

На правах рукописи

ЛЕБЕДЕВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ АНТИФРИКЦИОННЫХ
ПОЛИАМИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Специальность - 05.02.01. материаловедение (машиностроение)

05.02.04. трение и износ в машинах

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2006

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет"

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор
лауреат Государственной премии 2004 года
Башкарев Альберт Яковлевич

Официальные оппоненты

доктор технических наук, Суслов Михаил Алексеевич

доктор технических наук, профессор Чулкин Сергей Георгиевич

Ведущая организация - Институт проблем машиноведения РАН

Защита состоится "20"июня 2006 года в 16 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.229.19 В ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29, лабораторный корпус.

диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ "СПбГПУ"

Автореферат разослан "18"мая 2006 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор технических наук

Востров Владимир Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из перспективных путей увеличения срока службы подвижных сопряжений машин является применение антифрикционных пластмасс в узлах трения. В настоящее время накоплен достаточно большой опыт применения полимерных материалов. Чаще всего их используют в качестве антифрикционного материала в подшипниках скольжения, где они имеют целый ряд преимуществ перед цветными металлами и сплавами: повышается надежность узлов трения, упрощается их конструкция за счет снижения требований к смазке, сокращаются расходы на эксплуатацию и ремонт механизмов.

Из многообразия полимерных материалов, используемых в узлах трения, по наиболее удачному сочетанию свойств можно выделить полиамиды. По износостойкости они превосходят многие антифрикционные металлы и сплавы. Использование полиамидных смол в качестве тонкослойных покрытий на поверхностях металлических деталей позволяет в значительной мере устранить многие недостатки присущие литым пластмассовым деталям.

При толщине менее одного миллиметра полимерное покрытие, удерживаемое на металлической подложке силами адгезионного взаимодействия, способно воспринимать нагрузки в несколько раз превосходящие допустимые для полимера в монолите. Малая толщина слоя обеспечивает также стабильность монтажных зазоров при тепловых расширениях полимера и при его влагонасыщении. Прочное адгезионное сцепление с подложкой снимает вопрос фиксации в корпусе подшипника скольжения, что является дополнительной проблемой для полимерных втулок.

Однако широкое практическое использование антифрикционных полимерных покрытий сдерживается отсутствием достаточно надежных методик расчета их долговечности, которая в первую очередь лимитируется нестабильностью адгезии полимера к металлу.

Данная диссертация направлена на решение ряда вопросов, связанных с этой проблемой.

Цель диссертационной работы - создание методики прогнозирования долговечности антифрикционного полиамидного покрытия как элемента металло-полимерного композита, используемого в узлах трения механизмов.

Научная новизна

1. Разработан новый физический метод оценки качества адгезии полиамидного покрытия по смещению полос поглощения в инфракрасном спектре;
2. Найдено выражение, описывающее температурно-временную зависимость адгезионной прочности антифрикционных полиамидных покрытий к металлам в высокоэластическом состоянии полимера;
3. На основе результатов исследования кинетики разогрева полиамидного покрытия в узле трения предложен способ определения предельно допустимых нагрузок в подшипниках скольжения.

Практическая ценность

Созданы новые методы неразрушающего контроля адгезионной прочности антифрикционных полиамидных покрытий и прогнозирования их долговечности в узлах трения в широком диапазоне эксплуатационных температур, охватывающих стеклообразное и высокоэластическое состояние полиамида.

