
ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.763:667.637.22

О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук

Формування самоорганізованих структур у поверхневих шарах трибовиробів на основі епоксикомпозитів

*Луцький національний технічний університет,
вул. Львівська, 75, м. Луцьк, 43018, Україна*

Робота присвячена дослідженням виникнення ефекту вибіркового перенесення матеріалу в епоксикомпозитах, наповнених порошками на основі міді в контактній парі з поверхнею металевго контртіла під час динамічного контакту. Оптимізовано склад та технологію формування епоксикомпозитів, які здатні до реалізації ефекту вибіркового перенесення матеріалу в контактній парі «композит – метал», що стабілізує процеси фрикційної взаємодії. У результаті триботехнічних досліджень встановлено умови, за яких відбувається стабілізація процесу тертя та зношування за рахунок формування самоорганізованої структури плівок переносу. Приведено дослідження залежності інтенсивності зношування від швидкості, навантаження та шляху тертя. Експериментально доведено, що із збільшенням тривалості фрикційної взаємодії спостерігається поступове зниження зношування епоксикомпозитних матеріалів за рахунок формування плівки переносу на трибоповерхнях, що дозволяє створити структуру поверхневого шару, стійку до зношування. Показано доцільність використання зносостійких епоксикомпозитів, наповнених порошками на основі сполук міді, здатних до самоорганізації в трибовузлах, що скорочує матеріальні та економічні витрати. Методом електронної мікроскопії доведено наявність фрагментів сервовитної плівки на трибоповерхнях зразка епоксикомпозитного матеріалу та металевго контртіла. Досліджено, що розроблені епоксикомпозити мають високу стійкість до водопоглинення та хімічну стійкість у розведених кислотах, що дає можливість їх застосування у агресивних середовищах.

Ключові слова: епоксикомпозитний матеріал, дисперсні наповнювачі, структура, механічні властивості, фрикційна взаємодія, зносостійкість, ефект вибіркового перенесення, самоорганізація.

O.L. Sadova, V.P. Kashytskyu, P.P. Savchuk

Formation of Self-Organized Structures in the Surface Layers of Tryboproducts based on Epoxy Composites

*Lutsk National Technical University,
75, Lvivska Str., Lutsk, 43018, Ukraine*

The paper presents the features of the emergence effect of selective transfer in epoxy composites filled with powders based on copper. Composition and technology of formation of epoxy composites, which are capable to implement selective transfer effect, that stabilize process of friction has been optimized. The conditions under which there is a stabilization of friction process and wear by forming self-organized structures has been established. Researches of dependence of intensity of wear on speed, load and road of friction has been presented. Experimentally approved that with the prolongation of researches observed a gradual decrease of wear of epoxy composite materials by forming a film on trybosurface, allowing to create the resistant to wear structure of the surface layer. Shown the expediency of use of wear-resistant epoxy composites filled with powders based on copper, capable to self-organization in trybonodes, which reduces material and economic costs. Researched, that developed epoxy composites have high resistance to water absorption and corrosion resistance in dilute acids, enabling their use in aggressive environments.

Key words: epoxy composite material, particulate fillers, structure, mechanical properties, frictional interaction, wear resistance, the effect of selective transfer, self-organization.

Стаття постуила до редакції 26.05.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Сучасний розвиток машинобудівної галузі неможливий без покращення триботехнічних властивостей матеріалів вузлів тертя, що досягається шляхом модифікації структури та за рахунок створення нових триботехнічних матеріалів. У процесі розробки трибовиробів доцільно використовувати композитні матеріали, причому важливу роль відіграє вибір зв'язуючого, структура і властивості якого визначають допустимі режими експлуатації матеріалу вцілому. Застосування полімерів дозволяє значно скоротити витрати дорогих матеріалів та знизити енерговитрати. Композити на основі полімерної матриці мають високі антифрикційні властивості і придатні для експлуатації за середніх навантажень та швидкостей ковзання.

Тому, перспективними матеріалами для виготовлення вальниць ковзання є полімеркомпозити, зокрема на основі епоксидних смол. Епоксидні смоли широко застосовують для виготовлення деталей вузлів тертя, оскільки мають високу адгезію до металів та інших матеріалів, високу механічну міцність, малу усадку і водопоглинання, віб्रोустійкість, високі електроізоляційні властивості та високий хімічний опір.

У сфері трибологічного матеріалознавства, технологічних методів підвищення зносостійкості деталей машин, створення полімеркомпозитних структур триботехнічного призначення слід відзначити праці В.А. Білого, А.В. Букетова, В.М. Голубця, М.В. Кіндрачука, А.Г. Косторнова, В.Ф. Лабунця, І.М. Любарського, П.І. Мельника, М.І. Пашечка, В.І. Похмурського, П.П. Савчука, Г.О. Сіренка, П.Д. Стухляка, І.М. Федорченка.

Актуальним стало використання самозмашувальних полімеркомпозитних матеріалів у трибовузлах, де небажане або неможливе зовнішнє підведення мастил. Одним із способів реалізації процесу самозмашування є забезпечення фрикційного вибіркового перенесення матеріалів контактної пари, тобто генерація в зоні тертя суцільного або фрагментарного прошарку, який відділяє поверхні контакту і активно впливає на характер тертя та зношування. Тому, дослідження процесів фрикційного переносу та самоорганізації структури поверхневого шару трибоконтракту у вузлах тертя відкриває новий етап у розвитку триботехніки.

Об'єктом дослідження є процеси самоорганізації у поверхневих шарах трибопар.

Предметом дослідження є умови та механізм реалізації процесів вибіркового перенесення та самоорганізації в трибопарі «епоксикомпозит – сталь» під дією фрикційного навантаження.

I. Огляд літературних джерел інформації

За аналізом опублікованих робіт охарактеризовано перетворення структури та процеси, які відбуваються під час фрикційної взаємодії «полі-

мерний композит – метал». Вказано, що під час тертя та зношування визначальною є структура поверхневого шару, виникнення і формування якої пов'язане зі структурною самоорганізацією та залежить від умов, у яких відбувається фрикційна взаємодія.

Зроблений висновок, що протиріччя у поглядах на природу і механізм вибіркового перенесення матеріалу контактної пари під час тертя та зношування пояснюється відсутністю достатньої кількості експериментальних даних про вплив окремих параметрів та умов на утворення плівки на трибоповерхнях пар тертя. Під час вивчення тертя та зношування термореактивів (зокрема на основі епоксидних смол) велике значення має встановлення закономірностей та механізму утворення на контактуючих поверхнях плівок перенесеного матеріалу та їх впливу на фрикційні характеристики. На сьогодні існує великий експериментальний матеріал, що стосується різних сторін цього явища, однак багато питань залишається невирішеними. Тому, оцінка кінетики даного процесу, морфології і кількісних характеристик продуктів переносу залежно від структури і властивостей поверхневих шарів, вплив температурно-часових і навантажувально-швидкісних параметрів, моделювання і аналітичний опис процесу утворення і фрикційної поведінки шарів перенесеного матеріалу – так званого «третього тіла», а також пошук методів управління цим фрикційним переносом визначають коло основних завдань даного напрямку трибоматеріалознавства.

