

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных
материалов «Прометей»

УДК 678.067:621.822.5
ГРНТИ: 61.61.29

На правах рукописи

Лишевич Игорь Валерьевич

**СОЗДАНИЕ АНТИФРИКЦИОННЫХ ТЕПЛОСТОЙКИХ
УГЛЕПЛАСТИКОВ ДЛЯ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ
ПОДШИПНИКОВ НАСОСОВ И ПАРОВЫХ ТУРБИН**

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., профессор
В.Е. Бахарева

Санкт-Петербург
2015 г.

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Состояние вопроса и постановка задачи исследования.....	11
1.1. Обзор теплостойких полимерных материалов.....	19
1.1.1. Полимерные теплостойкие матрицы.....	21
1.1.2. Армирующие материалы.....	32
1.1.3. Технология получения композитов и переработки термопластов.....	44
1.1.4. Обзор существующих теплостойких антифрикционных материалов.....	46
1.2. Обоснование постановки задач исследования.....	56
Глава 2. Методики.....	59
2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	59
2.2. Термогравиметрический анализ.....	60
2.3. Динамо-механический анализ.....	62
2.4. Методика исследования структуры.....	66
2.5. Методика исследования физико-механических характеристик.....	69
2.6. Исследование влияния экспозиции в перегретой воде с температурой 200°C на размерную стабильность образцов углепластика.....	71
2.7. Лабораторные испытания триботехнические испытания антифрикционного углепластика в диапазоне температур от 20 до 250°C.....	76
Глава 3. Разработка и исследование ПКМ на основе термопластичного связующего.....	88
3.1. Критерий выбора термопластичной матрицы.....	88
3.2. Критерий выбора армирующих материалов.....	89
Глава 4. Исследование свойств матрицы и ПКМ на ее основе.....	90
4.1. Выбор и исследование термопластичной матрицы.....	90
4.1.1. Прочностные характеристики образцов полифениленсульфида различных марок.....	92
4.2. Влияние температуры и водопоглощения на физико-механические характеристики теплостойкого углепластика.....	100
4.3. Влияние водопоглощения на размерную стабильность теплостойкого углепластика.....	103
4.4. Результаты лабораторных триботехнических испытаний.....	110
4.5. Исследование поверхности трения антифрикционного теплостойкого углепластика.....	117
4.6. Выводы.....	117
Глава 5. Разработка технологического процесса получения и переработки ПКМ на основе полифениленсульфида.....	120
5.1. Изготовление препрега по расплавной технологии.....	120
5.2. Прямое (компрессионное) горячее прессование.....	123

5.3. Ультразвуковой контроль заготовок и механическая обработка	125
5.4. Выводы.....	127
Глава 6. Стендовые испытания.	128
6.1. Стендовые испытания упорного подшипника насоса при температурах рабочей среды до 200°C	128
6.2. Стендовые испытания опорных подшипников скольжения паровой турбины.	129
6.3. Выводы.....	140
Глава 7. Промышленное применение разработанного теплостойкого углепластика.142	
7.1. Применение теплостойкого углепластика УПФС в узлах трения насосов энергетических установок.	142
7.2. Применение теплостойкого углепластика УПФС в опорах скольжения подшипника турбогенератора	144
7.3. Выводы.....	145
Заключение	146
Список литературы	149
Приложения	155

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, происходящие при фрикционном взаимодействии (трении), имеют механическую, электрическую, магнитную, тепловую и химическую природу и являются предметом изучения триботехники (во многих странах вместо термина триботехника употребляют термины трибология, трибоника).

Триботехника - область знаний, ставящая своей задачей выявление и объяснение механизмов взаимодействия поверхностей и природы трения, а также решение ряда прикладных задач, связанных с увеличением срока службы сопряжений и уменьшением энергетических потерь на трение. Триботехника охватывает весь комплекс вопросов трения, изнашивания и смазки машин.

В последние годы в триботехнике получили развитие новые разделы: трибохимия, трибофизика, трибомеханика и трибоматериаловедение.

- трибохимия изучает взаимодействие контактирующих поверхностей с химически активной средой. Она исследует проблемы коррозии при трении, химические основы избирательного переноса и взаимодействие с поверхностью деталей химически активных веществ, выделяющихся при трении вследствие деструкции полимеров или смазочного материала.

- трибофизика изучает физические аспекты взаимодействия контактирующих поверхностей при их взаимном перемещении.

- трибомеханика изучает механику взаимодействия контактирующих поверхностей при трении. Она рассматривает законы рассеяния энергии, импульса, а также механическое подобие, релаксационные колебания при трении, реверсивное трение, уравнения гидродинамики и др. применительно к задачам трения, изнашивания и смазки.

- трибоматериаловедение изучает свойства антифрикционных материалов – триботехнические, физико-механические, эксплуатационные, особое внимание обращается на технологию изготовления деталей трения, конструктивные решения вопросов трения

и изнашивания, стендовые и натурные испытания деталей трения, области применения.

Трибоматериаловедение развивалось поэтапно. На первом этапе изучалось фрикционное взаимодействие металлов и проблемы смазки деталей трения. Мировую известность получили работы Н.П.Петрова по теории смазки подшипников. Над проблемой смазки металлических деталей трения работали Н.Е.Жуковский и С.А.Чаплыгин, математически разработавшие теорию смазочного слоя (за границей над гидродинамической теорией смазки работали О. Рейнольдс, А. Кингсбери, Герси и др.)

В период развития индустрии в России широко развернулись работы в области триботехники. Первый обзор о развитии учения о трении и изнашивании в нашей стране был выполнен в 1947г. профессором Ленинградского политехнического института А.К.Зайцевым в книге «Основы учения о трении, износе и смазке машин». В 1956г. И.В.Крагельский и В.С.Щедров опубликовали монографию «Развитие науки о трении», в которой отмечают, что трение представляет собой сложную совокупность многих физических явлений, и раскрывают путь развития научной мысли в этом направлении с XVI в. до 40-х гг. нашего столетия. Монография о трении без смазочного материала написана указанными авторами по первоисточникам с глубоким анализом русских и зарубежных работ и получила признание во многих странах.

Представляет также значительный интерес работа И.В. Горячевой, Е.М. Швецово́й и И.В. Крагельского. Изнашивание, согласно этой работе, расчленяется на три процесса: взаимодействие поверхностей трения; изменения, происходящие в поверхностном слое; разрушение поверхностей. Эти процессы не следует рассматривать как последовательные этапы, они непрерывно переплетаются, взаимно влияя друг на друга. Взаимодействие поверхностей сопровождается в условиях относительного перемещения определенными изменениями. Разрушение является завершающим процессом изнашивания. Поскольку разрушение не охватывает одновременно всю поверхность трения

(оно происходит, как правило, в отдельных участках), другие участки поверхности претерпевают только физико-химические изменения.

По всем трем процессам проведены большие исследовательские работы, опубликованы многочисленные статьи и написано несколько монографий. В целом это направление именуется как молекулярно-механическая теория трения и изнашивания, цель которой дать инженерный расчет на трение и износ. Эта задача еще далека от завершения. Тем не менее молекулярно-механическая теория трения и изнашивания наиболее полно отражает физическую картину изнашивания в режимах трения при граничной смазке и без смазочного материала.

В 1957г. в сборнике «Теоретические основы конструирования машин» М.М.Хрущов дал обзор о «Развитии учения об износостойкости деталей машин», в котором последовательно изложил развитие работ в области износостойкости по отдельным наиболее разработанным вопросам: развитие представлений о причинах и процессах изнашивания; исследование влияния шероховатости обработанной поверхности деталей машин на износ металлов; исследование абразивного изнашивания и изнашивания при схватывании; методы испытания на изнашивание; антифрикционные материалы и методы расчета деталей машин на износ.

Б.И. Костецкий и его ученики в 1976 г. в книге «Поверхностная прочность материалов при трении» (Киев, «Техника») обобщили работы по изучению процессов трения и поверхностного разрушения, а также по вопросам образования вторичных структур при трении в условиях граничной смазки.

Известным достижением в области обобщения отечественной и зарубежной литературы по трению и износу металлов явилась книга Д.В. Конвисарова. В основном книга посвящена проблеме физико-химического взаимодействия металлов при трении со смазочным материалом и без него.

Глубокие исследования по изнашиванию твердых тел с учетом среды были выполнены П.А. Ребиндером и его учениками. Еще в 30-х гг. П.А. Ребиндер открыл адсорбционный эффект понижения прочности твердых тел.

Благодаря адсорбции поверхностно-активных веществ понижается поверхностная энергия твердого тела, что приводит к облегчению выхода дислокаций. Все это имеет большое значение для познания природы трения и изнашивания металлов. Работы П.А. Ребиндера и его учеников нашли широкий отклик во всем мире у специалистов не только по прочности материалов, но и по обработке материалов, трению и изнашиванию. На базе работ П.А. Ребиндера сформировалась новая наука – физико-химическая механика материалов, охватывающая вопросы физики, химии и механики в части создания и эксплуатации новых материалов.

Крупным вкладом в раскрытие механизма трения и смазки явилось опубликование в 1962 г. книги А.С. Ахматова. Монография подытожила состояние науки в области трения при граничной смазке и явилась первой работой такого рода в отечественной и зарубежной литературе. Несмотря на то, что с момента опубликования книги прошло более 60 лет, она не потеряла своей актуальности и является настольной книгой специалистов по трению и изнашиванию. В книге с большой четкостью показано, что поверхности деталей, не подвергавшиеся специальной очистке, всегда несут адсорбционные слои паров, газов и жидкостей; эти слои в значительной степени определяют течение многих механических и технологических процессов. Граничные слои оказывают существенное влияние не только на процесс трения, но и на структуру в поверхностном слое металла.

Успехи в разработке физической стороны процесса трения, привлечение современных методов физического эксперимента к опытному изучению трения, подробное физико-химическое исследование природы поверхностных слоев твердого тела и накопленный большой экспериментальный материал позволили глубже познать механизм трения и изнашивания.

Научная школа по триботехнике, возглавляемая В.А. Белым, проделала значительную работу по использованию полимерных материалов для узлов трения. Эти работы явились вторым этапом в развитии трибоматериаловедения как отдельной подотрасли триботехники. На этом втором этапе развития

трибоматериаловедения в качестве антифрикционных полимеров использовались главным образом, термопласты – фторопласты, полиолефины (полиэтилен и полипропилен), полиамиды и резины.

Термопласты в отличие от металлов способны работать без смазки, т.е. позволяют на их основе создать экологически чистые узлы трения. Термопласты по сравнению с металлами имеют более низкий коэффициент трения, меньше изнашиваются, более технологичны в производстве деталей массовых серий. Способность термопластов работать при смазке водой является важным их преимуществом перед металлами. Однако необходимо учитывать недостатки этих материалов:

- низкая прочность (в 10-20 раз ниже металлов);
- высокий коэффициент линейного расширения;
- низкую теплопроводность и теплостойкость;
- ползучесть при нормальной температуре;
- низкий модуль упругости (на 1-2 порядка ниже металлов);
- невозможность изготовления крупногабаритных деталей.

Учитывая недостатки вышеперечисленных термопластов, многие машиностроители отказывают им в праве называться полноценными триботехническими материалами и называют «твердыми смазками».

Исследования, связанные со 2-ым этапом трибоматериаловедения, были обобщены в ряде монографий и многочисленных публикациях в периодической Российской и зарубежной печати.

Кроме указанных научных школ И.В. Крагельского и В.А. Белого по триботехнике, в России последнее время сформировались новые научные направления: трибомеханика – Институт проблем механики РАН (председатель Межведомственного Научного Совета РАН по трибологии, академик РАН И.Г. Горячева); расчет деталей на износ – МГТУ им. Н.Э. Баумана (А.С. Проников), Институт Машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (Ю.Н. Дроздов); контакт деталей и физика изнашивания – Калининский Государственный технический университет (Н.Б. Демкин); тепловая динамика трения – Институт

машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (А.В. Чичинадзе); абразивное изнашивание в условиях удара – Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина (В.Н. Виноградов, Г.М. Сорокин); износостойкость деталей узлов трения железнодорожного транспорта – Ростовский государственный университет инженеров железнодорожного транспорта (В.И. Колесников, Ю.А. Евдокимов); физические процессы в зоне фрикционного контакта металлов – Институт прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской АН (В.Е. Панин); рентгенография полимеров, физика и механика высокомолекулярных полимерных систем, методы повышения теплостойкости – Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (А.И. Озерин, А.А. Кузнецов); износостойкие и прирабочные покрытия, реализующие избирательный перенос – Московский государственный университет сервиса (А.К. Прокопенко); технологические методы повышения износостойкости криогенной техники – Омское объединение «Сибкриогентехника» (Б.Т. Грязнов); связь структуры металлов с износостойкостью – Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (Л.М. Рыбакова, Л.И. Куксенова) и др.

На 3-ем этапе трибоматериаловедения во ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» зародилось и успешно развивается одно из направлений – создание экологически чистых высокопрочных антифрикционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) – углепластиков.

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» успешно развивает одно из направлений материаловедения в машиностроении – создание экологически чистых антифрикционных полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих высокой конструкционной прочностью, износо- и ударостойкостью, технологичностью, размерной стабильностью на уровне металлических сплавов, но в отличие от металлов способных работать с водяной смазкой. Это направление оказалось очень перспективным. Новые антифрикционные ПКМ - терморезистивные угле- и углестеклопластики

превосходят традиционные антифрикционные полимерные материалы по прочности в 3-5 раз, износостойкости в 2-10 раз, они не набухают в воде и имеют коэффициент линейного термического расширения на уровне металлов. Высокие эксплуатационные характеристики новых ПКМ обусловили их широкое применение для изготовления подшипников скольжения устройств и механизмов в судостроении, гидротурбостроении и насосостроении.

Учитывая перспективность исследований, к этим работам был привлечен широкий круг различных академических и отраслевых научно-исследовательских институтов, конструкторских бюро, заводов, высших учебных заведений.

В настоящий момент зарождается новое направление развития трибоматериаловедения (4-ый этап) – создание теплостойких антифрикционных ПКМ (углепластиков) с температурой эксплуатации до 200-250°C. Антифрикционные углепластики 3-го этапа – высокопрочные износостойкие, но способны эксплуатироваться только до 100°C, в исключительных случаях до 125°C. Разработанные теплостойкие углепластики с полимерной матрицей на основе полигетероариленов (полифениленсульфида), полиимидов, эфиров циановой кислоты (циануратов) и др. смогут эксплуатироваться даже в узлах трения, смазываемых перегретой водой с температурой до 200°C. Создание и внедрение совместно с ведущими специалистами в области энергомашиностроения (Петреня Ю.К., заместитель генерального директора ОАО «Силловые Машины», Ковалев И.А. зав. турбинным отделением ОАО «НПО ЦКТИ», Богун В.С., конструктор по насосному оборудованию ОАО «Пролетарский завод») теплостойких антифрикционных материалов позволит решить проблему энергоэффективности паровых турбин и насосов энергетических установок.

Глава 1. Состояние вопроса и постановка задачи исследования

Первые антифрикционные высокопрочные углепластики были созданы в ЦНИИ КМ «Прометей» в 80-е годы. Было доказано, что новые антифрикционные углепластики по прочности, размерной стабильности, износостойкости практически не уступают металлам, но в отличие от металлов не требуют масляной смазки, могут успешно эксплуатироваться со смазкой водой и агрессивными жидкостями, а в ряде случаев без смазки. За прошедшие 35 лет в несколько раз повысились эксплуатационные требования к подшипникам из углепластиков.

Существует необходимость в трибопарах, которые должны устойчиво работать при повышенных температурах до 200°C. Например, трибопары питательных и конденсатных насосов, паровых турбин теплоцентралей и трубопроводов контуров охлаждения на атомных станциях.

Работающие в насосе подшипники скольжения рассчитаны на режим жидкостного трения (гидродинамическая смазка). В них слой смазки отделяет рабочие поверхности цапфы и вкладыша друг от друга и исключается возможность непосредственного их контакта; потери на трение в данном случае весьма малы. Для оценки антифрикционных материалов используются такие характеристики, как коэффициент трения, интенсивность изнашивания и мощность трения ρv (ρ – контактное давление, v – скорость скольжения) [1,2].

При пуске и остановке насоса, когда частота вращения ротора мала, неизбежен переход к полужидкостному и граничному трению. В процессе работы на таком режиме происходит основной износ материалов трибосопряжения. Поэтому при выборе антифрикционных материалов особое внимание нужно уделить исследованию подшипников при граничном трении.

Насосостроение является одной из важнейших составных частей энергомашиностроения. Основной объем производства приходится на две группы:

–насосы энергетических установок – питательные, конденсатные и циркуляционные насосы для ТЭЦ, ТЭС, АЭС и судовых энергетических

установок;

–насосы топливно-энергетического комплекса (ТЭК) – перекачка нефти и нефтепродуктов, системы поддержания пластового давления (ППД), используемые при добыче нефти.

Долгое время для подшипников скольжения применяли баббиты, бронзы, керамику, бронзофторопласт, твердые сплавы. Насосные заводы РФ и Украины до сих пор выпускают насосы с выносными подшипниками, смазываемыми маслом. Опыт эксплуатации показал, что характеристики насосов с подшипниками из этих материалов не удовлетворяют предъявляемым требованиям. Были отмечены аварийные случаи. Поэтому на практике широко используются импортные насосы, например, фирм Sulzer Pumps Ltd, Grundfos Holding AG [3].

В связи с указанным выше актуальным является изменение конструкции насосов, в частности переход от выносных подшипников к встроенным и создание подшипников скольжения из новых теплостойких материалов, способных работать на перекачиваемой жидкости.

С началом интенсивного строительства магистральных нефтепроводов, например, нефтепровода Восточная Сибирь – Тихий океан (ВСТО), потребовались насосы очень большой производительности (10000 м³/ч). В настоящий момент такие насосы в РФ не производятся, поэтому при строительстве первой ветки ВСТО использовали импортные насосы фирмы Sulzer Pumps Ltd. В связи с этим проблемы создания новых насосных агрегатов со встроенными подшипниками из новых антифрикционных материалов приобрели особую актуальность.

В последние годы в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» начали проводиться работы по повышению теплостойкости антифрикционных углепластиков и оценке работоспособности подшипников из углепластиков до 200°С. В результате проведенных ранее лабораторных, стендовых и натурных испытаний подшипников скольжения из антифрикционных углепластиков при смазке водой, маслом (турбинным), без смазки (при сухом трении) было установлено,

что максимальная температура работоспособности подшипников из базовых эпоксидных углепластиков УГЭТ и их модификаций 80°C , из базовых фенольных углепластиков ФУТ и их модификаций – $115 - 125^{\circ}\text{C}$. В связи с этим, для обеспечения возросших требований к подшипникам скольжения насосов остро встал вопрос о создании нового теплостойкого антифрикционного материала с повышенными характеристиками.

Не мене важной является проблема замены материала подшипников паровых турбин. Более $60-80\%$ (в зависимости от региона) электрической и тепловой энергии, вырабатываемой на территории РФ, приходится на действующие станции АЭС, ТЭЦ, ТЭС, ГРЭС, использующие в своем цикле паровые турбины. Общее количество действующих паровых турбин тысячи, а насосов десятки тысяч. Единичная мощность таких паровых турбин достигает 1200 МВт . Каждая турбина имеет минимум 2 опорных и 1 упорный подшипник.

В качестве основного материала подшипников скольжения в современном турбостроении используются баббиты. Баббитами называются мягкие антифрикционные сплавы на оловянной или свинцовой основе.

Применение баббита Б83 в опорных подшипниках имеет ряд преимуществ. Например, низкий коэффициент трения, высокая теплопроводность, ремонтпригодность, высокая адгезия к стальным и чугунным поверхностям, коррозионностойкость, относительно низкий коэффициент линейного расширения, работоспособность при ударных нагрузках. Однако применение баббита имеет значительные отрицательные стороны – высокая стоимость баббита, сложность монтажа, значительное снижение твердости при температуре свыше 115°C [4].

По механической прочности баббит значительно уступает бронзе и чугуну, поэтому применяется только для покрытия рабочей поверхности опоры скольжения тонким слоем, предохраняющим от заедания и повышенного износа при пусках и остановах.

Баббитовая заливка подшипника в ситуации потери собственных нужд турбоагрегата (аварийное отключение подачи масла в подшипник) позволяет

оставить шейку ротора не поврежденной (без подкалов и изменений структуры металла шейки ротора). При этом масло из аварийных маслобачков поступает в подшипник с постепенным снижением расхода. Время выбега турбоагрегата с 3000 об/мин до момента включения валоповоротного устройства (2-4 об/мин) может достигать 40 мин. Материал подшипника должен обладать высокой теплопроводностью и в случае перехода из режима жидкостного трения в режим полужидкостного трения путем расплавления обеспечить смазку подшипника.

Повышение допустимой температуры смазки, за счет применения нового теплостойкого антифрикционного материала, позволит повысить КПД турбины, а также сократит время плановой остановки и ремонта. По оценкам специалистов, потери, связанные с простоем мощной паровой турбины АЭС (мощность до 1200 МВт), составляют до 20 млн. руб. в сутки. Упрощается процедура замены подшипников и сокращается время монтажа. Исключается трудоемкая и технически сложная процедура заливки баббитового подшипника.

Подытоживая вышесказанное, на данный момент существует острая необходимость в создании антифрикционного композиционного материала с одной стороны, обладающего высокой термостойкостью, водостойкостью и размерной стабильностью, пластичного (например, за счёт аморфно-кристаллической структуры матрицы), с другой стороны способного обеспечить работу в граничных режимах трения, при отсутствии смазки благодаря структуре армирующего материала.

Целью настоящей работы было:

Создание нового теплостойкого углепластика с целью замены импортных материалов или устаревших отечественных в узлах трения насосов энергетических установок, паровых турбин и турбогенераторов, обеспечивающего:

- скорости скольжения до 50 м/с;
- контактные давления до 5 МПа;
- коэффициент трения до 0,2

- рабочая температура перекачиваемой жидкости до 200°C;
- кратковременная работа в условиях сухого трения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) Анализ современного состояния производства теплостойких полимерных связующих и рынка армирующих материалов. Выбор оптимального связующего с учетом допустимых температур эксплуатации, особенностей переработки и сфер применения ПКМ на основе теплостойких связующих. Выбор армирующего материала с учетом прочностных и триботехнических свойств и структуры;

2) Выбор методик и исследование теплостойкого связующего с целью определения технологических параметров изготовления углепластика на его основе;

3) Проведение лабораторных триботехнических, физико-механических испытаний и исследования микроструктуры поверхности трения теплостойкого углепластика.

4) Разработка технологии изготовления теплостойкого углепластика и изделий на его основе. Организация полного цикла по изготовлению подшипников скольжения из нового теплостойкого углепластика;

5) Проведение стендовых и натурных испытаний высокоскоростных подшипников скольжения насосов энергетических установок, паровых турбин, выпуск технической документации;

Научная новизна работы

1) Впервые создан высокопрочный теплостойкий антифрикционный углепластик на основе частично кристаллической термопластичной матрицы (полифениленсульфид) и низкомолекулярных углеродных волокон (с высокоразвитой наноструктурой), для высокоскоростных подшипников скольжения насосов энергетических

установок, паровых турбин, работающих в перегретой воде и паре при температуре 100-200°C;

2) Сформулированы и научно обоснованы критерии выбора теплостойкой полимерной матрицы и армирующей углеродной ткани, обеспечивающие высокие механические свойства, триботехнические и эксплуатационные характеристики:

- молекулярная и надмолекулярная структуры частично кристаллической термопластичной матрицы должны обуславливать при повышенных температурах образование слоя переноса полимера на поверхности контакта;

- для обеспечения необходимых физико-механических и триботехнических характеристик термопласт должен обладать необходимой длиной цепи, которая определяется его молекулярной массой;

- с целью обеспечения максимальной термостойкости полимерной матрицы необходимо применение полимеров, состоящих из жестких ароматических колец, кроме того, для гибкости цепи без снижения ее термостойкости полимер должен содержать «шарнирные узлы» («спейсеры»), которые допускают ограниченное «вращение» цепи. При этом матрица не должна гидролизироваться (взаимодействовать с водой) и способствовать водопоглощению;

- углеродные волокна, для облегчения структурирования в процессе фрикционного взаимодействия, должны иметь удельную пористость более 100-150 м²/г, предельный объем сорбционного пространства W_s (по парам воды) более 0,2 см³/г, средний радиус микропор (коэффициент Поруды l_p) не менее 0,5-2,0 нм;

3) Исследованы зависимости физико-механических свойств и триботехнических характеристик антифрикционного углепластика от температуры. Выявлено, что при температуре 210°C прочность при сжатии равна 140 МПа, что составляет 40% от исходной. Данное значение

прочности удовлетворяет техническим требованиям, предъявляемым к «горячим» подшипникам насосов.

4) Исследованы механизм изнашивания и структура поверхности трения углепластика при совместном использовании методов растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа. Показано, что в условиях сухого трения на поверхности трибоконтакта образуется слой переноса полимера, что приводит к снижению коэффициента трения в 2 раза.

5) Выявлены особенности влияния сорбции воды теплостойкого антифрикционного углепластика на основе полифениленсульфида в условиях работы при повышенных температурах на размерную стабильность углепластика. Показано, что углепластик УПФС сохраняет высокую размерную стабильность, соответствующую эксплуатационным требованиям. Это обеспечивается за счет высокой водостойкости полимерной матрицы (менее 0,02%), углеродной ткани и метода изготовления углепластика;

6) Разработана технология изготовления теплостойкого антифрикционного углепластика, обеспечивающая высокие механические свойства, триботехнические и эксплуатационные характеристики, за счет выбора оптимального содержания полимерной матрицы - 40% масс и повышения ее степени кристалличности до 50%.

Практическая значимость результатов работы:

1. Разработан состав антифрикционного теплостойкого углепластика работоспособного при контактных давлениях до 5 МПа и скоростях скольжения до 50 м/с в перегретой воде и паре до 100-200°C

2. Разработана технология, а также необходимая техническая и технологическая документация (ТУ5.966-11988-2010, ТУ2256-062-07516250-2011). Организован полный цикл производства подшипников скольжения из теплостойкого антифрикционного углепластика.

3. На основе результатов материаловедческих исследований разработаны новые технические решения для конструкций подшипников скольжения насосов и опор скольжения паровых турбин. Для подшипников скольжения насосов разработана конструкция обратной пары трения, которая за счет снижения толщины слоя углепластика позволяет надежно крепить подшипник на валу насоса и повысить теплоотвод;

4. На основании длительных стендовых испытаний определены эксплуатационные характеристики подшипников скольжения насосов энергетических установок и опор скольжения паровых турбин из разработанного теплостойкого антифрикционного углепластика;

5. Осуществлена практическая реализация разработок и внедрение подшипников скольжения из антифрикционного теплостойкого углепластика в питательных насосах Нижневартовской ГРЭС, Березовской ГРЭС, в конденсатных насосах Нововоронежской АЭС-2, Ленинградской АЭС-2 и опорного подшипника для задней опоры генератора турбины АР-6 производства ОАО «КТЗ», на ТЭЦ ОАО «НПО ЦКТИ».

6. Состав нового материала, технология его производства и конструкции подшипников и опор скольжения защищены 3 патентами РФ.

Достоверность основных результатов, положений и выводов диссертации подтверждена:

– использованием в процессе выполнения работы современных апробированных методов исследования свойств полимерной матрицы, армирующих углеродных волокон и триботехнических характеристик, микроструктуры поверхности трения углепластиков - растровой электронной, микроскопии; дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа, термогравиметрического анализа, большим

экспериментальным материалом лабораторных, стендовых и натуральных испытаний образцов и изделий из теплостойких углепластиков.

– положительными результатами оценки работоспособности подшипников скольжения по итогам стендовых и натуральных испытаний опор скольжения из созданного теплостойкого углепластика ОАО «ЦКТИ», ОАО «ЦКБМ», ОА «Пролетарский завод»;

– успешным применением теплостойкого углепластика в турбостроении, насосах энергетических установок.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Состав разработанного высокопрочного теплостойкого антифрикционного углепластика;

2. Критерии выбора исходных компонентов и технологических параметров их переработки, обеспечивающих высокие механические и эксплуатационные характеристики;

3. Зависимости физико-механических свойств и триботехнических характеристик от температуры эксплуатации. Результаты исследования температур релаксационных переходов полимерной матрицы, исследования механизма изнашивания, структуры антифрикционного углепластика при совместном использовании методов РЭМ и рентгеноспектрального анализа;

4. Технологические параметры и процесс изготовления теплостойкого углепластика, обеспечивающие высокие механические и эксплуатационные характеристики;

1.1. Обзор теплостойких полимерных материалов

В качестве антифрикционных применяются материалы на основе как термопластичных, так и термореактивных полимеров. Термопласты (полиамиды, полиолефины, фторопласты, полиацетали, полиимиды, полифениленсульфиды, полисульфоны, полиэфиркетоны) используются ненаполненные и в виде матрицы антифрикционных композиционных

материалов. Термореактивные полимеры (эпоксидные и фенолформальдегидные) применяются исключительно в виде матрицы композиционных материалов. Наиболее благоприятное сочетание антифрикционных, прочностных и технологических свойств имеют композиционные материалы.

Многие антифрикционные материалы имеют дисперсную фазу. Наполнителями обычно служат твердые химически инертные вещества, вводимые в полимеры для улучшения антифрикционных и механических свойств, например, углеродные (сажа, углеродные и графитированные рубленые волокна), порошки металлов, рубленые стеклянные волокна и др.

Антифрикционные композиции часто являются многокомпонентными. В материалы дополнительно вводят вещества, выполняющие роль сухих и жидких смазок и способные генерировать на рабочих поверхностях в процессе трения тонкие износостойкие пленки (графит, окислы меди, дисульфид молибдена и др.).

Для улучшения антифрикционных свойств материалов в их состав иногда вводят масла, которые являются своеобразными жидкими наполнителями. Однако вопрос о том, считать ли образующиеся маслonaполненные (масло выделено в отдельную фазу) полимеры композиционными, остается дискуссионным.

Резины также причисляют к композиционным материалам, матрицей в этом случае служат эластомеры. К последним относятся полимеры, которые при комнатной температуре могут быть растянуты по крайней мере вдвое по сравнению с исходной длиной при быстром ее восстановлении после снятия нагрузки. Поэтому к эластомерам могут быть отнесены природные и синтетические каучуки, некоторые модифицированные термопласты и другие редкосетчатые гибкоцепные полимеры, например, полиуретан.

Природным композиционным материалом является древесина. Из древесины (бакаут) изготавливают судовые дейдвудные подшипники. Хотя объем применения бакаута за последние десятилетия резко снизился, он пока остается в номенклатуре используемых антифрикционных материалов.

Свойства композиционных материалов определяются свойствами и

соотношением исходных компонентов, свойствами межфазных слоев, а также взаимодействием их на поверхности и на границе раздела.

Из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с термореактивной матрицей перспективными являются антифрикционные углепластики марок УГЭТ и ФУТ на основе углеродных тканей, модифицированных эпоксидных (марка УГЭТ) и фенольных (марка ФУТ) матриц. Однако, их максимальная рабочая температура ограничивается 125°C.

В последние годы швейцарской фирмой Lonza Ltd (г. Базель, Швейцария) разработаны новые термостойкие термореактивные связующие – полицианураты (цианатные сложноэфирные смолы), торговая марка «Примасет». Полициануратные связующие являются новыми термореактивными полимерами, которые сшиваются по реакции цикломеризации трех сложноэфирных цианатных групп ($-O-C\equiv N$) с образованием связанных кислородом триазиновых колец (циануратов). Полимеризация (отверждение) происходит за счет реакции присоединения без образования летучих веществ, что позволяет получать отливки и армированные волокном композиты, не содержащие летучих.

Сложные эфиры цианатов Primaset (Примасет) имеют исключительно высокую термическую стабильность и огнестойкость. Кроме того, они имеют низкие значения диэлектрических потерь, высокую адгезию к металлам, размерную стабильность при действии высоких температур, высокую радиационную стойкость.

В настоящее время их применение сдерживают малые объемы выпуска и высокие цены. Освоение производства и применения полициануратных связующих – задача ближайших десятилетий XXI века.

1.1.1. Полимерные термостойкие матрицы

Перспективным направлением разработок для применения в подшипниках скольжения является использование ПКМ на основе инженерных термопластов и высокодисперсных твердых смазок для изготовления деталей

узла трения. Такой подход сочетает высокую технологичность изготовления изделия (короткий технологический цикл, возможность использования стандартного оборудования для переработки пластмасс) с возможностью адаптации характеристик материала для заданных условий эксплуатации (температурный диапазон, среда, и т.д.). Использование твердых антифрикционных агентов (политетрафторэтилен, дисульфид молибдена и т.п.) в виде частиц наноразмерного диапазона представляет дополнительный ресурс для улучшения свойств полимерного композиционного материала [5, 6].

К инженерным или конструкционным термопластам относят полимеры, которые могут быть переработаны в изделия сложной формы через расплав, и при этом, отличаются более высокими физико-механическими и термическими свойствами по сравнению с пластиками общего назначения (полиэтилен, полипропилен, полистирол, ПВХ, полиакрилаты). Существуют 2 типа инженерных термопластов базовых (ненаполненных) марок, различающихся по цене и по уровню совокупных свойств. К первому типу относят (условно) полиамид 6 (ПА 6), полиамид 66 (ПА 66), полиоксиметилен (ПОМ), полибутилентерефталат (ПБТ), поликарбонат (ПК), полифениленоксид (ПФО). Иногда в эту группу включают и АБС-пластик. Эти полимеры (базовые ненаполненные марки) работоспособны в диапазоне до 100-120°C, и имеют разрывную прочность на уровне 50-70 МПа, модуль упругости при разрыве до 1 ГПа. На долю термопластов 1-го типа приходится около 99% всех потребляемых в мире конструкционных термопластов.

Ко второму типу относят суперконструкционные термостойкие полимеры: полифениленсульфид (ПФС), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полиэфирсульфон (ПЭС), полиэфиримиды (ПЭИ), термопластичные полиимиды (ТПИ), полиамидоимиды (ПАИ). К этой же группе можно отнести полифениламид (ППА), полициклогексиленидиметилентерефталат (ПЦГТ). Полисульфон (ПСФ) по свойствам занимает промежуточное положение между пластиками первой и второй группы [7].

Фторопласты

Из известных антифрикционных термопластичных материалов политетрафторэтилен (ПТФЭ) и его сополимеры занимают особое место. Исключительно низкие значения коэффициента трения ПТФЭ (от 0,2 до 0,02 в зависимости от нагрузки), теплостойкость, водо- и химостойкость более высокие, чем у всех остальных полимерных материалов, способствовали его широкому применению в узлах трения. В то же время недостатки, типичные для антифрикционных термопластов, особенно ярко проявляются у ПТФЭ: низкая прочность, склонность к ползучести, зависимость коэффициента трения от скорости скольжения, низкая теплопроводность, высокий температурный коэффициент линейного расширения. Вот почему ненаполненный ПТФЭ применяется для подшипников очень ограниченно, преимущественно в химическом машиностроении в узлах, где возможен контакт с агрессивными средами. Выпускаются различные марки композиционных материалов, в состав которых входит ПТФЭ в виде матрицы, наполнителя или модификатора [5,6, 8,9,10,11]

Политетрафторэтилен

Линейный кристаллический полимер белого цвета. Его производят под названиями фторлон-4, фторопласт-4, фторлон-4Д (СССР), тефлон (США), сорефлон (Франция), полифлон (Япония), альгафлон (Италия), гостафлон (ФРГ), флюон (Великобритания).

Для технических целей применяют ПТФЭ молекулярной массы от нескольких сотен тысяч до 10 млн.