Основные положения, выносимые на защиту:

- неразрушающий метод и результаты исследования адгезионной прочности антифрикционных полиамидных покрытий к металлам;
- методика прогнозирования долговечности адгезионного соединения антифрикционных полиамидных покрытий с металлами в высокоэластическом состоянии;
- закономерности кинетики разрушения антифрикционных полиамидных покрытий в реальных узлах трения.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на: Всесоюзной научно-технической конференции "Прогрессивная технология и автоматизация технологических процессов в машиностроении и приборостроении" (Ленинград, 1982); 43-ей технической конференции ЛИСИ (Ленин-

град, 1986); 5-ом координационном совещания по спектроскопии полимеров (Зеленогорск, 1988); Республиканском научно-техническом семинаре (Кишинев, 1988); 1-ой научно-практической конференции по трибологии (Ленинград, 1989); Всесоюзной научно - технической конференции (Челябинск, 1990); Всесоюзной научно-технической конференции "Инновационные наукоемкие технологии для России" (Санкт-Петербург, 1995); Международной научно-технической конференции "Новые конкурентоспособные и прогрессивные технологии, машины и механизмы в условиях современного рынка", (Могилев, Беларусь, 2000); 1 и 2-ом Международных симпозиумах по транспортной триботехнике "Транстрибо-2001" и "Транстрибо-2002" (Санкт-Петербург, 2001 и 2002); IV Международной конференции "Научно-технические проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения" "RELMAS 2005" (Санкт-Петербург, 2005). Кроме того, материалы, вошедшие в диссертацию, докладывались на научных семинарах в Санкт-Петербургском государственном политехническом.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и содержит 90 страниц машинописного текста, 29 рисунков и 3 таблицы. Список литературы включает 65 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются основные нерешенные вопросы по теме исследования и возможные пути их решения.

В первой главе приведен обзор литературы. Анализируются различные способы увеличения срока службы узлов трения, в том числе восстановления изношенных поверхностей деталей. Показано, что полиамидные смолы в качестве тонкослойных покрытий на металлах наиболее перспективны, так как по износостойкости превосходят многие антифрикционные металлы и сплавы. Тонкослойные покрытия могут работать без заедания при ограниченной смазке

поверхностей трения. Благодаря эластичности полимера узлы трения приобретают высокую износостойкость в абразивной среде.

Рассматриваются направления исследований в области долговечности антифрикционных полиамидных покрытий. К ним относятся вопросы:

-адгезионной прочности, включая ее зависимость от технологических и эксплуатационных факторов;

- возникновения и изменения остаточных напряжений в полимере;
- износостойкость антифрикционного слоя.

Проанализированы результаты исследователей, внесших существенный вклад в исследования: прежде всего, таких как Белого В.А., Берлина А.А., Басина В.Е. и многих других.

Во второй главе проведен анализ результатов исследования внутренних напряжений и адгезионной прочности полиамидных покрытий на металлах. Использовали два метода.

Первый основан на измерении изгиба стальной пластины, на которую нанесен полимер. Изгиб вызван разностью коэффициентов теплового расширения полимера и металла. Определенные таким способом внутренние имеют положительные значения (полимер растянут) и растут при увеличении толщины покрытия. Этот результат совпадает с данными других исследователей. Предполагается, что структура полимерного слоя и его теплофизические свойства по толщине не меняются. Однако в последние годы было установлено, что это предположение не корректно: вблизи границы раздела полимер-металл надмолекулярная структура полимера, коэффициент теплового расширения, теплоемкость, теплопроводность заметно изменяются.

Поэтому был использован второй метод, лишенный этих недостатков. Он основан на измерении смещения частоты колебания атомов полимерной молекулы при ее деформации. Оказалось, что молекулы полимера в адгезионном слое сжаты. Соответствующие напряжения по абсолютной величине на два порядка выше напряжений растяжения, измеренных по изгибу стальной пласти-

ны. При увеличении толщины покрытия степень сжатия молекул полимера уменьшается (рис.1).

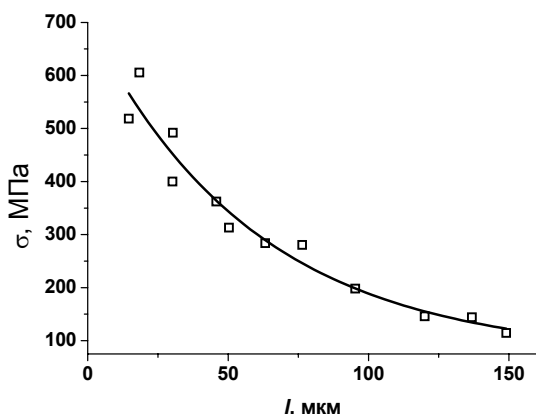


Рис. 1. Зависимость напряжений сжатия $\sigma_{сж}$, молекул в покрытии из ПА 6,6/6 на стали от его толщины.