Метою даної роботи є розробка складу та вдосконалення технології формування епоксикомпозитного матеріалу триботехнічного призначення, що здатний працювати у складних умовах тертя без мащення за рахунок протікання процесів самоорганізації.

На основі огляду літературних джерел інформації сформульовано основні завдання для досягнення поставленої мети, які необхідно вирішити в роботі для отримання композитних матеріалів на основі епоксидної смоли триботехнічного призначення, здатних до самоорганізації під час фрикційної взаємодії, що дозволить підвищити довговічність машин, знизити їх вартість та обслуговування, а саме:

- 1) дослідити вплив різнофункціональних наповнювачів на механічні, хімічні та триботехнічні властивості епоксикомпозитного матеріалу;
- 2) визначити оптимальний склад епоксикомпозиту, за якого реалізується ефект вибіркового перенесення матеріалів контактуючих пар;
- 3) дослідити вплив температури та режиму формування епоксикомпозитів на процеси структуроутворення епоксидної матриці;
- 4) встановити умови стабілізації триботехнічних характеристик та утворення самоорганізуючих стійких плівок переносу під час фрикційної взаємодії.

II. Матеріали, методи та методики досліджень

2.1. Матеріали для досліджень.

Як вихідний матеріал використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для отвердження епоксидних композицій застосовували поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 6-02-594-70). У роботі як наповнювачі використано комплекс інгредієнтів, що призначені для підвищення довговічності трибопар: лускатий графіт, подрібнені вуглецеві волокна, товсті та надтонкі базальтові волокна; порошки міді (Cu) марки ПМС-1, купрум (II) оксиду (CuO), купрум (I) оксиду (Cu₂O), високодисперсних порошоків спижів марок ПР-БРА7Н6Ф та БПК, карбонільного заліза марки Р-20, алюміній оксиду (Al₂O₃), хром оксиду (Cr₂O₃), порошок політетрафторетилену фторопласту-4ПН-20.

2.2. Методи та методики досліджень.

Під час розробки епоксидного композитного матеріалу використано комплекс сучасних методів і методик, які дозволяють всебічно дослідити його структуру та властивості.

Дослідження фізико-механічних властивостей матеріалу проводили з використанням методик визначення адгезійної міцності, внутрішніх напружень, міцності стискання, твердості тощо. Теплофізичні характеристики визначали методом диференціально-термічного аналізу, використовуючи дериватограф «Thermoscan-2». Зносостійкість композиту встановлювали ваговим та лінійним методами. Дослідження макро- та мікроструктури матеріалу проводили на оптичному мікроскопі МБС-9 (×30), металографічному мікроскопі МИМ-10 (×100...600) та на електронному мікроскопі РЕМ-106 И (×100...1000). Площу мідної плівки визначали з використанням програми Photom 131. Результати досліджень піддавали статистичній обробці.

Межою адгезійної міцності за нормального відриву та межою міцності під час стиску проводили на розривній машині УММ-5 із швидкістю переміщення нижньої траверси 2 мм/хв. Твердість матеріалу визначали за методом Брінеля, а внутрішні напруження – консольним методом.

Ступінь отвердження епоксикомпозитів визначали за вмістом гель-золь-фракції в екстракторі Сокслета. Для дослідження впливу природи зв'язуючого і наповнювача на термічні перетворення епоксикомпозитів застосовували метод термогравіметричного аналізу, використовуючи дериватограф «Thermoscan-2». Хімічну стійкість отриманих матеріалів визначали шляхом занурення і витримки зразків у воді, пропантріолі-1,2,3, а також 10%-вих розчинах H₂SO₄, HNO₃, HCl, NaCl, NaOH тощо.

Дослідження зносостійкості проводили на машині тертя СМЦ-2 за схемами «вал-сегмент втулки (напіввкладки)» та «диск-циліндр» в умовах тертя без мащення. Фрактограми зламу досліджували на скануючому електронному мікроскопі SUPER-PROBE 733 (фірми JEOL, Японія).

III. Результати та обговорення

3.1. Дослідження механічних характеристик та структури епоксикомпозитів.

1. Встановлено закономірності впливу наповнювачів на основі міді на механічні характеристики та процеси структурування композитних матеріалів на основі сполук епоксидної смоли марки ЕД-20.

Знайдено, що для епоксисистем, наповнених порошком Cu₂O, відбувається підвищення адгезійної міцності на 80,2% ($\sigma_a = 34,83$ МПа) із збільшенням ступеня наповнення системи від 50 до 250 мас. ч. Це можна пояснити більшою поверхневою енергією частинок, що пов'язано з високою дисперсністю порошку Cu₂O. Із збільшенням вмісту порошку CuO від 50 мас. ч. до 250 мас. ч. в епоксикомпозитах спостерігається зниження адгезійної міцності на 39,5%, що пов'язано з утворенням меншої кількості хімічних та фізичних вузлів та наявністю різноманітних дефектів, які є концентраторами механічних напружень і, відповідно, виступають джерелом нано- та мікротріщин. Максимальне значення адгезійної міцності для епоксикомпозиту, наповненого 50 мас. ч. CuO, становить 39,67 МПа.

2. Експериментально встановлено, що найвища межа міцності під час стискання ($\sigma_{cr} = 135,03$ МПа і $\sigma_{cr} = 121,02$ МПа) характерна для епоксикомпозитів, наповнених порошками CuO і Cu₂O відповідно, з вмістом наповнювача 150 мас. ч. Вміст наповнювачів у кількості 50...100 мас. ч. є недостатнім для опору матеріалу статичним навантаженням, які спричиняють деформацію та руйнування ланцюгів макромолекул епоксидної складової. За вмісту наповнювачів більше 150 мас.ч. криві залежності межі міцності під час стискання мають спадний характер, що обумовлено наявністю конгломератів, які утворилися під час неповного змочування частинок полімером, у результаті чого спостерігається нерівномірний розподіл частинок наповнювача в об'ємі матриці.

Найвищі значення внутрішніх напружень ($\sigma_{вн} = 0,88$ МПа і $\sigma_{вн} = 1,16$ МПа) зафіксовано для епоксикомпозитів, наповнених порошками CuO і Cu₂O відповідно в кількості 50 мас. ч. У даному випадку високі внутрішні напруження пов'язані із локальним зшиванням макромолекул матриці, причому процес відбувається хаотично та нерівномірно, відповідно, частина системи знаходиться у напруженому стані. Подальше підвищення вмісту наповнювачів супроводжується спадом внутрішніх напружень на 45,5% та 43,1% для CuO і Cu₂O відповідно.

3. З рис. 1, а видно, що максимальні значення адгезійної міцності становлять $\sigma_a = 23,68$ МПа, $\sigma_a = 13,90$ МПа та $\sigma_a = 12,80$ МПа за наповнення порошками міді (16 мас. ч.), високодисперсного (8 мас. ч.) та низькодисперсного (8 мас. ч.) спижів відповідно. За більших ступенів наповнення си-

стеми відбувається зниження даної характеристики. Низькі значення адгезійної міцності за менших ступенів наповнення пояснюються недостатнім армуючим впливом наповнювача на матрицю, а за більших ступенів – утворенням конгломератів, які є концентраторами напружень, що спричиняє руйнування епоксиполімерної системи за більш низьких напружень.