Из Ф-4 получают изделия методом спекания. ПТФЭ, полученный эмульсионной полимеризацией (Ф4Д) имеет мелкодисперсную структуру и обычно перерабатывается в виде пластин. Полимеризацией тетрафторэтилена в органических растворителях получают тонкодисперсные порошки (Ф4НД) низкомолекулярного ПТФЭ (молекулярная масса 20-30 тыс.), используемого в качестве загустителей смазок, антифрикционных модификаторов и

наполнителей. Физико-механические свойства политетрафторэтилена представлены в таблице 1.1. [5,6].

Таблица 1.1 - Физико-механические свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Показатель	Величина
Плотность при 25°C, кг/м ³	2150-2240
Температура плавления, °C	327
Теплопроводность, Вт/(м·°C)	0,252
Удельная теплоемкость, кДж/(кг ·°C)	1,05
Предел прочности, МПа: при растяжении при изгибе	14-35 11-14
Модуль упругости при изгибе, ГПа: при 20 °C при -60 °C	0,47-0,85 1,3-2,8
Относительное удлинение, %	250-500
Ударная вязкость, кДж/м ²	100
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом×см	1017-1020
Водопоглощение за 24 ч, %	0,001
Диапазон рабочих температур, °C	-269 – 260
Коэффициент трения (без смазки)	0,02 - 0,1

Макромолекулы ПТФЭ представляют собой очень длинные цепи атомов углерода в виде спирали с шагом в 13-15 атомов в зависимости от температуры. Симметричность макромолекул вследствие отсутствия боковых групп в основной цепи и слабое межмолекулярное взаимодействие обеспечивают низкие значения коэффициента трения. Степень кристалличности ПТФЭ около 90%. Температура плавления ПТФЭ составляет 327°C. Однако даже при 380°C расплавленный полимер имеет очень высокую вязкость и не течет (сохраняет свою форму). Деструкция полимера начинается при температурах выше 415°C.

Ниже температуры плавления ПТФЭ имеет один фазовый переход в кристаллической фазе (около 30 °C) и два превращения в аморфной фазе (-97°C и -127°C). Важно отметить, что даже ниже -127°C ПТФЭ не становится хрупким вплоть до температуры жидкого гелия (-269,3°C). Предел текучести при сжатии Ф-4 резко повышается в случае снижения температуры. Прочностные характеристики и модуль упругости этого материала с повышением температуры изменяются незначительно, меньше, чем у других термопластов.

В процессе нагрева Ф-4 стабилен и при температуре 300°C, уменьшение его массы незначительное (примерно 0 - 0,02 % за 1 ч).

Таким образом, изделия из Ф-4 могут эксплуатироваться в широком интервале температур. Из всех известных полимеров ПТФЭ наиболее химически стойкий. Он не горит, при температурах до 260°C не растворяется ни в одном растворителе, на него не действуют кислоты и щелочи (даже высококонцентрированные). Биологически ПТФЭ безвреден. В процессе его переработки и эксплуатации при различных температурах необходимо учитывать сложную зависимость его коэффициента линейного расширения от температуры.

Следует также учитывать, что при нагревании изделий из ПТФЭ в них могут возникать внутренние напряжения, приводящие к необратимому уменьшению размеров. Иногда вместо ожидаемого при нагревании удлинения образца наблюдается его укорочение.

Основным минусом ПТФЭ является то, что он имеет низкую механическую прочность. Для этого полимера характерна ползучесть под действием даже небольших механических нагрузок уже при комнатной температуре. При нагревании деформированных образцов до 327°C они в значительной степени восстанавливают свою первоначальную форму. При высоких давлениях (20-30 МПа) и температуре 20-25°C материал «течет».

При давлении 15-30 МПа динамический коэффициент трения полимера без смазки составляет 0,02-0,06, а при давлении 2-3 МПа он повышается до 0,1. Следовательно, используя ПТФЭ для подшипников при небольших давлениях, нельзя рассчитывать на получение высоких, антифрикционных характеристик. Высокие давления, однако, недопустимы из-за ползучести полимера. Применение ПТФЭ в качестве компонента композиций позволяет устранить это противоречие.

Радиационномодифицированный фторопласт марки Ф-4РМ [8]

Достаточно интересным является новый материал Ф-4РМ. Этот Фторпласт получен путем высокотемпературной физико-химической обработки

стандартных заготовок (втулок, стержней, дисков, пластин, листов) из фторопласта-4 по ТУ 6-05-810 и обладает уникальным сочетанием свойств, присущих исходному полимеру (химической и биологической инертностью, антифрикционными, диэлектрическими, антиадгезионными и др. свойствами), и свойств, приданных ему путем обработки (износостойкостью, низкой ползучестью, высокой радиационной стойкостью).

По износостойкости, прочности, ползучести, величине обратимой деформации и радиационной стойкости новый материал существенно превосходит известные композиции на основе фторопласта-4 с такими наполнителями как стекловолокно, кокс, углеволокно, оксид кобальта, бронза и др. (Ф4С15, Ф-4К20, Ф4УВ15, Ф-4КС2 и др.).

По сравнению с фторопластом-4:

износостойкость выше в $(1-4) \times 10^4$ раз;

коэффициент сухого трения ниже до 50%;

скорость ползучести ниже в 30-50 раз;

величина обратимой деформации при сжатии (при нагрузках до 30 МПа) выше в 10 и более раз;

рабочая температура в узлах трения и уплотнениях выше в 2 и более раз;

радиационная стойкость выше в 10^2 и более раз;

оптическая прозрачность в видимой области спектра выше в 2-3 раза;

диэлектрические и антиадгезионные свойства, а также химическая стойкость сохранены на уровне исходного фторопласта-4.

В таблице 1.2 представлены сравнительные характеристики Ф-4РМ и исходного фторопласта-4.

Таблица 1.2 - Сравнительные характеристики исходного и структурно модифицированного фторопласта-4.

Параметр	Исходный Ф-4*	Ф-4РМ (ФОРПЛАСТ)
Плотность, кг/м ³	2100 – 2180	2200
Коэффициент сухого трения в кинематической схеме палец-диск по стали (25 кг/см ² , 1 м/с, 25°С, Ra=0.15)	0.25-0.27	0.20-0.22
Интенсивность износа в кинематической схеме палец-диск (25 кг/см ² , 1 м/с)	(2-4)×10 ⁻⁴	(1-2)×10 ⁻⁸
Модуль упругости при растяжении, МПа	250 - 300	400-500
Модуль упругости при сжатии, МПа	300 - 350	600-700
Напряжение при деформации 10%, МПа	15	25
Деформация при сжатии с постоянной скоростью 1 МПа/мин до 25 МПа (в скобках приведена необратимая часть деформации после разгрузки), %	28-30 (20-25)	8-10 (1-2)
Деформация при сжатии при нагрузке 14 МПа за 24 часа (в скобках приведена необратимая часть деформации после разгрузки), %	16 (12)	5-10 (0-1)
Деформация при растяжении при нагрузке, составляющей 70% от разрывной прочности, за 100 часов; %	150	1-2
Диэлектрическая проницаемость при 109 Гц	2.1	2.1-2.2
Диэлектрические потери при 109 Гц	2.0×10 ⁻⁴	(2.0-3.0)×10 ⁻⁴
Электрическая прочность, кВ/мм (2 мм)	не менее 25	не менее 50
Интегральный коэффициент оптического пропускания в области 400-800 нм (пленка 100 мкм), %	≤35	≥70
Допустимая рабочая температура деталей скольжения и уплотнений при умеренных нагрузках (1-10 МПа) и скоростях скольжения (0.5-2 м/с), °С	50-100	200
Химическая стойкость (концентрированные, кислоты, щелочи, органические растворители, морская вода)	стойк	без изменений
Газовыделение, % (ГОСТ Р 50109)	менее 0.01	без изменений
Радиационная стойкость (вакуум), Мрад	1	300**

* Высокомолекулярный фторопласт-4 суспензионной полимеризации.

** Снижение механической прочности не более чем на 75%.

Полифениленоксид ПФО (РРО, РРЕ)

Выпускается в смесях с полистиролом. Простой ароматический полиэфир. Жесткоцепной кристаллизующийся полимер, максимальная температура эксплуатации 105-150°С, морозостойкость –60°С, T_{ст}=120-225°С, T_{пл}=267°С. При 350°С структурируется с образованием трехмерной сетки. Устойчив к действию кислот и оснований. Растворим в ароматических и хлорированных углеводородах, ДМФА, ДМСО, маслобензостоек, негигроскопичен, обладает хорошими электроизоляционными и антифрикционными свойствами. Перерабатывается литьем под давлением и

каландрированием. Самозатухающий, радиационностойкий. Используется для изготовления прецизионных деталей в электротехнике. Торговые марки и фирмы-производители: NorylR (Sabic Innovative Plastics), Vestoran (Degussa HPP), LupiaceR, LemalloyR (Mitsubishi Ingingering Plastics) [12, 13, 14]. Производство в России возобновляется.

Полисульфон ПСФ (PSU).

Продукт поликонденсации 4,4-дихлордифенилсульфона и бис-фенола А. Теплостойкий, прочный, прозрачный полимер аморфной структуры. Высокая ударопрочность. Плотность - 1,24 г/см³. T_{ст}=190°C. Температура начала деструкции 420°C. Максимальная температура эксплуатации 160°C. Морозостоек до -100°C. Химически стоек, маслобензостоек, водостоек, стоек к кислотам и щелочам, выдерживает стерилизацию острым паром. Имеет хорошие диэлектрические свойства. Перерабатывается литьем под давлением, экструзией (310°C-340°C). Применяется в электротехнике, медицине. Марки и производители: ПСФ (ОАО НИИПМ им. Г.С. Петрова), Ultrason PSU (BASF), Udel, Mindel (Solvay Advanced Polymers) [15, 16, 17].

Полифенилсульфон ПФСФ (PPSU)

Продукт поликонденсации дихлордифенилсульфона и соли 4,4-дигидроксибифенила. T_{ст}=230°C. По свойствам близок к ПСФ. По сравнению с ПСФ имеет более высокую теплостойкость (180°C) и лучшие прочностные показатели. Имеет великолепную устойчивость в горячей воде. Марки и производители: Ultrason PPSU (BASF), Radel R (Solvay Advanced Polymers) [15, 16, 18], Lapex R (Lati).

Полиэфирсульфон ПЭС (PES)

Продукт поликонденсации натриевой соли 4,4-диоксидифенилсульфона и 4,4-дихлордифенилсульфона. Имеет аморфную структуру, T_{ст}=230°C. По свойствам близок к ПСФ, но имеет более высокую температуру длительной эксплуатации (200°C). Марки и производители: UltrasonR PESU (BASF), RadelR

A (Solvay Advanced Polymers), Lapex PES (Lati) и др. [15, 16, 18]. Антифрикционные композиции Sintimid™ T (Ensinger Inc.), Tribocomp™ PES CF10 TS10 (Epic Polymers Ltd.).

Полиариламид модифицированный ПАА (PARA).

Новый частично кристаллический полимер для антифрикционных композиций. Прочный, ударопрочный, жесткий, теплостойкий материал. Антифрикционная композиция, содержащая 20%-стекловолокна с добавкой ПТФЭ, имеет температуру тепловой деформации 220°C, модуль упругости при растяжении 10 ГПа, прочность на разрыв 135 МПа, удлинение при разрыве 2,2%. Перерабатывается литьем под давлением при 260-290°C. Марка и производитель: IXEFR Polyaramide (Solvay Advanced Polymers), Reny PA MXD6 (Mitsubishi Engineering Plastics, (RTP Company) [13, 16].

Полифталамид ПФА (PPA)

Сравнительно новый частично кристаллический полимер. $T_{пл} = 313^\circ\text{C}$ (AmodelR), 300°C (ZytelR HTN) Используется в виде наполненных композиций. Особенности по сравнению с ПА 6, ПА 66: высокая деформационная теплостойкость 265°C(Amodel), 180°C (Zytel). Хороший антифрикционный материал. Марки и производители: AmodelR (Solvay Advanced Polymers), ZytelR HTN (DuPont) Laramid (Lati). [16, 18, 19].

Полиэфиримид ПЭИ (PEI)

Полимер аморфной структуры. Особенности: высокий модуль упругости, прочность, размерная стабильность в диапазоне от -196 до 200°C, теплостойкость, термостойкость, радиационная стойкость, отсутствие хладотекучести, огнестойкость, низкое дымовыделение. Высокая химическая и гидролитическая устойчивость, погодоустойчивость. Плотность 1,27 г/см³. Применение: электротехнические изделия, детали автомобилей, кабельная изоляция. Перерабатывается экструзией, литьем под давлением (320-340°C). Материал двойного назначения. На данный момент поставки в Россию отсутствуют. Марка и производитель: Ultem-1000 (Sabic Innovative Plastics) [12].

Полифениленсульфид ПФС (PPS).

Продукт поликонденсации дихлорбензола с сульфидом натрия. Имеет частично кристаллическую структуру, используется с наполнителями $T_{ст}=100-130^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}=270^{\circ}\text{C}$. Температура длительной эксплуатации до 250°C . Особенности: высокий модуль упругости, прочность, теплостойкость, прекрасная химическая стойкость, хорошие диэлектрические свойства, очень низкое влагопоглощение. Не растворяется в органических растворителях. Перерабатывается литьем под давлением ($300-340^{\circ}\text{C}$), экструзией, прессованием. Радиационностоек. Самозатухающий полимер. Применение: электротехническая, автомобильная, медицинская промышленность. Марки и производители: FortronR (Ticona), PrimefR PPS (Solvay Advanced Polymers) [20, 21].

Полиэфирэфиркетон ПЭЭК (PEEK)

Продукт поликонденсации 4,4,-дифторбензофенона с гидрохиноном. Частично кристаллический полимер. $T_{ст}=142^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}=243-344^{\circ}\text{C}$. Температура эксплуатации до 250°C . Особенности: исключительная химическая стойкость, жесткость ($E=3,1-4,1$ ГПа), прочность, устойчивость к холодному течению, ударная прочность, высокая теплостойкость, хорошие антифрикционные характеристики. Применение: химическое, медицинское оборудование, полимерные подшипники. Высокая стоимость ограничивает применение. Марки и производители: VictrexR PEEK (Victrex), AvaSpireR, KetaspireR (Solvay Advanced Polymers), LNP Thermocomp™ PEEK (Sabic Innovative plastics), VestakeepR PEEK (Degussa), Ketron™ PEEK (Quadrant, полуфабрикаты) [12, 14, 16, 21, 22].

Полиэфиркетон ПЭК (PEK)

Частично кристаллический полимер, по свойствам близок к ПЭЭК, $T_{ст}=155^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}=355-374^{\circ}\text{C}$. Температура длительной эксплуатации до 250°C . Марка: VictrexR HT (Victrex) [22].

Полиэфиркетонкетон ПЭКК (РЕКК)

Частично кристаллический полимер, по свойствам близок к ПЭЭК. $T_{ст}=155^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}= 355-374^{\circ}\text{C}$. Температура длительной эксплуатации до 250°C . Марка ОхРЕКК (Oxford Performance Products) [23]

Жидкокристаллические полимеры ЖКП (LCP)

Сложные ЖК-сополиэфиры Вектра (Vectra) (сополимер п-гидроксibenзойной кислоты и п-гидроксинафтойной кислоты), Ксайдар (Xydar) (сополимер гидроксibenзойной кислоты, терефталевой кислоты и бис-фенола А). Выпускаемые в настоящее время литевые марки относятся к полиарилатам [24]. Особенности: исключительные механические свойства, в особенности, в направлении ориентации: предел прочности при растяжении до 185 МПа, модуль упругости до 30 ГПа, высокая ударная вязкость. Температура эксплуатации до 240°C , кратковременно до 300°C , очень низкая вязкость расплава. Низкий коэффициент линейного теплового расширения, сравнимый со сталью и керамикой. Очень хорошая устойчивость к действию химических реагентов и к окислению, низкое водопоглощение. Применяются для изготовления прецизионных элементов в электротехнике и электронике, элементов химических установок, в авиационной и космической технике. Марки и производители: Vectra LCP(Ticona), Xydar (Solvay Advance Polymers), Zenite (DuPont), Econol (Sumitomo Chemical Co.) [20, 21, 25].

Термопластичные полиимиды (ТПИ)

По разным сведениям имеют аморфную структуру или являются кристаллизующимися. $T_{ст}=260-311^{\circ}\text{C}$. Особенности: высокая деформационная теплостойкость ($260-300^{\circ}\text{C}$), высокий модуль при высоких температурах. Перерабатываются экструзией и литьем под давлением. Марки и производители: ExtemR (Sabic Innovative plastics), AurumR (Mitsui Toatsu), AvimidR K3B (DuPont), AvimidR N (ПКМ, Cytec) [20, 25, 26]. Представляют собой достаточно большую группу высокопрочных термостойких полимеров, способных

обеспечить высокие функциональные и эксплуатационные характеристики полимерных композитов, в том числе и антифрикционных.

1.1.2. Армирующие материалы

Армирующие волокна и нити должны обладать существенно более высокими механическими свойствами и термическими характеристиками, чем полимерная матрица (связующее). Поэтому для получения ПКМ применяются только определенные виды армирующих волокон, нитей и волокнистых материалов на их основе.

Все волокна, используемые в производстве ПКМ, можно разделить на три группы – природные, неорганические и органические. К природным волокнам относятся древесные (целлюлозные), хлопковые. К неорганическим - углеродные, стеклянные, базальтовые, керамические, асбестовые волокна.

Органические волокна подразделяются на волокна 1-го поколения (в литературе их называют синтетическими или химическими техническими) и волокна 2-го поколения (называют также термостойкими, волокнами с экстремальными свойствами, сверхпрочными или сверхвысокомодульными) [27].

Самыми массовыми органическими волокнами 1-го поколения являются полиамидные (точнее, алифатические (линейные) полиамидные) и полиэфирные.

Из волокон 2-го поколения наибольшее распространение получили:

- пара-арамидные волокна - на основе полипарафенилентерефталамида (ПФТА) – высокопрочные и высококомодульные;
- мета-арамидные волокна - на основе полиметафениленизофталамида (МФИА) – термостойкие и трудногорючие;
- полибензоксазольные (оксалоновые, арселоновые);

- полибензимидазольные (ПБИ) - на основе полибензимидазолов;
- полиарилатные - на основе ароматических эфиров;
- ароматические гетероциклические полиимидные.

Углеродные волокна.

Углеродные волокна являются уникальным армирующим материалом, так как сочетают в себе высокие антифрикционные свойства, особенно при трении в воде, присущие графиту, с достаточно высокими прочностными и упругими свойствами.

Их получают термообработкой синтетических и природных волокон. В качестве исходного сырья применяются вискозное кордное волокно (ВК) и полиакрилонитрильное волокно (ПАН). Технология получения волокон включает следующие три основные стадии: подготовка волокна, низкотемпературная обработка (при температуре менее 1500°С) и высокотемпературная обработка (1500-3000°С). Характер подготовки зависит от вида сырья. При использовании вискозы производится удаление замасливателя и обработка для ускорения химических превращений антипиренами, солями переходных металлов, кислотами Льюиса и др. [28, 29, 30, 31, 32].

Полиакрилонитрильные волокна подвергают предварительный термоокислительной обработке в среде воздуха при температуре 220–300 °С. Термическую обработку осуществляют в инертной среде (азот, аргон и др.) в строго контролируемых температурно-временных условиях. При температуре до 1500°С осуществляется карбонизация полимера. В случае использования вискозного корда продолжительность процесса составляет до 200 ч, при использовании ПАН-волокна - до 4 ч. Высокотемпературная обработка (графитация) осуществляется в течение нескольких минут. Для повышения прочности и модуля упругости углеродные волокна подвергают вытягиванию.

В зависимости от температуры переработки волокон и содержания в них углерода различают частично карбонизованные (менее 900°C, 85-90% C), карбонизованные (900-1500°C, 95-99% C) и графитированные (1500-3000 °C, более 99% C) волокна.

Классификация углеродных волокон по физико-механическим показателям представлена в таблице 1.3.

Углеволоконистые материалы могут быть изготовлены в виде непрерывных нитей, жгутов, лент, тканей и пр. Конечная форма углеродного материала определяется формой исходного сырья. Так, для получения непрерывных углеродных нитей применяются аналогичные исходные нити из вискозы или ПАН.

Таблица 1.3 - Классификация углеродных волокон.

Углеродные волокна	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, кг/м³
Низкомодульные средней прочности	300-500	30-50	1500
Высокомодульные	1800-2000	400-600	1900
Высокопрочные	2500-3200	200-300	1700

Производство углеродных тканей основано на термообработке тканей, полученных из исходного волокна. Возможна также переработка уже готового углеродного волокна в тканые и нетканые материалы с использованием текстильного оборудования.

Путем карбонизации изделий из вискозного волокна (тканей, лент, жгутов) в свободном состоянии получают углеволоконистые материалы из низкомолекулярных углеродных волокон средней прочности. Вытягивание волокон способствует резкому повышению их прочности и модуля упругости. Производственные мощности по выпуску высокопрочных и высокомолекулярных УВМ на основе волокон из ПАН составляет 50 тыс. тонн в год, а выпуск достигает 40 тыс. тонн в год.

Практически все классы углеродных волокон можно применять для углепластиков антифрикционного назначения. Наиболее часто используются более дешевые и широко освоенные промышленностью карбонизованные и

низкомодульные углеродные волокна средней прочности с содержанием углерода 95-99%. Например, в производстве судовых подшипников нашли применение углеродные ткани, изготавливаемые из вискозной ткани. В зависимости от конкретных условий эксплуатации деталей трения может потребоваться применение углепластиков с высокопрочными и высокомодульными волокнами.

Связующие плохо смачивают угольные волокна и имеют к ним относительно низкую адгезию. Сцепление обеспечивается прежде всего путем проникновения связующего в поры волокна. Известно, что карбонизованные волокна имеют большую пористость по сравнению с высокомодульными и высокопрочными. Поэтому углепластики на основе низкомоульных волокон с более шероховатой и пористой поверхностью имеют большую прочность при межслойном сдвиге, чем на основе высокомоульных и высокопрочных волокон. В связи с инертностью углеродных волокон особенное значение приобретают адгезионные характеристики полимерных связующих.

Дискретные углеродные волокна, как правило, карбонизованные, применяются также для армирования различных термопластов: полиолефинов, полиамидов, политетрафторэтилена, полисульфона, полипропиленсульфида [5,6].

Известно, что низкомоульные волокна имеют большую пористость по сравнению с высокомодульными и высокопрочными. Поэтому углепластики на основе низкомоульных волокон с более шероховатой и пористой поверхностью имеют большую прочность при межслойном сдвиге, чем на основе высокомоульных и высокопрочных волокон.

Углеродные волокна, так же как и полимерная матрица, являются трибохимически активными элементами. В условиях трения на поверхностях фрикционного контакта происходит активное диспергирование углеродных волокон на мельчайшие фрагменты, осуществляются пространственная ориентация и графитизация турбостратных кристаллитов, модификация структуры волокон с образованием тонкой полимерной пленки трения.

Была определена зависимость структуры углеродных волокон от температуры обработки в пределах 770 до 2800 С (Таблица 1.4).

Химический состав углеродных частично карбонизованных, карбонизованных и графитированных волокон практически один и тот же, основу составляют атомы углерода, но кристаллографическая и нано- структуры существенно различаются для волокон высокомодульного, высокопрочного (на основе ПАН-волокна) и низкомолекулярного (на основе вискозного волокна). Различие наноструктур волокон приводит к существенному отличию трибологических свойств углепластиков [33].

Углеродные волокна микрогетерогенны, представляют собой пример самоармированного композита и содержат, по крайней мере, две фазы. Обе фазы состоят из фибрилл с включениями турбостратных кристаллитов. Причем первая фаза состоит из более широких и толстых лент (фибрилл) поликонденсированного ароматического углерода с повышенной степенью продольной ориентации, а вторая из более узких, менее ориентированных и сильно переплетенных лент. Менее ориентированные узкие фибриллы присутствуют обычно в центральной части волокна - ядре, в то время как более совершенные широкие располагаются с внешней стороны - оболочки волокна. Кристаллиты служат своеобразной арматурой, удерживающей длинные ленты аморфной (по данным темнопольной просвечивающей электронной микроскопии и широкоугольной дифракции электронов) матрицы. Размеры лент значительно превышают размеры кристаллитов. Поэтому ленты являются проходными и участвуют в построении большого числа кристаллитов.

Таблица 1.4 - Рентгеноструктурные характеристики углеродных волокон.

Температура термообработки углеродных волокон (ТТО) °С	Предельный объем сорбционного пространства (W_s см ³ /г) по парам веществ		Радиус пор, нм	Размеры кристаллитов, нм		Межслоевое расстояние d_{002} , нм	Угол разориентации кристаллитов Z , град	Хрупкость, усл. ед.
	вода	CCl ₄		L_a	L_c			
700	0,2015	0,0612	0,33	-	-	-	27	-
800	0,2473	0,0926	0,48	-	-	-	24	-
900	0,2620	0,0100	-	3,2	1,3	0,36	23	26
1000	0,2205	0,0085	0,88	3,7	1,4	0,36	21	27
1200	0,1114	0,0028	0,9	4,3	1,9	0,359	-	29
1400	0,1100	0,0031	1,14	5,9	2,1	0,354	17	32
1600	0,1000	0,0033	1,18	6,0	2,3	0,354	16	32
1800	0,0052	0,0039	1,28	9,2	3,5	0,349	14	39
2000	-	-	2,54	13,5	4,4	0,347	12	42
2200	-	-	-	-	5,0	0,346	-	98
2400	-	-	2,6	13,8	5,4	0,342	10	126
2800	-	-	2,8	-	6,0	-	9	-

Надмолекулярную структуру углеродных волокон характеризуют среднестатистическими размерами турбостратных кристаллитов, а именно: размерами базисной плоскости вдоль оси фибриллы (L_{a11}) и поперек ее (L_a), толщиной пакета базисных плоскостей (L_c), расстоянием между плоскостями (d_{002}), а также углом разориентации кристаллитов (z) относительно оси волокна. Эти характеристики рассчитывают по рентгеновским и электронным дифрактограммам. Степень совершенства структуры кристаллитов пропорциональна их размерам и фактору ориентации и обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию. Между фибриллами в матрице (аморфном углероде) расположены многочисленные поры. Пористость углеродных волокон характеризуется удельной поверхностью (S), предельным объемом сорбционного пространства (W_s) (см³/г) и средним радиусом микропор (l_p). Углеродные волокна в зависимости исходного сырья (природы исходных органических волокон), условий получения, температуры термообработки различаются по размерам кристаллитов на один порядок, а по параметрам пористости (удельной поверхности) на два порядка (таблица 1.4).

Граница раздела процессов карбонизации и графитации лежит в области температур 1200–1500°C. С повышением температуры увеличиваются размеры кристаллитов, повышается степень ориентации кристаллитов относительно оси волокна, соответственно увеличиваются электропроводность, теплоемкость и теплопроводность и др.

Симбатно с увеличением размеров кристаллитов происходит перераспределение числа и размера пор. Карбонизованные низкомолекулярные углеродные волокна имеют развитую пористую структуру, в которых поры диаметром 2–4 нм соединены между собой ультрамикропорами (диаметр не более 0,4 нм), доступными лишь для молекул воды. Удельная поверхность низкомолекулярных углеродных волокон достигает 150 м²/г, предельный объем сорбционного пространства 0,26 см³/г (по адсорбции воды). Средний радиус микропор (коэффициент Поруду) r_p 1,3 нм. Низкомолекулярные углеродные волокна относятся к пористым материалам, их даже применяют в качестве адсорбентов с высокоразвитой удельной поверхностью [34].

С повышением температуры термообработки волокна происходит «залечивание» дефектов структуры, закрытие устьев пор, суммарная пористость резко снижается, практически исчезает ультрамикропористость. Пory приобретают вид игл между кристаллитами. Типичным макроморфологическим дефектом углеродных волокон, полученных при температуре свыше 2000°C, является центральная полость размером 13,5 нм, образующаяся вследствие неоднородности окислительного процесса при изготовлении волокна.

Фрикционные испытания показали зависимость износостойкости углепластика от параметров структуры углеродного волокна и от температуры его термообработки, причем эта зависимость носит экстремальный характер. Максимальную износостойкость (минимальную интенсивность изнашивания) имеет углепластик, изготовленный на основе низкомолекулярной углеродной ткани, полученной при 1200–1500°C. С повышением температуры термообработки волокна от 1500 до 2800°C износостойкость углепластика снижается по следующим причинам. Во-первых, вследствие резкого уменьшения пористости

волокна при повышении температуры его обработки затрудняется проникновение воды в поверхностные слои материала, следовательно, замедляются процессы трибогидролиза полимерной (например, эпоксидной) матрицы, химического модифицирования контртела, локализации молекул воды на краевых атомах углерода кристаллита. Во-вторых, вследствие увеличения размеров кристаллитов и снижения доли аморфного углерода в волокне уменьшается подвижность кристаллитов и затрудняется их ориентация при трении. Можно сказать, что низко модульные волокна имеют структуру, подобную графиту, а структура высоко модульных и высокопрочных волокон подобна алмазу [35].

В углепластиках, изготовленных методом горячего прессования, проникновение воды, так же как и в стеклопластиках, происходит путем активированной диффузии [36]. Ранее было установлено, что величина коэффициентов диффузии и равновесного водопоглощения, существенно зависит от применяемого углеродного волокна.

Углепластики на основе армирующих материалов, изготовленных из графитированных высоко модульных углеродных волокон (ГУВ), подвергнутых предварительной вытяжке, по своим характеристикам водостойкости идентичны стеклопластику на основе того же связующего (СТЭТ-2). Коэффициент диффузии при температуре 20°C $D_x=0,3 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_z=D_y=1 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$; величина равновесного водопоглощения 0,7-0,75 %. Указанное явление закономерно, так как графитированные углеродные волокна имеют незначительную пористость (0,8-1%), а связующее является водостойким и применяется при изготовлении стеклопластика СТЭТ-2, так и углепластиков.

Углепластики на основе карбонизированных углеродных волокон (КУВ) резко отличаются по своим диффузионным характеристикам от высоко модульных материалов. Карбонизованные углеродные волокна имеют значительную пористость. В связи с этим величина равновесного водопоглощения углепластиков на основе КУВ определяется пористостью

углеродного волокна и колеблется в пределах 4-8 %. ~ в 10 раз больше, чем у соответствующих стеклопластиков и высокомодульных углепластиков, коэффициенты диффузии их ~ в 10 раз ниже. $D_x=0,85 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_z=D_y=1,4 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Это правило выполняется только для тех материалов, которые имеют неорганические волокна, химически не взаимодействующие с водой.

Важным моментом является то, что углепластики, как и стеклопластики горячего прессования, не изменяют свои линейные размеры при эксплуатации в воде. Особенно важно это для деталей антифрикционного назначения эксплуатирующихся при водяной смазке. Основная масса воды сорбируется карбонизованным волокном, но жесткое углеродное волокно в отличие от органических не набухает, при этом только изменяется плотность углепластика. Увеличение плотности углепластика на 5-8% было подтверждено экспериментально[36].

Так же было выявлено, что с увеличением температуры воды происходит набухание углепластиков за счет набухания связующего. Преимуществом углепластика на основе полифениленсульфида, по сравнению с фенольным связующим, является отсутствие набухания при повышении температуры.

Стекланные волокна.

Стекланные волокна в отличие от других типов волокон, применяемых в производстве антифрикционных композиционных материалов, сами не обладают антифрикционными свойствами. Для них характерны высокие прочность, модуль упругости, термо- и химстойкость, а главное доступность сырья, его относительная дешевизна и освоенность производства.

Существуют два пути использования в антифрикционных композициях стекловолокнистых армирующих материалов:

- непрерывных стекловолокон в гибридных композициях; в этом случае стеклопластики выполняют роль конструкционного слоя, а углепластики - антифрикционного; такие гибридные композиции изготавливаются обычно методом прессования;

-дискретных стекловолокон в армированных термопластах; антифрикционность стеклонаполненных термопластов обеспечивается благодаря антифрикционным свойствам полимерной матрицы.

Непрерывные стекловолокна длиной 20км и более формуют из расплавленной в стеклоплавильных печах стекломассы через фильеры. Диаметр стекловолокна (7-10 мкм) зависит от скорости вытягивания и диаметра фильеры. Штапельные стеклянные волокна (длиной 1-50 см и диаметром 0,1-20 мкм) формуют путем разрыва струи расплавленного стекла паром, воздухом и пр. Свойства стекловолокон определяются главным образом их химическим составом. В производстве композиций обычно используется алюмоборосиликатное стекло - содержащее не более 1 % окислов щелочных металлов и условно называемое бесщелочным. Для изготовления конструкционного слоя гибридных композиций применяют стеклоткани сатинового переплетения [5,6].

Асбестовые волокна.

Антифрикционными свойствами при трении с водяной и масляной смазками обладают асбоволокна. Обычно применяют хризотилловые волокна - параллельно-волокнистые асбесты из нитевидных кристаллов. Характерной особенностью асбестовых волокон являются высокая теплостойкость (до 450°C) и огнестойкость. При температурах 450-700°C хризотилловые волокна теряют воду (до 12,5 %) и снижают свои прочностные и упругие свойства [5,6].

В отечественной практике в производстве асботекстолитов используют ткани полотняного переплетения. В состав асбестовых тканей вводят до 20 % хлопковых волокон, что позволяет получать ткани меньшей толщины, но снижает термостойкость материалов. Иногда применяют ткани из комбинации асбестовых и синтетических волокон.

Асбест - дефицитный природный материал. Технология производства асбестовых волокон и асбопластиков достаточно сложна и связана с

повышенной вредностью, поэтому асбобластики как антифрикционные материалы имеют ограниченное применение.

Арселоновые волокна.

Химическая природа армирующих волокон оказывает существенное влияние на величину коэффициента трения. Сравнительный анализ ПКМ, армированных органическими волокнами различного строения, показывает, что лучшими антифрикционными свойствами обладают органопласты на основе волокна «Арселон» (на основе полиарилен-1,3,4-оксадиазола (оксалона)) [37, 38].

Достоинством волокон «Арселон», наряду с высокими техническими показателями, является и ряд экономических причин. Волокна этого типа выпускаются в настоящее время отечественной промышленностью по ценам более низким, чем другие типы полигетероариленовых термостойких волокон. Это позволило в последние годы провести испытания некоторых композитов на основе волокна «Арселон» в тяжелонагруженных узлах трения.

Основные достоинства арселонового волокна:

- Высокая стойкость к действию повышенных температур;
- Хорошие электроизоляционные свойства;
- Низкая стоимость по сравнению с углеродными волокнами;
- Легко подвергается химической модификации.

Прочность, термостойкость арселонового волокна, полученного по несложной технологии и при доступной сырьевой базе, открывают широкие возможности его применения в различных областях народного хозяйства.

Арселоновое волокно имеет высокую температуру стеклования. Рабочая температура волокна в атмосферном воздухе 200–250 °С, сохраняет прочность и эластичность на воздухе при высоких и низких температурах. Отличается высокой стойкостью к действию химических реагентов (не набухает и не растворяется в органических растворителях и кислотах). Свойства арселонового волокна и арселоновой ткани приведены в таблицах 1.5 и 1.6.

Модифицированное волокно обладает пониженной горючестью, не плавится. Кислородный индекс составляет 21-23% O₂ (для модифицированного волокна до 32%).

По гигроскопичности соответствует вискозному волокну. Волокно значительно изменяет линейные размеры в кипящей воде и при высокой температуре. Поэтому для применения в подшипниках «горячих» насосов оно не пригодно.