Напряжения на молекулах полимера в слое полиамида ПА6,6/6 при толщине 25 мкм составило $5 \cdot 10^2$ МПа.

Полученные двумя методами результаты не противоречат друг другу. Напряжения, измеренные по изгибу стальной пластины, вызваны разностью коэффициентов теплового расширения полимера и металла. Напряжения $\sigma_{сж}$, определенные по смещению частот колебания атомов, вызваны изменением надмолекулярного строения полимера из-за образования адгезионных связей с металлом.

Оказалось, что между величиной $\sigma_{сж}$ и адгезионной прочностью σ_a существует прямая пропорциональная связь: $\sigma_a \approx 5 \cdot 10^{-2} \sigma_{сж}$. Этот результат позволяет определять адгезионную прочность неразрушающим методом.

Повышение степени сжатия полимера с уменьшением толщины полиамидного покрытия объясняет и явление увеличения износостойкости тонкослойных покрытий открытое В.М.Шестаковым.

Известно, что прочность металлов, кристаллов, полимеров и других твердых тел связана с температурой и временем до разрушения (долговечностью) формулой Журкова, которая при постоянной скорости нагружения имеет вид:

$$\sigma \approx \frac{U_0}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{0,1t_f}{\tau_0}, \quad (1)$$

где: U_0 и γ - энергия активации и активационный объем разрушения, k - константа Больцмана, $\tau_0 = 10^{-13}$ с., t_f - время до разрушения

Из выражения (1) следует, что прочность должна уменьшаться прямо пропорционально температуре. Немногочисленные опубликованные работы, в которых анализируется применимость этой зависимости для адгезионных соединений, содержат весьма противоречивые заключения. Испытания адгезии полиамидов к стали в широком диапазоне температур подтвердили эту зависимость только для температур ниже температуры стеклования полимера T_g (рис. 2).

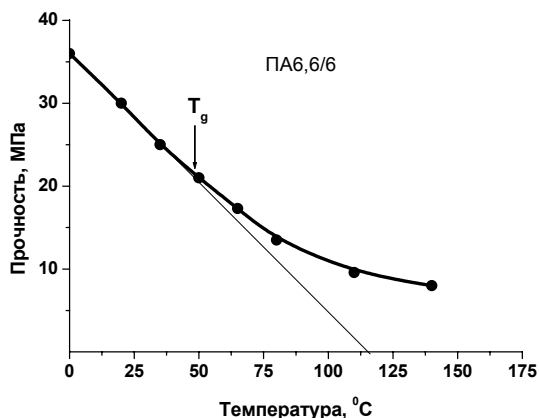


Рис. 2. Температурная зависимость адгезионной прочности ПА 6,6/6 со сталью 45.

Воспользовавшись выражением (1) нашли значения U_0 и γ (таблица).

Таблица.

Значения энергий активации U_0 и активационного объема разрушения γ адгезионных связей между полиамидными покрытиями и сталью.

№	Покрытие	Ниже	Выше	γ , нм ³
		T_g	T_g	
		$U_0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$		
1	РА 6	110	-	2,06
2	РА 6 + 5% MoS ₂	115	-	2,01
3	РА 6 + 10% графита	105	-	1,88
6	РА 6,6	95	75	1,78
7	РА 6,6 + 15% Cu + 0,6% неозона-Д	105	75	2,56
8	РА 6,6/6	90	63	1,21

В данной работе на основе анализа многочисленных испытаний адгезионной прочности соединений "полиамид - сталь" для температур выше температуры стеклования полимера была предложена зависимость:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{\sigma_*}{\sigma} \right)^{\frac{U_a}{3kT_g}} \exp \frac{U_a}{kT} \quad (2)$$

где: σ_* - прочность адгезии полимерного покрытия к металлу при температуре близкой к температуре стеклования, U_a - энергия активации разрыва адгезионных связей.