Експериментально встановлено, що найвища межа міцності під час стиску характерна для епоксикомпозитів, наповнених порошками спижа з вмістом наповнювача 8 мас. ч. (рис. 1, б), складає 94,01 МПа для високодисперсного спижа і 86,62 МПа – для низькодисперсного спижа. Менші ступені наповнення є недостатніми для опору матеріалу статичним навантаженням, а більші – призводять до утворення конгломератів в епоксисистемі, що погіршує змочування інгредієнтів наповнення та, тим самим, зменшує ефективність взаємодії на межі розділу фаз.

Для композицій, наповнених порошком Cu^0 , спостерігається підвищення даної характеристики із збільшенням його вмісту, що свідчить про збільшення активності взаємодії полімерної матриці з поверхнею наповнювача. Межа міцності під час стиску епоксикомпозиту із вмістом 16 мас. ч. Cu^0 становить 95,54 МПа. Однак подальше збільшення вмісту даного наповнювача до 24 мас. ч. приводить до зниження межі міцності під час стиску.

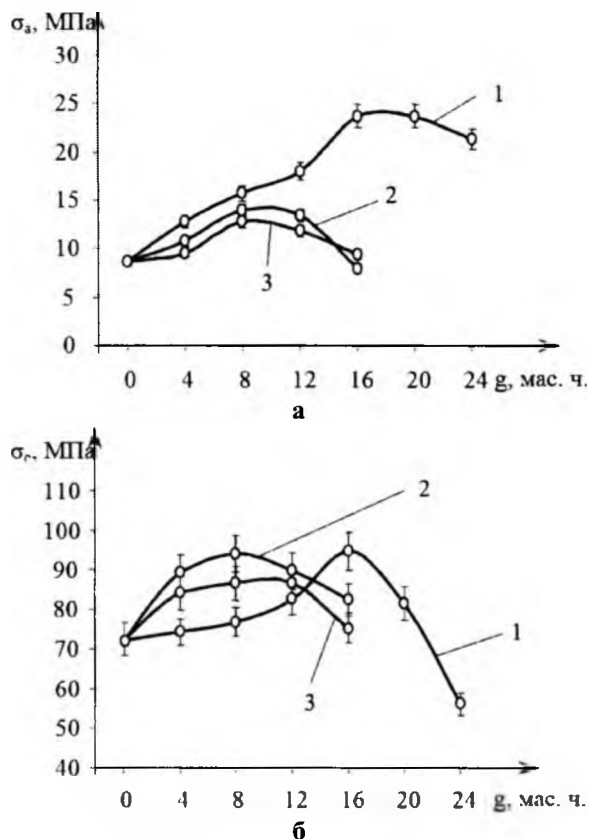


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності (а) та межі міцності під час стискання (б) епоксикомпозитів, наповнених порошками міді (1), високодисперсного (2) та низькодисперсного (3) спижив.

4. З метою покращення триботехнічних властивостей епоксикомпозитів та підвищення їх динамічних характеристик досліджено вплив довжини та вмісту подрібненого вуглецевого волокна на межу міцності під час стиску та адгезійну міцність. Виявлено, що максимальну межу міцності під час стиску ($\sigma_{ct} = 72,61$ МПа) мають епоксикомпозити із вмістом волокна 1,5 мас.ч. та довжиною 4 мм (рис. 2, а).

Адгезійна міцність для епоксикомпозитів із ступенями наповнення 1,5 мас. ч. і 2,5 мас. ч. зростає із збільшенням довжини волокна від 2 до 6 мм (рис. 2, б). Максимальне значення ($\sigma_a = 32,0$ МПа) за даного вмісту зафіксовано для довжини 2 мм. Це можна пояснити тим, що довжина волокон 2 мм є недостатньою перешкодою поширенню тріщини, а довші волокна (6 мм) – нерівномірно розміщуються у матриці через високу в'язкість системи.

3.2. Дослідження триботехнічних характеристик епоксикомпозитів.

1. У цій частині статті представлені результати триботехнічних характеристик розроблених епоксикомпозитних матеріалів. Показано, що негативний вплив механічного та теплового полів під час тертя двох поверхонь компенсується процесами структурного пристосування матеріалу за рахунок введення в систему наповнювачів, які під час підвищення температури в трибоконтакті

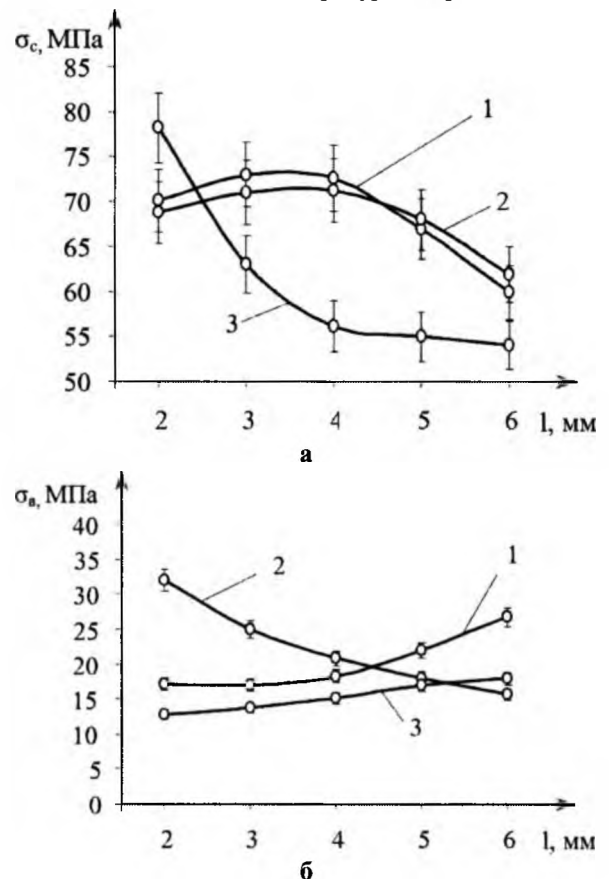


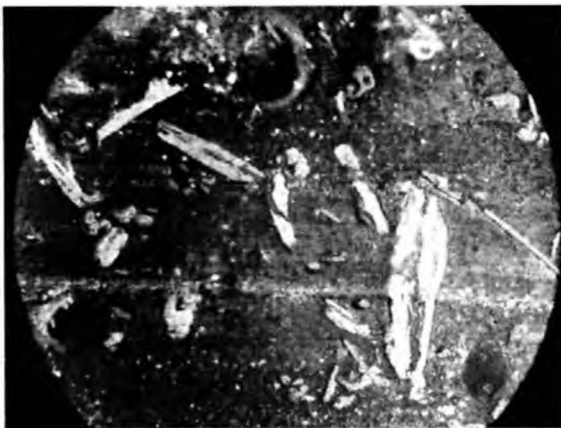
Рис. 2. Залежність межі міцності під час стиску (а) та адгезійної міцності (б) епоксикомпозитів від довжини та вмісту вуглецевого волокна: 1 – 1,5 мас. ч., 2 – 2 мас. ч, 3 – 2,5 мас. ч.

