technology. – 2018. - Vol. 164. – P. 319-326.
2. Haleem, A. Polyether ether ketone (PEEK) and its manufacturing of customised 3D printed dentistry parts using additive manufacturing // Clinical Epidemiology and Global Health. – 2019. – Vol.7. – P. 654-660.
3. Zalaznik, M. Effect of the type, size and concentration of solid lubricants on the tribological properties of the polymer PEEK // Wear. – 2016. – Vol. 364-365. – P. 31–39.
4. Panin, S.V. Comparison on efficiency of solid-lubricant fillers for polyetheretherketone-based composites // AIP Conference Proceedings. - 2018. - Vol. 2051. - P. 020232.
5. Burris, D.L. Tribological behavior of PEEK components with composition graded PEEK/PTFE surfaces // Wear. – 2007. – Vol. 262. – P. 220-224.
6. Panin, S.V. Multicomponent antifriction composites based on polyetheretherketone (PEEK) matrix // AIP Conference Proceedings. – 2019. - Vol. 2167. - P. 020267.