Отсюда зависимость адгезионной прочности от температуры и времени может быть описана выражением:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_* + \frac{3kT_g}{U_{ob}} \ln \frac{0,1t_f}{\tau_0} + \frac{3T_g}{T}, \quad (3)$$

где: U_{ob} - энергия активации разрушения при температуре $T \geq T_g$.

Используя выражение (2), были найдены значения энергии активации прочности адгезионных связей U_{ob} выше T_g (Таблица 1). Они оказались приблизительно на 20% меньше, по сравнению с энергией активации ниже T_g .

Согласно выражения (3) зависимость $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ должна представлять собой прямую линию, наклон которой равен $3T_g$. Как видно из рис. 3 эта зависимость действительно линейная. Из ее наклона нашли значение T_g , которые совпали со значениями температур стеклования определенных методом ИК-спектromетрии и при определении модуля упругости при статических и динамических испытаниях.

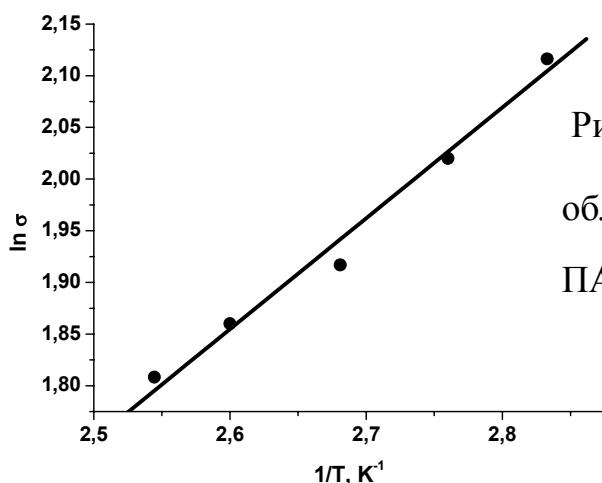


Рис.3. Зависимость $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области температур выше T_b для ПА6,6/6.

Третья глава посвящена исследованию работы полиамидного покрытия в реальном подшипнике скольжения. С этой целью была разработана специальная методика стендовых испытаний, в задачу которых входило:

- определение допустимых режимов нагружения на узлы с антифрикционным полиамидным покрытием;
- сравнительная оценка износостойкости полиамидного покрытия и цветных антифрикционных сплавов (БрАЖ9-4).

Для проведения испытаний был спроектирован и изготовлен специальный стенд, позволявший экспериментировать с втулками, внутренний диаметр которых составлял 45 мм и длина 40 мм. Удельное давление создавалось через рычажный механизм и могло изменяться в диапазоне до 25 МПа. Максимальная скорость скольжения составляла 3,52 м/с. Стенд имел специальную систему подачи масла в зону трения под давлением 0,2 МПа. При испытаниях использовалось масло ВМГЗ.

Исследования проводились с покрытиями из полиамида ПА 6,6/6. В качестве контртела использовался вал, на поверхность которого насаживались втулки, изготовленные из стали 45 с твердостью поверхности HRC 60-62 и начальной шероховатостью $R_a=0,32$ мкм. Величина монтажного зазора в начале испытания для всех исследуемых узлов была 100 мкм.

В процессе испытаний непрерывно с помощью хромель-копелевой термопары непрерывно измерялась и записывалась температура узла в зоне трения. Периодически проводилось измерение износа внутренней поверхности исследуемых втулок. Для этого использовался индикаторный нутромер с ценой деления 2 мкм. Нагрузку на исследуемый узел изменяли ступенчато, увеличивая давление на 1,33 МПа. Продолжительность одной ступени испытания соответствовала $5 \cdot 10^4$ метров скольжения. Увеличение нагрузки были прекращены при достижении давления 15 МПа, так как при этом температура в зоне трения достигала 125°C .