Таблица 1.5 - Свойства синтетического термостойкого волокна арселон

Показатель	Величина
Линейная плотность, текс	0,1 - 0,4
Удельная разрывная нагрузка, мН/текс	250
Удлинение при разрыве, %	20
Массовая доля замасливателя, %	0,5-3,0
Число витков на 1 см	3,0
Кислородный индекс, %	27
Длина резки, мм	33-90
Температура эксплуатации, °С	200-250

Таблица 1.6 - Свойства термостойкой арселоновой ткани

Показатель	Величина
Рабочая температура, °С	200-250
Поверхностная плотность, г/м ²	470± 60
Число нитей по основе/по утку на 10 см	115-130/95-110
Разрывная нагрузка, по основе/по утку, Н	1569(160)/1471 (150)
Удлинение при разрыве, %	55
Усадка при 150°С,%	0,1

Арамидные волокна.

Сверхпрочные и сверхвысокомодульные арамидные волокна получают на основе различных видов ароматических полимеров линейной структуры. Их отличительной особенностью является высокоориентированная структура, которая определяет возможность достижения высоких механических свойств.

Как уже указывалось выше, основными видами, применяемыми в широких масштабах, являются волокна на основе параарамидов. Они были созданы в период семидесятых годов XX столетия практически одновременно: в России и США. После проведенных больших исследований по синтезу новых волокнообразующих полимеров, создания соответствующих технологий

и изучения свойств этих видов волокон развитие нашли в основном несколько видов [27]:

- сверхпрочные и сверхвысокомодульные параарамидные волокна на основе полипарафенилентерефталамида (ПФТА, тварон (Нидерланды), кевлар (США)) с динамическим модулем деформации 110-150 ГПа (механическим модулем деформации 60-90 ГПа) для высокопрочных текстильных изделий и конструкций и армирования эластомерных композитов, в основном резино-текстильных изделий;
- высокомодульные параарамидные волокна на основе гетероциклических параполиамидов и близких к ним сополиамидов (СВМ, русар, армос (Россия)) с динамическим модулем деформации 120-160 ГПа (механическим модулем деформации 95-120 ГПа).

Несмотря на достаточно высокую теплостойкость, основным недостатком ограничивающим применение композитов на основе арамидных волокон для узлов трения работающих в воде является их склонность к набуханию.

1.1.3. Технология получения композитов и переработки термопластов

Как известно [39] переработка термопластов и реактопластов связана с протеканием большого ряда различных физических и химических процессов. Получение качественных изделий из термопластов определяется в первую очередь степенью завершенности процессов нагревания, охлаждения, кристаллизации, релаксации. В случае изделий из реактопластов решающую роль играют химические процессы, определяющие скорость формирования пространственной сетки и ее степень конверсии.

Условно процесс переработки термопластов можно классифицировать по физическому состоянию полимера в момент формования:

- Переработка пластмасс в вязкотекучем состоянии - литье под давлением, экструзия, прессование, каландрирование, ротационное формование.

- Формование полимеров из заготовок, находящихся в размягченном состоянии методами вакуум- и пневмоформования, раздувное формование, горячая штамповка.
- Производство изделий из пластмасс, находящихся в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии методами штамповки, прокатки, протяжки.
- Формование полимеров без давления с использованием растворов или дисперсий методом полива, ротационным формованием пластизолой.

Процесс переработки реактопластов можно разделить на:

- Прямое формование изделий методами полимеризации в форме, контактным формованием, мокрой намотки, протяжки, напыления на форму, формования эластичным мешком, пропитки в форме под вакуумом и давлением.
- Формование изделий из полуфабриката методами компрессионного прессования, литья под давлением, штранг-прессования, формования премиксов и препрегов.

Для производства конкретного изделия так же, как и для переработки каждого полимерного материала, может быть использовано несколько различных методов. В первую очередь это перекликается с вопросами проектирования, первостепенное значение имеют вид, форма и размеры изделия, а также серийность.

Для производства изделий, например подшипников скольжения насосов, на основе теплостойких связующих обычно используют метод литья под давлением. С целью повышения теплостойкости и антифрикционных свойств в матрицу полимера добавляют рубленые волокна (например угольные или стеклянные) и разнообразные модификаторы (например фторопласт или дисульфид молибдена). Этот метод является высокопроизводительным и не требует финальной механической обработки, но требует использования дорогостоящего оборудования и изготовления

литьевой формы. Кроме того, методом литья под давлением невозможно изготавливать крупногабаритные изделия.

Метод горячего прессования так же подходит для переработки термопластичных связующих, при этом обеспечивая изготовление углепластиков на основе непрерывных армирующих материалов (тканях) достаточно больших размеров.

1.1.4. Обзор существующих теплостойких антифрикционных материалов

Баббиты.

Баббиты представляют собой мягкие белые антифрикционные сплавы, имеющие невысокую температуру плавления (240-320°C) и применяемые для заливки вкладышей подшипников скольжения. Это сплавы на основе олова, свинца с добавками сурьмы, меди, никеля, кадмия, висмута, мышьяка, алюминия и др.

Баббит - один из лучших подшипниковых материалов для работы со смазкой минеральными маслами преимущественно в условиях жидкостного трения. Благодаря хорошей прирабатываемости, теплопроводности, малому коэффициенту трения, высокой износостойкости и задиростойкости подшипники из этих сплавов могут работать и в режимах граничного трения.

Роль мягкой структурной составляющей (МСС) сплава в оловянных баббитах выполняет α - фаза (микротвердость 28 МПа), роль твердых включений - β фаза (микротвердость 100 МПа) и γ - фаза (микротвердость 570-370 МПа). В сплавах БН и Б16 роль МСС играет эвтектика α - фазы (Pb) и β - фазы (SnSb) [40].

Повышенные антифрикционные свойства баббитов достигаются в результате переноса МСС на сопряженную поверхность контртела с образованием пленки защитного слоя. Благодаря пленке обеспечиваются низкое трение и малый износ, как при наличии слоя смазки, так и в случае его локальных разрушений. При рабочих температурах подшипника предел

усталостной прочности составляет всего 6-15 МПа, причем с повышением температуры до 100°C он снижается примерно в два раза. В отдельных локальных объемах кристаллов β - фазы (SnSb) накапливается пластическая деформация, и в слое баббита возникают остаточные напряжения. Через участки скопления хрупких кристаллов SnSb может произойти передача давления от шейки вала на корпус подшипника. В таких условиях β - фаза оказывается слабым участком, в кристаллах SnSb появляются микроскопические повреждения, которые при дальнейших циклических нагружениях становятся очагами развития усталостных трещин, постепенно расширяющихся под действием масла. В итоге отдельные участки залитого слоя баббита выкрашиваются.

Для тонкослойных подшипников используется баббит Б88, в котором кадмий и никель заменены на олово без резко выраженной неоднородности структуры.

В турбостроении в основном используются:

Б83 - Обладает высокими антифрикционными свойствами, имеет высокие(среди баббитов) механические свойства, достаточную пластичность и высокую стойкость при ударных нагрузках. Из-за низкого предела усталости не применяется в подшипниках, заливаемых тонким слоем и подвергающихся вибрационным нагрузкам.

Б16 - Хрупкий при температуре 20°C, при ударных нагрузках в подшипниках дает трещины и выкрашивается. При спокойной нагрузке работает стабильно.

Баббит Б83 имеет температуру плавления 370°C, начинает плавиться при 241°C, может кратковременно работать при рабочей температуре 115°C, длительно при 75°C в условиях спокойной нагрузки и при 50°C в случае ударной.

Бронзы.

Антифрикционные сплавы на медной основе имеют высокую температуру плавления и по сравнению с баббитами обладают более

высокими механическими свойствами, как при нормальной, так и при повышенной температурах. Различают две основных группы сплавов: бронзы и латуни. Далее подробно рассмотрим только бронзы, так как латуни существенно уступают им по антифрикционным характеристикам и поэтому применяются для изготовления менее ответственных и менее нагруженных деталей трения.

Бронзы применяют в условиях как жидкостного трения при смазке минеральными маслами, так и граничного трения с использованием пластичных смазок. В отдельных случаях бронзы используются при смазке водой. Контртелами обычно служат углеродистые и легированные стали. При вероятности попадания морской воды в узел трения контртела изготавливают из коррозионно-стойких сталей или сплавов.

Бронзы, употребляемые в подшипниках, подразделяют на содержащие в своем составе олово и не содержащие его. Заготовки из оловянных бронз обычно изготавливают методом литья.

Оловянные бронзы характеризуются высокой прочностью, хорошей пластичностью, коррозионной стойкостью, значительной упругостью и высоким сопротивлением усталости. Они способны выдерживать большие ударные нагрузки

Из оловянных бронз наилучшие антифрикционные свойства имеет оловянно-фосфористая литейная бронза Бр.О10Ф1, в которой фосфид меди Cu_3P дополнительно повышает ее износостойкость. Высокой износостойкостью и малым коэффициентом трения отличаются и деформируемые оловянно-фосфористые бронзы. Для этих бронз характерна также высокая ударостойкость и хорошая обрабатываемость резанием. Указанные сплавы используются для изготовления особо ответственных подшипниковых втулок точных размеров, работающих в тяжелых условиях, в том числе и при ударных нагрузках.

В процессе трения в поверхностных слоях оловянных бронз происходят фазовые превращения с образованием интерметаллидов Cu_8Sn_{31} ,

которые являются причиной снижения износостойкости и ограничения их несущей способности.

Вместо оловянно-фосфористых бронз во многих случаях могут использоваться оловянно-цинково-никелевые, оловянно-свинцово-никелевые, оловянно-цинково-свинцово-никелевые бронзы. Добавка никеля улучшает вязкость и прочность бронз, поэтому эти бронзы применяются для изготовления нагруженных подшипников, в ряде случаев работающих при ударных нагрузках.

Серьезным недостатком бронз, содержащих свинец и цинк, является значительное снижение прочности при повышении температуры, что служит одной из причин растрескивания бронзовых облицовок валов при недостаточном охлаждении узлов трения.

Помимо оловянных бронз используют алюминиевые многокомпонентные сплавы, не содержащие олова. Алюминиевые бронзы хорошо сопротивляются коррозии, имеют высокие механические, технологические свойства, легко обрабатываются давлением. Алюминиевые бронзы даже при температурах до 350°C сохраняют высокие механические свойства. Наряду с высокой прочностью они обладают достаточно хорошими антифрикционными свойствами и поэтому применяются как заменители оловянных бронз для изготовления подшипников.

Из оловянных и алюминиевых бронз изготавливают вкладыши и втулки подшипников (так называемые монометаллические подшипники). Резко отличается от них по свойствам и применению свинцовая бронза Бр.С30, в которой содержится 70 % Cu и 30 % Pb. Она имеет относительно низкую прочность ($\sigma_b = 60$ МПа, $\delta = 4\%$) и применяется в биметаллических подшипниках для заливки антифрикционного слоя.

При комнатной температуре твердость Бр.С30 и высокооловянного баббита марки Б83 одинаковая, но с повышением температуры она падает медленнее, чем у Б83. Теплопроводность Бр.С30 в 4-6 раз выше, чем у баббитов. Это позволяет применять ее в случае работы при повышенных

частотах вращения и больших удельных нагрузках, когда при трении выделяется большое количество теплоты, которая должна быть быстро отведена. Бронза Бр.С30, кроме того, обладает высоким сопротивлением усталости.

Благодаря более высоким, чем у баббитов, механическим свойствам Бр.С30 применяется для заливки вкладышей подшипников, эксплуатирующихся при более высоких (в два раза) нагрузках по сравнению с подшипниками, залитыми баббитом.

Немаловажное значение имеет и тот факт, что износ стали при использовании подшипников из Бр.С30 больше, чем в случае применения подшипников, залитых баббитом. Поэтому приходится применять шейки валов с высокой твердостью (закаленные, азотированные и др.). Коэффициент трения Бр.С30 по стали составляет 0,017 по сравнению с 0,005—0,009 для баббитов, показатели задиростойкости бронзы также значительно хуже, чем у баббитов.

Основным недостатком бронз при использовании в качестве антифрикционного материала в подшипниках скольжения насосов является выносная конструкция подшипника скольжения с обязательным присутствием отдельной системы смазки подшипника.

Керамики.

Как известно[41] керамические материалы обладают рядом полезных свойств, главные из которых – способность работать при высокой температуре и стойкость в агрессивных средах, низкая изнашиваемость.

В настоящее время на рынке представлено множество производителей керамических подшипников. Например, ООО «Вириал», Санкт-Петербург или ООО «Глинвед Раша» (FRIATEC AG).

При изготовлении подшипников скольжения для особо ответственных технических применений используется специальная высококачественная керамика на основе следующих материалов:

- Нитрид кремния (Si_3N_4)

- Карбид кремния (SiC)
- Оксид циркония (ZrO₂)
- Оксид алюминия (Al₂O₃)

К достоинствам керамик антифрикционного назначения стоит отнести:

Устойчивость к тепловому воздействию. Теоретически возможно обеспечение рабочей температуры деталей вплоть до 1000°C.

Низкая химическая активность керамик по отношению к другим материалам. Это определяет очень малый адгезивный износ в сопрягаемых деталях.

Превосходной коррозионной стойкостью керамики обеспечивает возможность эксплуатации керамических подшипников в агрессивных средах, а также в зонах, в которых даже не рассматривается применение обычных стальных подшипников.

Однако у керамических подшипников есть ряд серьезных недостатков. Керамические подшипники скольжения способны функционировать только в условиях контакта с сопрягаемой деталью из керамики или с деталями, изготовленными либо из закаленной стали, либо из стали с твердым покрытием.

Еще одним крупным недостатком керамик является низкая пластичность, что приводит к невысоким значениям усталостной прочности, ударной прочности, трещиностойкости. Чтобы избежать неожиданного разрушения приходится снижать эксплуатационные нагрузки, увеличивать запас прочности.

Различие в коэффициенте линейного теплового расширения керамик и металлов требует сложных решений в узле трения насосов. Кроме того, высококачественные керамики достаточно сложны и дороги в производстве.

Графитовые материалы.

Углеродные материалы изготавливают из порошков углеродного сырья: кокса, угля, сажи, природного графита. Все они имеют слоистую гексагональную кристаллическую решетку, но размеры, расстояние и число

углеродных слоев у графита отличаются от таковых для угля, кокса и сажи, приближаясь у последних к аморфным разновидностям графита. Поэтому графит можно использовать в качестве антифрикционного самосмазывающегося конструкционного материалы или в виде твердых смазок [5, 6, 42, 43].

Углеродные материалы отличаются высокими электропроводностью, теплопроводностью, термической стойкостью (до 3000°C в восстановительных газовых средах) и низким температурным коэффициентом линейного расширения.

В качестве антифрикционных углеродные материалы применяются при работе пары трения без смазки, т.е. как самосмазывающиеся материалы в условиях сухого трения, а также в парах трения, контактирующих с агрессивной средой, или при смазке пары трения с водой, растворителями и другими маловязкими веществами. По технологическим признакам углеродные материалы можно разделить на две основные группы: обожженные и графитированные, каждая из которых, в свою очередь, подразделяется на непропитанные (12-20% пористости) и пропитанные металлом (свинцом, оловом, баббитом и др.) или смолами (каменноугольной, полимерной).

Материалы первой группы - обожженные твердые углеродные – обозначаются буквами АО (графит антифрикционный обожженный) и числами (600, 1500), указывающие давление прессования порошков при их изготовлении. Процесс получения углеродных материалов этой группы включает следующие стадии: смешение нефтяного кокса и каменноугольного пека, прессование и трехкратный обжиг при температурах 1200-1300°C с двойной пропиткой каменноугольным пеком.

Для деталей из материалов первой группы рекомендуемые материалами контртела являются чугун, сталь и хромовое покрытие, предельно допустимое удельное давление 2,0-4,5 МПа, а предельно допустимая скорость скольжения 15 м/с.

Графитовые материалы данной группы не рекомендуются для работы по цветным металлам и их сплавам. Допустимая рабочая температура при эксплуатации изделий из этих материалов в окислительной, восстановительной и нейтральных средах составляет 300°С. При эксплуатации указанных марок материала в режиме сухого трения необходим интенсивный отвод тепла. [44]

Материалы второй группы – графитированные антифрикционные марок АГ получают в процессе графитизации ранее обожженных материалов при температуре 2300-2600°С.

Для деталей из материалов второй группы рекомендуемыми материалами контртела являются чугун, сталь, оксидированный титановый сплав и хромовое покрытие, предельно допустимое удельное давление до 1,0 МПа, а предельно допустимая скорость скольжения 25 м/с[44].

Физико-механические свойства некоторых углеродных и графитобаббитовых материалов приведены в таблицах 1.7 и 1.8.

Таблица 1.7 - Физико-механические характеристики, предельно-допустимые нагрузки, скорости и температуры материалов

Характеристика	Наименование материала							
	Обожженные					Графитированные		
	АО-1500	АО-1500 СО5	АО-1500 Б83	АОП-1500 СО5	АОП-1500 Б83	АГ-1500	АГ-1500Б83	АГ-1500 СО5
Допустимая удельная нагрузка, не более, МПа	2,5	4,0	4,5	4,0	4,5	2,0	2,0	3,0
Допустимая рабочая скорость, м/с	10	45	10	15	15	30	20	25
Допустимая рабочая температура, °С	1500	300	230	300	230	2500	230	300
Плотность, не менее, кг/м ³	1650	2400	2200	2000	1900	1720	2250	2300
Твердость, не менее, НРС	44-46	50-54	50-54	50-54	50-54	32-36	50-53	47-50
Предел прочности при сжатии, не менее, МПа	100,0	150,0	150,0	200,0	200,0	70,0	100,0	100,0
Коэффициент теплопроводности при 290К (справочное), Вт/м К	23,3	35	35	35	35	58,1	81,4	81,4

Коэффициент теплового расширения при 290-379К, 10^{-6} перпендикулярно оси прессования (справочное), 1/К	5	6-7	6,5	6-7	6,5	5	6,5	6-8
--	---	-----	-----	-----	-----	---	-----	-----

Таблица 1.8 - Физико-механические характеристики, предельно-допустимые нагрузки, скорости и температуры материалов.

Характеристика	Наименование материала							
	Обожженные			Графитированные				
	АО-600	АО-600 CO5	АО-600 Б83	АГ-600	Г-600 Б83	АГ-600-CO5	АГ-1500-3	АГ-1500-3CO5
Допустимая удельная нагрузка, не более, МПа	2,0	4,0	4,5	1,5	4,5	4,0	2,0	4,0
Допустимая рабочая скорость, м/с	10	15	10	20	20	25	30	25
Допустимая рабочая температура, °С	1400	300	230	2500	230	300	2500	300
Плотность, не менее, кг/м ³	1650	2300	2200	1700	2300	2300	1800	2100
Твердость, не менее, HRC	44-46	50-54	50-54	32-36	50-53	47-50	-	-
Предел прочности при сжатии, не менее, МПа	95,0	150,0	150,0	58,0	95,0	90,0	70,0	90,0
Коэффициент теплопроводности при 290К (справочное), Вт/м К	23,3	35	35	58,1	81,4	81,4	-	-
Коэффициент теплового расширения при 290-379К, 10^{-6} перпендикулярно оси прессования (справочное), 1/К	5	6-7	6,5	5	6,5	6-8	-	-

Графитовые материалы обладают высокой теплостойкостью и хорошими антифрикционными свойствами, но сильно уступают углепластикам по максимально допустимом контактном давлении и скорости скольжения, поэтому их основное применение это торцевые уплотнения различных насосов и механизмов.

Цианэфиры.

Бронзы, баббиты керамики и углеродные материалы являются неорганическими материалами. Органических материалов работающих при повышенных температурах не существуют. Перспективным материалом для

создания новых термостойких композиционных материалов являются цианатэфирные связующие (полицианураты). Применение полициануратов взамен эпоксидных и фенольных смол привлекательно с точки зрения неизменности технологии производства: олиго- и мономеры полициануратов растворимы в тех же растворителях, что и эпоксидные и фенольные связующие, температурные диапазоны отверждения этих материалов практически совпадают [47,48,49], пропиточные лаки на основе полициануратов малотоксичны [48,49]. Кроме того, у производителей полициануратов (например, фирма Lonza, Швейцария [49]) имеется широкая номенклатура этих материалов, различающихся вязкостью и физико-механическими характеристиками получаемых полимеров, что позволяет подобрать необходимый олигомер под конкретные нужды производства.

Полицианураты являются одними из наиболее термостойких полимеров. Возможность получения композиционных материалов на их основе с использованием стандартного технологического оборудования и хорошо отработанного производственного цикла, делает их применение очень перспективным.

В настоящее время доступны несколько типов материалов различных производителей: это готовые препреги фирмы Isovolta, Австрия [50] на основе углеродной и стеклянной тканей и цианатэфирной смолы, и мономеры фирмы Lonza, марок LeCy (этилиден-бис-(4-фенилцианат)) и MethylCy (метилден-бис-(2,6-диметилфенил-4-цианат)) [49], представляющие собой жидкость и легкоплавкий порошок ($T_{пл} = 106^{\circ}\text{C}$) соответственно.

В таблице 1.9 приведены полученные ранее [51] физико-механические свойства углепластиков на основе циануратов. Материалы на основе препрегов фирмы Isovolta испытывались также и при температурах 200°C и 280°C . Для сравнения представлены значения прочности при сжатии при 20°C фенольного углепластика марки ФУТ и эпоксидного марки УГЭТ.

Таблица 1.9 - Значения прочности при сжатии для исследованных материалов.

Марка материала	Прочность при сжатии, МПа		
	20°C	200°C	280°C
Isovolta, углепластик	340	311	258
Lonza LeCy + Урал-т-22	230	-	-
Lonza MethylCy + Урал-т-22	145	-	-
УГЭТ	378	неработоспособен	
ФУТ	161	неработоспособен	

Проведенные триботехнические испытания материалов на основе препрегов Isovolta показали достаточно хорошие результаты и сравнимы с таковыми для углепластика УПФС. В процессе испытаний наблюдался высокий износ стального контртела, что связано с прочностными характеристиками высокомодульной углеродной ткани, используемой фирмой Isovolta для получения препрегов.

Однако, при всех плюсах технологичности, термо и теплостойкости полимерной матрицы, необходимо отметить, что препреги на основе цианэфирных смол поставляются только на высокомодульных углеродных тканях и по высокой цене. Применение цианэфирных связующих для подшипников скольжения является новым направлением, но на данный момент является нецелесообразным. На территории РФ промышленное производство цианэфирных связующих последнего поколения отсутствует, а за границей такие смолы производят всего 2 организации.

1.2. Обоснование постановки задач исследования

Анализ рассмотренных литературных данных свидетельствует о том, что в настоящее время не существует теплостойких полимерных материалов, сочетающих в себе высокие прочностные свойства и триботехнические характеристики, которые могут быть использованы для изготовления высокоскоростных подшипников скольжения, эксплуатирующихся в воде и паре при температуре 100-200°C, в том числе под действием гидростатических давлений.

Для разработки таких материалов необходимо было решить ряд научных и практических задач, круг которых: определяется существующим уровнем

знаний о свойствах ПКМ, которые сочетали бы в себе требуемые характеристики в заданных условиях эксплуатации оборудования и специфики производства. Необходимо было установить основные структурно-механические корреляции в ряду термопластичных полимеров, сформулировать и научно обосновать критерии выбора исходных компонентов и режимов прессования, обеспечивающих данный комплекс свойств.

Для прессования, использующего дорогостоящее оборудование и оснастку, для обеспечения эффективности производства необходимы препреги на основе новых теплостойких термопластичных связующих. Технологический процесс прессования деталей должен осуществляться в сжатые сроки при температурах 300-350°C. С этой точки зрения необходимо было уделить первостепенное внимание технологии переработки ПКМ и определению оптимальных технологических параметров прессования. Для обоснования целесообразности применения ПКМ для изделий, длительное время работающих в воде, особое значение приобретает исследование влияния эксплуатационных факторов на свойства эпоксидных композиционных материалов, разработка ускоренных методов испытаний.

На основании изложенного целью настоящего исследования было создание нового теплостойкого углепластика, с целью замены импортных материалов или устаревших отечественных в узлах трения насосов энергетических установок, паровых турбин и турбогенераторов, обеспечивающего:

- скорости скольжения до 50 м/с;
- контактные давления до 5 МПа;
- коэффициент трения до 0,2
- рабочая температура перекачиваемой жидкости до 200°C;
- кратковременная работа в условиях сухого трения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Анализ современного состояния производства теплостойких полимерных связующих и рынка армирующих материалов. Выбор оптимального связующего с учетом допустимых температур эксплуатации, особенностей переработки и сфер применения ПКМ на основе теплостойких связующих. Выбор армирующего материала с учетом прочностных и триботехнических свойств и структуры;
2. Выбор методик и исследование теплостойкого связующего с целью определения технологических параметров изготовления углепластика на его основе;
3. Проведение лабораторных триботехнических, физико-механических испытаний и исследования микроструктуры поверхности трения теплостойкого углепластика.
4. Разработка технологии изготовления теплостойкого углепластика и изделий на его основе. Организация полного цикла по изготовлению подшипников скольжения из нового теплостойкого углепластика;
5. Проведение стендовых и натурных испытаний высокоскоростных подшипников скольжения насосов энергетических установок, паровых турбин, выпуск технической документации;

Глава 2. Методики

2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) наиболее популярный метод термического анализа измеряющий эндо- и экзотермические переходы как функцию температуры.

Дифференциальные сканирующие калориметры применяются для исследования полимеров, лекарств, продуктов питания и биологических препаратов, органических и неорганических веществ. Возможно измерение: температуры стеклования, температуры плавления, температуры кристаллизации, температуры и кинетики затвердевания, температуры начала окисления и теплоемкости.

В данной работе для проведения испытаний применялся дифференциальный сканирующий калориметр DSC1 производства компании Mettler Toledo (Швейцария). На рисунке 2.1 показан общий вид прибора и тигель для образца.



Рисунок 2.1. Внешний вид прибора Mettler Toledo DSC1 и стандартный, алюминиевый тигель.

Образцы термопластичной матрицы брались произвольной формы, массой не более 1 г. Тигли – стандартные, алюминиевые, негерметичные, объемом 40 мкл.

Метод исследования основан на измерении разницы тепловых потоков, идущих от испытуемого и эталонного образца. Эталонный образец представляет

собой пустой стандартный алюминиевый негерметичный тигель. Измерения проводятся в воздушной среде.

Технические характеристики дифференциального сканирующего калориметра DSC1:

Температурный интервал – от -150°C до 700°C ;

Скорости нагрева – от 0,01 до $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;

Величина тепловых эффектов ± 350 мВт;

Константа времени - 0,6 сек;

Константа времени со стандартным алюминиевым тиглем на 40 мкл - 1,8 сек;

Разрешение сигнала ДСК - 0,04 мкВт;

Чувствительность/разрешающая способность - 11,9/0,12;

Частота сканирования - до 50 точек в секунду;

Цифровое разрешение - 16,7 млн. точек;

Обработка полученных данных.

Полученные в результате испытаний данные представляют собой зависимости теплового потока от температуры. Обработка кривых ДСК производится с помощью программного пакета STARe, позволяющего рассчитать следующие параметры:

Температуры экзо- и эндотиков кривой ДСК (плавление, кристаллизация и т.д)

Площади экзо- и эндотиков кривой ДСК;

Степень кристалличности образца;

Температура стеклования.

2.2. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Получаемая зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о

составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате физических или химических процессов в нем.

В работе использовался прибор Netzsch. TG 209 F1(рисунок 2.2)



Рисунок 2.2. Внешний вид прибора Netzsch. TG 209 F1.

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с тиглями (как правило, платиновыми), которые размещаются в камере небольшой электропечи[52]. В непосредственной близости от образца, например, под доньшком тигля, находится контрольная термопара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер.

В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора, и может достигать 1500 С и более.

В методе ТГ-анализа высокое разрешение достигается за счёт наличия петли обратной связи между весом образца и его температурой. Нагрев замедляется по мере изменения веса образца, и, таким образом, температуру, при которой изменяется вес можно установить с большой точностью. Многие современные термоанализаторы позволяют подключить к выходному штуцеру печи инфракрасный спектрофотометр для непосредственного анализа химического состава газа.

2.3. Динамо-механический анализ

Метод динамического механического анализа (ДМА) применяется для исследования вязкоупругих свойств материалов (модуля упругости E' , модуля вязкости E'' , тангенса угла механических потерь пробы) в зависимости от времени, температуры или частоты при различных осциллирующих нагрузках. Стандарты: DIN 53513, DIN 53440, ASTM D 4065, ASTM D 4092.

Метод позволяет получить информацию об изменении механических характеристик (E' , E'' и \tan) под действием динамической нагрузки (определенной силы при определенной частоте) и контролируемой температуры.

Из графиков температурной зависимости определяют температуру стеклования, плавления и других физических и фазовых переходов. Возможно также определение энтальпии перехода.

В работе использовался динамический механический анализатор МЕТТЛЕР ТОЛЕДО DMA861[53], который входит в состав системы термического анализа Mettler-Toledo STARe [54](Рисунок 2.3).



Рисунок 2.3. Внешний вид прибора.

Технические характеристики динамического механического анализатора DMA861:

Максимальный диапазон частот прикладываемой нагрузки	1000 Гц
Максимальное усилие	± 40 Н
Максимальная деформация	$\pm 1,6$ мм
Максимальное значение тангенса угла потерь	100
Максимальная жёсткость испытуемого образца	108 Н/м
Максимальные размеры образцов	100 мм

Температурный интервал

150...500°C

Одновременно прибор может выполнять измерения методом дифференциального термического анализа (ДТА). Образец, установленный в DMA/SDTA861e подвергается воздействию синусоидальной переменной деформации. Прибор измеряет прикладываемую нагрузку и изменение размера образца в зависимости от времени. Прибор оснащен необходимой для его работы системой охлаждения жидким азотом. Для управления прибором DMA/SDTA861e, отображения и обработки результатов используется программное обеспечение STARe версии 10.0, которое также выпускается компанией Mettler-Toledo. Образец закрепляется в монтажном штативе, состоящий из неподвижной и подвижной частей. К подвижной части присоединен сердечник датчика смещения. Приводной мотор создает механические колебания диафрагмы, которые передаются на подвижную часть штатива и образец через приводной вал. Колебания сердечника в катушке за счет индукции создают сигнал смещения. Измерение смещения основано на принципе линейного переменного дифференциального трансформатора (ЛПДТ). Специальный термоустойчивый ЛПДТ измеряет смещение в широком интервале с нанометровым разрешением. Датчик смещения расположен рядом с образцом для того, чтобы измерялась только деформация образца. В результате устраняются погрешности, обусловленные деформацией станины, и возрастает точность определения фазового сдвига между нагрузкой и смещением. В целях повышения воспроизводимости измерений смещения дополнительно измеряется температура датчика ЛПДТ. Отклонения от опорной температуры компенсируются. Неподвижная часть монтажного штатива жестко соединена с концом датчика смещения и передает динамическую нагрузку, генерируемую приводным мотором через датчик смещения на датчик нагрузки. Приложенная нагрузка измеряется непосредственно с помощью пьезоэлектрического кристалла. Наличие датчика, измеряющего нагрузку, позволяет прибору работать в режимах как контроля нагрузки, так и контроля смещения. Возможен и смешанный режим. Диапазон измеряемых нагрузок от нескольких мН до 40 Н.

Измеряемый диапазон жесткости определяется диапазонами изменений нагрузки и смещения и может меняться более чем на шесть порядков. Одновременно с воздействием на образец переменной нагрузки его температуру меняют в соответствии с заданной программой в печи, состоящей из двух половинок. В обеих половинках печи расположены нагревательные и охлаждающие элементы. Нагревательные элементы выполнены в виде дорожек, нанесенных литографическим способом, которые опоясывают керамическую трубку в форме меандра. Такая форма обеспечивает нейтрализацию электромагнитных сил, которые иначе могли бы воздействовать на образец. Охлаждающий элемент представляет собой теплообменник, в котором испаряется жидкий азот, подаваемый из дьюара. Во время измерения холод передается образцу через атмосферу печи. Это сделано для того, чтобы поток холодного газа не влиял на результаты измерений. Для быстрого охлаждения до низкой начальной температуры перед измерением можно использовать устройство быстрого охлаждения. Прибор позволяет использовать различные режимы деформации:

- Сдвиг может применяться для очень разнообразных образцов с модулем сдвига от 1 кПа до 2 ГПа. В режиме сдвига можно исследовать как вязкие жидкости, так и жесткие образцы, например, полимеры в стеклообразном состоянии.
- Трехточечный изгиб для жестких образцов, имеющих модуль упругости до 1000 ГПа.
- Двух- и трехточечный изгиб с закрепленными концами для образцов, которые слишком сильно деформируются при обычном трехточечном изгибе.
- Растяжение для тонких стержней, пленок и волокон.
- Сжатие для образцов с модулем упругости до 1 ГПа.

Из времени задержки Δ рассчитывается фазовый сдвиг δ по уравнению $\delta = 2\pi f\Delta$. На основании измеренных значений амплитуды нагрузки F_a , смещения L_a и фазового сдвига между ними δ рассчитываются следующие свойства материала:

- Комплексный модуль (M^*): модуль упругости, модуль Юнга (E) или модуль сдвига (G^*).
- Модуль накопления M' , пропорциональный энергии, запасаемой при упругой деформации и обратимо высвобождаемой.
- Модуль потерь M'' , пропорциональной энергии, переходящей при деформации в форму тепла и теряемой.
- Коэффициент потерь, $\tan \delta$, соответствующий отношению M'' к M' .

При нагревании материала его модуль накопления может скачкообразно уменьшиться на несколько порядков. Этому скачку соответствует пик на кривой модуля потерь. Если положение перехода зависит от частоты нагрузки, то он является релаксационным переходом, который при увеличении частоты смещается в область более высоких температур.

Первостепенную роль для получения хороших результатов эксперимента играет правильная подготовка и фиксация образца в держателе. Образец должен иметь:

- плоские грани и не быть изогнут. Это особенно важно для измерений в режиме растяжения;
- достаточно гладкую поверхность, чтобы обеспечивать хороший механический контакт с держателем;
- правильную геометрическую форму. Это необходимо для правильного расчета геометрического фактора. Отклонения от правильной формы не должны превышать $\pm 0.1\%$. Измеряемые величины: нагрузка и смещение при частоте (f) 1 Гц.
- равномерную ширину и толщину, особенно при измерениях на изгиб.

В идеале образец должен быть изготовлен с помощью пресс-формы, вырезан или ему должна быть придана каким-либо другим способом форма, подходящая для фиксации в держателе. Размеры образца нужно подбирать таким образом, чтобы его жесткость попадала в измерительный диапазон прибора.

2.4. Методика исследования структуры

Исследования на растровом электронном микроскопе (РЭМ) предназначены для определения элементного состава структурных составляющих материалов по получаемым с помощью растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа Quanta 200 3D FEG (рисунок 2.4) изображениям и рентгеновским спектрам. Деталь микроструктуры может представлять собою отдельную частицу или агломерат большого количества частиц, структурную составляющую образца (слой, фазу, включение, кристаллит с отличающейся ориентировкой, фрагмент, отличающийся по составу от окружающей матрицы и т.д.), выявленную с помощью специальной обработки поверхности образца или посредством детектирования специфических аналитических сигналов. Высокая локальность определения состава позволяет использовать рентгеноспектральный микроанализ для исследования распределений элементов в переходных слоях переменного состава (диффузионные пары, границы сплавления, диффузионные покрытия и т.д.). Модуляция яркости изображения в зависимости от интенсивности выбранной характеристической линии позволяет получить изображение в характеристическом рентгеновском излучении элемента и оценить распределение этого элемента по сканируемой площади.



Рисунок 2.4. Внешний вид прибора Quanta 200 3D FEG.