під час підвищення температури в трибоконтакті ініціюють утворення плівок переносу з низьким опором зсуву, що в загальному покращує трибо-технічні характеристики композиту.

2. Виявлено, що низьку масову інтенсивність зношування за швидкості ковзання 2,3 м/с має епоксикомпозит вихідного складу (графіт (8,2 мас. ч.), оксид міді (5,4 мас. ч.), фторопласт (14,6 мас. ч.), подрібнене вуглецеве волокно (1,8 мас. ч.). Процес відновлення міді з CuO та інтенсивне перенесення її на контртіло спостерігається для епоксикомпозиту із більшим вмістом оксиду міді (200 мас. ч.). У результаті цього відбувається стабілізація процесу тертя та зношування, що супроводжується зменшенням масової інтенсивності зношування.

3. Поверхні досліджуваних епоксиолімерних матеріалів вихідного складу та з підвищеним вмістом CuO (рис. 3) мають включення відновленої міді, які займають 5,96 % і 52,65 % площі поверхні відповідно. На поверхні контртіла також присутні сліди утворення стійкої мідної плівки, яка займає 6,18 % і 41,62 % площі відповідно.

На основі попередніх досліджень встановлено, що оптимальним складом композиту є наступний вміст наповнювачів: CuO (100 мас. ч.), Cu⁰ (16 мас. ч), подрібнене вуглецеве волокно (2 мас. ч.).



а



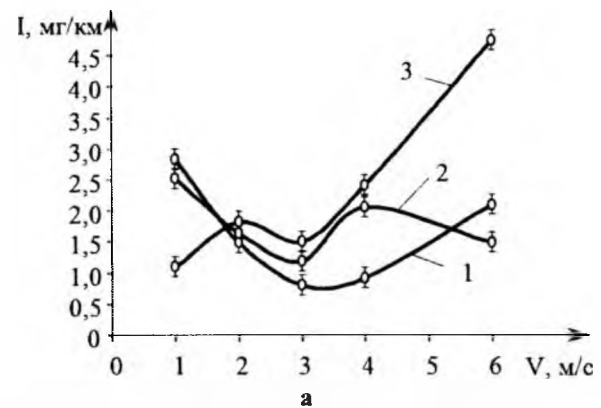
б

Рис. 3. Мікроструктура трибоповерхонь епоксикомпозитних матеріалів (×250): а – вихідний склад ; б – підвищений вміст CuO (200 мас. ч.).

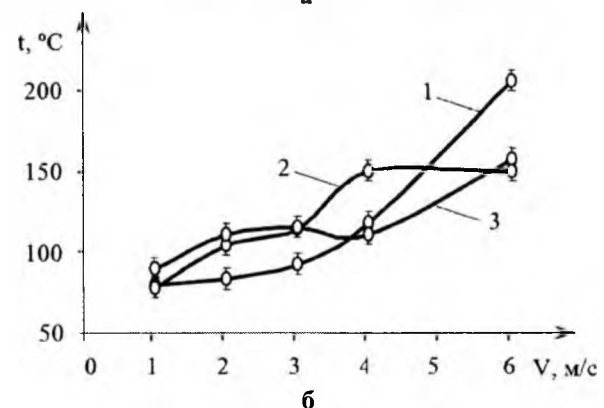
Дослідження епоксикомпозиту даного складу показали, що масова інтенсивність зношування майже не змінюється за невеликих швидкостей (0,9 м/с та 1,2 м/с) та різко зростає за швидкості 2,3 м/с. Це пов'язано із інтенсифікацією фізико-хімічних процесів у зоні трибоконтакту, яка призводить до насичення поверхні частинками міді та сприяє перенесенню частинок міді з поверхні композиту на поверхню металевого контртіла. Із подальшим підвищенням швидкості ковзання відбувається стабілізація процесів і інтенсивність зношування досягає мінімального значення ($I_g=5,5 \text{ мг/км}$).

4. Дослідження показали, що масова інтенсивність зношування даного матеріалу знижується із поступовим збільшенням навантаження за сталої швидкості ковзання 0,9 м/с. Аналіз поверхні тертя вказує на здатність матеріалу чинити опір значним навантаженням у процесі трибовзаємодії, оскільки сумарний ступінь наповнення для даного матеріалу є вищий.

Досліджено, що за питомих навантажень 0,9 МПа та 1,2 МПа в інтервалі швидкостей ковзання 1...3 м/с відбувається зниження інтенсивності зношування у 1,8...2,5 разів епоксикомпозиту оптимального складу (рис. 4, а), сформованого під тиском 500 МПа. Це пояснюється тим, що температура в даному швидкісному інтервалі знаходиться в діапазоні 343...383 К (рис. 4, б), що сприяє протіканню фізико-хімічних перетворень



а



б

Рис. 4. Залежність масової інтенсивності зношування (а) та температури на поверхні трибоконтакту (б) матеріалу оптимального складу від швидкості ковзання за дитомого навантаження: 1 – 0,9 МПа; 2 – 1,2 МПа; 3 – 1,5 МПа.

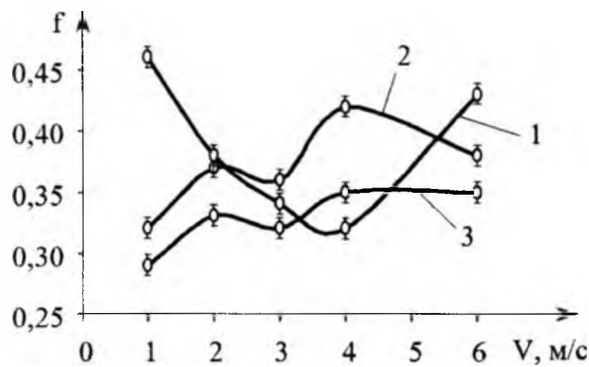


Рис. 5. Залежність коефіцієнта тертя матеріалу оптимального складу від швидкості ковзання за питомого навантаження фрикційної взаємодії: 1 – 0,9 МПа; 2 – 1,2 МПа; 3 – 1,5 МПа.

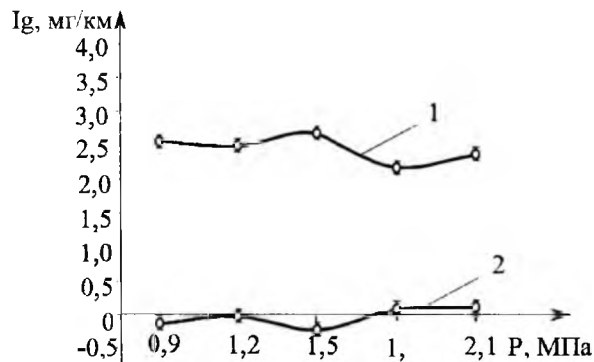


Рис. 6. Залежність масової інтенсивності зношування епоксикомпозиту оптимального складу (1) та контртіла (2) від питомого навантаження за швидкості ковзання 1,0 м/с.