На рис.4 представлена кривая изменения температуры в процессе испытания втулки с полимерным покрытием при нагрузке 9,7 МПа.

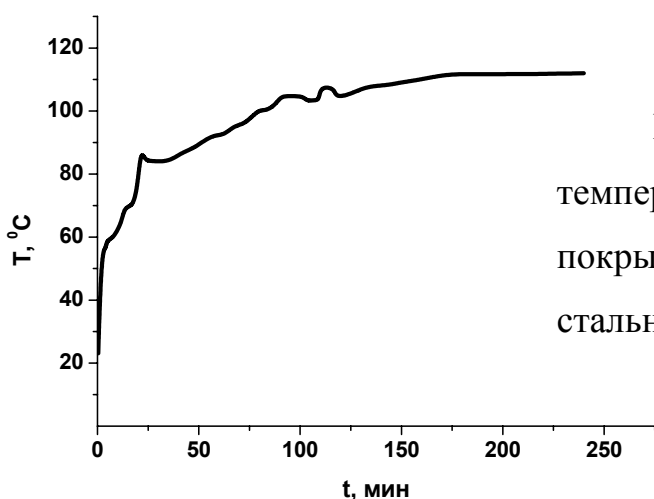


Рис. 4. Временная зависимость температуры в зоне трения втулки с покрытием из полимера ПА66/6 о стальной вал при нагрузке 9,7 МПа.

Стабилизация температуры через определенное время работы узла трения (рис.4) объясняется процессом ориентации структур полимера в направлении скольжения, затратой тепловой энергии на релаксационный процесс (расстеклование полимера) и отводом тепла из зоны трения. После завершения релаксационного процесса температура вновь начинает возрастать, но за счет ориентации полимерных структур температура нарастает медленнее и затем стабилизируется.

На рис. 5 представлены сравнительные данные износа полиамидного покрытия и бронзовой втулки при ступенчатом увеличении давления на иссле-

двумя узлами трения. Опыты показали, что полиамидные покрытия имеют явно более высокую износостойкость, чем бронзовые втулки.

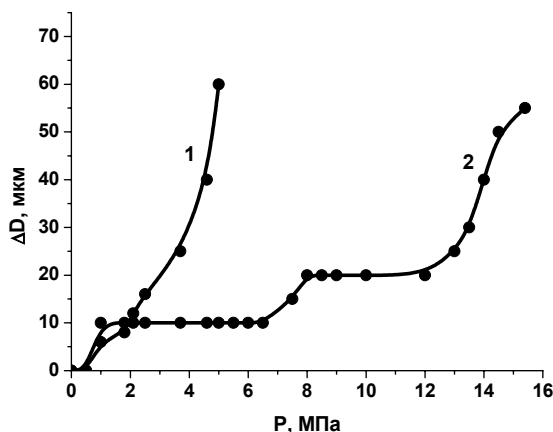


Рис. 5. Зависимости изменения размеров внутренних диаметров бронзовых втулок -1 и втулок с полиамидным покрытием - 2.

Закономерно предположить, что в основе кинетики износа полимеров лежит процесс разрушения молекулярных связей под действием теплового движения. Таким образом, интенсивность износа зависит от температурного режима узла, который с одной стороны определяется условиями теплообмена с окружающей средой, а с другой стороны фрикционными свойствами пары трения.

На рис. 6 приведены результаты измерения температуры на начальных этапах трения подшипников с полиамидным покрытием при различных значениях удельного давления, когда вследствие незначительной разницы температур с окружающей средой отводом тепла можно пренебречь.