Метод измерения основан на возбуждении и последующей регистрации спектра характеристического рентгеновского излучения образца, бомбардируемого ускоренными электронами (диапазон энергий – 1-30 кэВ). Высокая локальность определения обеспечивается фокусировкой пучка

электронов (электронного зонда) с помощью электронно-оптической системы электронного микроскопа, на котором устанавливается энергодисперсионный рентгеновский спектрометр. Наблюдаемый набор характеристических рентгеновских линий определяет качественный состав исследуемого образца, интенсивность характеристической линии данного элемента определяет его массовую долю в облучаемой электронами области.

Использование сканирующего электронного микроскопа в качестве источника возбуждения рентгеновского спектра позволяет одновременно наблюдать изображение, исследовать структуру изучаемого объекта, взаимное расположение структурных составляющих, прицельно выбирать интересующие исследователя структурные составляющие образца. Для получения изображения используются детекторы вторичных и обратнорассеянных электронов.

Принцип работы энергодисперсионного рентгеновского спектрометра, входящего в состав РЭМ, заключается в измерении амплитуды электрического импульса, образующегося при попадании рентгеновского кванта в полупроводниковый кристалл детектора. При этом энергия кванта расходуется на образование в полупроводнике электронно-дырочных пар, которые под действием приложенного к р-п переходу электрическому полю смещаются на соответствующие полюса р-п перехода и формируют электрический импульс, усиливаемый предусилителем. Амплитуда образовавшегося импульса, пропорциональная энергии рентгеновского кванта, обрабатывается и измеряется специальными схемами. На время обработки импульса предусилитель отключается и детектор не работает. Это время называется «мертвым временем» детектора. Таймер счета времени на этот период также останавливается, длительность накопления импульсов считается по так называемому «живому времени» детектора.

После определения энергии рентгеновского кванта значение накопленных импульсов в соответствующей спектральной ячейке увеличивается на единицу. Поскольку используемая в спектрометре электроника позволяет обрабатывать до 100 тыс. имп/с, накопление рентгеновского спектра

(зависимости: энергия – количество импульсов (квантов) происходит достаточно быстро, на экране монитора исследователь наблюдает динамическую картину накопления спектра.

Принципиально, методом рентгеноспектрального микроанализа могут быть определены все элементы за исключением водорода и гелия, не имеющих второй электронной оболочки. Однако характеристическое рентгеновское излучение наиболее легких элементов имеет настолько малую энергию, что поглощается практически полностью в окне спектрометра. Отсутствуют сведения о возможности регистрации линии лития, в наиболее «продвинутых» детекторах может быть обнаружена линия бериллия (при 100% содержании в образце и форсированном токовом режиме возбуждения). Поэтому практически считается, что диапазон определяемых методом элементов начинается от бора.

Для количественного анализа состава выбранной области используют метод определения относительной интенсивности $I_{отн}$ рентгеновской линии соответствующего элемента:

$$I_{отн} = \frac{I_p - I_b}{I_{ps} - I_{bs}} \quad (2.1),$$

где. I_p – измеренное значение интенсивности линии данного элемента, I_{ps} – значение интенсивности линии данного элемента на эталоне известного состава, I_b и I_{bs} - интенсивность фона на образце и эталоне. Для большинства металлических элементов наиболее часто используются эталоны с 100% содержанием исследуемого элемента.

Массовую долю определяемого элемента $C_{эл}$ определяют по относительной интенсивности выбранной рентгеновской линии путем введения поправок на различие в рассеянии электронов, поглощении рентгеновского излучения данной линии, вторичной флуоресценции в образце и эталоне (метод ZAF-поправок):

$$C_{эл} = I_{отн} \frac{Z_{эл} A_{эл} F_{эл}}{Z_s A_s F_s} \quad (2.2)$$

где $I_{\text{отн}}$ – измеренная интенсивность рентгеновской линии, $Z_{\text{эл}}$ $A_{\text{эл}}$ $F_{\text{эл}}$ и Z_s A_s F_s поправочные коэффициенты на различие в рассеянии электронов, поглощении рентгеновского излучения данной линии, вторичной флуоресценции в образце и эталоне. Для эталонов с 100% содержанием исследуемого элемента Z_s A_s F_s равны единице. Существует несколько моделей расчета поправок, основанных на различных методах расчета параметров, описывающих рассеяние электронов в твердом теле. Расчет поправочных коэффициентов заложен в программе обработки результатов. Поскольку значения поправочных зависят от состава, расчет $C_{\text{эл}}$ производится методом итераций. На первой итерации значения коэффициентов $Z_{\text{эл}}$ $A_{\text{эл}}$ $F_{\text{эл}}$ приравниваются единице, затем производится расчет значений коэффициентов $Z_{\text{эл}}$ $A_{\text{эл}}$ $F_{\text{эл}}$ для состава полученного при первой итерации и т.д. Как правило, при расчете $C_{\text{эл}}$ выполняется 5-6 итераций.

В используемой системой программном обеспечении определяется значение интегральной интенсивности определяемой линии с поправкой на величину фона. При определении относительной интенсивности рентгеновской линии определяемого элемента используется встроенная в программное обеспечение библиотека прецизионно измеренных интенсивностей эталонов всех элементов, расчет поправок производится с помощью встроенной подпрограммы методом итераций.

2.5. Методика исследования физико-механических характеристик.

Физико-механические характеристики образцов определялись на испытательной машине Shimadzu AG-50kNX (рисунок 2.5) в соответствии со следующими нормативными документами в условиях установленных этими документами:

- Разрушающее напряжение при сжатии по ГОСТ 23803-79.
- Разрушающее напряжение при изгибе по ГОСТ 4648.
- Модуль нормальной упругости по ГОСТ 23805.

- Метод определения механических характеристик при повышенных и пониженных температурах по ГОСТ 23806-79.



Рисунок 2.5 Внешний вид прибора Shimadzu AG-50kNX.

Кроме того дополнительно определялись:

- Плотность по ГОСТ 15139.
- Изменение линейных размеров по ГОСТ 4650
- Определение теплопроводности по ГОСТ 8.140-82

Количество, форма и размеры образцов по каждому виду испытаний устанавливаются соответствующим стандартом или методикой испытаний.

Условия проведения испытаний устанавливаются указанными стандартами и методиками испытаний.

Испытания проводились в помещениях с температурой и влажностью соответствующих требованиям ГОСТ 23801.

Оборудование и средства измерения, используемые при испытаниях, соответствовали требованиям ГОСТ, упомянутым выше и имеют действующие свидетельства о государственной поверке.

Полученные результаты испытаний обрабатывались по следующим показателям:

- соблюдение методики испытаний,
- состояние образцов до начала испытаний и их соответствие технической документации, наличие отступлений, обоснование их допустимости,
- вид и характер разрушения деталей,

- достаточность проведенных испытаний.

Результаты испытаний по каждому виду оформлялись в виде протоколов и отчета, содержащего оценку проведенных испытаний.

2.6. Исследование влияния экспозиции в перегретой воде с температурой 200°С на размерную стабильность образцов углепластика

На стабильность и высокий уровень эксплуатационных и ресурсных характеристик углепластиков существенное влияние оказывает агрессивное воздействие химически активных жидкостей, особенно находящиеся под высоким давлением, например, перегретая вода. Особенность ситуации в том, что взаимодействие жидкость – полимер не ограничивается поверхностью контакта (как в сплавах), а происходит также в объеме полимера и связано с процессами массопереноса жидкости, в том числе и через границу раздела. Анализ таких процессов крайне сложен, поэтому результаты его очень часто оказываются весьма противоречивыми и обнаруживают аномалии. Эта сложность объективно определяется как многообразием физических и физико-химических процессов, ответственных за массоперенос на всех этапах, так и множественностью микро- и макроструктурных особенностей и деталей молекулярного строения самих полимерных материалов, отклик которых на воздействие жидкостей весьма разнообразен.

В силу микрогетерогенной структуры полимерных материалов возможно развитие различных механизмов массопереноса как через границы раздела «поверхность полимера - жидкость», так и в отдельных участках объема, например, системы «полимер-армирующие волокна». Это и заставляет рассматривать экспериментальные величины (например, коэффициент диффузии) и характеристики изотермы сорбции лишь как эффективные, а фактически весьма неопределенные на разных стадиях массопереноса, что крайне осложняет интерпретацию экспериментальных данных, вносит значительный элемент неопределенности в формирование картины массопереноса и выяснению его механизмов.

Наиболее полное представление о современном состоянии обсуждаемой проблемы дает анализ информации, содержащейся в работах [55,56,57], суть которого излагается ниже.

Истинный механизм массопереноса в любых средах, в том числе в полимерных материалах, описывается молекулярно-кинетическими представлениями об элементарном акте трансляционного перемещения диффундирующей частицы. Этот акт реализуется на фоне целого спектра трансляционных путей, различающихся размерами, плотностью упаковки проходных цепей - «коридоров», а также дефектностью как микро-, так и макроуровня, и несомненно границами раздела (например, в наполненных полимерных материалах). Общепринята точка зрения, что основным механизмом массопереноса в твердых и жидких средах является вакансионный (дырочный) механизм. Существует два наиболее распространенных подхода к описанию этого механизма массопереноса в полимерных материалах: модель *активированной диффузии* и модель *свободного объема*. Эти модели рассматривают не только процесс массопереноса в объеме полимера, но и этап перехода диффундирующей частицы жидкости через границу раздела «жидкость – поверхность материала».

В рамках модели активированного массопереноса переход молекулы жидкости через границу раздела произойдет только в том случае, если молекула, адсорбировавшись предварительно на поверхности раздела и обладает энергией, большей или равной энергии активации для такого процесса. В случае ненаполненных и наполненных полимерных материалов энергия активации равна энергии, необходимой для разрыва молекулярных цепей полимера в результате сегментальных движений и преобразования в дырки. В ней может разместиться диффундирующая молекула.

В основе модели свободного объема (модель безактивационного механизма) лежит предположение о том, что появление вблизи молекулы жидкости, адсорбированной на поверхности границы раздела дырки с объемом, достаточным для ее размещения, вообще не требует дополнительных затрат

энергии, так как присущий полимерной среде свободный объем непрерывно статистически перераспределяется между различными областями этой среды.

В отношении массопереноса в трехмерных сетчатых полимерах с линейными размерами молекулярных ячеек сетки (50 – 60 Å) можно утверждать, что в настоящее время для этих материалов отсутствуют даже зачатки количественной теории, связывающей внешнее гидростатическое давление жидкости, ее физические и физико-химические характеристики, а также параметры молекулярной структуры таких полимерных материалов с величинами, характеризующими массоперенос в них жидкостей. Эта проблема фактически находится еще на стадии накопления экспериментальных данных. Вышесказанное в еще большей степени относится к стартовому механизму массопереноса жидкостей через границу раздела «жидкость – поверхность полимера».

Основными факторами, определяющими скорость массопереноса в полимерных системах, являются градиент концентрации, энергия активации и температура. Авторы [54-57] допускают также существование в микропористых полимерах поверхностной диффузии, являющейся активированным переносом молекул жидкости вдоль стенок пор за счет скольжения «прилипших» молекул пара под действием тангенциальных импульсов от колебаний атомов твердого тела.

Процесс массопереноса жидкостей в объеме полимерных материалов чаще всего описывается в рамках классических форм диффузии в твердых телах на основе законов Фика [54-57]. Однако во многих случаях такие описания игнорируют возможность химических взаимодействий, протекания особых процессов переноса на развитых границах раздела в наполненных полимерных материалах, а также не учитывают особые «траектории» дефектов в структурах реальных материалов, приводящих к появлению системы квазисквозных транспортных пор. В материалах подобного типа, где имеется широкий спектр структур, дефектов, сквозных транспортных пор, массоперенос жидкостей может лимитироваться не одним, а одновременно несколькими механизмами.

В ЦНИИ КМ «Прометей» уже в течение 35 лет проводятся исследования по созданию и применению в судовом машиностроении, приборостроении и энергомашиностроении ПКМ – стекло- и углепластиков горячего прессования взамен металлов. При решении этой проблемы мы столкнулись с отсутствием общепринятых методов прогнозирования изменения физико-механических характеристик этих ПКМ при эксплуатации в воде, единых ускоренных методов испытаний материалов, а до выполнения наших исследований не было даже экспериментальных исследований, характеризующих водостойкость ПКМ – армированных пластиков горячего прессования при длительных сроках испытаний, в том числе под действием гидростатических давлений.

Отсутствие таких данных и методов расчета крайне усложняло практическое внедрение этих материалов. При проектировании оборудования, конструкторы не решались применять непроверенные материалы для деталей судового машиностроения, энергомашиностроения и приборостроения ответственного назначения. А известные имеющиеся отдельные факты о набухании, например капролоновых подшипников в воде и отказы в работе ответственных механизмов, обусловленные этим набуханием, только усугубляли положение. Результаты этих исследований опубликованы в [5,58,59,60].

В случае насосов энергетических установок оптимальной является конструкция втулки из углепластика с внутренней закладной деталью из коррозионно-стойкой стали, например 20Х13. Закладная деталь позволяет уменьшить толщину слоя углепластика и улучшает условия теплоотвода при этом значительно замедляя водомассоперенос.

Как показали проведенные нами ранее экспериментальные исследования, монолитные армированные пластики горячего прессования на основе водостойкой полимерной матрицы подчиняются законам Фика. Проникновение воды происходит путем активированной диффузии.

При выборе матрицы учитывались условия эксплуатации нового теплостойкого углепластика марки УПФС на основе одного из лучших в мире по теплостойкости, прочности и водостойкости, в том числе гидролизостойкости

полимера – полифениленсульфида (ПФС). Как известно углеродные ткани не подвержены набуханию, в том числе в условиях перегретой воды.

Испытания теплостойкого углепластика проводились на стенде ОАО «ЦКБМ». Стенд (теплостат) состоит из трёх автоклавов, соединенных с системой подкачки и уравнильным баком посредством двух коллекторов, и позволяет моделировать различную температуру, независимо, в каждом автоклаве.

Рабочая жидкость – обессоленная вода. Стенд обеспечивает статические испытания при температуре до 200°C и давлении до 15,0 МПа. Настоящие испытания проводились при температуре 190-200°C, давлении 6-8 МПа.

Испытания проводились на специальных образцах в виде пластин (120x15x5мм), брусков (30x10x10мм) и колец (Ø135xØ118x30мм) из углепластика марки УПФС (Рисунок 2.6).

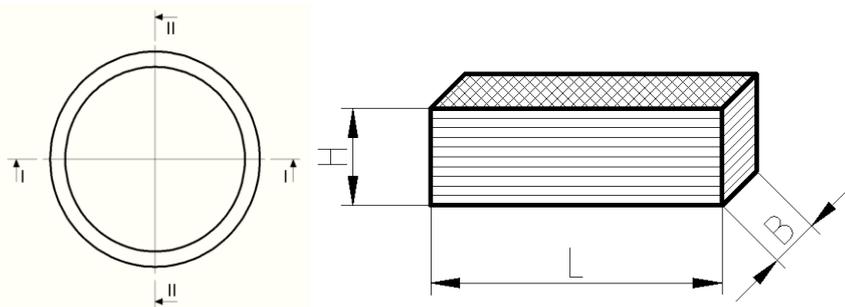


Рисунок 2.6. Образец в виде пластины, бруска и кольца.

Испытания проводились в несколько стадий. На первой стадии определялась кинетика изменения размеров (диаметра) кольца. Длительность теплостатических испытаний составляла 216 часов с промежуточным измерением размеров через 96 часов экспозиции в теплостате.

Было установлено, что на скорость диффузии воды, а, следовательно, и на изменение линейных размеров, при увеличении гидростатического давления оказывают влияние два противоположных по своему воздействию фактора. С одной стороны, с повышением давления происходит сжатие полимерного материала, возрастают когезионные силы между отдельными сегментами полярных цепей и создаются дополнительные препятствия движению

диффундирующих молекул воды. С другой стороны растет градиент давления паров воды, способствующий повышению скорости диффузии и увеличению линейных размеров.

В настоящее время теория водопоглощения не разработана для температуры 200°C и это не является предметом данного исследования, поэтому для определения изменений линейных размеров в данной работе мы руководствуемся экспериментальными данными.

2.7. Лабораторные испытания триботехнические испытания антифрикционного углепластика в диапазоне температур от 20 до 250°C

При выборе методики экспериментальных исследований коэффициента трения и интенсивности изнашивания антифрикционных ПКМ в диапазоне температур от 20 до 250°C наибольшую эффективность имеют способы, связанные с краткосрочными испытаниями для определения триботехнических характеристик, позволяющие сравнительно быстро получить достаточное для статической обработки количество экспериментальных данных. Дополнительным преимуществом краткосрочных испытаний является также возможность надежного обеспечения в течение всего времени работы узла трения постоянство заданных условий нагружения и изнашивания трибоконтакта.

Проведение таких испытаний возможно лишь с использованием машин трения (трибометров) – испытательных установок для работы в условиях трения. Машины трения производятся рядом фирм, как за рубежом, так и в России [61,62,63]. Из российских изготовителей машин трения можно отметить завод «Точприбор» (г. Иваново), в свое время наладивший выпуск серийных машин трения [63] и сумевший сохранить производство машин трения до настоящего времени. Как правило, комплект современной машины трения включает [63]:

а) собственно машину трения, у которой на общей станине, снабженной в необходимых случаях виброопорами, смонтированы испытательный блок,

провод движения образцов, узел нагружения, дополнительные специальные блоки и приспособления;

б) пульт управления, в котором смонтированы блоки управления и измерения, электрически связанные с блоками машины трения.

Испытательный блок является основным узлом машины трения и предназначен для формирования испытываемой пары трения. Большинство современных машин позволяют проводить испытания образцов разных размеров и конфигураций. С этой целью в испытательный блок входят необходимые для быстрой переналадки узлы крепления образцов и приспособления для их установки. Испытательный блок должен обладать достаточной жесткостью и обеспечивать точную и надежную установку образцов. В испытательный блок конструктивно входит также датчик момента (силы) трения, состоящий из упругого элемента и электрического преобразователя сигнала индуктивного, тензорезисторного или другого типа, функционально являющийся частью системы измерения [63].

Привод предназначен для сообщения движения одному или нескольким образцам, входящим в узел трения, и включает в себя электродвигатель и передаточный механизм, кинематика которого определяется характером относительного движения элементов трущейся пары. Варьирование скорости скольжения элементов пары осуществляется изменением числа оборотов и достигается применением тиристорного электропривода с широким диапазоном плавного регулирования ($\sim 1:100$) и малой погрешностью при поддержании установленной скорости (не более 5 %). Конструкция передаточного механизма должна обеспечивать плавность движения, без рывков и ударов, особенно учитывая динамический характер процесса трения в испытываемой паре [63].

Узел нагружения предназначен для создания нормальной нагрузки на образцы. Нагружение осуществляется путем прямого или косвенного приложения нагрузки с помощью рычажно-грузовых, пружинных или пневматических механизмов. Конструкция узла нагружения должна

обеспечивать плавность и стабильность режима нагружения независимо от изменения в процессе испытаний момента трения и величины износа [63]

На машинах трения измеряются и регистрируются параметры, необходимые для получения полной информации о процессе трения: момент (сила) трения, сила нормального давления (нагрузка), скорость скольжения элементов пары трения (число оборотов образца или контртела), температура в заданной зоне, работа сил трения, а при необходимости и другие величины.

Машины трения, подобно большинству других типов испытательных машин, градуируются в станке с помощью динамометров, грузов и других средств [63].

За основу методики, экспериментальных исследований коэффициента трения и интенсивности изнашивания антифрикционных ПКМ в диапазоне температур от 20 до 250°C, принята (разработанная в ИМП РАН, лаборатория д. ф-м. н. проф. Б.М. Гинзбурга) методика экспрессных комплексных триботехнических испытаний антифрикционных полимерных материалов (АПМ)[64]. Экспресс методика предусматривает возможность определения показателей антифрикционных и противоизносных свойств АПМ при трении скольжения по металлу в широком диапазоне нагрузок, при различных вариантах трибоконтактов и условий смазывания, в том числе: при сухом трении при повышенных температурах, при однократном или периодическом капельном смазывании, при смазывании с помощью ванны с жидкой смазкой. Принятая для этих испытаний компоновка узла трения включает закрепленный на подъемной каретке в специальном держателе образец АПМ в виде пластины прямоугольного сечения (ширина 8-12 мм, толщина 5 – 10 мм) и контртело в виде вращающегося с частотой ω металлического ролика диаметром $D=40\div 50$ мм. Схема компоновки такого узла трения представлена ниже (рисунок 2.7).

Материал ролика, способ обработки и шероховатость его рабочей поверхности, частота вращения ролика, определяющая скорость скольжения в трибоконтакте, выбираются с учетом максимального приближения с аналогичным параметром валов, работающих с АМП в реальных узлах трения.

Компоновка узла трения предусматривает возможность разборки трибоконтакта для промежуточного измерения износа образца АПМ при подъеме каретки и последующего восстановления трибоконтакта при опускании каретки.

Создание необходимой температуры рабочей среды достигается циркуляцией горячего воздуха в специальной камере от промышленного фена. Контроль температуры в процессе испытаний осуществляется датчиками температуры, один из которых расположен в камере, а другой на исследуемом образце в зоне трибоконтакта.

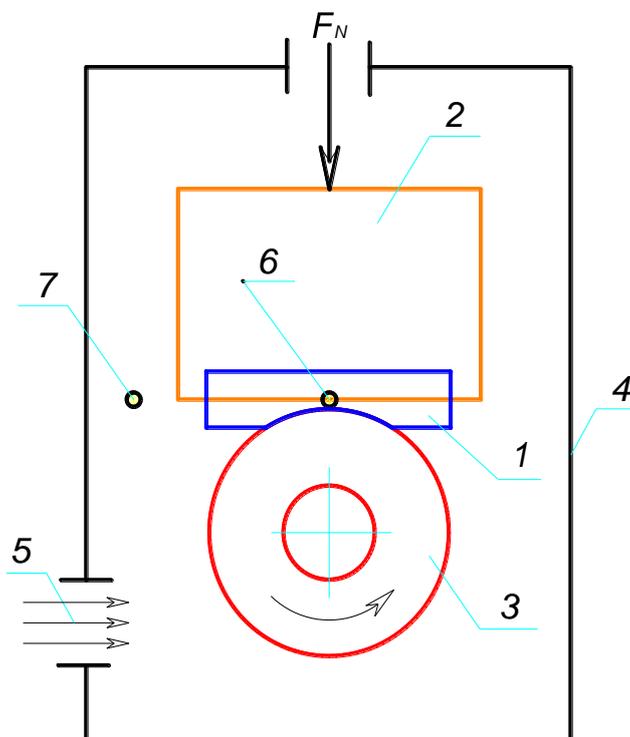


Рисунок 2.7. Схема узла трения:
 1– образец антифрикционного ПКМ;
 2– держатель образца;
 3– вращающийся ролик (контртело);
 4– камера;
 5– канал входа горячего воздуха;
 6– термопара для измерения температуры образца;
 7– термопара для измерения температуры среды.

отдельных специальных испытаний с увеличенной продолжительностью – 30 мин.

В процессе каждого испытания контролируются:

F_N – нагрузка узла трения;

ω - частота вращения ролика;

t - продолжительность работы на заданном нагрузочном режиме.

Во время испытаний на машине трения ИИ-5018 с точностью до 1% непрерывно регистрируется и записывается на персональный компьютер момент трения - M_i и нагрузка F_N . По усредненным за время испытаний t при данной нагрузке F_N значениям момента трения M_{cp} определяются:

средний коэффициент трения:

$$f_c = \frac{M_{cp}}{0.5DF_N}; \quad (2.3)$$

работа сил трения:

$$A_{тр} = f_{тр} F_N v t \quad (2.4)$$

где v – скорость относительного скольжения в трибоконтакте: $v = \pi D \omega$.

При испытаниях производится непрерывный контроль и запись изменения температуры образцов. Измерение температуры производится термопарой, установленной в корпусе держателя образца (на расстоянии 2 мм от образца) непосредственно под местом трибоконтакта образца с роликом.

После испытания поднимают каретку машины трения и с помощью измерительного микроскопа определяют ширину a и длину l канавки износа, по значениям которых рассчитывают номинальную площадь трибоконтакта как $S = a \times l$.

Номинальные контактные давления определялись как $P_n = F_N/S_n$ (начальное) и $P_k = F_N/S_k$ (конечное).

Глубину h и объемный износ V_w канавки, образовавшейся в результате изнашивания, определяется по соотношениям [7.8], полагая, что $h/D \ll 1$:

$$h = a^2 / 4D \quad (2.5);$$

$$V = (2/3) h S_k \quad (2.6).$$

Элементарные расчеты показывают, что ошибки в определении h и V , возникающие вследствие принятых приближений не превышают 1% вплоть до значений ширины канавки 10 мм. Этими ошибками можно пренебречь, поскольку реальные ошибки гораздо больше: при значениях ширины канавки от 2 до 5 мм, полученных при испытаниях, относительные ошибки в измерениях составляют $\approx 5\%$.

Значения V и h используются для расчета линейных интенсивностей изнашивания I_h и энергетической интенсивности изнашивания I_v :

$$I_h = \Delta h / L \quad (2.7)$$

$$I_v = \Delta V / A_{тр} \quad (2.8)$$

где Δh и ΔV – увеличение глубины и объема канавки износа при испытаниях с нагрузкой F_N за время испытания t ;

$$L = v t \text{ – путь трения;} \quad (2.9)$$

Энергетическая интенсивность изнашивания $I_v = \Delta V / A_{тр}$ [мм³/Дж] показывает какой объем изношенного материала приходится на 1 Нм (Джоуль) работы силы трения $A_{тр}$ и может рассматриваться как комплексный показатель соотношения противоизносных и антифрикционных свойств материала.

Малая величина этого показателя наблюдается при сочетании в материале достаточно низких интенсивности изнашивания I_h и коэффициента трения f_c и положительно характеризует свойства этого материала.

Снижение величины I_v при изменении состава, технологии получения или условий работы возможно в следующих случаях:

- а) при одновременном снижении износов и энергопотерь на трение;
- б) при более интенсивном увеличении энергопотерь, чем износа;
- в) при более интенсивном снижении износов, чем увеличение энергопотерь на трение.

Увеличение значений I_v наблюдается при более интенсивном увеличении износов, чем энергопотерь на трение.

Величина I_v определяется свойствами материала и условиями изнашивания. При увеличении нагрузок и давлений I_v существенно изменяется в

процессе приработки материала и сравнительно мало в условиях приработанных трибоконтактов.

Исследования триботехнических показателей образцов начинаются с проведения предварительных испытаний, в процессе которых определяются максимально допустимые нагрузки на образец F_{NM} , при которых сохраняются рабочие свойства материала (трение без задира и резких увеличений износов и энергопотерь на трение) при заданных скоростях скольжения и условий смазывания.

Эти предварительные испытания осуществляются при последовательном ступенчатом увеличении нагрузки до значений F_{NM} .

После определения значений F_{NM} и возможных диапазонов нагрузочных режимов для принятых условий смазывания и скоростей скольжения производится комплекс триботехнических испытаний по различным схемам, отличающимися вариантами начального трибоконтакта и порядком нагружения.

Испытания по схеме 1 проводятся при ступенчатом нагружении одного трибоконтакта последовательно увеличивающимися нагрузками F_N до значений F_{NM} . Применительно к условиям трения антифрикционных ПКМ ступени нагружения составляют 100-200 Н, а диапазон нагружения 100-1000Н - при трении без смазывания и 100-2000Н при смазывании водой.

По схеме 1 начальный трибоконтакт между контртелами цилиндр - плоскость осуществляется по линии вдоль образующей цилиндрической поверхности ролика при нормальной нагрузке $F_N=100$ Н (для углепластиков). Выработанная при первой ступени нагружения канавка износа используется для дальнейших испытаний по схеме 1. При последующем ступенчатом повышении нагрузки размеры канавки износа увеличиваются. Площадь канавки износа, определенная в конце испытания при данной нагрузке S_k , рассматривается как площадь начального трибоконтакта S_n для последующей ступени нагружения.

Таким образом, испытания по схеме 1 проводятся при ступенчатом нагружении трибоконтактов различной площади. При этом происходит

приработка трибоконтактов, сопровождающаяся повышенными скоростями изнашивания.

При испытаниях по схеме 1 определяются зависимости от нагрузки F_N общих энергопотерь на трение $\Sigma A_{\text{тр}}$ нарастающих объемных износов ΣV_w , коэффициентов трения f_c , энергетических интенсивностей изнашивания I_v .

Испытания при последовательном нагружении и изнашивании одного трибоконтакта по схеме 1 позволяют также оценить величины допустимых максимальных рабочих давлений $P_{\text{рм}}$ для принятых условий смазывания и скоростей скольжения.

При определении величины $P_{\text{рм}}$ использовалась методика, основанная на испытаниях по схеме 1 и связанная с получением зависимостей давлений в трибоконтакте в конце ступени нагружения P_k от величины возрастающей нагрузки F_N .

В работе [65] и нашими исследованиями [66] было показано, что при последовательном ступенчатом нагружении узла трения после возрастания до определенной величины F_N^n , давление в трибоконтакте в конце ступени $P_k^n = F_N^n / S_k^n$ стабилизируется на определенном уровне и не возрастает (и даже может несколько уменьшаться) при дальнейшем повышении нагрузки до ($F_N^n + \Delta F$), т.к. при этом также пропорционально возрастает площадь

трибоконтакта ($S_k^n + \Delta S$), в результате чего:

$$P_k^n = \frac{F_N^n}{S_k^n} \approx \frac{F_N^n + \Delta F}{S_k^n + \Delta S}.$$

Величина P_k^n зависит от прочностных и противоизносных свойств материала допустимого рабочего давления в трибоконтакте для принятых условий смазывания.

Испытания по схеме 2 проводились путем ступенчатого нагружения трибоконтактов максимальной площади, ранее полученных при испытаниях по схеме 1. При этих испытаниях площади трибоконтактов меняются незначительно, в связи с чем давления в трибоконтакте P_n пропорциональны нагрузке F_N и влияние нагрузки и давления на триботехнические показатели

практически одинаковы. Полученные при испытаниях по схеме 2 экспериментальные данные используются для получения зависимостей коэффициентов трения f_c и линейных интенсивностей изнашивания I_h от давления в трибоконтактах P_n в условиях достаточно приработанных трибоконтактов и сравнительно низких скоростей изнашивания, характерных для испытаний по схеме 2.

С целью исключения влияния на указанные показатели эффектов от остановок и последующих пусков, нагружение трибоконтактов при испытаниях по схеме 2 производится выбранными последовательно увеличивающимися ступенчатыми нагрузками F_{Ni} до значений F_{NM} без промежуточных остановок с регистрацией лишь моментов трения M_{cp} , температур образцов $T_{об}$ и смазочной жидкости $T_{ж}$. По величинам M_{cp} для каждой ступени нагрузки определяются значения коэффициента трения f_c и работы сил трения A_{tpi} . В конце испытаний по схеме 2 после подъема каретки определяются значения ширины a_m и длины l_m канавки износа, по которым рассчитываются конечные значения площади трибоконтакта $S_{км}$, объемного износа ΣV_m и глубины износа канавки h_m , а также суммарные увеличения глубины канавки $\Sigma \Delta h_m$ и объемного износа $\Sigma \Delta V_m$ за весь период испытаний по схеме 2.

По результатам измерений момента трения рассчитываются также значения суммарных энергопотерь ΣA_{tpi} с начала испытаний, включая испытания на ступени с нагрузкой F_{Ni} и общая работа сил трения за весь период испытаний по схеме 2 - $\Sigma A_{трм}$.

Определение значений I_h и I_v для этой схемы испытаний производится исходя из предложения, что при нагружении приработанных трибоконтактов значения I_v практически одинаковы и, следовательно:

$$\Sigma V_i = I_v \cdot \Sigma A_{tpi} \quad (2.10)$$

$$\frac{\Sigma V_i}{\Sigma V_m} = \frac{\Sigma A_{mpi}}{\Sigma A_{mpm}} \quad (2.11)$$

$$\Sigma V_i = \Sigma V_{\text{вм}} \frac{\Sigma A_{\text{mpi}}}{\Sigma A_{\text{прм}}} \quad (2.12)$$

$$I_h = \Delta h / L$$

$$I_v = \Delta V / A_{\text{пр}}$$

I_v – энергетическая интенсивность изнашивания;

где: ΣV_i и $\Sigma A_{\text{три}}$ - суммарный объемный износ и суммарная работа сил трения после последовательного нагружения трибоконтакта на ступени с нагрузкой F_{Ni} ;

$\Sigma V_{\text{м}}$ и $\Sigma A_{\text{трм}}$ - суммарные объемный износ и работа сил трения за весь период испытания по схеме 2.

Полученные расчетные значения объемного износа ΣV_{wi} позволяют определить расчетную величину ширины канавки a_i после каждой ступени нагружения, имея в виду (3.6):

$$\Sigma V_i = (2/3)h_i S_{\text{ki}} = a^3 \cdot l_i / 6D \quad (2.13),$$

где: a_i , l_i , h_i и S_{ki} - соответственно ширина, длина, глубина и площадь канавки после работы на ступени F_{Ni} .

При испытаниях по схеме 2 значение длины канавки l_i , как правило, не меняется и остается равной длине l , полученным в конце испытаний по схеме 1 и обычно мало отличающейся от ширины образца.

Отсюда величины a_i и h_i могут быть определены из соотношения:

$$a_i = \left(\Sigma V_{\text{м}} \frac{\Sigma A_{\text{три}}}{\Sigma A_{\text{трм}}} \cdot \frac{6D}{l_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.14),$$

$$h_i = (a_i)^2 / 4D \quad (2.15)$$

Глубина изнашивания Δh_i и объемный износ ΔV_i на каждой ступени нагрузки равны разности значений h_i и $h_{(i-1)}$ и V_i и V_{i-1} :

$$\Delta h_i = h_i - h_{(i-1)} \quad (2.16)$$

$$\Delta V_i = \Sigma V_i - \Sigma V_{(i-1)} \quad (2.17)$$

Отсюда значения $P_{\text{н}}$, I_h и I_v при испытаниях по схеме 2 определяются по формулам:

$$P_n = \frac{F_{Ni}}{S_{\kappa(i-1)}} \quad (2.18)$$

$$I_h = \frac{\Delta h_i}{L} \quad (2.19)$$

$$I_v = \frac{\Delta V_i}{A_{TPi}} \quad (2.20)$$

При испытаниях по схеме 2 в условиях сухого трения продолжительность работы на каждой ступени нагрузки и общая продолжительность испытаний выбирается с учетом разогрева трибоконтакта и может быть снижена во избежание их перегрева и разрушения.

Разработанная методика исследований обеспечивает получение необходимого объема экспериментальных данных для определения триботехнических показателей в процессе экспресс испытаний. При этом продолжительность каждого отдельного испытания составляет 10 мин. По каждому варианту проводятся в зависимости от разброса от 3 до 5 испытаний. Значения трибологических показателей определяют как среднеарифметические из всех испытаний для каждого варианта. При этом относительные среднеквадратические ошибки среднеарифметических значений показателей не должны превышать 10% для коэффициентов трения и 15% для значений объемного износа, линейной и энергетической интенсивностей изнашивания.

Глава 3. Разработка и исследование ПКМ на основе термопластичного связующего.