під час формування стійкої плівки переносу та майже не викликає деструкції епоксиполімерної матриці. Дана плівка забезпечує стабільність процесу тертя та зношування за рахунок самоорганізації структури поверхневих шарів трибопари.

За швидкості ковзання 3,0 м/с на поверхні контртіла видно ділянки сформовані через перенесення частинки міді, а за збільшення швидкості до 4,0 м/с поверхня зразка насичується у більшій мірі міддю і перенесення матеріалу на поверхню контртіла відбувається інтенсивніше.

Подальше підвищення швидкості ковзання за питомого навантаження 0,9 МПа зумовлює підвищення масової інтенсивності зношування матеріалу в 1,8 разів ($I_g = 2$ мг/км²), оскільки відбувається різке підвищення температури до 473 К (рис. 4, б) та коефіцієнта тертя до 0,44 (рис. 5), що перешкоджає утворенню та руйнує вже наявну на поверхні зразка і контртіла плівку переносу. Таким чином, за даних умов тертя не відбулися перетворення, пов'язані з утворенням стійкої до зношування структури.

5. Дослідження за питомого навантаження 1,2 МПа показали, що підвищення швидкості ковзання до 6,0 м/с призводить до стабілізації триботехнічних характеристик, оскільки відбувається незначне зниження масової інтенсивності зношу-

вання та коефіцієнта тертя. Це вказує на те, що за даних умов (413-433 К) відбуваються сприятливі процесам тертя та зношування фізико-хімічні перетворення з відновленням міді, яка здатна дифундувати на поверхню металевого контртіла та формувати плівку перенесення, не руйнуючи її.

Підвищення питомого навантаження до 1,5 МПа (рис. 4, а) приводить до різкого зростання масової інтенсивності зношування у 3 рази, що вказує на домінування процесів механічного руйнування епоксиполімерної матриці, порівняно з процесами формування плівки перенесення. Очевидно різке підвищення масової інтенсивності зношування пов'язане зі значною втратою на поверхні епоксикомпозиційного матеріалу частинок міді, утворених у процесі фізико-хімічних перетворень. Дане твердження можна зробити з аналізу температури поверхні тертя та коефіцієнта тертя, які вказують на стабільність протікання процесів, пов'язаних з формуванням стійкої структури.

Масова інтенсивність зношування епоксикомпозитного матеріалу (рис. 6) в інтервалі навантажень 1,2...1,8 МПа знижується, а із збільшенням навантаження до 2,1 МПа зростає за сталої швидкості ковзання 1,0 м/с. Поступове збільшення навантаження до 1,8 МПа сприяє формуванню мідної плівки переносу, про що вказує зниження інтенсивності зношування в 1,4 рази. Подальше підвищення питомого навантаження до 2,1 МПа приводить до зниження зносостійкості системи, що пов'язано з втратою конструкційної міцності матеріалу.

Виявлено, що крива залежності масової інтенсивності зношування контртіла за даних умов досліджень має антибатний характер. Це свідчить про те, що зниження маси епоксикомпозитного зразка пов'язане із перенесенням матеріалу на контртіло та формуванням стійкої структури на обох поверхнях тертя та встановленням режиму вибіркового перенесення матеріалу контактної пари.

3.3. Дослідження експлуатаційних властивостей, структури та хімічного складу трибо-епоксикомпозитів.

1. У цій частині статті подано фрактограми зламу епоксикомпозитних матеріалів, результати досліджень термічної та хімічної стійкості, залежності інтенсивності зношування від шляху тертя, мікроструктуру та хімічний склад поверхонь трибопари.

2. Дослідження процесів водопоглинання проведено з використанням епоксикомпозитних матеріалів оптимального складу та з високим вмістом оксиду міді (150 мас. ч.), сформованих під різним тиском (табл. 1). Матеріал, наповнений 100 мас.ч. оксиду міді, має нижчі показники водопоглинання під високим тиском (300 МПа) формування зразків композиту, що пояснюється наявністю меншої кількості мікропор. Найнижчі значення даної характеристики спостерігаються із вищим ступенем наповнення епоксисистеми (150 мас.ч. CuO).

Таблиця 1
Склад і умови формування епоксикомпозитних матеріалів*

№ зразка	Наповнювач	Вміст наповнювача, мас. ч.	Тиск пресування P, МПа
1	CuO	100	150
	Cu ⁰	16	
	вуглецеве волокно	2	
2	CuO	100	300
	Cu ⁰	16	
	вуглецеве волокно	2	
3	CuO	150	300
	Cu ⁰	16	
	вуглецеве волокно	2	

*Полімерна матриця: 100 мас. ч. смоли ЕД-20 + 12 мас. ч. отверджувача ПЕПА.

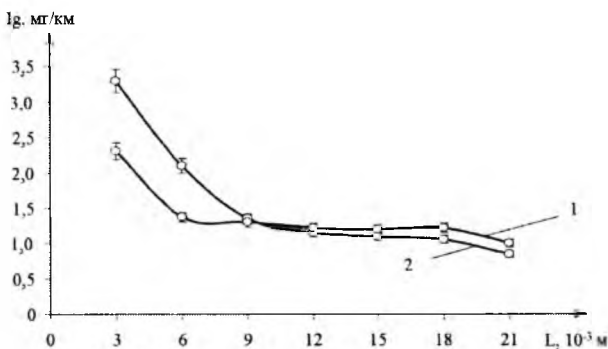


Рис. 7. Залежність масової інтенсивності зношування композитів від тривалості фрикційної взаємодії: 1 – зразок складу № 2; 2 – зразок складу № 3.

Низьке поглинання пропантріолу-1,2,3 спостерігається для матеріалу, отриманого за низьким тиском формування та ступенем наповнення епоксисистеми, а найбільше – отриманого за високим тиском та ступенем наповнення. Це пов'язано з тим, що пропантріол-1,2,3 має високу в'язкість, тому відбувається його втримування у мікропорах більш щільнішого матеріалу (150 мас. ч. оксиду міді), сформованого за тиску пресування 300 МПа за рахунок виникнення сил поверхневого натягу.

3. Виявлено, що масова інтенсивність зношування епоксикомпозитів складів № 1 та № 3 (табл. 1) після водопоглинання підвищилась на 13,8...15,0%, а для матеріалу складу № 2 – на 43,5% порівняно із вихідними епоксикомпозитами. Для матеріалів, які були занурені у пропантріол-1,2,3, виявлено високу масову інтенсивність зношування, яка зросла вдвічі порівняно із мате-

ріалами, які не піддавались хімічному впливу. Однак, із збільшенням тривалості фрикційної взаємодії, спостерігається формування вторинної структури, яка приводить до стабілізації трибо-технічних характеристик.