В этом случае "начальная" скорость нагрева \dot{T} определяется скоростью разрушения связей внутри полимера, т.е. $\dot{T} = \xi \dot{N}$, где \dot{N} количество связей; ξ - коэффициент пропорциональности. Если использовать выражение для скорости разрушения связей в нагруженном полимере предложенное С.Н. Журковым:

$$\dot{N} = \dot{N}_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right),$$

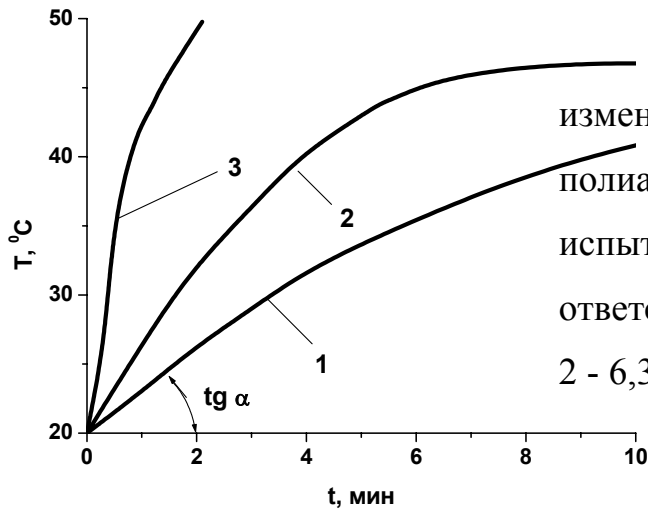


Рис.6. Временные зависимости изменения температур в зоне трения полиамидного покрытия во время испытания. Цифры возле кривых соответствуют нагрузкам: 1 - 1,7 МПа; 2 - 6,3 МПа; 3 - 15 МПа.

то выражение для скорости изменения температуры примет вид:

$$\dot{T} = \dot{T}_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma p}{kT}\right), \quad (4)$$

где: $\dot{T}_0 \approx 10^{13}$ град/с.

Были измерены значения "начальной" скорости нагрева (рис.6) и используя выражение (4) были рассчитаны значения U_0 и γ . Они оказались равными: $U_0 = 90$ кДж/моль и $\gamma = 1,23$ нм³.

Первое значение почти точно совпадает со значением энергии активации процесса разрушения полимера, определенном выше, что подтверждает гипотезу о разогреве узла за счет разрушения химических связей полимера.

С помощью зависимости, описывающим термофлуктуационное разрушение полимера можно определить скорость его нагрева.

Поскольку число разрывов связей в единицу времени прямо пропорционально скорости скольжения можно записать:

$$p = \frac{U_o}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{V_o}{V} \quad (5)$$

где: $V_o = 10^{13}$ м/с; V - скорость скольжения в зоне трения в м/с.

Учтем тот факт, что при трении полимер ориентируется в направлении вращения. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению величины параметра γ .

Как установил Савицкий А.В. зависимость величины γ от степени ориентационной вытяжки λ имеет вид:

$$\gamma = \frac{\gamma_0}{\lambda}, \quad (6)$$

где: γ_0 - структурно чувствительный параметр для неориентированного образца; λ - степень ориентационной вытяжки. Износу полимера предшествует предельная вытяжка $\lambda_{пред}$. Для ПА6,6/6 она равна 7, а значение $\gamma_0 = 9$ кДж/моль МПа, тогда из выражения (6) следует, что $\gamma = \gamma_0 / \lambda = 1,3$ кДж/моль МПа. Если предположить, что предельная температура в зоне трения для полиамидов составляет 400 К, то подставив это значение $\gamma_{пред}$ в выражение (5) получим $p = 11$ МПа, что близко к экспериментальному значению ≈ 12 МПа.