3.1. Критерий выбора термопластичной матрицы

На основе анализа литературных данных и ранее проведенных экспериментальных исследований [7] теплостойких связующих были сформулированы следующие критерии выбора теплостойкой матрицы:

- Для обеспечения стабильной работы узла трения при температурах до 200°C необходимо применение теплостойких термопластичных матриц. Термопластичность полимерной матрицы должна обуславливать при повышенных температурах образование слоя переноса полимера на поверхности контакта;

- Для обеспечения необходимых физико-механических и триботехнических характеристик термопласт должен обладать необходимой длиной цепи, которая определяется его молекулярной массой;

- С целью обеспечения максимальной термостойкости полимерной матрицы необходимо применение полимеров, состоящих из ароматических колец, т.е. он должен принадлежать к группе полигетероариленов. Кроме того, для гибкости цепи без снижения ее термостойкости полимер должен содержать «шарнирные узлы»-«спейсеры», например, сульфидные группы у ПФС, которые обеспечивают «вращение» цепи. При этом сульфидная группа не должна гидролизироваться (взаимодействовать с водой) и способствовать водопоглощению.

- Для работоспособности в области температур, превышающих $T_{ст.}$ на 100-120°C, полимерная матрица должна обладать частично кристаллической структурой. Степень кристалличности около 50%

- Полимерная матрица должна иметь вязкость расплава, необходимую для качественной пропитки на всю толщину армирующего материала (вязкость 500 Па*с).

- Исходя из требований, предъявляемых к высокоскоростным подшипникам насосов и паровых турбин, работающих при температурах до

200°C, полимерное связующее должно быть работоспособно при контактных давлениях до 5 МПа.

- Температура термодеструкции должна быть значительно выше максимальной температуры его эксплуатации. В связи с локальным нагревом в зоне трения высокоскоростных подшипников скольжения температура деструкции должна на 200°C превышать рабочую температуру (не менее 400°C).
- Полимерное связующее должно обладать низким водопоглощением в условиях работы в перегретой воде под действием гидростатического давления.
- Полимерное связующее должно обеспечивать кратковременную работу в условиях сухого трения.

3.2. Критерий выбора армирующих материалов

На основе анализа литературных данных и ранее проведенных экспериментальных исследований армирующих материалов [27] были сформулированы следующие критерии выбора:

- Армирующий материал должен обладать антифрикционными свойствами;
- Теплостойкость армирующего материала должна превышать температуру деструкции полимерной матрицы не менее чем на 200°C;
- Армирующий материал не должен изменять размеров при взаимодействии с водой;
- Структура ткани должна иметь развитую пористую наноструктуру, в которой поры диаметром 2-4 нм соединены между собой ультрамикропорами (диаметр не более 0,4 нм). Наличие нанопор в углеволокне обеспечивает напитывание углепластика смазывающей средой при первичном контакте, что позволяет ему работать в условиях граничного трения;
- Плетение и плотность ткани должна обеспечивать качественную пропитку полимером из расплава (плотность ткани не более 250г/м²).

Глава 4. Исследование свойств матрицы и ПКМ на ее основе.

4.1. Выбор и исследование термопластичной матрицы.

Основной задачей данной работы является создание высокопрочного антифрикционного материала, способного работать при температурах перегретой воды или масла до 200°C или в условиях сухого трения. Существующий углепластик ФУТ на основе фенолформальдегидного связующего работоспособен только до температуры 125°C. Модификация этого углепластика на различных масштабных уровнях лишь незначительно увеличивает его теплостойкость до 140°C.

Один из вариантов существенного повышения теплостойкости углепластика - замена полимерной матрицы (связующего). Известны импортные теплостойкие термореактивные связующие работоспособные при температурах до 180-200°C. Например, компания Lonza (Швейцария) выпускает линейку материалов на основе полициануратных связующих, способных работать при температурах до 250-300°C. Однако возможна поставка препрегов только на основе высокомодульной ткани, которые не пригодны для изделий антифрикционного назначения.

На основе анализа литературных данных и по совокупности технологических свойств в качестве теплостойкой термопластичной матрицы был выбран полифениленсульфид.

Полифениленсульфид принадлежит к классу полиариленов – теплостойких термопластов. Наряду с высокой теплостойкостью, прочностью, гидролизо-химической стойкостью и хорошими диэлектрическими и антифрикционными свойствами он имеет неудовлетворительные технологические свойства. Он практически не растворяется в общедоступных растворителях, что делает невозможным изготовление препрегов по традиционной растворной технологии. Теплостойкие термопласты имеют высокую вязкость расплава (на 2-3 порядка выше эпоксидных и фенольных связующих) и перерабатываются при температурах 300-400°C.

Существуют два основных типа полифениленсульфидов: частично кристаллический (степень кристалличности 40-60%) и аморфный («псевдокристаллический»). ПФС имеет хорошую химическую и окислительную стойкость, высокую твердость и прочность, низкое водопоглощение, низкую ползучесть при повышенных температурах.

Полифениленсульфид имеет высокую адгезию к стеклу, керамике, титану, бронзе и стали. После нанесения ПФС на сталь отделение полимерного слоя возможно только при высокотемпературном выплавлении.

Ползучесть ПФС при комнатной температуре исключительно мала. Физико-механические свойства в течение многих месяцев термостарения на воздухе остаются неизменными. ПФС отличается высокой стойкостью к действию растворителей и агрессивных сред. Ниже температуры 175°C органические растворители не действуют на ПФС.

Полифениленсульфид выпускается многими крупными иностранными фирмами, такими как China Lumena New Materials, Solvay(прежде Chevron Philips), Chengdu Letian, DIC Corporation, Kureha, Fortron (совместное производство Kureha and Ticona), Toray Industries, and Tosoh и доступен на российском рынке.

ПФС выпускается под марками:

- Tedur®, Albis Plastic;
- DIC.PPS, DIC Corporation;
- ECOTRAN®, INITZ;
- Fortron®, Ticona;
- Petcoal®, Tōsō;
- Ryton®, Solvay Specialty Polymers;
- Torelina™ Toray;

4.1.1. Прочностные характеристики образцов полифениленсульфида различных марок.

Термогравиметрический анализ.

Для определения прочностных характеристик были выбраны следующие марки ненаполненного полифениленсульфида фирмы Ticona:

ПФС-1 Fortron 0214V1 средняя вязкость расплава (70 Па·с)

ПФС-2 Fortron 0214V1 средняя вязкость расплава (70 Па·с)

ПФС-3 Fortron 0205V4 низкая вязкость расплава (100 Па·с)

ПФС-4 Fortron 0320V0 высокая вязкость расплава (400 - 500 Па·с)

Выбранные марки ПФС отличаются вязкостью расплава, а марки ПФС-1 и ПФС-2. различаются молекулярной массой.

Образцы помещали в открытый тигель (Al_2O_3), установленный в держатель. Испытания проводили в диапазоне температур от 30 до 800°C при скорости нагрева 20 град/мин, в инертной среде (аргон). Расход инертного газа, пропускаемого через образец, 25 мл/мин, расход защитного газа 10 мл/мин. Масса образца 10-12 мг.

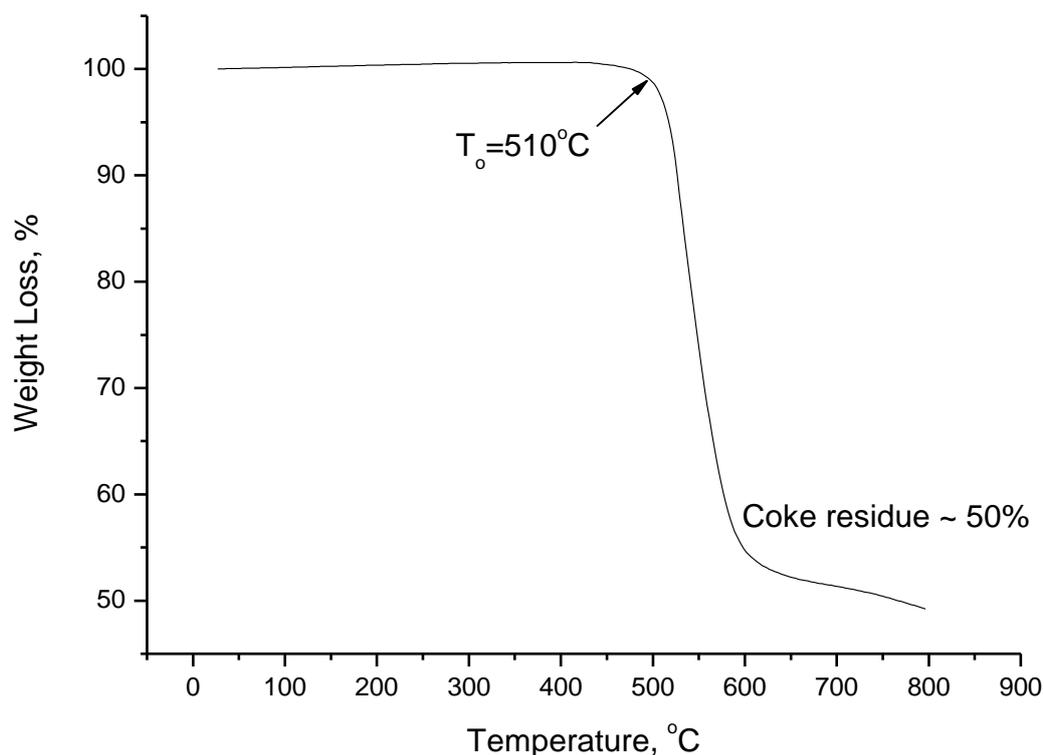


Рисунок 4.1. Температурная зависимость потери массы образца исходного порошка ПФС-4.

По результатам ТГА (рисунок 4.1), можно сделать вывод, что для ПФС температура начала термодеструкции T_0 510°C достаточно высока для того, чтобы можно было проводить переработку порошка через расплав при температурах 300-350°C в блочные образцы или в углепластик, не опасаясь его термодеструкции.

На технологическом комплексе DSM Xplore, литьевым способом (из расплава) получены три типа образцов («таблетка», «лопатка» и «пластинка») для всех четырех марок полифениленсульфида.

Условия получения блочных образцов

T_n – температура литьевой формы, $T_{пр-ф}$ – температура пресс-формы.

ПФС-1: T_n 295°C, $T_{пр-ф}$ 80°C. Образцы черно-коричневые, непрозрачные. Кристаллизация уже готовых образцов, $T_{кр}$ 120°C, кристаллизацию проводили непосредственно в пресс-форме, в течение 10мин.

ПФС-2: T_n 295°C, $T_{пр-ф}$ 80°C. Образцы черно-коричневые, непрозрачные. Кристаллизация уже готовых образцов, $T_{кр}$ 135°C, кристаллизацию проводили непосредственно в пресс-форме, в течение 10мин.

ПФС-3: T_n 295°C, $T_{пр-ф}$ 80°C. Образцы светло-коричневые, непрозрачные. Кристаллизация уже готовых образцов, $T_{кр}$ 120°C, кристаллизацию проводили непосредственно в пресс-форме, в течение 10мин.

Для образцов ПФС-3 замечено, что еще в процессе их получения цвет образцов меняется на более светлый и приобретает молочный оттенок, как после кристаллизации.

ПФС-4: T_n 295°C, $T_{пр-ф}$ 80°C. Образцы светло-коричневые, прозрачные. Кристаллизация уже готовых образцов, $T_{кр}$ 135°C, кристаллизацию проводили непосредственно в пресс-форме, в течение 10мин.

ПФС-4: T_n 350°C, $T_{пр-ф}$ 80°C. Образцы светло-коричневые, прозрачные. Кристаллизация уже готовых образцов, $T_{кр}$ 135°C, кристаллизацию проводили непосредственно в пресс-форме, в течение 10мин.

В результате кристаллизации в пресс-форме образцы всех четырех составов мутнеют и приобретают характерный молочный оттенок.

Динамический механический анализ.

Определение прочностных характеристик проводились в режиме одноосного растяжения блочных образцов полифениленсульфида различных марок в аморфном и закристаллизованном состоянии на установке для механических испытаний UTS 10 (фирма UTS test system, Германия).

Испытывались образцы в форме лопаточек толщиной ~ 2 мм и шириной 4.1 мм с длиной рабочей части 20 мм при скорости растяжения 1 мм. По результатам испытаний установлены значения модуля упругости E , предела пластичности σ_p , напряжения и деформации при разрушении образца σ_r и ϵ_r , соответственно. Полученные результаты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Характеристики полифениленсульфида различных марок.

Тип материала	Свойства материала			
	Е, ГПа	σ_n , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
ПФС №1 аморфный	2.21 ± 0.02	-	22 ± 2	1.1 ± 0.2
ПФС №2 аморфный	1.98	-	29	2.1
ПФС №2 кристаллизованный	2.26 ± 0.02	-	30 ± 2	1.5 ± 0.2
ПФС №3 аморфный	2.10 ± 0.03	77 ± 1	45-55 *	14 ± 1
ПФС №3 кристаллизованный	2.12 ± 0.01	80	79 ± 1	8 ± 1
ПФС №4 аморфный	1.71 ± 0.03	60	30-50 *	18 ± 3
ПФС №4 кристаллизованный	2.01 ± 0.01	77 ± 1	40-55 *	18 ± 1

На процесс разрушения ПФС значительное влияние оказывают молекулярная масса исходного полимера и степень кристалличности образцов. Низкомолекулярные ПФС (ПФС №1 и ПФС №2) становятся хрупкими уже при низких деформациях независимо от степени кристалличности. Образцы ПФС №2 проявили тенденцию к растрескиванию уже при их закреплении в зажимы.

Образцы ПФС №3 становятся хрупкими только в закристаллизованном состоянии.

Процесс разрушения образцов аморфного ПФС №3 и ПФС №4 с любой степенью кристалличности носит пластический характер. В связи с этим, определение конкретных значений прочности материала σ_p не представляется возможным (см. рисунок 4.2).

Испытаны образцы ПФС №4, полученные из расплава с температурой 350°C. Результаты представлены в таблице 4.2 и на рисунке 4.3.

Таблица 4.2 - Характеристики образцов полифениленсульфида №4.

Тип материала	Свойства материала			
	Е, ГПа	σ_n , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
ПФС №4 аморфный, $T_{обр}=350^0$	1.62 ± 0.06	62 ± 1	33-48	186-276
ПФС №4 крист., $T_{обр}=350^0$	1.93 ± 0.03	79	49-50	27-76

Как видно из полученных результатов, образцы ПФС №4 практически не отличаются от испытанных ранее, отлитых из расплава с температурой 295°C, по величинам модуля упругости и предела пластичности, но значительно превосходят их по деформируемости. Кристаллические образцы разрушались в процессе распространения «шейки».

Кристаллические участки нельзя рассматривать просто как твердые частицы инертного наполнителя. Будучи связаны с аморфными частями множеством «проходных» молекул, они приобретают роль «зажимов», скрепляющих подвижные цепи и в той или иной мере структурируют полимер в целом. Поэтому деформационные свойства аморфно-кристаллических полимеров существенно зависят от степени кристалличности.

Данные результаты получены впервые и требуют углубленного изучения.

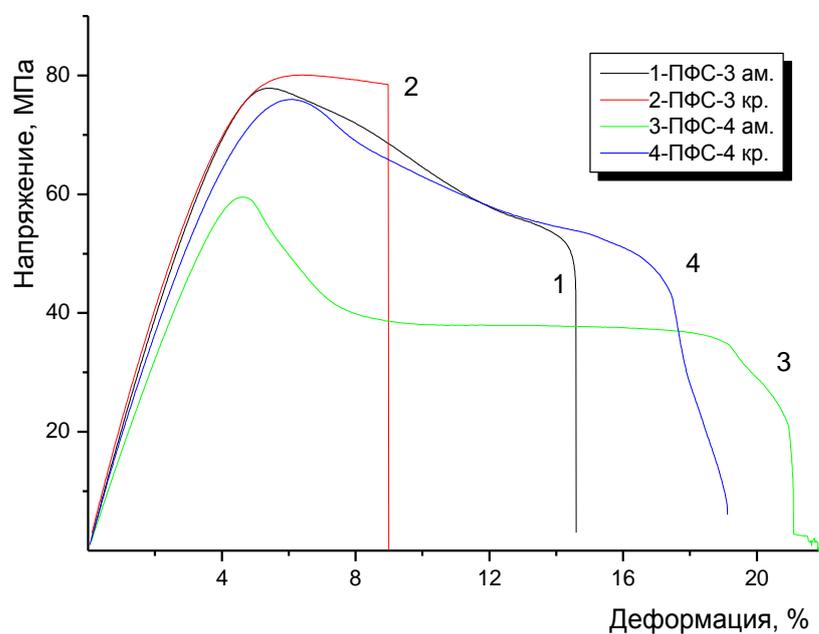


Рисунок 4.2. Деформационные кривые блочных образцов ПФС №3 и ПФС №4, полученных при температуре расплава 295°C

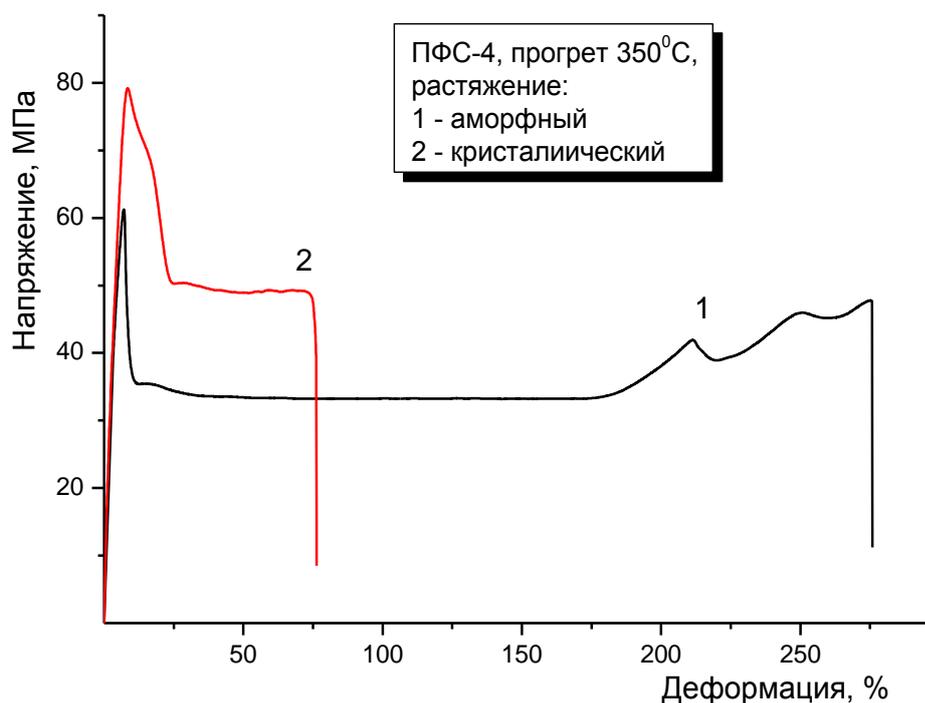


Рисунок 4.3. Деформационные кривые блочных образцов ПФС №4, полученных при температуре расплава 350°C

Дифференциально-сканирующая калориметрия.

Исследование образцов проводилось на приборе Mettler Toledo. DSC1. Вес образца 9-10 мг. Измерения проводили в атмосфере инертного газа (аргон). Расход Ar через образец 25 мл/мин., расход Ar для обдува ячейки 70 мл/мин. Скорости нагрева ($V_{\text{нагр}}$) и охлаждения ($V_{\text{охл}}$) указаны в таблице 4.3

Таблица 4.3 - Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии образцов ПФС.

Образец	$T_{\text{кр}}$ °C	$\Delta H_{\text{кр}}$ Дж/г	$T_{\text{пл}}$ °C	$\Delta H_{\text{пл}}$ Дж/г	$V_{\text{нагр}}$ %/мин	T_g °C	$V_{\text{охл}}$ %/мин
Кристаллизация при нагревании:							
аморфного образца ПФС-1	115	3.2	285	43	10		
аморфного образца ПФС-1	125	4.1	284	49	20		
Кристаллизация при охлаждении:							
из расплава и нагревании ПФС-1	202	53.7	282.6	46.7	5		100
из расплава и нагревании ПФС-1	240	52.4					10
Кристаллизация при нагревании Аморфного образца ПФС-2	114	2.7	283	43.5	10		
Кристаллизация в прессе при 140 ПФС-2			285	46.6	10		
Кристаллизация при охлаждении ПФС-3	245	61	282	48.8	10		5
Кристаллизация при охлаждении расплава порошка ПФС-3	206	59.3					120

Образец	$T_{кр}$ °С	$\Delta H_{кр}$ Дж/г	$T_{пл}$ °С	$\Delta H_{пл}$ Дж/г	$V_{нагр}$ %/мин	T_g °С	$V_{охл}$ %/мин
расплава порошка ПФС-3	205	39.6					200
Кристаллизация при нагревании аморфного образца ПФС-3	118	0.9	285	43.6	10		
Кристаллизация при нагревании аморфного образца ПФС-4	134.8	26.9	280	34.6	10	88	
Кристаллизация при нагревании образца ПФС-4, закаленного после 350°С	154	27.4	283	42	10	93	
Кристаллизация аморфных образцов ПФС-4 при изотермических выдержках 10			281	38	10		
130°С			281	43	10		
135°С			281	44	10		
Кристаллизация из расплава ПФС-4 в прессе:			280	40	10		
при 140°С – 10 мин			280	32	10		
Кристаллизация из расплава ПФС-4 при охлаждении до 233°С и выдержке 5 мин			278	32			
охлаждении до 233°С и выдержке 20 мин			278	34			

Примечание: $T_{кр}$ – температура кристаллизации; $\Delta H_{кр}$ – энтальпия кристаллизации; $T_{пл}$ – температура плавления; T_g – температура стеклования.

При охлаждении из расплава образцов ПФС температура кристаллизации значительно снижается с увеличением скорости охлаждения от 5 до 200 град/мин. Энтальпия кристаллизации тоже снижается, но незначительно. Под «аморфизованным» образцом подразумевается образец, полученный мгновенной закалкой из расплава в прессформу при 80°С. При этих условиях наибольшая доля аморфной фазы сохраняется на высокомолекулярном ПФС-4. Поэтому при нагревании аморфизованных образцов ПФС-1, ПФС-2 и ПФС-3 энтальпия кристаллизации значительно ниже, чем у ПФС-4. Полученные результаты указывают на высокую способность к кристаллизации образцов ПФС-4.

Дополнительно были получены кривые ДСК для образца ПФС-4 – ненаполненного полифениленсульфида фирмы Ticona марки Fortron 0320B0, поставляемого в виде порошка (рисунок 4.4 и рисунок 4.5).

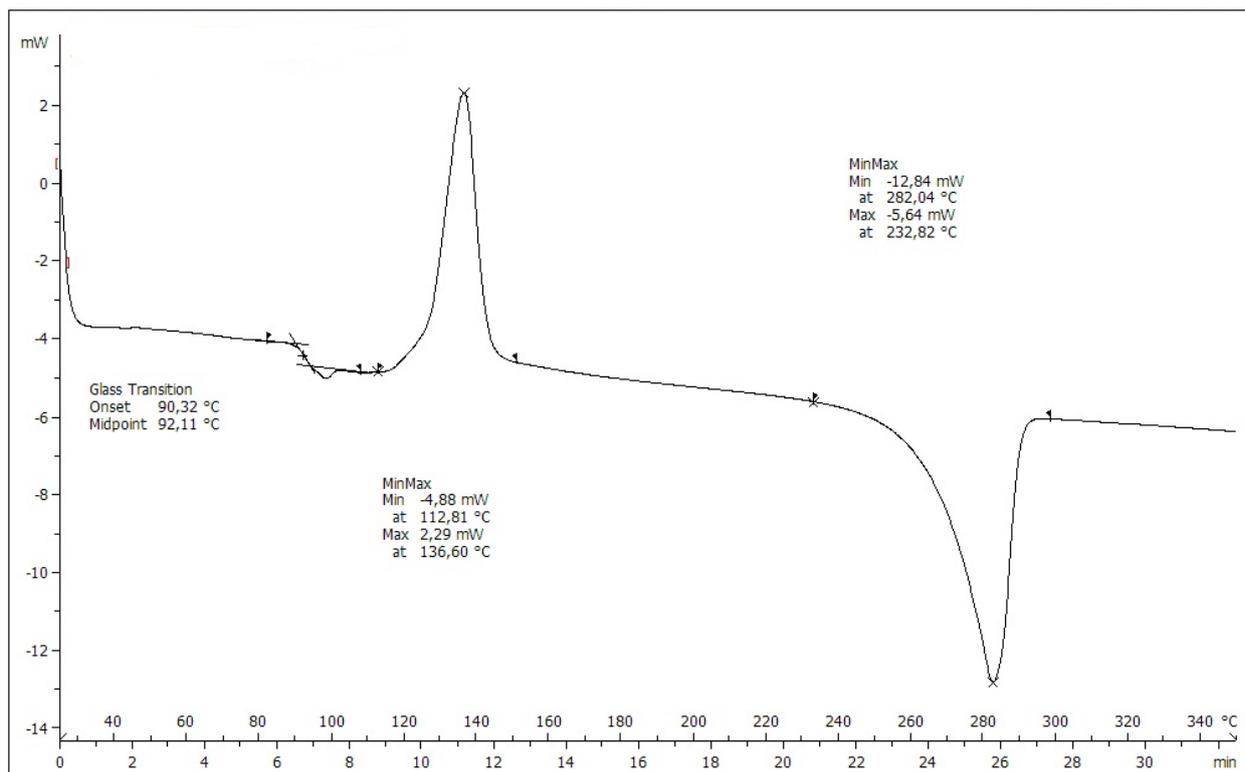


Рисунок 4.4. ДСК образца ПФС №4 в исходном состоянии.

При нагревании образца четко видны температура стеклования ($T_g=93^\circ\text{C}$), температура «холодной» кристаллизации ($T_{кр}=135^\circ\text{C}$) и температура плавления ($T_{пл}=282^\circ\text{C}$). При повышении температуры выше T_g , подвижность молекул растет очень быстро. Это позволяет молекулам взаимно ориентироваться, что приводит к «холодной» кристаллизации. Этот процесс проявляется как экзотермический пик с максимумом при 135°C во время первого нагревания.

Появление этого пика объясняется тем, что при медленном нагревании полимера фрагменты цепи стремятся принять термодинамически наиболее выгодное положение (регулярную упорядоченную форму).

Отчетливое проявление температур релаксационных переходов свидетельствует о том, что изначально образец имел очень малую степень кристалличности.

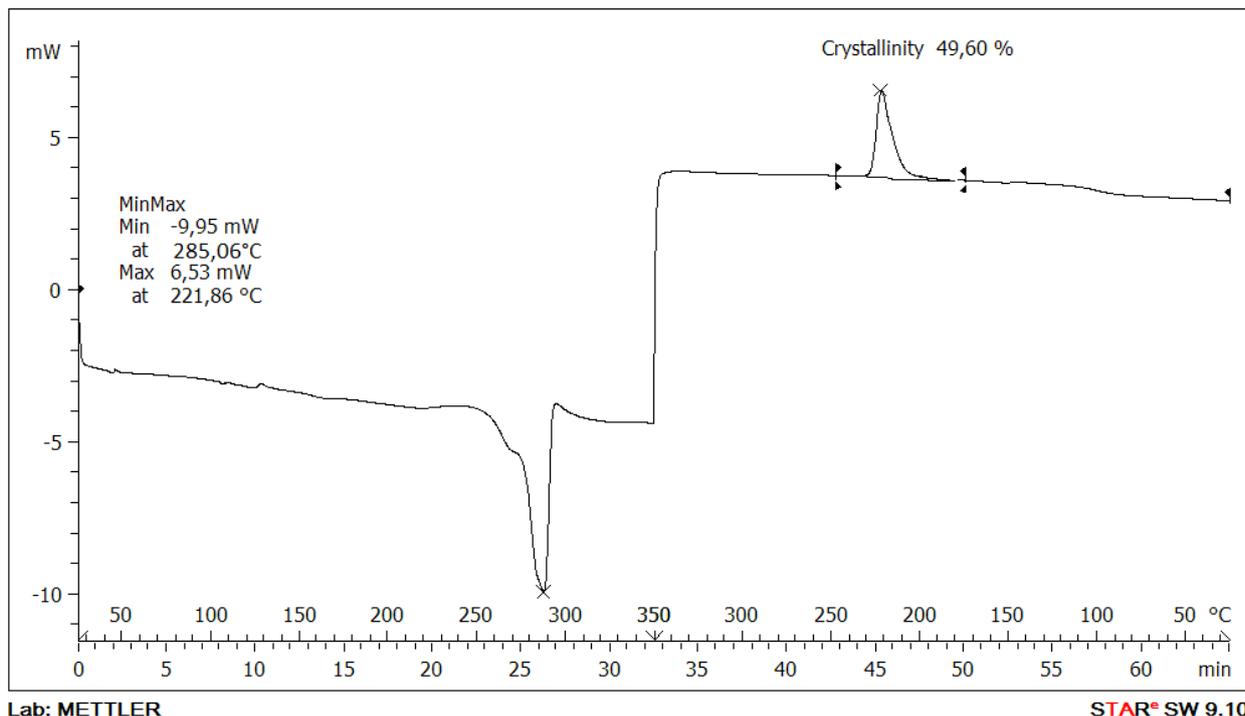


Рисунок 4.5. ДСК образца ПФС №4.

При повторном нагреве пики, соответствующие температуре стеклования и кристаллизации, отсутствуют, это свидетельствует о высокой степени кристалличности образца. Немаловажным является присутствие пика кристаллизации из расплава при температуре 221°C. Программный комплекс прибора позволяет вычислить степень кристалличности образца при данной скорости охлаждения, которая составляет ~50%.

Полученные температуры релаксационных переходов позволяют правильно подобрать технологические параметры изготовления теплостойкого углепластика, обеспечивающие высокие механические свойства, триботехнические и эксплуатационные характеристики.

4.2. Влияние температуры и водопоглощения на физико-механические характеристики теплостойкого углепластика.

В ходе исследования физико-механических свойств теплостойких антифрикционных ПКМ определялись следующие характеристики:

- разрушающее напряжение при сжатии;
- разрушающее напряжение при изгибе;
- разрушающее напряжение при межслойном сдвиге;

- плотность.

Описание методов испытаний и испытательного оборудования, а также размеры образцов для определения физико-механических свойств подробно рассмотрены в Главе 2.

Для проведения физико-механических испытаний теплостойкого антифрикционного ПКМ были изготовлены заготовки методом горячего прессования на гидравлических прессах в виде пластин.

Из пластин были нарезаны образцы для испытаний в соответствии с ГОСТ по каждому виду испытаний.

Общее количество и размеры образцов:

для определения прочности при сжатии – 30x10x10мм – 30 шт.,

для определения прочности при изгибе – 120x15x5мм – 30 шт.,

для определения плотности – 10x10x10мм – 10 шт.,

Испытания на изгиб и сжатие проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X 50kN.

Результаты исследования физико-механических свойств представлены таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Физико-механические характеристики антифрикционного углепластика УПФС

Наименование параметра	Значения показателей					
	До выдержки в теплостате			После выдержки в теплостате		
	20°C	110°C	210°C	20°C	110°C	210°C
Плотность, кг/м ³ при 20°C	1430	-	-	-	-	-
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	372	280	138	291	214	125
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	408	-	-	341	292	177
Модуль при сжатии, МПа	3,29	3,20	3,04	3,24	3,17	3,16
Модуль при изгибе, МПа	15,02	-	-	12,92	11,86	9,71

Дополнительно были проведены исследования физико-механических свойств углепластика УПФС в сравнении с фенолформальдегидным углепластиком ФУТ. Результаты приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Влияние температуры на прочность при сжатии и изгибе углепластиков УПФС и ФУТ.

Наименование параметра	Значения показателей для марок теплостойких антифрикционных ПКМ:	
	ФУТ	УПФС
Плотность, кг/м ³ при 20°C	1400	1430
Разрушающее напряжение при межслойном сдвиге, МПа, при 20°C	15	33
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа, при 20°C	161	372
при 100°C	134	-
при 140°C	121	280
при 160°C	110	-
при 180°C	110	145
при 200°C	Деструкция	138
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа, при 20°C	215	208
при 100°C	189	-
при 140°C	188	207
при 160°C	178	-
при 180°C	80	183
при 200°C	Деструкция	189

Терморезистивный углепластик ФУТ сохраняет свои прочностные характеристики при изгибе и сжатии при температурах до 160-180°C. В этом диапазоне температур находится температура стеклования полимерного связующего. При температурах выше 180°C прочность углепластика резко снижается, при температуре 200°C и выше углепластик ФУТ неработоспособен.

Термопластичный углепластик УПФС относится к частично кристаллическим полимерам, содержит 60% кристаллической фазы и 40% аморфной фазы. Как было установлено выше, температура стеклования аморфной фазы 130-135°C, температура плавления 290-320°C. При температуре стеклования аморфной фазы прочность ПФС снижается на 45-50%, но кристаллы и армирующая ткань выполняют функцию «арматуры» и обеспечивают достаточно высокие прочностные показатели до 200°C (включительно).

4.3. Влияние водопоглощения на размерную стабильность теплостойкого углепластика.

Исследования влияния экспозиции проводили в условиях обессоленной воды при температуре выдержки 190-200°C. Время выдержки составляло 216 часов. Давление рабочей среды: 6-8МПа.

Испытаниям подвергнуты следующие образцы:

Пластины: 120x15x5мм - 11шт.(рисунок 4.7)

Бруски: 30x10x10мм - 15шт. (рисунок 4.8)

Кольца: Ø135xØ118x30мм - 3 шт. (рисунок 4.6)

Перед термообработкой и после неё образцы взвешивали на лабораторных весах, определяли размеры при помощи микрометров 0-25, 25-50, 100-125, 125-150, обеспечивающих погрешность измерений 0,01мм. Измерениям были подвергнуты индивидуально все образцы. Взвешивание производилось группами: 11 пластин, 15 брусков, и индивидуально каждое из трех колец. Результаты взвешиваний приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 - Результаты взвешиваний.

Наименование № детали	Вес до термообработки	Вес после термообработки	Потеря массы после термообр. относительно исходного	
	грамм	грамм	грамм	грамм/час
Кольца Ø135xØ118x30мм				
1	139,89	140,00	+0,11	+0,0011
2	142,12	142,42	+0,30	+0,0031
3	139,94	140,48	+0,54	+0,0056
Среднее по кольцам	140,65	140,97	+0,32	+0,0033
Бруски 30x10x10мм				
Среднее по брускам	62,85	66,68	+3,83	+0,0399
Пластины 120x15x5мм				
Среднее по пластинам	148,52	158,25	+9,73	+0,1014

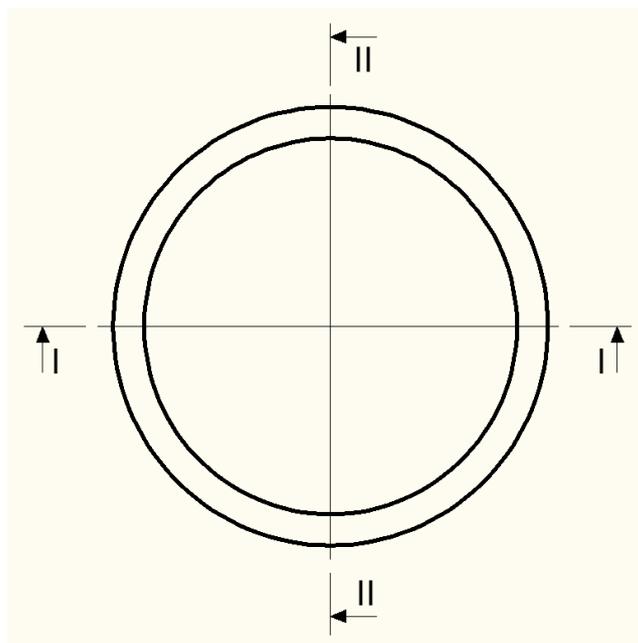


Рисунок 4.6 Схема измерений колец

Таблица 4.7 - Результаты измерения колец.