Встановлено, що розроблені епоксикомпозити складу № 2 та № 3 (табл. 1) мають підвищені показники масової інтенсивності зношування на початковому етапі досліджень (3 км), що становить 2,3 мг/км і 3,3 мг/км відповідно (рис. 7). Це можна пояснити тим, що у поверхневому шарі епоксикомпозитних матеріалів інтенсивно відбуваються процеси, пов'язані з перенесенням міді на поверхню металевго контртіла.

Із подальшим збільшенням тривалості фрикційної взаємодії для епоксикомпозитів складу № 2 та № 3 спостерігається різке зниження інтенсивності зношування на 38...42% на етапі тертя 6 км та 9 км відповідно, оскільки на поверхні контртіла утворюються фрагменти мідної плівки. Із збільшенням тривалості фрикційної взаємодії L=21 км, відбувається поступове зниження зношування в межах 7,4...24,1%, що пов'язано із збільшенням площі контактної плівки.

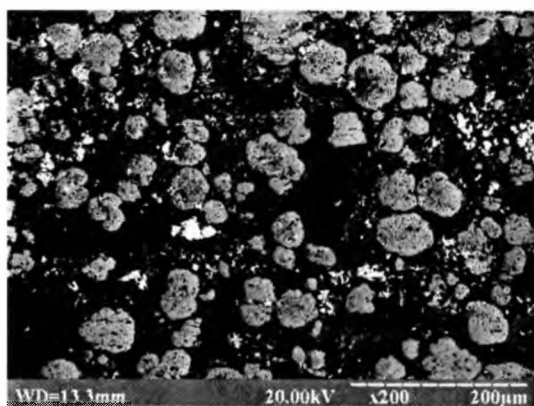
4. Структурний та хімічний аналізи епоксикомпозитів оптимального складу проводився на зразках, що піддавалися трибонавантаженню за наступним режимом: V=1,2м/с, P=1МПа, L=15км.

Аналіз композиційного контрасту трибоповерхні епоксикомпозиту (рис. 8, а) вказує на наявність мідних включень на поверхні контакту та їх рівномірне розміщення по всій площі поверхні епоксикомпозиту. Із зображень топографії (рис. 8, б) трибоповерхні епоксикомпозитного матеріалу видно її розвинену рельєфність. Виступи рельєфу на поверхні відповідають мідним включенням.

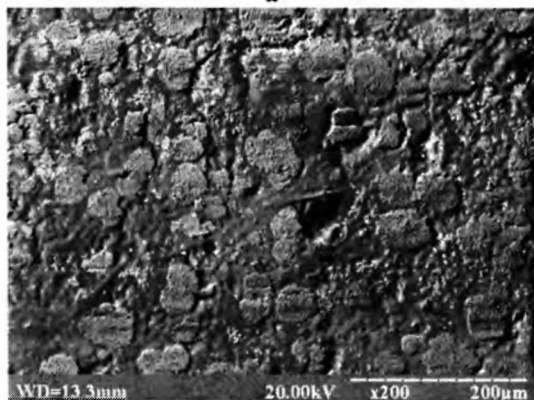
Це вказує на те, що на поверхні епоксикомпозиту знаходяться не частинки міді, а саме фрагменти мідної плівки, яка поступово покриває поверхню епоксикомпозитного матеріалу під час тертя та зношування. Під час фрикційної взаємодії ці фрагменти забезпечують насичення поверхні контртіла конгломератами міді, необхідної для формування сервоитної плівки.

5. Хімічний склад трибоповерхні епоксикомпозитного матеріалу в окремих точках подано на рис. 9. У точках 1 та 4 зафіксовано високий вміст міді 90,14% та 93,95% відповідно, що підтверджує їх відповідність включенню міді на зображенні мікроструктури. Вміст інших первнів (C, O, Fe, Cr) є незначним (0...4,87%), що обумовлено їх перенесенням під час тертя та зношування із поверхні контртіла.

Точки 2 і 3 вказують на хімічний склад компонентів епоксикомпозитного матеріалу. В даних точках вміст карбону становить 16,15...25,63%, кисню – 45,48...53,50%, купруму – 27,06...29,97%. Висока концентрація кисню пояснюється його наявністю у молекулах епоксидного полімеру та оксиді міді. Вміст Cr та Fe знаходиться в



а



б

Рис. 8. Композиційний (а) та топографічний контраст (б) трибоповерхні епоксикопозитного матеріалу складу № 2 ($\times 200$).

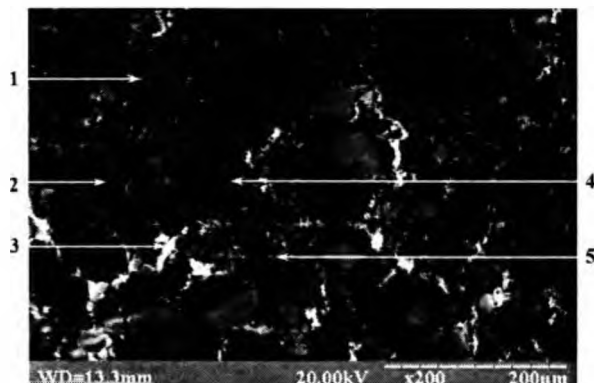


Рис. 9. Зони хімічного аналізу трибоповерхні епоксикопозитного матеріалу складу № 2 (табл. 1) ($\times 200$).

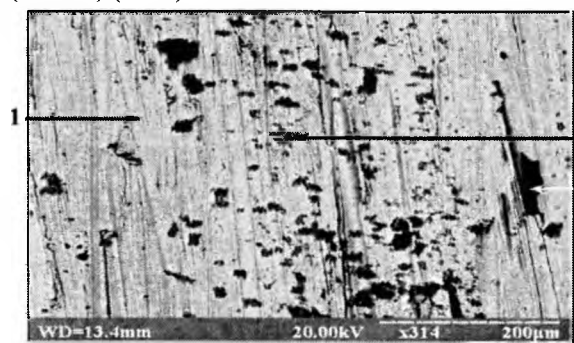
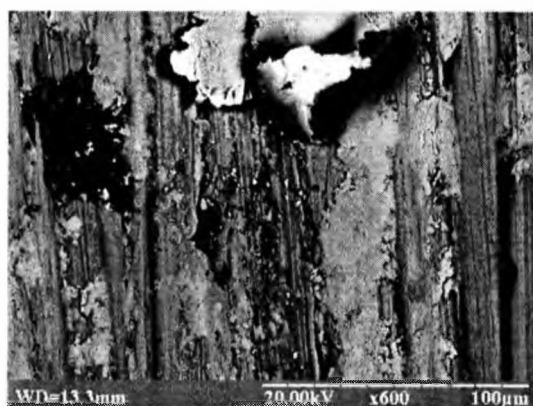
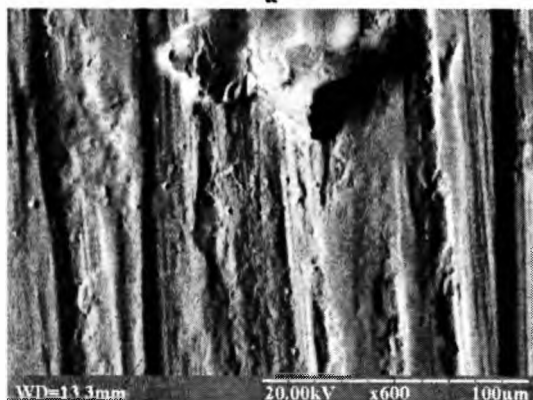


Рис. 10. Мікроструктура трибоповерхні контртіла з фрагментами утвореної мідної плівки після 3 км фрикційної взаємодії ($\times 314$).