№ образца	Высота, мм		Внутренний диаметр, мм		Наружный диаметр, мм	
	I-I	II-II	I-I	II-II	I-I	II-II
до выдержки						
1	29,98	29,98	117,81	117,76	135,28	135,65
2	30,49	30,49	117,83	117,77	135,76	135,22
3	29,78	29,77	117,82	117,79	135,33	135,6
Среднее	30,08	30,08	117,82	117,77	135,46	135,49
после выдержки на первом этапе						
1	29,98	30	117,64	118,11	135,33	135,88
2	30,52	30,44	118,25	117,44	136,06	135,11
3	29,76	29,8	117,7	117,8	135,31	135,82
Среднее	30,09	30,08	117,86	117,78	135,57	135,60
Среднее изменение	0,003	0	0,043	0,01	0,110	0,11333
Ср.арифм.по двум сечениям	0,002		0,027		0,112	
Ср.процент изменения	0,01%	0%	0,037%	0,008%	0,081%	0,084%
Ср.процент изменения по двум сечениям	0,006%		0,023%		0,082%	
после выдержки на втором этапе						
1	29,99	30	117,46	117,98	135,35	135,89

№ образца	Высота, мм		Внутренний диаметр, мм		Наружный диаметр, мм	
	I-I	II-II	I-I	II-II	I-I	II-II
2	30,51	30,43	118,09	117,28	136,05	135,1
3	29,76	29,79	117,58	117,66	135,35	135,81
Среднее	30,09	30,07	117,71	117,64	135,58	135,60
Среднее изменение	0,003	0,007	-0,110	-0,133	0,127	0,110
Ср.арифм.по двум сечениям	-0,002		-0,122		0,118	
Ср.процент изменения	0,01%	-0,02%	-0,09%	-0,11%	0,09%	0,08%
Ср.процент изменения по двум сечениям	-0,006%		-0,103%		0,087%	

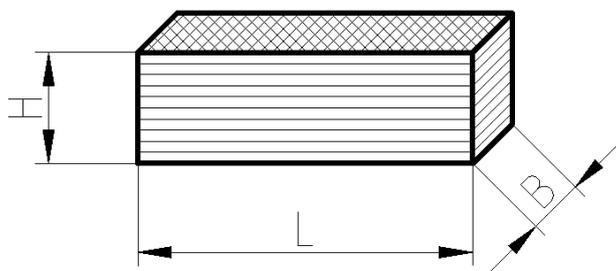


Рисунок 4.7 Схема измерений пластин

Таблица 4.8 - Результаты измерения пластин.

№ образца	Длина, мм <i>L</i>	Ширина, мм <i>B</i>	Толщина, мм <i>H</i>
Исходное состояние образцов			
1	120,28	14,99	5,20
2	120,02	15,78	5,37
3	119,87	15,34	5,33
4	119,95	15,29	5,29
5	120,54	15,02	5,35
6	120,35	15,04	5,35
7	120,60	14,93	5,36
8	120,36	14,99	5,35
9	120,21	15,16	5,36
10	120,45	15,39	5,38
11	120,19	15,97	5,50

№ образца	Длина, мм <i>L</i>	Ширина, мм <i>B</i>	Толщина, мм <i>H</i>
После термообработки			
1	120,22	15,00	5,22
2	119,90	15,80	5,40
3	119,70	15,35	5,36
4	119,94	15,31	5,31
5	120,06	15,04	5,39
6	120,26	15,05	5,39
7	120,75	14,96	5,40
8	120,43	15,04	5,38
9	120,06	15,19	5,41
10	119,37	15,41	5,42
11	119,03	16,00	5,54
Изменение размеров, мм			
1	-0,06	0,01	0,02
2	-0,12	0,02	0,03
3	-0,17	0,01	0,03
4	-0,01	0,02	0,02
5	-0,48	0,02	0,04
6	-0,09	0,01	0,04
7	0,15	0,03	0,04
8	0,07	0,05	0,03
9	-0,15	0,03	0,05
10	-1,08	0,02	0,04
11	-1,16	0,03	0,04
Среднее арифм.	-0,28	+0,02	+0,03
% от исходного			
1	-0,05	0,07	0,38
2	-0,10	0,13	0,56
3	-0,14	0,07	0,56
4	-0,01	0,13	0,38
5	-0,40	0,13	0,75
6	-0,07	0,07	0,75
7	0,12	0,20	0,75

№ образца	Длина, мм <i>L</i>	Ширина, мм <i>B</i>	Толщина, мм <i>H</i>
8	0,06	0,33	0,56
9	-0,12	0,20	0,93
10	-0,9	0,13	0,74
11	-0,97	0,19	0,73
Среднее арифм. %	-0,23%	+0,15%	+0,64%

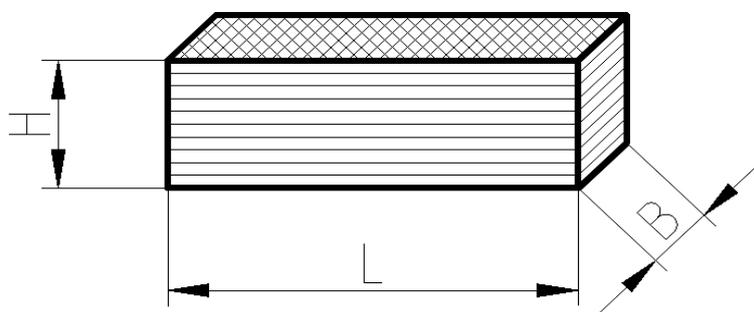


Рисунок 4.8 Схема измерений брусков

Таблица 4.9 - Результаты измерения брусков.

№ образца	Длина, мм <i>L</i>	Ширина, мм <i>B</i>	Толщина, мм <i>H</i>	Объём, см ³ <i>V</i>
Исходное состояние				
1	29,22	10,18	10,38	3,09
2	29,35	9,75	10,38	2,97
3	29,68	10,08	10,10	3,02
4	31,08	10,01	10,18	3,17
5	31,53	10,05	9,68	3,07
6	31,37	10,13	9,87	3,14
7	31,27	9,97	9,97	3,11
8	29,57	9,95	10,05	2,96
9	29,58	9,89	10,04	2,94
10	29,91	10,01	9,97	2,99
11	29,77	10,06	9,77	2,93
12	29,44	10,45	10,10	3,11

№ образца	Длина, мм L	Ширина, мм B	Толщина, мм H	Объём, см ³ V
13	31,17	10,07	9,70	3,04
14	31,46	10,05	9,82	3,10
15	29,15	9,88	10,22	2,94
После термообработки				
1	29,25	10,19	10,38	3,09
2	29,39	9,79	10,40	2,99
3	29,72	10,10	10,12	3,04
4	31,11	10,01	10,25	3,19
5	31,56	10,06	9,70	3,08
6	31,40	10,14	9,92	3,16
7	31,31	10,00	10,02	3,14
8	29,61	9,97	10,07	2,97
9	29,62	9,89	10,09	2,96
10	29,94	10,03	10,01	3,01
11	29,80	10,07	9,80	2,94
12	29,49	10,46	10,12	3,12
13	31,20	10,08	9,74	3,06
14	31,49	10,07	9,87	3,13
15	29,18	9,90	10,25	2,96
Изменение размеров				
1	0,03	0,01	0,00	0,01
2	0,04	0,04	0,02	0,02
3	0,04	0,02	0,02	0,02
4	0,03	0,00	0,07	0,02
5	0,03	0,01	0,02	0,01
6	0,03	0,01	0,05	0,02
7	0,04	0,03	0,05	0,03
8	0,04	0,02	0,02	0,02
9	0,04	0,00	0,05	0,02
10	0,03	0,02	0,04	0,02
11	0,03	0,01	0,03	0,01
12	0,05	0,01	0,02	0,01

№ образца	Длина, мм L	Ширина, мм B	Толщина, мм H	Объём, см ³ V
13	0,03	0,01	0,04	0,02
14	0,03	0,02	0,05	0,03
15	0,03	0,02	0,03	0,02
Среднее арифм.	+0,03	+0,02	+0,03	+0,02
% от исходного				
1	0,10	0,10	0,00	0,20
2	0,14	0,41	0,19	0,74
3	0,13	0,20	0,20	0,53
4	0,10	0,00	0,69	0,78
5	0,10	0,10	0,21	0,40
6	0,10	0,10	0,51	0,70
7	0,13	0,30	0,50	0,93
8	0,14	0,20	0,20	0,54
9	0,14	0,00	0,50	0,63
10	0,10	0,20	0,40	0,70
11	0,10	0,10	0,31	0,51
12	0,17	0,10	0,20	0,46
13	0,10	0,10	0,41	0,61
14	0,10	0,20	0,51	0,81
15	0,10	0,20	0,29	0,60
Среднее арифм.	+0,11%	+0,15%	+0,34%	+0,61%

В результате исследований установлено, что на образцах в виде колец максимальное относительное изменение внешнего и внутреннего диаметра кольца после выдержки в теплостате составляет 0,09% и -0,1% соответственно (таблица 4.7), для пластины выдержка в теплостате приводит к уменьшению длины образца на 0,23% и увеличению ширины и толщины на 0,15% и 0,64% соответственно (таблица 4.8). После выдержки в теплостате длина бруска увеличивается на 0,11%, а ширина и толщина на 0,15% и 0,34% соответственно (таблица 4.9).

Из литературных данных известно, что такая анизотропия диффузии воды типична для слоистых структур: вода всегда быстрее диффундирует между слоями армированного пластика.

4.4. Результаты лабораторных триботехнических испытаний

В рамках данной работы был проведен целый ряд лабораторных триботехнических испытаний, который показал преимущество теплостойкого антифрикционного углепластика УПФС перед базовыми эпоксидным(УГЭТ) и фенольным(ФУТ) в условиях сухого трения и со смазкой водой.

Для исследований триботехнических характеристик по экспресс-методике были изготовлены образцы теплостойкого углепластика УПФС на основе углеродной ткани марки Урал Т-15. В качестве контртела использовалась мартенситно-ферритная сталь марки 14Х17Н2.

Механизм трения углепластика УПФС условно можно разделить на 2 режима[67, 68]: трения углепластика по металлу и трение углепластика по слою переноса полимера на металле.

При испытаниях с водяной смазкой (рисунок 4.8 и рисунок 4.9) интенсивность изнашивания УПФС по сравнению с базовыми углепластиковыми ФУТ и УГЭТ в 1,5 и 3 раза ниже соответственно. При этом наименьшим коэффициентом трения обладает углепластик УГЭТ. Это объясняется тем, что в данном случае трение углепластика УПФС происходит по первому режиму, и наименьшая интенсивность изнашивания достигается за счет большей теплостойкости матрицы. Несмотря на такую низкую интенсивность изнашивания применение теплостойкого углепластика для работы в холодной воде нецелесообразно в силу его стоимости.

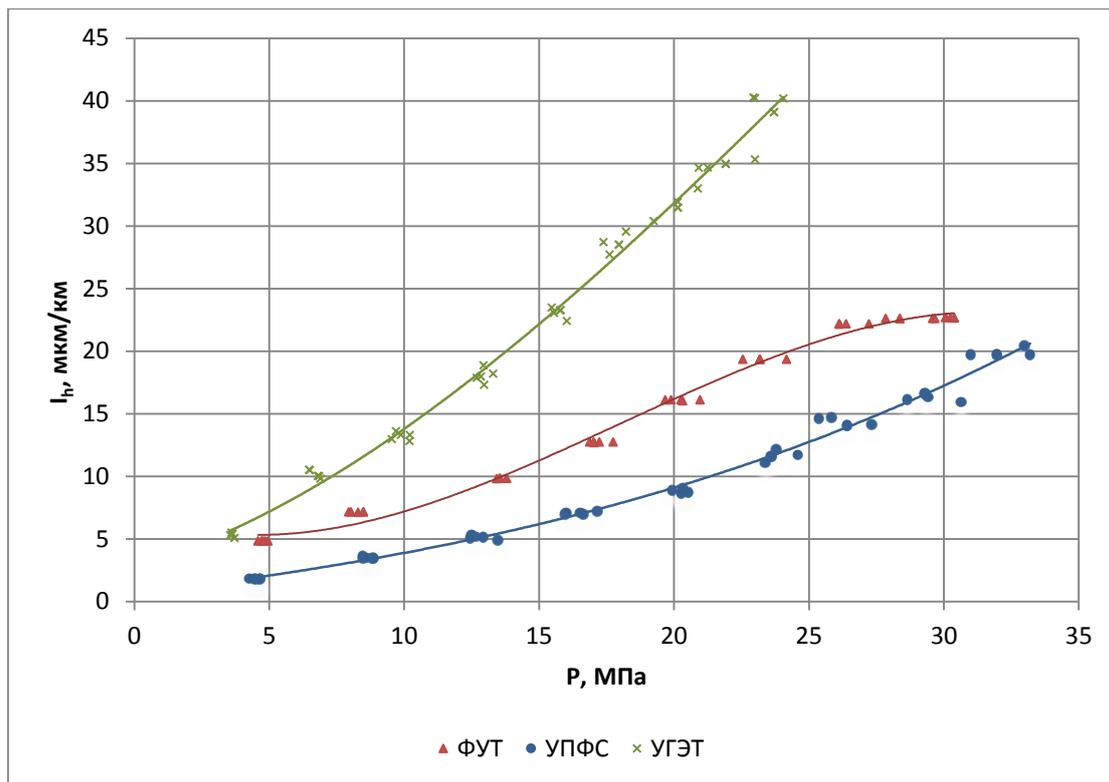


Рисунок 4.8. Зависимость линейной интенсивности изнашивания (I_n мкм/км) от контактного давления (P МПа), в условиях смазки проточной водой по стали 14X17H2, скорость скольжения 1 м/с.

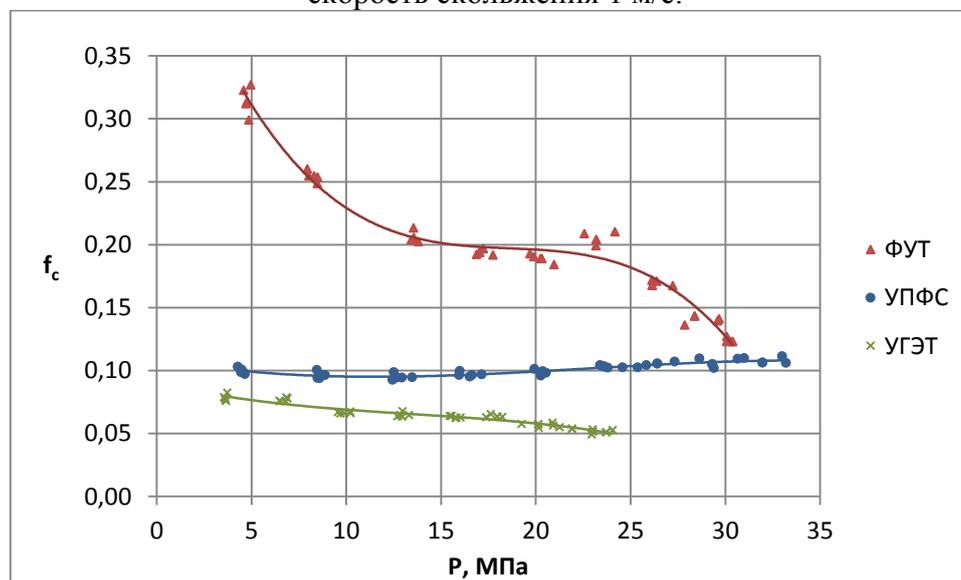


Рисунок 4.9. Зависимость коэффициента трения (f_c) от контактного давления (P МПа), в условиях смазки проточной водой по стали 14X17H2, скорость скольжения 1 м/с.

Анализ триботехнического поведения исследованного теплостойкого углепластика УПФС в условиях сухого трения при повышенных температурах показал, что важнейшую роль в процессах трения этого материала по стали в

жестких температурных режимах играет эффект массопереноса полимерного связующего на контртело. Это хорошо видно из рисунка 4.10. При данных режимах испытания базовые углепластики ФУТ и УГЭТ имеют катастрофический износ, поэтому их кривые построены на основании всего двух точек нагружения.

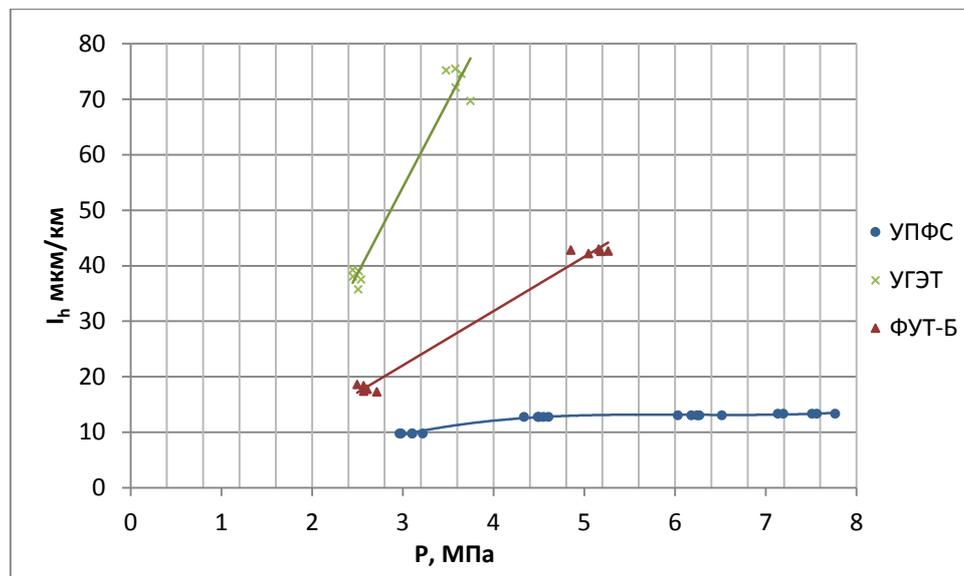


Рисунок 4.10. Зависимость линейной интенсивности изнашивания (I_h мкм/км) от от контактного давления (P МПа), в условиях сухого трения по стали 14X17H2, скорость скольжения 1 м/с.

Подтверждением предположения о трении углепластика УПФС по двум режимам является график зависимости коэффициента трения от контактного давления (рисунок 4.11.). В начале испытания, пока материал еще не прогрелся, коэффициент трения составлял 0,35, а затем по мере прогрева образца коэффициент трения уменьшался до 0,17.

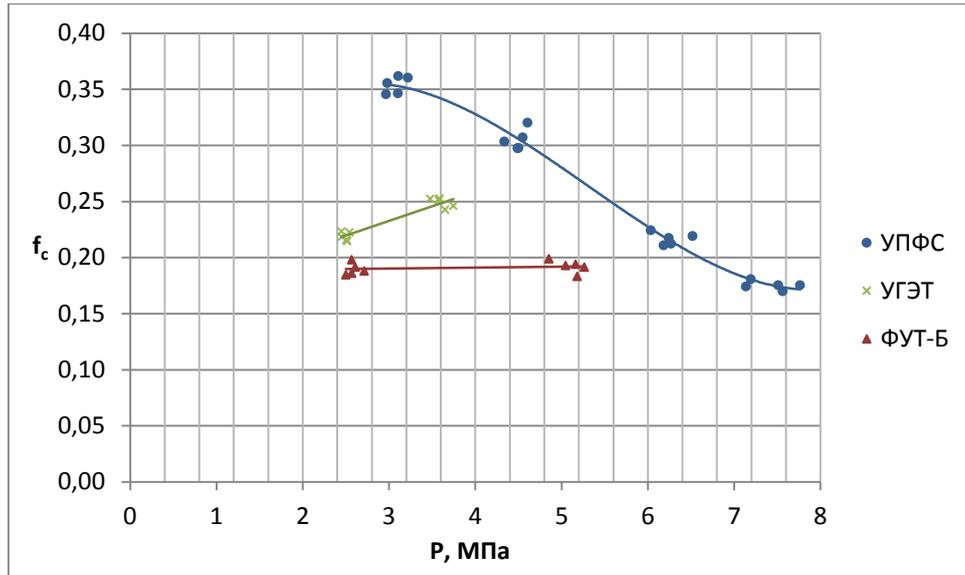


Рисунок 4.11. Зависимость коэффициента трения (f_c) от контактного давления (P МПа), в условиях сухого трения по стали 14X17H2, скорость скольжения 1 м/с.

В области температур 150°C и выше с условиях сухого трения, характерно существенное снижение интенсивности изнашивания (рисунок 4.12) и коэффициента трения (рисунок 4.13) при переходе от первого ко второму режиму трения – от трения полимера по металлу к трению его по слою переноса полимера на металле.

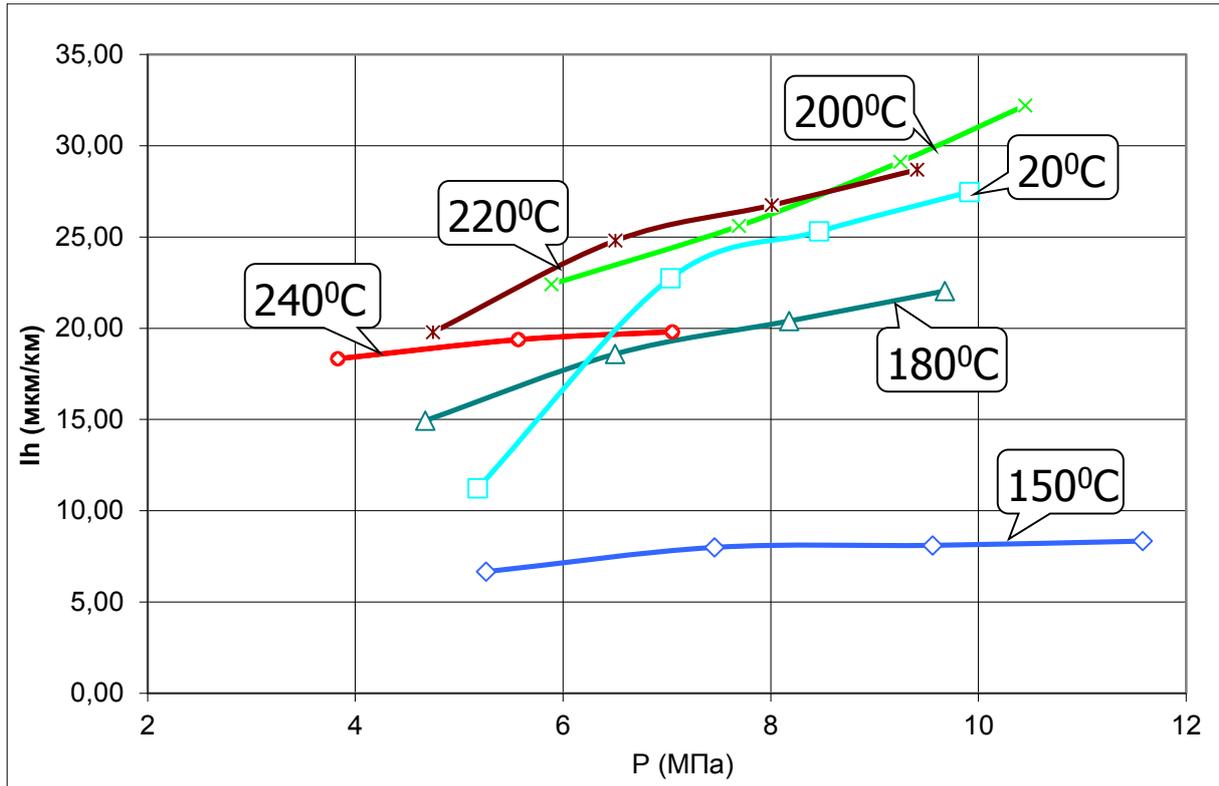


Рисунок 4.12. Зависимость линейной интенсивности изнашивания (I_h мкм/км) от контактного давления (P МПа), в условиях сухого трения углепластика УПФС по стали 14X17H2, скорость скольжения 1 м/с, при различных температурах.

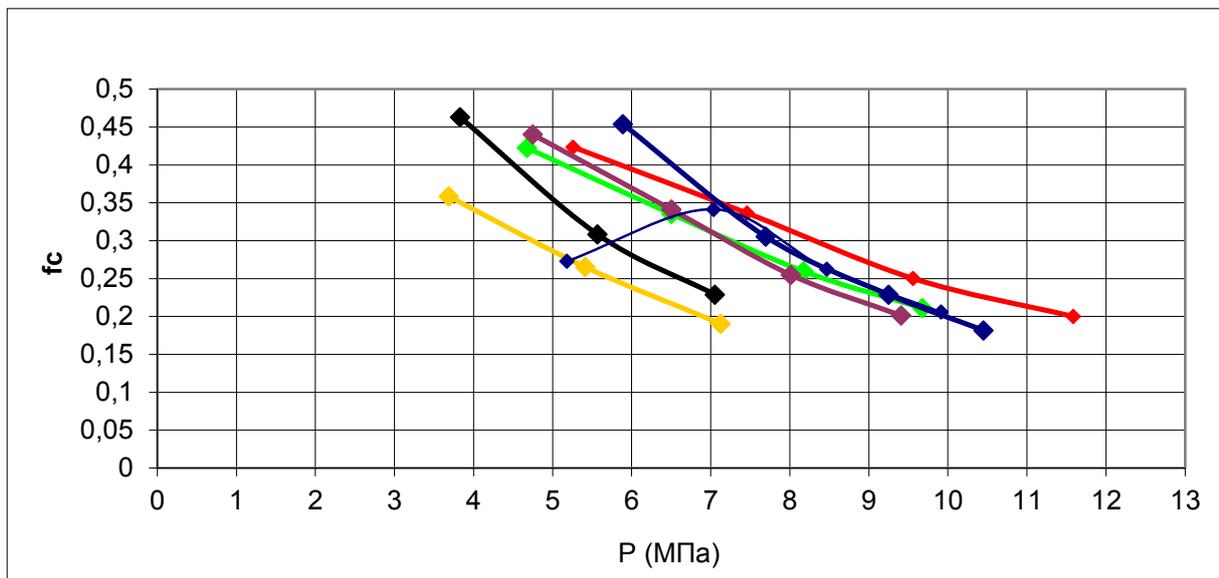


Рисунок 4.13. Зависимость коэффициента трения (f_c) от контактного давления (P МПа), в условиях сухого трения по стали 14X17H2, скорость скольжения 1 м/с при различных температурах.

Действительно, после окончания триботехнических испытаний на поверхности стального контртела визуально наблюдается четкий след трения в виде тонкого слоя полимерного материала. Этот слой характеризуется высокой адгезией к поверхности металла. За счет образования этого устойчивого слоя переноса происходит глубокое изменение качественного характера процесса трения, а следовательно, и количественных характеристик этого процесса.

Наименьшая интенсивность изнашивания при температуре 150°C объясняется тем, что трение уже происходит по второму режиму, но углепластик при данной температуре еще незначительно потерял свои прочностные характеристики.

Дополнительно были проведены сравнительные триботехнические испытания углепластика УПФС с импортными аналогами антифрикционных материалов на основе полифениленсульфида и высокомодульной ткани по стали марки 14X17H2. Для сравнения были взяты углепластики из препрегов фирмы Porsher Industries(Pipreg) и ХК «Композит»(Саржа_276). Из полученных зависимостей интенсивности изнашивания(рисунок 4.14) и коэффициента трения(рисунок 4.15) от контактных давлений видно, насколько важен правильный выбор армирующего материала для триботехнических свойств.

В теплостойком углепластике марки УПФС, как указывалось выше, в качестве армирующего материала использована низкомодульная ткань марки УРАЛ Т-15. Для углепластики фирмы Porsher Industries(Pipreg) и ХК «Композит»(Саржа_276) используется высокомодульная ткань с типом плетения саржа.

Во всем диапазоне нагрузок углепластик УПФС на основе низкомодульной углеродной ткани показывает интенсивность изнашивания и коэффициент трения намного ниже, чем у углепластиков на основе высокомодульной ткани.

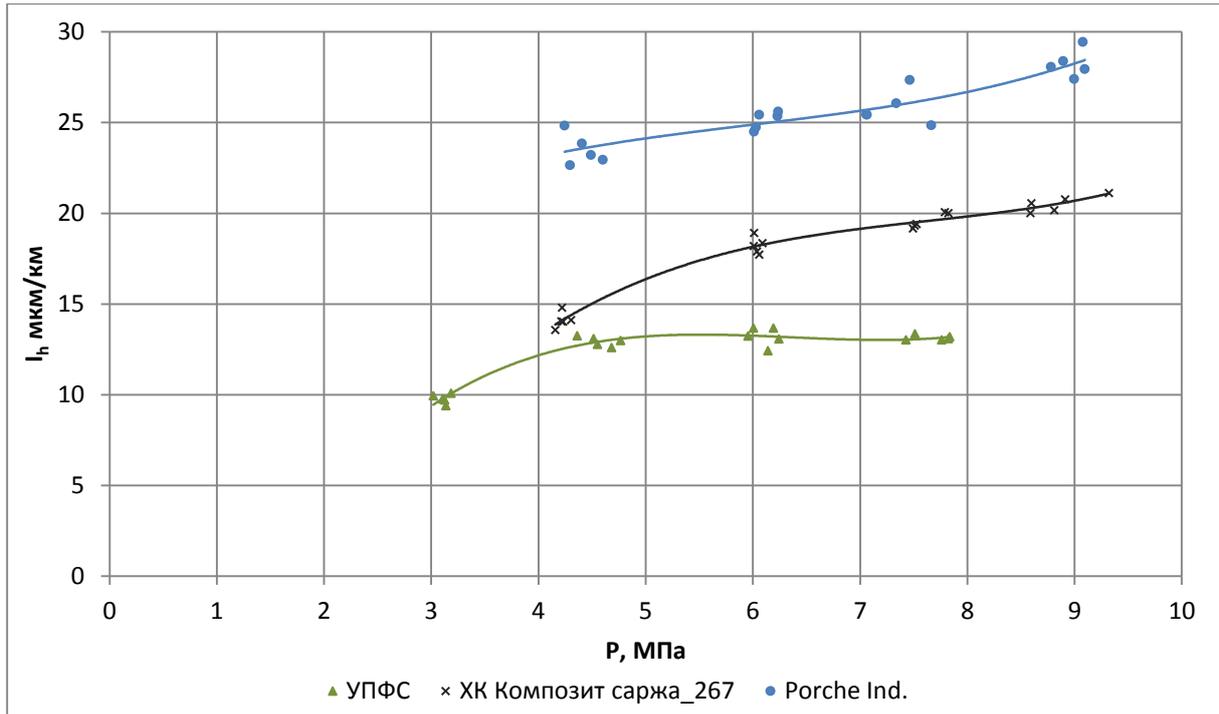


Рисунок 4.14. Зависимость линейной интенсивности изнашивания (I_h мкм/км) от контактного давления (P МПа), в условиях сухого трения по стали 14X17H2, скорость скольжения 1 м/с.

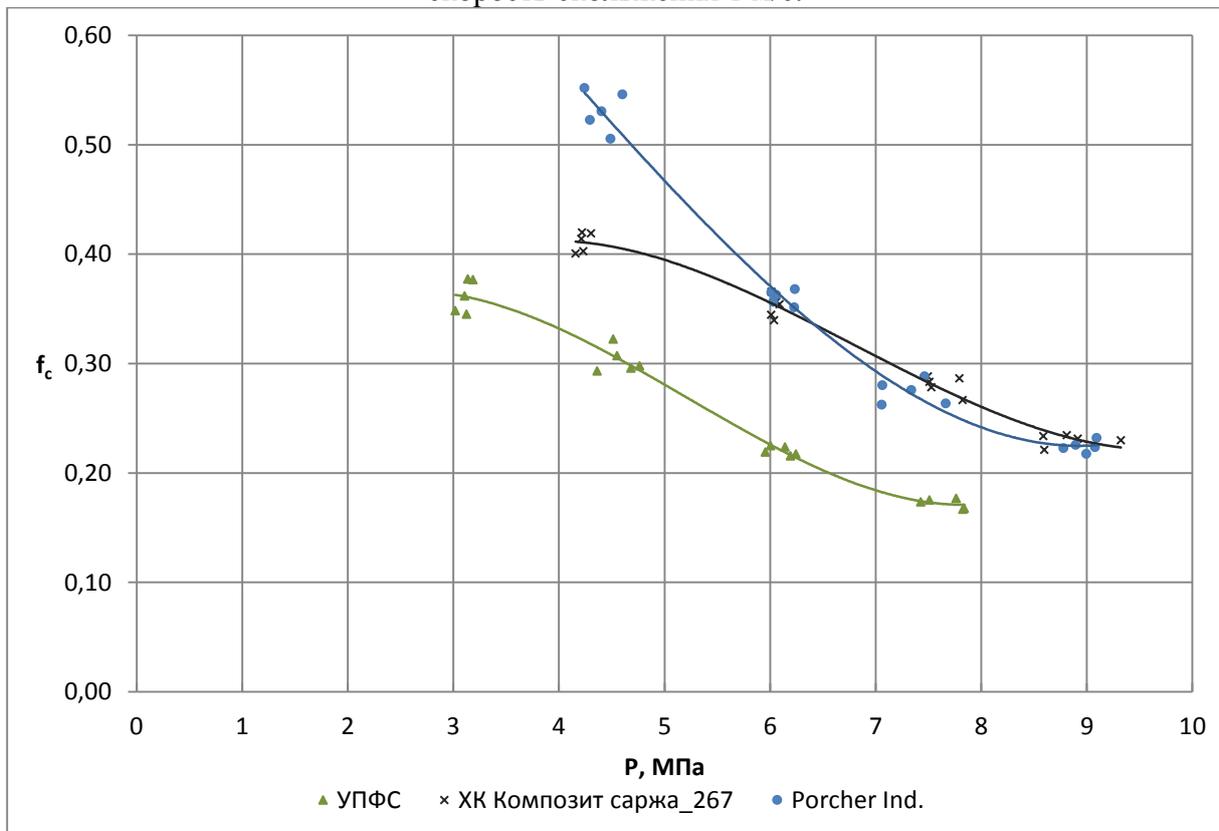


Рисунок 4.15. Зависимость коэффициента трения (f_c) от контактного давления (P МПа), в условиях сухого трения по стали 14X17H2, скорость скольжения 1 м/с.

4.5. Исследование поверхности трения антифрикционного теплостойкого углепластика.

Утверждение о механизме изнашивания подтверждается снимками поверхности трения, полученными с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Для сравнения на рисунке 4.16 приведены фотографии поверхности фенольного углепластика ФУТ. Видно, что поверхность трения углепластика УПФС – сглаженная, а на поверхности трения ФУТ видны куски ломаных волокон и связующего.