а



б

Рис. 11. Композиційний (а) та топографічний контраст (б) фрагментів утвореної на трибоповерхні контртіла мідної плівки ($\times 600$).

межах 0...1,32%. Точка 5 відповідає хімічному складу вуглецевого волокна.

Дослідження структури та хімічного складу трибоповерхні контртіла проводили у два етапи: після 3 км та 10 км фрикційного навантаження. На поверхні контртіла після 3 км трибовзаємодії присутні продукти зношування і мідні включення, які нерівномірно розподілені по площі контртіла. Встановлено, що після 3 км фрикційного навантаження, на поверхні контртіла міститься мінімум слідів міді та мідних включень, що підтверджують результати хімічного аналізу.

6. У точці 1 (рис. 10) концентрація феруму становить 95,82%, а оксигену, хрому та купруму – не перевищує 2,14%, що відповідає хімічному складу сталі (контртіла). Темний колір включення (точка 3) відповідає оксиду міді на трибоповерхні контртіла, що можна пояснити локальним підвищенням температури у даній зоні з наступним окисненням фрагменту мідної плівки. Точка 2 відповідає включенню міді на трибоповерхні контртіла.

7. Збільшення тривалості трибовзаємодії (10 км) зумовлює підвищення кількості перенесених на контртіло фрагментів міді, розміщення яких стає рівномірнішим. Під час фрикційної взаємодії з мідних включень формуються стійкі фрагменти сервоитної плівки (рис. 11, а, б), яка поступово стає суцільною. Плівка має витягнуту форму в напрямку обертання контртіла.

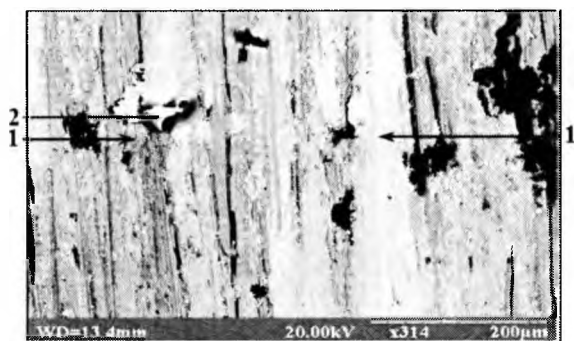


Рис. 12. Мікроструктура трибоповерхні контртіла з фрагментами утвореної мідної плівки після 10 км фрикційної взаємодії ($\times 314$).

Встановлено, що дана плівка переносу заповнює мікронерівності поверхні контртіла, виключає мікрорізання поверхні епоксикомпозитного матеріалу виступами контртіла під час подальшої фрикційної взаємодії. Покриваючи поверхні трибопари, сервовітна плівка знижує масову інтенсивність зношування епоксикомпозитного матеріалу, оскільки відбувається між фрагментами самоорганізованих плівок.

8. За результатами хімічного аналізу в точці 1 (рис. 12) встановлено, що вміст купруму є низьким (5,29%), а концентрація феруму становить 92,42%. У точках 2 і 3, які належать утвореним фрагментам плівки переносу, концентрація купруму є досить високою і становить 87,47% та 91,82% відповідно. Вміст феруму в даних точках знаходиться в межах 7,73...10,76%. Вміст кисню не перевищує 1,77%, хрому – 0,16%.

9. Отже, можна стверджувати, що формування фрагментів мідної плівки в поверхневих шарах епоксикомпозитного трибоматеріалу відбувається за рахунок процесів самоорганізації структури, що забезпечує стабілізацію триботехнічних характеристик під час поетапного підвищення фрикційного навантаження.

Висновки

1. Для епоксисистем, наповнених порошком Cu_2O , відбувається підвищення адгезійної міцності на 80,18% із збільшенням ступеня наповнення від 50 мас. ч. до 250 мас. ч., а, наповнених порошком CuO , спостерігається зниження адгезійної міцності на 39,50%. Найвищу межу міцності під час стиску ($\sigma_c=135,03$ МПа для Cu_2O та $\sigma_c=121,02$ МПа для CuO) отримують із оптимальним вмістом 150 мас.ч., що пояснюється низькими значеннями внутрішніх напружень ($\sigma_{\text{вн}}=0,88$ МПа і $\sigma_{\text{вн}}=1,16$ МПа відповідно) та найвищим ступенем структурування систем. Нижчий вміст наповнювачів не забезпечує високу конструкційну міцність епоксикомпозитів, що пов'язано з утворенням меншої кількості хімічних та фізичних вузлів зшивання матриці з наповнювачем та наявністю різноманітних дефектів. За вищого вмісту порошку утворюються конгло-

мерати, які підвищують напруження в епоксисистемі та виступають джерелом поширення тріщин.

2. Встановлено, що залежність адгезійної міцності від довжини вуглецевих волокон із ступенем наповнення 1,5 мас. ч. та 2,5 мас. ч. має симбатний, а із ступенем наповнення 2 мас. ч. – антибатний характер. Максимальну межу міцності під час стиску ($\sigma_c=72,61$ МПа) мають епоксикомпозити із вмістом 1,5 мас.ч. подрібнених вуглецевих волокон та довжиною 4 мм. За результатами адгезійної міцності та межі міцності під час стиску епоксикомпозитів, наповнених подрібненими вуглецевими волокнами, встановлено, що оптимальним є вміст 2 мас. ч. з довжиною волокон 4 мм. Це пояснюється тим, що волокна довжиною 2 мм гірше змочуються епоксидною матрицею, оскільки утворюють конгломерати, а більші волокна (6 мм) нерівномірно розміщуються в останній.

3. Проведення попередньої термічної обробки (3 год. з витримкою за 313 К) дозволить знизити внутрішні напруження епоксикомпозитів, сформованих під тиском, що знижує в 1,5...1,8 рази масову інтенсивність зношування епоксикомпозитів.

4. Встановлено, що позитивний вплив на триботехнічні характеристики здійснює порошок оксиду міді (CuO), підвищення вмісту якого (до 100 мас. ч.) підвищує зносостійкість епоксикомпозитних матеріалів. Це пов'язано із можливістю забезпечувати високу конструкційну міцність матеріалу через достатню твердість частинок порошку та здатність формувати на поверхні контакту мідну плівку в процесі трибовзаємодії.

5. Встановлено, що формування стійкої до зношування структури плівки відбувається за оптимального співвідношення інгредієнтів епоксикомпозитного матеріалу (100 мас. ч. CuO , 16 мас. ч. Cu , 2 мас. ч. подрібненого вуглецевого волокна) та поетапного зростання потужності тертя (питомого навантаження до 1,8 МПа або швидкості ковзання до 5 м/с), що дозволяє підвищити ресурс експлуатації обладнання. Встановлення стабільного режиму вибіркового перенесення міді знижує інтенсивність зношування епоксикомпозитного матеріалу, що дозволяє використовувати його в умовах з обмеженим мащенням або відсутності мастильного середовища.

6. Експериментально підтверджено, що розроблені епоксикомпозитні матеріали характеризуються підвищеною термостійкістю (613 К) та стабільністю теплофізичних характеристик, хімічною стійкістю у слабоконцентрованих кислотах; стійкі до незначних перепадів температур та атмосферних умов; здатні реалізувати ефект вибіркового перенесення міді після їх витримки у воді та пропантріолі-1,2,3.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше встановлено, що введення до складу епоксиполімерної матриці низькодисперс-

них порошків оксидів міді (CuO та Cu_2O) з метою формування високонаповненої системи (50...250 мас. ч. порошку на 100 мас. ч. полімеру) призводить до підвищення механічних характеристик епоксикомпозитів (адгезійної міцності, межі міцності під час стиску, твердості) та ступеня структування.

2. Вперше встановлено, що проведення попередньої термічної обробки епоксикомпозитів сформованих шляхом пресування дозволяє підвищити рухливість неструктурованих сегментів макромолекул епоксиполімерної матриці, що забезпечує їх рівномірний розподіл та підвищує можливість утворення максимальної кількості вузлів зшивання.

3. Вперше встановлено, що введення вуглецевих волокон оптимальної довжини забезпечує формування структури композиту, в об'ємі якого волокна рівномірно розподілені та мають достатню поверхневу енергію для підвищення адгезійної міцності та межі міцності під час стиску епоксикомпозитних трибоматеріалів.

4. Вперше встановлено, що формування самоорганізованої стійкої до зношування структури за відсутності мастильного середовища відбувається за оптимального співвідношення інгредієнтів епоксикомпозитного трибоматеріалу (100 мас. ч. CuO , 16 мас. ч. Cu , 2 мас. ч. дисперсного вуглецевого волокна).

5. Вперше визначено умови отримання самоорганізованих структур на трибоповерхнях шляхом поетапного зростання фрикційного навантаження (поступове збільшення швидкості ковзання

за сталого питомого навантаження або поступове збільшення питомого навантаження за сталої швидкості ковзання).

Практичне значення отриманих результатів

На основі результатів роботи створено епоксикомпозитні матеріали триботехнічного призначення, які захищено двома патентами України на корисні моделі № 66490 та № 85861:

1. Розроблено технологію виготовлення вальниць ковзання, що експлуатуються в умовах статичних навантажень та тертя без мащення.

2. Розроблені епоксикомпозитні матеріали можуть працювати за наступними режимами: 1) питоме навантаження 0,9...1,2 МПа при швидкості ковзання до 5 м/с; 2) питоме навантаження 1,2...1,5 МПа при швидкості ковзання до 4 м/с; 3) питоме навантаження 1,5...1,8 МПа при швидкості ковзання до 2 м/с. Даний матеріал придатний до експлуатації в умовах впливу агресивного середовища за динамічних навантажень.

3. За результатами роботи виготовлено зразки вальниць ковзання із епоксикомпозитів, які працювали у режимі вибіркового перенесення матеріалів. Дані вальниці ковзання використано на підприємстві АТ «СКФ Україна» м. Луцька для заміни вальниць кочення в автономних гідростанціях для подачі гідравлічного мастила до верстатів, що зменшує матеріальні та економічні витрати під час обслуговування та ремонту обладнання.

Література

1. П.П. Савчук, А.Г. Косторнов, В.П. Кашицький, О.Л. Садова, Порошкова металургія, (3/4), 103 (2014).
2. В.П. Кашицький, П.П. Савчук, О.Л. Будкіна, Р.Г. Редько, Науковий вісник ХДМІ, 4 (1), 190 (2011).
3. П.П. Савчук, В.П. Кашицький, О.Л. Садова, Наукові нотатки, (34), 236 (2011).
4. В.П. Кашицький, П.П. Савчук, О.Л. Садова, Проблеми трибології, 62 (4), 103 (2011).
5. В.П. Кашицький, О.Л. Садова, П.П. Савчук, Проблеми тертя та зношування, 61 (2), 101 (2013).
6. О.Л. Садова, Наукові нотатки, (47), 166 (2014).
7. О.Л. Садова, І.В. Боярська, В.П. Кашицький, Наукові нотатки, (50), 199 (2015).
8. P. Sawczuk, O. Sadova, V Kaszyckuj, PRO FUTURO, 1 (2), 188 (2013).
9. П.П. Савчук, А.Г. Косторнов, В.П. Кашицький, О.П. Киселюк, І.В. Боярська, О.Л. Будкіна, Пат. 66490 Україна, МПК С08К3/00, F16C33/00.
10. П.П. Савчук, В.П. Кашицький, О.Л. Садова, Н.Л. Плєскот, Пат. 85861 Україна, МПК⁰¹ С08L 63/00.
11. В.П. Кашицький, О.Л. Будкіна, ХХХІV університетська студентська науково-технічна конференція "Україна сьогодні: інтеграція освіти і науки" (Технічний напрям) (Навчально-науковий відділ ЛНТУ, Луцьк, 2011), с. 142.
12. В.П. Кашицький, П.П. Савчук, О.Л. Будкіна, Р.Г. Редько, А.В. Букетов, III Міжнародна науково-практична конференція «Особливості виникнення ефекту вибіркового перенесення в епоксикомпозитах» (Видавництво Херсонського державного морського інституту, Херсон, 2011), с. 130.
13. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук, Р.Г. Редько, IV міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (Херсонська державна морська академія, Херсон, 2012), с. 117.
14. П.П. Савчук, В.П. Кашицький, О.Л. Садова, Н.Л. Плєскот, II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (РВВ ЛНТУ, Луцьк, 2012), с. 18.

15. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук, V міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (Херсонська державна морська академія, Херсон, 2013), с. 146.
16. О.Л. Садовая, В.П. Кашицкий, П.П. Савчук, Порошковая металлургия: современное состояние и будущее (Киев, 2014), с. 75.
17. O.L. Sadova, V.P. Kashytskyu, P.P. Savchuk, Powder metallurgy: its current status and future (Kiev, 2014), p. 72.
18. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, VI науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (НТУУ „КПІ”, Київ, 2014), с. 102.
19. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук, О.Д. Костенко, 5-а міжнародна науково-практична конференція «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування» (Херсонська державна морська академія, Херсон, 2014), с. 321.
20. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (РВВ Луцького НТУ, Луцьк, 2014), с. 203.

Садова Оксана Леонідівна – аспірант кафедри матеріалознавства та пластичного формування конструкцій машинобудування.

Кашицький Віталій Павлович – кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства та пластичного формування конструкцій машинобудування.

Савчук Петро Петрович – доктор технічних наук, професор, ректор.