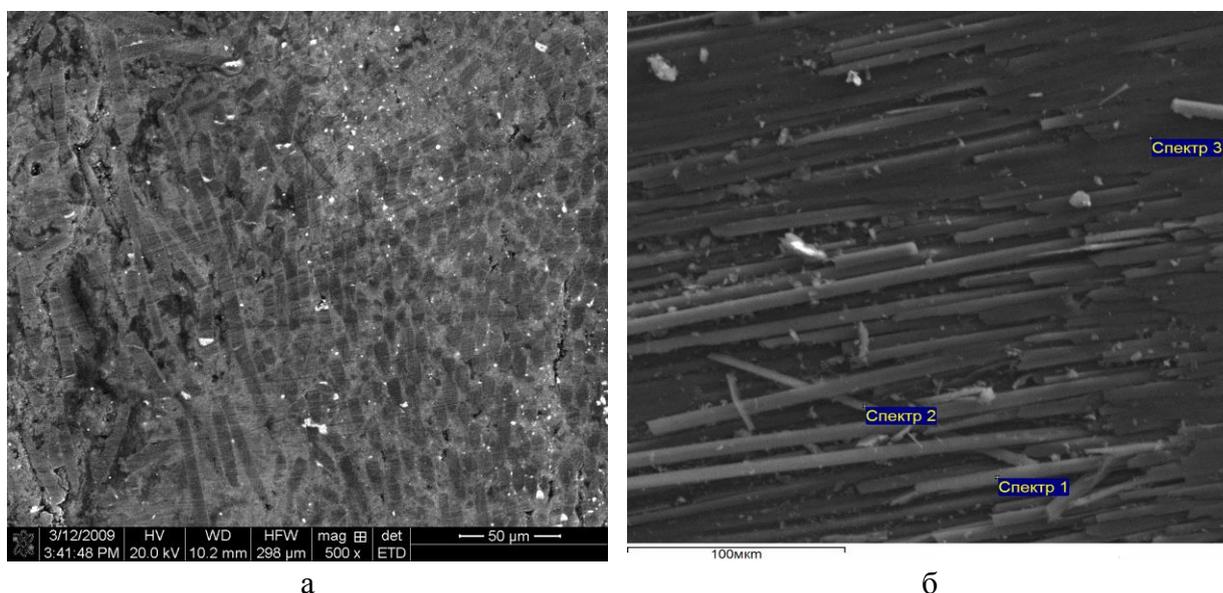


Рисунок 4.16. Поверхность трения УПФС(а) и ФУТ(б) полученные с помощью РЭМ.

4.6. Выводы

1. На основе анализа литературных данных и экспериментальных исследований, а также по совокупности технологических свойств в качестве теплостойкой термопластичной матрицы был выбран полифениленсульфид. Частично-кристаллический ПФС характеризуется стабильным поведением в условиях трения по стали и высокой износостойкостью в диапазоне температур до 200°C;
2. С помощью методов термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии были определены температуры релаксационных переходов теплостойкой матрицы. Для полифениленсульфида температура

начала термодеструкции T_0 510°C, температура стеклования T_g 93°C, температура кристаллизации $T_{кр}$ 135-220°C и температура плавления $T_{пл}$ 282°C;

3. Проведены исследования физико-механических свойств углепластика УПФС от температуры от 20°C до 210°C, влияния длительной выдержки в теплостате (200°C, 216 часов) на прочностные показатели углепластика УПФС. Установлено, что при температуре стеклования аморфной фазы прочность ПФС снижается на 45-50%, но кристаллы и армирующая ткань выполняют функцию «арматуры» и обеспечивают достаточно высокие прочностные показатели до 200°C. Выдержка углепластика УПФС в теплостате снижает прочность до 25% в зависимости от температуры испытания;
4. Исследовано влияние водопоглощения при температуре 200°C на размерную стабильность образцов различной формы из углепластика УПФС. Показано, что углепластик УПФС за 216 часов сохраняет высокую размерную стабильность, соответствующую эксплуатационным требованиям. Это обеспечивается за счет высокой водостойкости полимерной матрицы (менее 0,02%), углеродной ткани и метода изготовления углепластика.
5. Проведены лабораторные триботехнические испытания углепластика УПФС в условиях сухого трения при температуре 20-240°C и со смазкой проточной водой. Определено, что трение углепластика УПФС происходит по 2 режимам: трение углепластика по металлу и трение углепластика по слою переноса полимера на металле. При переходе от первого режима ко второму коэффициент трения уменьшается в 2 раза (от 0,35 до 0,17). При испытаниях в условиях сухого трения базовые углепластики ФУТ и УГЭТ имеют катастрофический износ, в то время как углепластик УПФС стабильно работает до 7,5 МПа. При испытаниях с водяной смазкой интенсивность изнашивания УПФС по сравнению с базовыми углепластиковыми ФУТ и УГЭТ в 1,5 и 3 раза ниже соответственно.

6. В результате лабораторных триботехнических испытаний установлено, что углепластик УПФС стабильно работает до температуры 240°C при контактном давлении 7 МПа. При этом минимальная интенсивность изнашивания наблюдается при температуре 150°C. Это объясняется тем, что при данной температуре прочностные и антифрикционные характеристики углепластика сохраняют достаточно высокий уровень;
7. Проведены сравнительные лабораторные триботехнические испытания углепластика УПФС с импортными аналогами композитов на основе частично-кристаллического полифениленсульфида и высокомодульных углеродных тканей. Показано, преимущество низкомодульной углеродной ткани в качестве армирующего материала для углепластиков антифрикционного назначения. Это преимущество объясняется высокоразвитой наноструктурой характерной для низкомодульной углеродной ткани.
8. Исследования поверхности трения антифрикционного углепластика УПФС в сравнении с базовым углепластиком ФУТ. Поверхность трения углепластика УПФС подтверждает правильность вывода о двух режимах механизма трения.

Глава 5. Разработка технологического процесса получения и переработки ПКМ на основе полифениленсульфида.

Технологию изготовления подшипников из углепластика УПФС условно можно разделить на 3 этапа:

- Первый этап заключается в изготовлении препрега по расплавной технологии.
- Второй этап - горячее прессование.
- Третий этап - ультразвуковой контроль заготовок и механическая обработка.

5.1. Изготовление препрега по расплавной технологии.

На рисунке 5.1 показана принципиальная схема пропиточной машины марки ТМА-600-1 фирмы «MIKROSAM» (Македония), разработанной специально для одноэтапного процесса пропитки тканей (стекло, уголь, арамид) с использованием термопластичных порошковых систем.

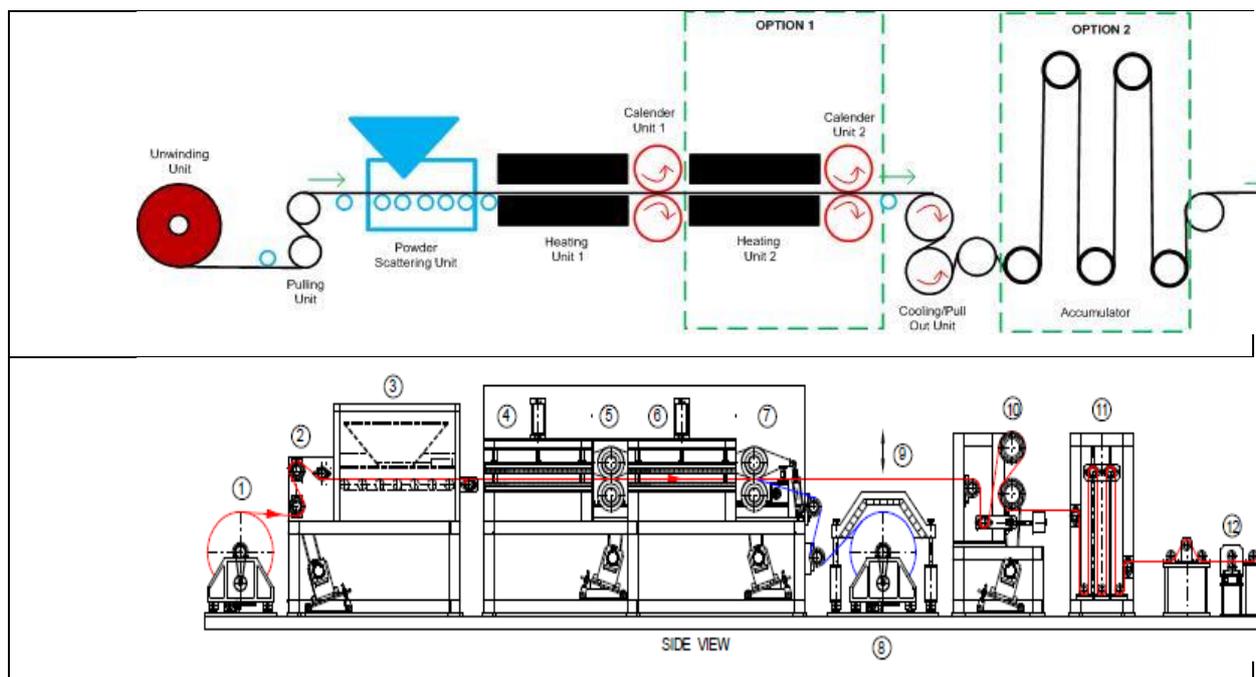


Рисунок 5.1. Схема пропиточной машины из расплава модели ТМА-600-1.

Ниже представлены основные характеристики оборудования:

Максимальный вес ткани : 400 г/м²;

Максимальная ширина препрега: 600 мм;

Скорость процесса: 0 - 3 м/мин;

Температура нагрева: 60-400°C;

Температура валиков каландра: 80 - 250°C;

Базовая конфигурация машины состоит из следующих агрегатов:

- Разматывающее устройство. Используется для разматывания ткани. Станция оборудована одновальным разматывателем. Валик для ткани поддерживается пневматическим валом (диаметров 76,2мм) расположенном на паре самозакрывающихся фиксаторов для обеспечения легкой и быстрой установки. Максимальный диаметр емкости/вместимости – 600мм. Максимальный вес вместимости – 100кг. Контроль и регулирование натяжения ленты осуществляется с помощью устройства для натяжения и компенсатором диаметра.
- Устройство распределения порошка по ширине ткани. Обеспечивает заданную величину содержания связующего, точно нанося термопластиковый порошок на движущуюся ткань. Ткань проходит под головкой распределяющей порошок, поддерживающей постоянную скорость и подсоединенной к главной системе автоматического регулирования (сервосистемой) машины. Количество наносимого порошка регулируют с помощью изменяемой частоты вращений распределяющих валиков. Ширина распределения порошка может быть адаптирована к ширине материала с помощью регулировки ширины внутри бункера (бачка) для порошка;
- Нагревательный элемент. Нагревательный элемент оснащен одной зоной ИК нагрева, состоящей из нагревательной панели внутри камеры нагрева. Панель нагрева данного аппарата оснащена ИК нагревателем с керамическим покрытием. Температура данного устройства может регулироваться и управляться отдельно (независимо) с помощью центральной системы управления оборудования. Диапазон нагрева: 80-400°C;
- Каландр. Оснащен двумя стальными опорными плитами, хорошо отполированными валиками (вращающимися цилиндрами) с твердым

хромовым покрытием и рабочей длиной 800мм. Открытие и закрытие вращающихся цилиндров(валиков) осуществляется с помощью гидроустановки с макс давлением 100 кг/см. Расстояние между валиками можно регулировать с помощью микрометрического винта. Диапазон расстояния составляет 0-3 мм. Валики каландра нагреваются изнутри с помощью системы нагрева термомаслом. Температурный диапазон составляет 80-250°C (+/- 3°C);

- Устройство намотки препрега. Используется для намотки препрега на рулон. Устройство расположено перед блоком охлаждения. Установленный вал с диаметром намотки оснащен самозакрывающимся патроном безопасности для легкой и быстрой установки. На вал наматывается рулон с регулируемой шириной от 200 мм - 600 мм. Натяжение намотки контролируется датчиком. Внутри системы встроен инфракрасный нагревательный элемент с отражателем. Цель этого нагревательного элемента нагревать наматываемый рулон препрега до 200°C. Расстояние между блоком отопления и наматываемым препрегом на рулон будет автоматически сохраняться в соответствии с увеличением диаметра рулона.
- Охлаждающее устройство. Охлаждающее устройство оснащено охлаждающими секциями с двумя валиками, секции соединены с станцией охлаждения воды. Температура охлаждения составляет 14-20°C;
- Узел обрезки края. Позволяет обрезать облой. Состоит из группы ножей для резки края препрега до начала обратной перемотки. Система ножей установлена на каждой стороне. Расстояние регулируется, с допуском в пределах 5 мм.
- Узел намотки препрега. Эта устройство используется для намотки пропитанной ткани. Натяжением намотки контролируется датчиком нагрузки. Начало натяжения намотки осуществляется через центральную систему управления системы.

Процесс пропитки из расплава происходит следующим образом: рулон ткани, разматываясь, проходит через дозатор, в котором происходит нанесение полимера на ткань. Далее ткань с полимером проходит через нагревательное устройство, в котором происходит плавление полимера. Расплав полимера вжимается в ткань с помощью 2-х разогретых валков каландра. Затем происходит намотка полученного препрега на заранее подготовленную оправку. Необходимо отметить, что данная технология позволяет получить содержание связующего до 60% масс. Экспериментальным путем было установлено, что наилучшее соотношение связующего и армирующего материала для антифрикционного применения соответствует 40% масс к 60% масс.

5.2. Прямое (компрессионное) горячее прессование.

При компрессионном прессовании материал загружают непосредственно в формующую полость нагретой пресс-формы, после чего проводится смыкание пресс-формы, выдержка материала под давлением и отверждение.

Технологический процесс состоит из следующих операций:

1. Загрузка материала;
3. Смыкание пресс-формы;
4. Нагрев до температуры плавления;
5. Подпрессовка;
6. Выдержка под давлением и отверждение;
7. Размыкание пресс-формы;
8. Извлечение изделия.

Материал(оправка) в матрицу пресс-формы загружается с помощью приспособлений и механизмов, а также вручную. Смыкание пресс-формы и процесс формообразования изделия осуществляется в результате опускания пуансона, закрепленного на подвижной плите пресса, и создания необходимого удельного давления. Удельное давление выбирают, исходя из текучести пресс-материала, конфигурации изделия, а также температуры прессования. Чем больше текучесть, тем меньше требуется давление. В нашем случае это 5-15 МПа в зависимости от конфигурации изделия.

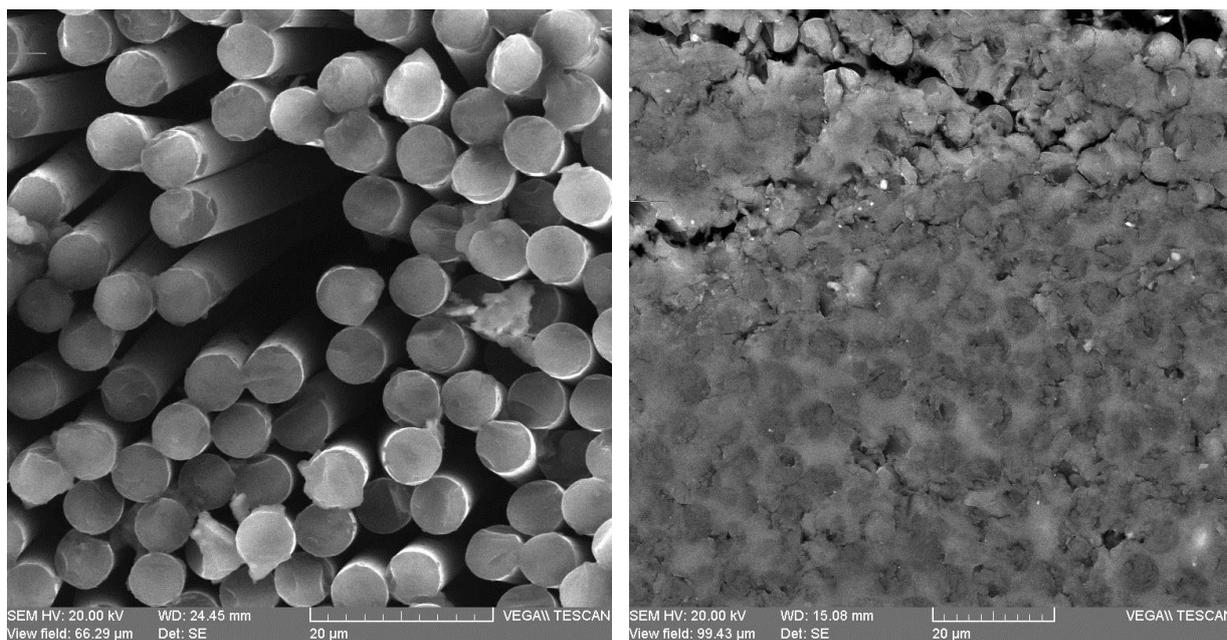
Нагрев до температуры плавления осуществляется за счет электрических тэнов. Подпрессовка проводится через некоторое время после смыкания пресс-формы. Когда пресс-материал нагреется, начинается процесс плавления материала. Выдержку проводят в сомкнутой пресс-форме под давлением.

Температура и режим прессования выбирались исходя из температурных значений, полученных методами ДСК, ТГА. Было установлено (таблица 5.1), что для обеспечения высоких механических свойств, триботехнических и эксплуатационных характеристик необходимо прессование проводить по следующему режиму: нагрев до 320°C и выдержка 60 мин; охлаждение на воздухе до 220°C, выдержка 30 мин; естественное охлаждение.

Таблица. 5.1 - Технологические параметры прессования углепластика УПФС.

Технологические параметры прессования	Режим 1: • нагрев до 300°C; • охлаждение на воздухе до 220°C и выдержка 30 мин; • естественное охлаждение.	Режим 2: • нагрев до 320°C и выдержка 60 мин; • охлаждение на воздухе до 220°C, выдержка 30 мин; • естественное охлаждение.
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	186	280
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	290	386
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	29	35

Были проведены исследования необходимости этапа прессования после намотки втулки. По снимкам поверхности (Рисунок 5.2) видно, что в композите, полученном намоткой, в середине нитей видны зоны, где отсутствует связующее, что в дальнейшем скажется на прочностных характеристиках углепластика при увеличении температуры рабочей среды. В углепластике после этапа прессования такие зоны отсутствуют.



После намотки

После этапа прессования

Рисунок 5.2. Структура углепластика УПФС после намотки и после прессования.

5.3. Ультразвуковой контроль заготовок и механическая обработка

Последним этапом производства изделий из теплостойкого антифрикционного углепластика является ультразвуковой контроль заготовок и механическая обработка.

Ультразвуковой контроль осуществляется с помощью ультразвукового дефектоскопа, например, УД4-Т в соответствии с методикой представленной ниже:

Для выполнения ультразвукового контроля необходимы поверенные дефектоскопы, позволяющие проводить относительные измерения амплитуд сигналов в дБ, прямые преобразователи на частоту 1,25 МГц.

Перед началом контроля заготовку очищают от пыли, грязи и покрывают контактной смазкой (например, маслом или водой) обе поверхности, со стороны которых будет производиться прозвучивание.

Контроль заготовок производится теневым ультразвуковым методом. Объем контроля 100% в соосных точках, с шагом, равным диаметру преобразователя. Настройка чувствительности прибора осуществляется по

стандартному образцу предприятия (СОП), аттестованному ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».

При контроле фиксируют участки нарушений сплошности, в которых прошедший сигнал при теневом методе контроля ослабляется на 20 дБ и более относительно прошедшего через СОП уровня сигнала.

Заготовка считается качественной, если суммарная площадь фиксируемых нарушений сплошности по результатам ультразвукового контроля (УЗК) не более 5% от общей площади.

Результаты контроля и заключение о годности заготовок оформляют в принятом на предприятии порядке и в соответствии с действующей нормативно технической документацией.

Механическая обработка композитов резанием, по сравнению с аналогичной обработкой металлов, как правило, является более трудоемкой и обладает рядом особенностей[69]:

1. Анизотропия свойств материала, обусловленная различием процесса резания вдоль и поперек армирующих волокон, в частности процесса стружкообразования. Схема армирования влияет и на качество получаемой поверхности, поэтому следует учитывать направление обработки относительно направления армирования.

2. Низкая теплопроводность углепластиков, которая обуславливает слабый отвод тепла со стружкой и в обрабатываемое изделие. Это определяет выбор применяемого режущего инструмента, который должен интенсивно отводить выделяющееся в зоне резания тепло.

3. Деструкция связующего при резании, в результате которой образуется вязкотекучий в микрообъемах полимер, который является поверхностно-активным веществом (ПАВ), снижающим поверхностную энергию металла, что облегчает отрыв от его поверхности отдельных микро- и макрочастиц. В результате этого возникает механохимический адсорбционный износ инструмента.

4. Склонность к упругому восстановлению обработанной поверхности углепластиков, приводящая к появлению больших площадок контакта на задних поверхностях инструмента. Это определяет высокий уровень сил резания на задней поверхности инструмента и, как следствие, – высокую интенсивность изнашивания инструмента по задней поверхности.

5. Оборудование для обработки углепластиков должно быть в защищенном исполнении (обеспечивать защиту от графитовой пыли)

6. Опыт механической обработки углепластиков показал, что наиболее эффективным режущим инструментом являются резцы твердых сплавов с пластинами из кубического нитрида бора.

5.4. Выводы

1. Разработана технология изготовления теплостойкого антифрикционного углепластика обеспечивающая высокие механические свойства, триботехнические и эксплуатационные характеристики, за счет выбора оптимального содержания полимерной матрицы - 40% и повышения ее степени кристалличности до 50%.
2. Основываясь на результатах методов термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии было установлено, что для обеспечения высоких механических свойств, триботехнических и эксплуатационных характеристик антифрикционного углепластика УПФС прессование необходимо проводить по режиму: нагрев до 320°C и выдержка 60 мин; охлаждение на воздухе до 220°C, выдержка 30мин; естественное охлаждение.

Глава 6. Стендовые испытания.

6.1. Стендовые испытания упорного подшипника насоса при температурах рабочей среды до 200°C

Стендовые триботехнические испытания термопластичного углепластика марки УПФС в паре со сталью 20Х13 проводились ОАО «ЦКБМ» на стенде марки 521Л, имитирующем работу упорного подшипника центробежного насоса. Типовой образец для испытаний представлен ниже (рисунок 6.1). В качестве контртела использовалось кольцо из коррозионностойкой стали марки 20Х13 с твердостью 30-35 НRC.

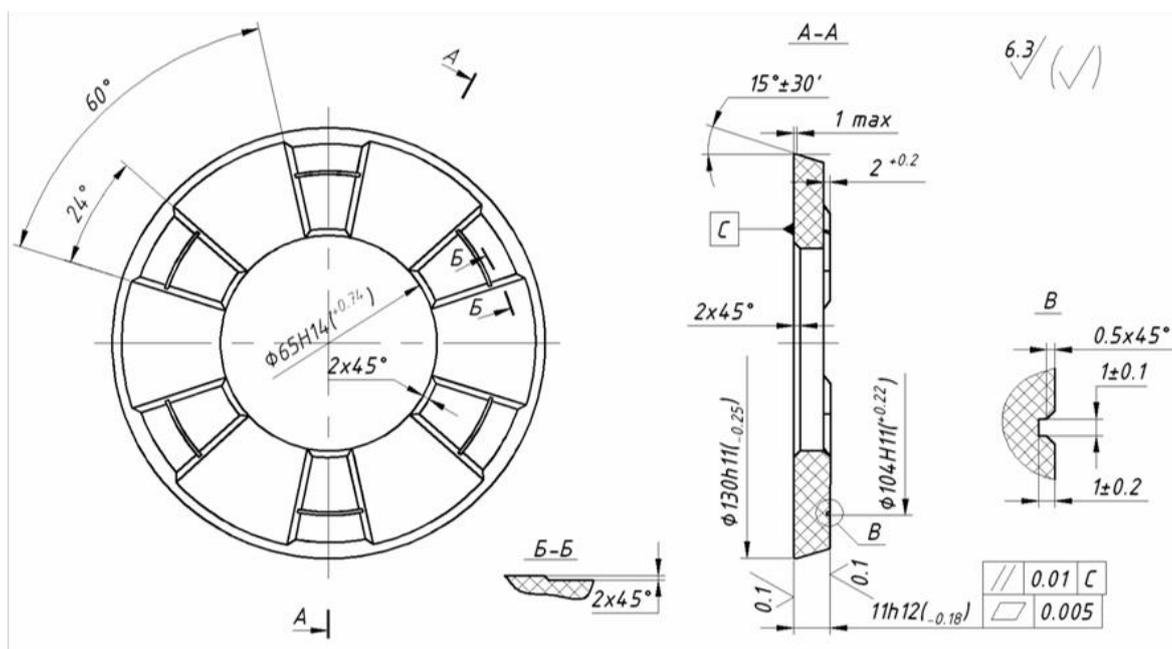


Рисунок 6.1. Образец – углепластик марки УПФС

Целью испытания являлось определение влияния повышенной температуры и агрессивной среды (перегретой обессоленной воды) на триботехнические характеристики теплостойкого антифрикционного углепластика УПФС. Триботехнические испытания проводились при температуре рабочей среды до 200°C, средней скорости скольжения 16 м/с, контактном давлении 0,6-0,9 МПа. Суммарная длительность триботехнических испытаний составила около 200 часов.

Измерения износа на приработке производили после работы при температуре 100...110°C и 186...200°C, суммарная наработка составила за этап приработки составила 32 ч. Результаты испытаний представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 - Результаты испытаний пары трения УПФС - сталь 20Х13.

№ п.п	Наименование этапа	Длительность работы на этапе, ч	Температура рабочей среды, °С	Давление рабочей среды, МПа	Контактные давления, МПа	Коэффициент трения скольжения	Износ за этап, мкм	Средняя скорость изнашивания, мкм/ч
1	Приработка	24	110	0,5	0,6	0,007	<0,5	не более 0,02
		8	190	2,5	0,6	0,008		
2	Работа на режиме	103	200	2.5	0,6	0,008	<0,5	не более 0,005
3	Работа на режиме	65	200	2.5	0,9	0,015	13	0,19

Испытания, проведенные по методике ЦКБМ, показывают, что углепластик марки УПФС в паре со сталью 20Х13 работоспособен при максимально допустимой рабочей температуре воды на стенде (200°C) и удельной мощности трения $PV_{cp} = 9,6$ МПа м/с. Повышение удельной мощности трения до $PV_{cp} = 11,2$ МПа м/с привело к существенному росту интенсивности изнашивания. Очевидно, что предельно допустимые условия эксплуатации находятся в промежутке между этими значениями PV_{cp} . Режим 3 является имитацией аварийной работы подшипника. По триботехническим характеристикам даже при испытаниях при 200°C материал УПФС удовлетворяет эксплуатационным требованиям.

6.2. Стендовые испытания опорных подшипников скольжения паровой турбины.

Перед установкой подшипника из антифрикционного углепластика УПФС в узлы трения паровых турбин были проведены длительные стендовые испытания. Испытания проводились в ОАО «НПО ЦКТИ», на стенде,

имитирующем работу опорного подшипника паровой турбины. Для сравнения были проведены испытания углепластика на основе фенолформальдегидного связующего ФУТ-Б.

Экспериментальный стенд представляет собой ротор на неподвижных опорах качения, охваченный подвижной (плавающей) втулкой, представляющей собой подшипник скольжения со вставками из антифрикционного теплостойкого ПКМ.

В состав стенда входят (рисунок 6.2):

- приводной электродвигатель постоянного тока типа МП 120-3000 ($N = 120$ кВт, $n = 3000$ об/мин) (поз.1);
- корпуса опор ротора (поз.2);
- ротор на роликовых подшипниках (поз.3), установленных в массивных опорах;
- плавающая втулка – исследуемый вкладыш со вставками подшипника скольжения $\varnothing 300$ мм (поз.4);
- несущая конструкция системы вертикального нагружения подшипника (поз.5);
- электромеханическая система нагружения, состоящая из системы рычагов с динамометром (поз.6) и тяг (поз.7), червячного редуктора (поз.8) и электропривода.

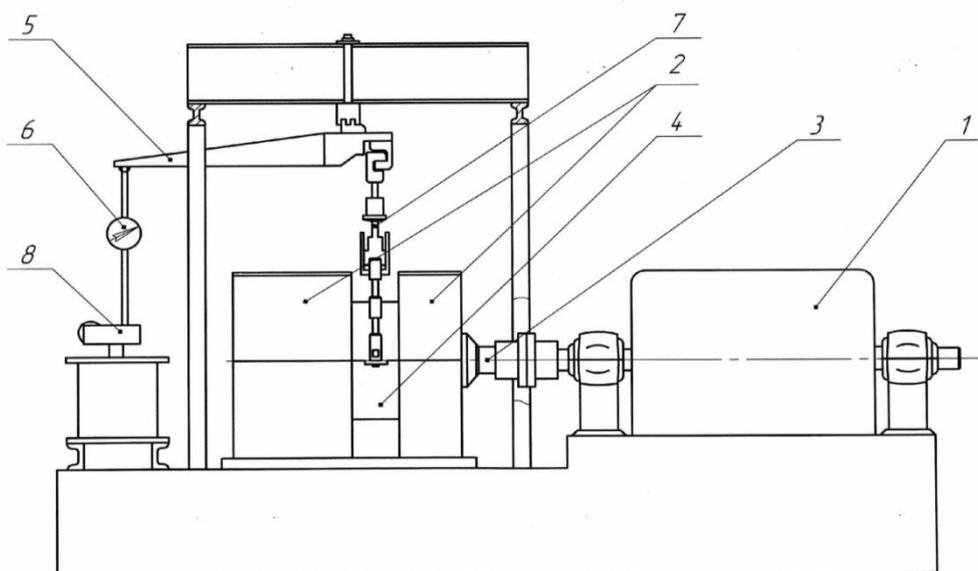


Рисунок 6.2. Схема экспериментального стенда.

Масло в испытуемый подшипник подается из центральной системы маслоснабжения стенда с помощью гибких шлангов, не стесняющих перемещения вкладыша. Число оборотов приводного двигателя стенда может изменяться в диапазоне 280 – 3200 об/мин. Система нагружения подшипника обеспечивает создание нагрузки в вертикальном направлении до 30 т (на данный подшипник Ø 300 мм до 4,76 МПа).

Испытания подшипника скольжения со вставками из антифрикционного теплостойкого ПКМ проводились по методике ОАО «НПО ЦКТИ». Согласно этой программе испытания проводились при следующих условиях и режимах:

- подача масла с температурой 35-45°C;
- давление масла 0,06 – 0,095 МПа;
- расход масла 110 – 160 л/мин;
- удельные нагрузки 2, 2,5, 3, 4 МПа;
- частота вращения 2000, 2500, 3000 об/мин.

Для определения коэффициента трения проводили измерения момента трения пары «вал – вкладыш подшипника с вставками». Момент трения на вкладыше измерялся с помощью динамометра типа ДПУ-05.

Измерения температуры вставок из антифрикционных теплостойких ПКМ осуществляли с помощью хромель-копелевых термопар. Вставки оснащены термопарами на расстоянии 3-4 мм от рабочей поверхности. Показания термопар регистрировались электронным потенциометром типа ЭПП-09.

При испытаниях измеряли также следующие параметры:

- температура смазки на входе в подшипник и на сливе (термопары хромель-копелевые, электронные потенциометры ЭПП-09);
- расход смазки на подшипник (расходомер);
- статическая нагрузка на подшипник (динамометр);
- давление масла на входе в подшипник (манометр).

После проведения испытаний на различных нагрузках и частотах вращения было принято решение о проведении длительных испытаний на рабочих оборотах быстроходных турбоагрегатов (3000 об/мин) с предельной нагрузкой 3,0 МПа. При этом фиксировали все вышеуказанные параметры, и проводился контроль за стабилизацией теплового состояния подшипника и стабильностью заданной нагрузки на подшипник.

На рисунке 6.3 представлены подшипники со вставкой из углепластика ФУТ-Б и УПФС, оснащенные термопарами перед монтажом стенда.



Рисунок 6.3. Оснащение термопарами и состояние поверхности вставки из антифрикционных теплостойких углепластиков ФУТ-Б(слева) и УПФС (справа) до начала проведения испытаний

Результаты испытаний подшипника со вставкой из фенольного углепластика марки ФУТ-Б на переменных оборотах и при различных нагрузках представлены в таблице 6.2. Максимальная температура вставки при нагрузке 3,0 МПа на частоте 3000 об/мин составила 73°C.

На втором этапе испытаний были проведены длительные испытания подшипника из углепластика ФУТ-Б на 3000 об/мин с предельной нагрузкой 3,0 МПа, температура и давление масла на входе в пределах $T=38-45^{\circ}\text{C}$, $P=0,065-0,08$ МПа. Суммарная наработка опорного подшипника составила 27 часов. Максимальная температура вставки составила 64°C.

Таблица 6.2 - Результаты испытаний подшипника скольжения паровых турбин из антифрикционного теплостойкого углепластика марки ФУТ-Б

$P_{уд}$, МПа	n , об/мин	$T_{м.вх}$, °C	$P_{м.вх}$, МПа	Q , л/мин	T_{max} , °C
2,0	2000	38,5	0,07	108	56
	2500	39	0,07	112	59,5
	3000	39	0,07	113	63,5
2,5	2000	39	0,07	110	67
	2500	39	0,07	110	67
	3000	39	0,07	112	68
3,0	2000	40	0,07	110	72
	2500	40	0,07	112	73
	3000	40	0,07	115	73

Примечание: G - суммарная нагрузка на подшипник, тс; $P_{уд}$ - удельная нагрузка на подшипник, МПа; n - частота вращения, об/мин; $P_{м.вх}$ - давление масла на входе, МПа; Q - расход масла на входе, л/мин; t_{max} - температура вставки подшипника, °C.

Испытания подшипника скольжения со вставками из антифрикционного теплостойкого углепластика УПФС проводили при вращении вала на частотах 2000, 2500, 3000 об/мин, при удельных нагрузках 2, 2,5, 3 и 4 МПа и при температуре масла на входе 35 – 38°C.

Результаты испытаний подшипника со вставкой из углепластика УПФС на переменных оборотах и при различных нагрузках представлены в таблице 6.3.

Максимальная температура вставки при нагрузке 4 МПа на частоте 3000 об/мин составила 55°С.

Таблица 6.3 - Результаты испытаний подшипника скольжения паровых турбин из антифрикционного теплостойкого углепластика марки УПФС.

Руд, МПа	n, об/мин	T м.вх, °С	Pм.вх, МПа	Q, л/мин	T max, °С
2,0	2000	35	0,071	163	46
	2500	35	0,070	160	49
	3000	36	0,088	170	51
2,5	2000	36	0,085	180	48
	2500	37	0,080	175	50
	3000	37	0,075	172	52
3,0	2000	37	0,081	170	49
	2500	37	0,080	170	49
	3000	38	0,076	170	53
4,0	2000	35	0,080	145	52
	2500	35	0,075	147	53
	3000	36	0,075	156	55

На втором этапе проводили длительные испытания подшипника из углепластика УПФС при 3000 об/мин с нагрузкой 3 МПа, температура и давление масла на входе в пределах $T=35-45^{\circ}\text{C}$, $P=0,072-0,075$ МПа. Суммарное время работы подшипника 8 часов. Максимальная температура вставки составила 59°С. На рисунке 6.4. показаны подшипники из углепластиков ФУТ-Б и УПФС после испытаний.

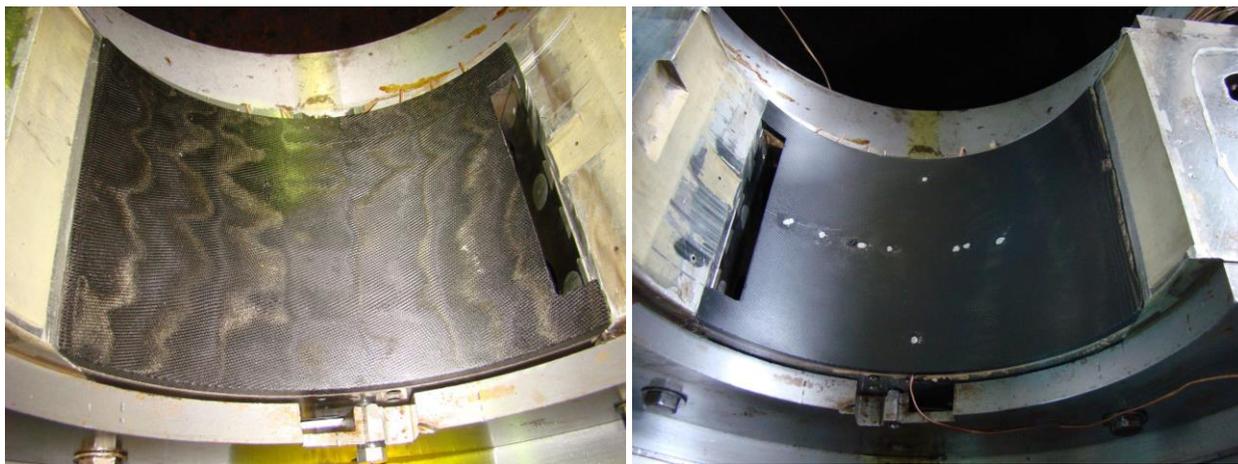


Рисунок 6.4. Состояние поверхности вставок из антифрикционных теплостойких углепластиков ФУТ-Б(слева) и УПФС (справа) после испытаний.

На третьем этапе проводили испытания при скудной смазке, имитирующие выбег турбоагрегата с 3000 об/мин до 500 об/мин с удельной нагрузкой на подшипник из углепластика УПФС 2,5 МПа. Целью данных испытаний было определение минимального расхода смазки, при котором температура вкладыша подшипника из углепластика УПФС превысит 100°C. Результаты испытаний представлены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 - Результаты испытаний при скудной смазке подшипника скольжения паровых турбин из антифрикционного теплостойкого углепластика марки УПФС

Р, МПа	п, об/мин	Т м.вх, °С	Рм.вх, МПа	Q, л/мин	Т max, °С
2,5	3000	35	0,075	170	51
	3000	37	0,023	65	55
	3000	37	0,019	60	58
	2500	37	0,018	62	53
	2000	37	0,018	62	50
	1500	37	0,018	60	48
	1000	37	0,019	58	49
	500	37	0,022	55	52

Таким образом, при расходе ~60 л/мин, который более чем в 3 раза ниже расхода (200-250 л/мин) на подшипник Ø300 мм на реальной турбине, значительной удельной нагрузке 2,5 МПа подшипник из углепластика УПФС

показал высокую работоспособность и низкую температуру рабочей поверхности.

В таблице 6.5 представлены сравнительные результаты испытаний различных материалов, из которых были изготовлены рабочие поверхности подшипников скольжения: Баббит Б83, Баббит «ТЕГОSTAR», углепластик ФУТ-Б, углепластик УПФС. Сравнение проводилось по максимальным температурам рабочей поверхности при различных удельных нагрузках ($P_{уд.}$) на разных частотах вращения ротора.

Таблица 6.5 - Таблица сравнения материалов рабочей поверхности подшипников скольжения по параметрам измерения при различных удельных нагрузках ($P_{уд.}$) на разных частотах вращения ротора

P, МПа	Измеряемая величина	Материал рабочей поверхности подшипника скольжения											
		Баббит Б83			Баббит «ТЕГОСТАР»			Углепластик ФУТ-Б			Углепластик УПФС		
		Частота, об/мин.											
		2000 об/мин	2500 об/мин	3000 об/мин	2000 об/мин	2500 об/мин	3000 об/мин	2000 об/мин	2500 об/мин	3000 об/мин	2000 об/мин	2500 об/мин	3000 об/мин
2	Температура, °С	91	99	>100	64	67	70	56	60	64	46	49	51
2,5	Температура, °С	Данные нагрузки не достигнуть в связи с высокой температурой рабочей поверхности подшипника скольжения			72	78	84	67	67	68	48	50	52
3	Температура, °С				80	84	87	72	73	73	50	51	53
4	Температура, °С	Испытания не проводились									53	55	55

Дополнительно были проведены испытания на определение коэффициента трения страгивания (таблица 6.6). Значение коэффициента трения покоя определялось соотношением усилия преодоления силы трения в подшипнике к статической нагрузке на подшипник и рассчитывалось по формуле:

$$k_{\text{ТР.П.}} = \frac{F_2 \frac{0,93}{0,15}}{F}, \text{ где: } F_2 - \text{ значение усилия преодоления силы}$$

трения в подшипнике, измеряемое динамометром;

0,93 м / 0,15 м – соотношение длин плеч (см. рисунок 6.5);

F – статическая нагрузка на подшипник.

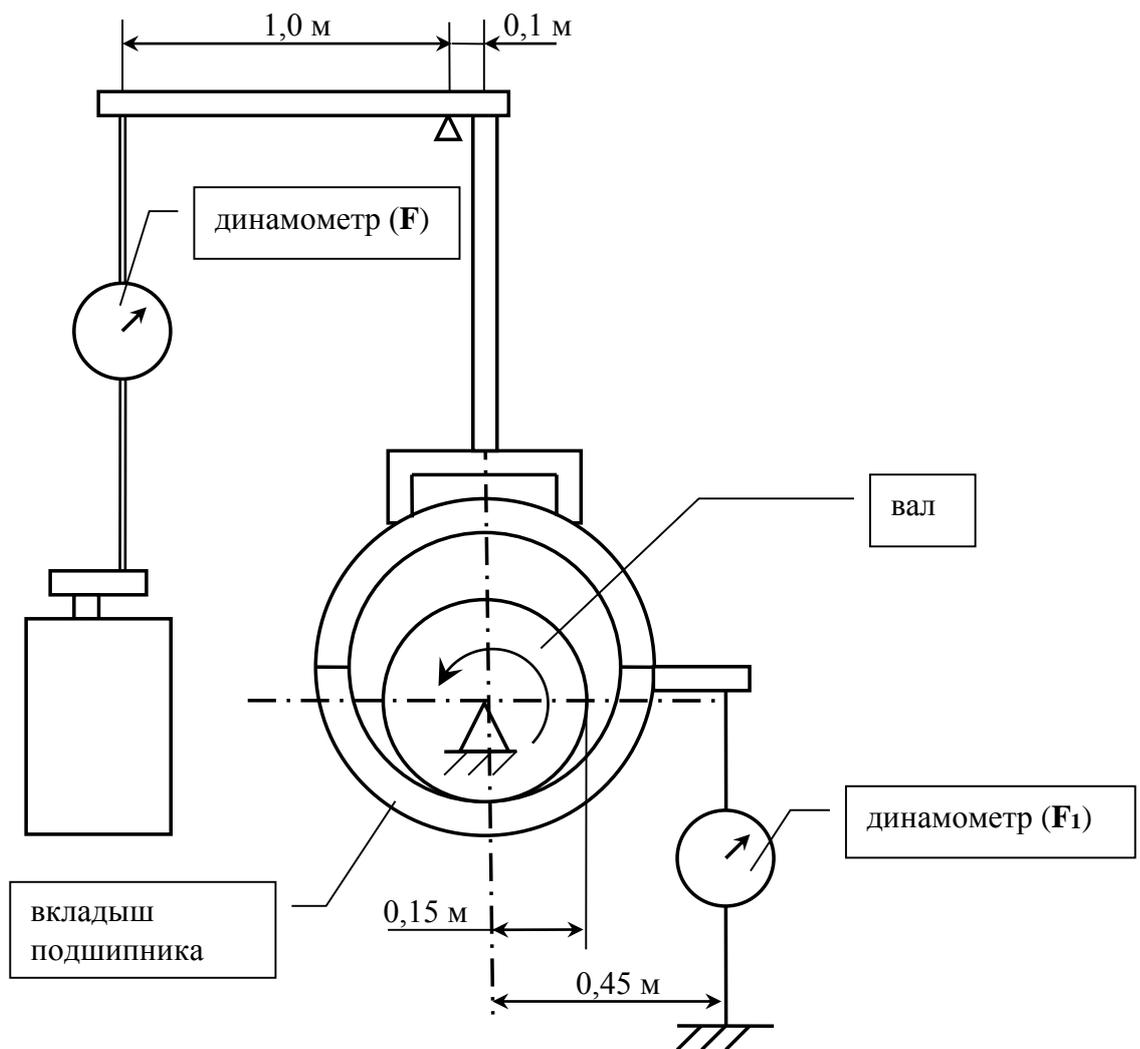


Рисунок 6.5. Схема нагружения стэнда и измерения усилий при определении коэффициента трения.

Видно, что углепластик УПФС при данных нагрузках практически не изменяет своего коэффициента трения страгивания, величина которого остается в 2 раза ниже значений для баббита.

Таблица 6.6 - Таблица сравнения материалов рабочей поверхности подшипников скольжения по коэффициенту трения при страгивании.

Руд., МПа	Параметр измерения	Материал рабочей поверхности подшипника скольжения	
		Баббит Б83	Углепластик УПФС
0,48	Коэффициент трения страгивания	0,256	0,128
0,79	Коэффициент трения страгивания	0,267	0,130
1,59	Коэффициент трения страгивания	При данной нагрузке не стронуть с места	0,136

Таким образом, проведенные испытания показали высокую работоспособность опорных подшипников паровых турбин, изготовленных из углепластиков ФУТ-Б и УПФС, и возможность их применения взамен традиционных баббитовых. Лучшие результаты получены при испытаниях подшипников из углепластика УПФС. Преимущества использования антифрикционных теплостойких углепластиков в условиях совместного действия горячего низковязкого турбинного масла, высоких скоростей скольжения (50-70 м/с) и значительных контактных давлений (3-4 МПа) связаны со своеобразной наноструктурой низкомолекулярных (карбонизованных) углеродных волокон. Известно, что эти волокна имеют развитую пористую структуру, в которой поры диаметром 2-4 нм соединены между собой ультрамикропорами диаметром 0,4 нм. Средний радиус микропор (коэффициент Породы (l_p)) составляет 0,33 нм.

Исследованные низкомолекулярные антифрикционные углепластики, независимо от полимерной матрицы, относятся к адсорбентам, при воздействии высоких скоростей скольжения 50-70 м/сек и контактном давлении 3-4 МПа будут поглощать горячее низковязкое масло и образовывать на поверхности трения специфическую защитную «масляную подушку». Эта «масляная подушка» должна обеспечить работоспособность подшипников паровых турбин в аварийной ситуации при отключении насосов и нарушении подачи масла в турбину. Специфика структуры углепластиков и способность образовывать «масляную

подушку» на поверхности трения является преимуществом антифрикционных углепластиков перед баббитом.

Второе преимущество антифрикционных углепластиков, характерно только для углепластиков марки УПФС с матрицей на основе полифениленсульфида. При сухом трении при высоких температурах происходит массоперенос полимера на поверхность стального контртела с образованием пленки полимера, обладающей высокой адгезией к металлу. При этом происходят глубокие изменения процесса трения, связанные с резким снижением коэффициента трения. Способность аморфной части полимера (ПФС) размягчаться (расстекловываться) при совместном действии контактных давлений, повышенных температур и высоких скоростей скольжения (50-70 м/с) будет способствовать стабилизации работы подшипника, паровой турбины, снижать коэффициент трения и интенсивность изнашивания углепластика УПФС в граничных условиях трения.

Проведенные стендовые испытания позволяют надеяться на успех замены баббитовых подшипников паровых турбин на подшипники из теплостойкого углепластика. Причем, подшипники из углепластика марки УПФС закономерно имеют преимущества перед подшипниками из углепластика ФУТ-Б.

6.3. Выводы

1. Проведённые стендовые испытания упорного подшипника центробежного насоса (по методике ОАО «ЦКБМ»), показали, что углепластик марки УПФС в паре со сталью 20Х13 работоспособен при максимально допустимой рабочей температуре воды на стенде (200°С) и удельной мощности трения $PV_{cp} = 9,6$ МПа м/с;
2. В результате стендовых испытаний опорных подшипников паровых турбин в ОАО «НПО ЦКТИ» доказаны высокая работоспособность углепластика УПФС, повышенная несущая способность (до 4 МПа) при минимальном температуре на поверхности подшипника (до 55°С) и возможность применения взамен традиционных баббитовых;
3. Испытания подшипника из углепластика УПФС при скудной смазке (~60 л/мин) показали, что при нагрузке 2,5 МПа и постепенном снижении частоты вращения с 3000 до 500 мин⁻¹ температура поверхности вставки не превысила

58°C. При этом расход смазки был снижен в 3–4 раза относительно расхода смазки в условиях станции.

Глава 7. Промышленное применение разработанного теплостойкого углепластика.

На основании положительных результатов лабораторных и стендовых испытаний в условиях соответствующих реальным эксплуатационным режимам было принято решение о внедрении углепластика УПФС в реальные конструкции подшипников насосов и опор скольжения паровых турбин.

7.1. Применение теплостойкого углепластика УПФС в узлах трения насосов энергетических установок.

Рубашка подшипника пускового устройства питательного насоса ПН-1500-350-4М1

Совместно с ОАО "Пролетарский завод" была разработана конструкция узла трения так называемая «обратная пара» (рисунок 7.1) и отработана технология изготовления подшипника насоса с нанесением материала УПФС на металлическую оправку. Применение обратной пары позволяет надежно закрепить подшипник на валу насоса, а так же повысить теплоотвод и существенно удешевить сам подшипник. На данную разработку в 2011 году получен патент(№ 110150).

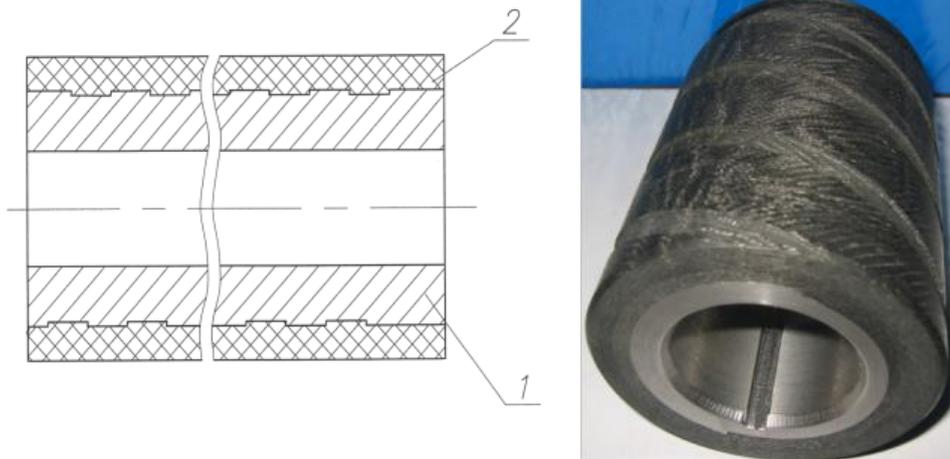


Рисунок 7.1. Конструкция узла трения с использованием углепластика УПФС.

В настоящее время подшипники из углепластика УПФС успешно эксплуатируются в питательном насосе ПН-1500-350-4М1 производства ОАО «Пролетарский Завод» (рисунок 7.2) на Березовской и Нижневартовской ГРЭС(Приложения). Нарботка подшипников на данный момент составила 16500 часов. Питательные насосы предназначены для подачи питательной воды в котлы тепловой электростанции с энергетическими блоками мощностью от 250 МВт до 1200 МВт. Питательные насосы входят в состав турбонасосных и электронасосных агрегатов и устанавливаются в машинном зале электростанции.

Агрегаты КЭНА предназначены для работы в составе турбоустановки во втором контуре энергоблока с реакторной установкой. КЭНА 2245-220 предназначен для перекачивания конденсата из подогревателя низкого давления смешивающего типа (ПНД-2) через ПНД-3 и ПНД-4 в деаэратор. КЭНА 2000-100 предназначен для откачивания основного конденсата из конденсатора турбины и подачи его через блочную обессоливающую установку (БОУ), конденсатор пара уплотнений (КПУ) и подогреватель низкого давления (ПНД-1) в ПНД-2.

КЭНА 2245-220 и КЭНА 2000-100 являются агрегатами вертикального исполнения. Насосы центробежные, многоступенчатые, двухкорпусные; опорой ротора служат подшипники. Нижний подшипник – скольжения на перекачиваемой жидкости, верхний – качения на жидкой смазке.

7.2. Применение теплостойкого углепластика УПФС в опорах скольжения подшипника турбогенератора

Совместно с ОАО "НПО ЦКТИ им. И.И. Ползунова" была разработана конструкция опоры скольжения из углепластика УПФС для турбогенераторов с диаметром шейки вала 300 и 600 мм (рисунок 7.3).

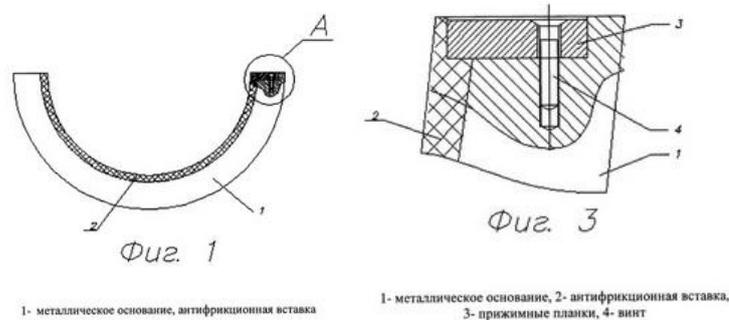


Рисунок 7.3. Опора скольжения турбогенератора.

Данные разработки защищены патентами «Разъемный вкладыш опорного подшипника», патент №1333573, «Вкладыш опорного подшипника», патент №146101) и внедрены в конструкцию турбогенератора АР-6 производства ОАО «КТЗ», на ТЭЦ ОАО «НПО ЦКТИ (рисунок 7.4, Приложения), который уже успешно отработал в течении 3400 часов и после замеров будет передан для дальнейшей эксплуатации.



Рисунок 7.4. Турбогенератор АР-6 производства ОАО «КТЗ» и опора скольжения из углепластика УПФС.

7.3. Выводы

1. Осуществлена практическая реализация разработок и внедрение подшипников скольжения из антифрикционного теплостойкого углепластика в:
 - питательных насосах Нижневартовской ГРЭС, Березовской ГРЭС;
 - конденсатных насосах Нововоронежская АЭС-2, Ленинградской АЭС-2;
 - опорах скольжения турбогенератора АР-6 производства ОАО «КТЗ», на ТЭЦ ОАО «НПО ЦКТИ»;
2. Разработаны новые технические решения для конструкций подшипников скольжения насосов и опор скольжения паровых турбин. Для подшипников скольжения насосов разработана конструкция обратной пары трения, которая за счет снижения толщины слоя углепластика позволяет надежно крепить подшипник на валу насоса и повысить теплоотвод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Решена актуальная научная проблема – создан и внедрен в турбостроении, насосостроении теплостойкий, высокопрочный антифрикционный углепластик на основе частично-кристаллической матрицы (полифениленсульфид) и низкомолекулярных углеродных волокон с высокоразвитой наноструктурой.
2. Сформулированы, научно обоснованы и экспериментально проверены критерии выбора теплостойкой полимерной матрицы и армирующей углеродной ткани, обеспечивающие высокие механические свойства, триботехнические и эксплуатационные характеристики:
 - молекулярная и надмолекулярная структура частично-кристаллической термопластичной матрицы должны обуславливать стабильные триботехнические характеристики узла трения в интервале температур до 200°C.
 - углеродные волокна, для облегчения реверсивного перехода перекачиваемой (смазывающей) жидкости (перегретая вода, масло и др.) в процессе фрикционного взаимодействия, должны иметь удельную пористость более 100-150 м²/г, предельный объем сорбционного пространства W_s (по парам воды) более 0,2 см³/г, средний радиус микропор (коэффициент Поруду l_p) 0,5-2,0 нм;
3. Исследованы зависимости физико-механических свойств и триботехнических характеристик антифрикционного углепластика от температуры. Выявлено, что при температуре 210°C прочность при сжатии 140 МПа, что составляет 40% от исходной. Данное значение прочности удовлетворяет техническим требованиям, предъявляемым к «горячим» подшипникам насосов.
4. Исследованы механизм изнашивания, структура поверхности трения углепластика методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа. Показано, что в условиях сухого трения на поверхности трибоконтакта образуется слой массопереноса полимера, что приводит к снижению коэффициента трения в 2 раза.

5. Выявлены особенности влияния сорбции воды на размерную стабильность теплостойкого антифрикционного углепластика на основе полифениленсульфида в условиях работы при повышенных температурах. Установлено, что углепластик УПФС сохраняет высокую размерную стабильность, соответствующую эксплуатационным требованиям, за счет высокой водостойкости полимерной матрицы (менее 0,02%), углеродной ткани и технологии изготовления углепластика;
6. Разработана технология изготовления теплостойкого антифрикционного углепластика обеспечивающая высокие механические свойства, триботехнические и эксплуатационные характеристики, за счет выбора оптимального содержания полимерной матрицы - 40% и повышения ее степени кристалличности до 50%. Прессование углепластика УПФС необходимо проводить по режиму: нагрев до 320°C и выдержка 60 мин, охлаждение на воздухе до 220°C, выдержка 30 мин; естественное охлаждение;
7. На основе результатов материаловедческих исследований разработаны новые технические решения для конструкций подшипников скольжения насосов и опор скольжения паровых турбин. Для подшипников скольжения насосов разработана конструкция обратной пары трения, которая за счет снижения толщины слоя углепластика позволяет надежно крепить подшипник на валу насоса и повысить теплоотвод;
8. На основании длительных стендовых испытаний упорного подшипника центробежного насоса (по методике ОАО «ЦКБМ»), доказана работоспособность углепластика марки УПФС в паре со сталью 20Х13 при максимально допустимой рабочей температуре воды на стенде (200°C) и удельной мощности трения $PV_{cp} = 9,6$ МПа м/с;
9. В результате стендовых испытаний опорных подшипников паровых турбин в ОАО «НПО ЦКТИ» доказаны работоспособность углепластика УПФС, повышенная несущая способность (до 4 МПа) при минимальном температуре на поверхности подшипника (до 55°C) и возможность применения взамен традиционных баббитовых;

10. Осуществлена практическая реализация разработок и внедрение подшипников скольжения из антифрикционных теплостойких углепластиков в питательных насосах Нижневартовской ГРЭС, Березовской ГРЭС, в конденсатных насосах Нововоронежской АЭС-2, Ленинградской АЭС-2 и опорного подшипника для задней опоры генератора турбины АР-6 производства ОАО «КТЗ», на ТЭЦ ОАО «НПО ЦКТИ»;
11. Под руководством и при непосредственном участии автора разработана техническая документация (ТУ2256-062-07516250-2011, ТУ5.966-11988-2010), включающая технические условия на созданный материал и различные типы изделий;
12. Результаты проведенной работы отражены в одном справочнике и 22 публикации в научно-технических журналах. Отдельные разделы работы докладывались на 8 различных всероссийских и международных научных конференциях и семинарах. Новизна разработанного углепластика подтверждена 3 патентами РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крыжановский В. К., Бурлов В. В., Паниматченко А. Д., Крыжановская Ю. В. Технические свойства полимерных материалов: Учеб.-справ. пособие. 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 стр.
2. Гаркунов Д. Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1999. – 315 с.
3. Богун В.С., Бахарева В.Е., Анисимов А.В. Подшипники скольжения из антифрикционных углепластиков для центробежных насосов энергетических установок. - Вопросы материаловедения, № 1(61), 2010. – С. 60 – 66.
4. Воскресенский В.А., Дьяков В.И. Расчет и проектирование опор скольжения. Справочник. – М. Машиностроение, 1980.
5. Рубин М.Б., Бахарева В.Е. Подшипники в судовой технике. Справочник. – Л.: Судостроение. -1987.- 344с.
6. Материалы для судостроения и морской техники. Справочник. Под ред. И.В.Горынина. – СПб: НПО «Профессионал», 2009. - Т.2 – С.381-433.
7. Кузнецов А.А., Семенова Г.К., Свидченко Е.А. Конструкционные термопласты как основа для самосмазывающихся полимерных композиционных материалов антифрикционного назначения // Вопросы материаловедения. – 2009.- №1(57) - С.116 -126.
8. Хатипов С.А. Фторопласт: закалка радиацией // Химия и жизнь. – 2009. - №8 – С.4-7.
9. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов: Учебно – справочное пособие.-СПб.: Профессия. – 2003. – 240с.
10. Триботехнические свойства антифрикционных самосмазывающихся пластмасс: Обзорн. Информ./Госстандарт: Под ред. Г.В.Сагалаева, Н.Л.Шембель. – М:Изд-во стандартов. – 1982. - 64с.
11. Вязанкин В.В., Мотков Л.Л. Исследование пары трения фторопласт 7В-2А – сталь 25Х17Н2Б - Ш на водяной смазке // Вопросы материаловедения. – 2006.- №2(46) - С.119 -126.
12. Интернет- сайт фирмы Sabic <http://sabic-ip.com>
13. Бузник В.М., Юрков Г.Ю. Применение фторполимерных материалов в трибологии, состояние и перспективы. - Вопросы материаловедения, № 4(72),

2012. – С.133 – 150.

14. Интернет- сайт фирмы Quadrant EPP <http://quadrantepp.com>
15. Хатилов С.А., Серов С.А., Садовская Н.В. Новый класс износостойких материалов, полученных радиационной модификацией политетрафторэтилена в расплаве. - Вопросы материаловедения, № 4(72), 2012. – С.191 – 203.
16. Интернет- сайт фирмы Degussa HPP <http://degussa-hpp.com>.
17. Юдин В.Е., Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Лишевич И.В., Попова Е.Н. Сравнительные исследования вязкоупругих и трибологических характеристик углепластиков на основе теплостойких полимерных связующих. - Вопросы материаловедения, № 1(57), 2009. – С.132 – 139.
18. Интернет- сайт компании «Девятый элемент» <http://www.9element.ru>
19. Интернет- сайт BASF: <http://www.plasticsportal.net/wa/plastics-supplier/engineering-plastics.htm>
20. Интернет- сайт фирмы Тикона: <http://www.ticona.com>
21. Интернет- сайт фирмы Solvay Advanced Polymers <http://solvayadvancedpolymers.com>
22. Интернет- сайт фирмы Victrex <http://www.victrex.com>
23. Бахарева В.Е., Лишевич И.В., Саргсян А.С. Применение нового износостойкого углепластика для подшипников паровых турбин// Труды V Международного симпозиума по транспортной триботехнике «ТРАНСТРИБО» «Повышение износостойкости и долговечности машин и механизмов на водном транспорте», 10 – 11 окт. 2013г. – СПб, 2013. – С.92 – 92.
24. Барвинский И.А., Барвинская И.Е, Справочник по литьевым термопластичным материалам, Интернет-ресурс: <http://www.barvinsky.ru/guide/guide-materials>
25. Интернет- сайт фирмы DuPont: <http://www.plastics.dupont.com>
26. Интернет- сайт фирмы Cytec <http://www.cytec.com>
27. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. - СПб: Научные основы и технологии. – 2009. – 380с.
28. Композиционные материалы. Справочник / Под общ.ред. В.В.Васильева,

- Ю.М.Тарнопольского. - М: Машиностроение. – 1990. – 510с.
29. Бахарева В.Е., Николаев Г.И., Анисимов А.В. Улучшение функциональных свойств антифрикционных полимерных композитов для узлов трения скольжения//Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева). – 2009. – том LIII. - №4. – С.4-19.
 30. Углеродные волокна и углекомполиты. Под ред. Э.Фитцера. – М:Мир. – 1988. – 310с.
 31. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М:Химия. – 1974. – 375с.
 32. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. – М:Химия. – 1981. – 230с.
 33. Горячева И.Г. Механика фрикционного взаимодействия./ М.: Наука, 2001. – 478с.
 34. Горынин И.В. Наноккомпозиты: преимущества и перспективы// Technopolis, XXI, 2006. – С.20 – 21.
 35. Бахарева В.Е., Николаев Г.Н., Анисимов А.В. Улучшение функциональных свойств антифрикционных свойств полимерных композитов для узлов трения скольжения// Российский химический журнал, 2009, том LIII, №4, С.4 – 18.
 36. Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы:Справ./А.В.Анисимов, В.Е. Бахарева, И.В. Блышко и др.; под общей ред. И.В. Горынина и А.С. Орыщенко.-СПб.:НПО «Пофессионал», 2012.- 916 с.:илл.
 37. Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Блышко И.В., Гинзбург Б.М., Кирик Е.В., Точильни-ков Д.Г. Характеристики органопластиков на основе фенольной матрицы и оксалон-ового волокна // Вопросы материаловедения. – 2006.- №2(46) - С.113-118.
 38. Краснов А.П., Тимофеев В.А., Афоничева О.В., Буяев Д.И., Чукаловский П.А., Кузнецов В.В. Роль трибохимически активных связующих в создании нового армированного антифрикционного износостойкого материала // Вопросы материаловедения. – 2006.- №2(46) - С.105-112.
 39. Производство изделий из полимерных материалов:Учеб.пособие/В.К.

- Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко.- СПб.:Профессия, 2004.-464 с., ил.
40. Шпагин А.И. Антифрикционные сплавы.-М.:Металлургиздат, 1956.
 41. Кузнецова О.С., Данилович Д.П., Орданьян С.С., Фадин Ю.А. Кинетика изнашивания // Вопросы материаловедения. – 2012.- №4(72) - с.370-375.
 42. Антифрикционные углеродные материалы/Под ред. С.М. Клейменова. - М., 1973. – 62с.
 43. Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф. Справочник по углеграфитовым материалам. – Л.: Химия, 1974.- 208с.
 44. Интернет-сайт Московского электродного завода: [http:// www.graphitel.ru](http://www.graphitel.ru)
 45. Кулик В.П., Хомов С.Н. Испытания графитобаббита откорректированного состава для торцевых уплотнений гребных валов // Вопросы материаловедения. – 2006.- №2(46) - С.181 -185.
 46. Кулик В.П., Хомов С.Н. Выбор материала для пар трения торцевых уплотнений гребных валов // Вопросы материаловедения. – 2002.- №4(32) - С.34 -39.
 47. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные терморезистивные связующие для полимерных композиционных материалов//Рос. хим. ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. LIII. №4. С.87-96.
 48. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 822 с.
 49. Интернет-сайт фирмы Lonza <http://www.lonza.com>
 50. Интернет-сайт фирмы Isovolta <http://www.isovolta.com>
 51. Бахарева В.Е. Саргсян А. С., Лишевич И. В., Блышко И. В. Антифрикционные теплостойкие композиты на основе полициануратов//Вопросы материаловедения. – 2012, № 4(72), с. 181–184.
 52. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
 53. Фомин Н. Е., Юдин В. А., Киреев А.А. Динамический механический анализ.//Инновационное образование – 2013 - 4(7)
 54. Thermomechanical Analyzer [Электронный ресурс] Режимдоступа:http://us.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Brow

se/TA_Family_Browse/TMA.html

55. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980, 159 с.
56. Рудобашта С.П. Кинетика массопередачи в системах с твердой фазой. Москва, МИХМ, 1976, 205 с.
57. Вода в полимерах. Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984, 420 с.
58. Бахарева В.Е., Конторовская И.А., Петрова Л.В., Полимеры в судовом машиностроении., Л.: Судостроение, 1975г.
59. Бахарева В.Е., Николаев Г.И., Анисимов А.В., Антифрикционные неметаллические материалы для узлов трения скольжения // Вопросы материаловедения – СПб.: Изд.-во. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» - 2011 - №1 (65) с 75 – 88.
60. Лишевич И.В., Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Скобелева Е.Л. Новый теплостойкий антифрикционный углепластик на основе полифениленсульфида // Вопросы материаловедения. – 2009.- №1(57) - С.111 - 115.
61. Полимеры в узлах трения машин и приборов: Справочник. Под общей ред. А.В. Чичинадзе, 2 изд. - М.: Машиностроение, 1988, 328 с.
62. Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин. - Киев: Наук. думка, 1979, 188 с.
63. Браун Э.Д., Смушкович Б.Л. Современные серийные машины трения // Трение и износ, 1984, т. 5, № 1, с. 94 - 99.
64. Точильников Д.Г. Гинзбург Б.М. Методика экспрессных триботехнических испытаний антифрикционных полимеров. // Вопросы материаловедения.- 2002-№ 3(31). – С. 39-48.
65. Хрущев М.М. Исследование приработки подшипниковых сплавов и цапф. м., л., изд-во АН СССР, 1946. 160 с.
66. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г. Влияние фуллерен-содержащих добавок к фторопластам на их несущую способность при трении. // Журнал технический физики; 2001, том 11; вып. 2, с 120-124.
67. Гофман И.В., Юдин В.Е., Orell O., Vuorinen J., Григорьев А.Я., Ковалева И.Н., Светличный В. М. Влияние степени упорядоченности надмолекулярной

структуры теплостойких термопластов конструкционного назначения на их механические и трибологические характеристики в диапазоне температур 20-250°С// Вопросы материаловедения. – 2012.- №4(72) - с.150 - 159.

68. Мышкин Н. К., Петрокопец М. И. Трибология. Принципы и приложения. – Гомель: ИММС НАНБ, 2002. – 310 с.
69. Савелов А.С., Маланюк А.И., Николаев Г.И., Бахарева В.Е., Садиков О.Л., Алыхов А.С. Организация производства подшипников скольжения на основе антифрикционных углепластиков нового поколения. // Вопросы материаловедения. – 2012.- №4(72) - с.106 - 114.
70. Электронный каталог ОАО «Пролетарский завод», http://www.proletarsky.ru/upload/katalog/Catalogue_Power_Engineering_rus.pdf

ПРИЛОЖЕНИЯ

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель по развитию
и подготовке производства

АО «Пролетарский завод»

А. Д. Чубенко

2015г.

М. П.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Лишевича Игоря Валерьевича

*«Создание антифрикционных углепластиков для высокоскоростных
подшипников насосов и паровых турбин»*

на соискание ученой степени кандидата технических наук

В результате комплексных исследований, выполненных Лишевичем Игорем Валерьевичем в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, был разработан новый антифрикционный теплостойкий углепластик УПФС и технология изготовления изделий на его основе. Данные разработки были использованы при изготовлении рубашек опорного подшипника пускового устройства питательного насоса ПН-1500-350-4М1 и опорного подшипника конденсатного насоса КЭНА 2000-100 и КЭНА 2245-220 производства АО «Пролетарский завод».

Конструкция обратной пары трения позволила надежно закрепить подшипник на валу насоса, а также повысить теплоотвод.

Надежность и работоспособность антифрикционного углепластика УПФС подтверждена серией стендовых испытаний на АО «Пролетарский завод», а также наработкой рубашек подшипника пускового устройства питательного насоса ПН-1500-350-4М1 в течение 16500 часов.

В ходе проведения работ были получены результаты, позволяющие сделать вывод о целесообразности применения теплостойкого антифрикционного углепластика УПФС и о перспективном внедрении результатов работы при проектировании насосов со встроенными подшипниками скольжения.

Начальник СКБ ЭМ –
Главный конструктор насосов, к.т.н.

В.С. Богун

Начальник бюро1/2 СКБ ЭМ, к.т.н.

П.В. Пугачев

Ведущий инженер-конструктор СКБ ЭМ

А.А. Мороз

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. генерального директора

ОАО «НПО ЦКТИ»

Л. А. Хоменок

« » 2015г.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Лишевича Игоря Валерьевича

«Создание антифрикционных углепластиков для высокоскоростных подшипников насосов и паровых турбин»

на соискание ученой степени кандидата технических наук

В результате комплексных исследований, выполненных Лишевичем Игорем Валерьевичем в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, был разработан новый антифрикционный углепластик УПФС и технология изготовления изделий на его основе. Данные разработки были использованы при изготовлении подшипника скольжения из углепластика УПФС взамен баббитовой рабочей поверхности для задней опоры генератора (№4) турбины АР-6 производства ОАО «КТЗ», на ТЭЦ ОАО «НПО ЦКТИ». Суммарная наработка подшипника составила 3400 часов.

Полученные в ходе эксплуатации результаты позволяют сделать вывод о целесообразности применения теплостойкого антифрикционного углепластика УПФС и о перспективном внедрении результатов работы при замене опор скольжения на турбоагрегатах действующих ТЭЦ.

Зав. отделом паровых турбин

Н.Ю. Исаков

Зам. зав. отделом паровых турбин

И.А. Ковалев

И.о. зав. лабораторией вибрации

Д. Г. Эсперов