Заключение

1. Предложен новый метод оценки адгезионной прочности полиамидных покрытий, основанный на измерении деформации межатомных связей вблизи границ раздела полимер - сталь.
2. Доказано, что изменение адгезионной прочности полиамидных покрытий под воздействием внешних факторов описывается уравнением С.Н. Журкова при температурах ниже температуры стеклования полиамида.
3. Найдено эмпирическое выражение, описывающее температурную зависимость адгезионной прочности покрытий с металлами при температурах, превышающих температуру стеклования полиамида.
4. Разработан метод определения долговечности адгезионного полиамидного соединения в диапазоне рабочих температур подшипников скольжения.
5. Для узлов трения с полиамидными антифрикционными покрытиями предложен способ оценки предельно допустимых давлений.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. *Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Лебедев А.А.* Исследование внутренних напряжений в полимерном покрытии на поверхности металла при помощи ИК-спектроскопии // Механика композитных материалов. - 1990. - №6. - С. 978-983.
2. *Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Башкарев А.Я., Лебедев А.А., Сытов В.А.* Температурная зависимость прочности адгезионной связи эпоксикаучуковых клеев и полиамидов в высокоэластическом состоянии со сталями // Письма в Журнал технической физика, 2004, том 30, вып. 20, стр. 42 - 48.
3. *Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Лебедев А.А.* Определение "контактной" температуры в зоне трения антифрикционного полимерного покрытия по стали // Письма в Журнал технической физика, 2005, том 32, вып. 8, стр. 78 - 82.
4. *Башкарев А.Я., Веттегрень В.И., Лебедев А.А., Барсуков А.В.* Исследование механизма износа антифрикционного полиамидного покрытия в модели узла трения транспортных машин // Научно-технические ведомости СПбГПУ . 2006. № 2. С. 119-128
5. *Башкарев А.Я., Лебедев А.А., Стукач А.В.* Исследование долговечности узлов трения строительных машин с полимерными покрытиями // Исследование рабочих процессов строительных и дорожных машин: Межвуз. сб. научн. тр. - Ярославль: ЯПИ, 1983. - С. 71-74.
6. *Башкарев А.Я., Букреев В.В., Лебедев А.А.* Исследование процесса восстановления антифрикционных элементов гидропривода строительных машин с помощью полимерных материалов // Исследование рабочих процессов и динамики вибрационных машин с регулируемыми параметрами: Межвуз. сб. научн. тр. - Ярославль: ЯПИ, 1984. - С. 89-92.
7. *Башкарев А.Я., Андреев Ю.Е., Лебедев А.А.* Исследование оптимальных технологических режимов восстановления деталей с помощью термопластов // Повышение эффективности использования машин в строительстве: Межвуз. темат. сб. тр. Л.: ЛИСИ, 1984. С. 30-38.

8. *Башкарев А.Я., Лебедев А.А.* Методика расчета металлополимерных шарнирных соединений строительных машин. // Исследование конструктивных параметров и динамики вибрационных машин: Межвуз. сб. научн. тр. - Ярославль: ЯПИ, 1985. - С. 99-101.

9. *Лебедев А.А., Букреев В.В., Носов В.В.* Исследование процессов трения пары "полиамид - сталь" применительно к условиям работы гидросистем строительных машин. - В кн.: Рабочие процессы и динамика для разработки, уплотнения грунтов и вибрационного формования изделий. Ярославль, 1986, с. 95-99.

10. *Башкарев А.Я., Лебедев А.А. Заборский Е.В.* Исследование металлополимерных подшипников скольжения методом ИК спектроскопии // Триботехника на водном транспорте: Труды Первого Международного симпозиума по транспортной триботехнике "Транстрибо-2001". - СПб.: СПбГПУ, 2001. - С. 92 - 95.

11. *Башкарев А.Я., Лебедев А.А., Веттегрень В.И., Польшинцев А.А.* Осцилляции температуры и перенос материала полиамидного покрытия в узле трения // Триботехника на железнодорожном транспорте: Труды Второго Международного симпозиума по транспортной триботехнике "Транстрибо-2002". - СПб.: СПбГПУ, 2002. - С. 244 - 249.

12. *Лебедев А.А., Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Сытов В.А.* Долговечность полимерных покрытий и клеев на сталях. Сб. тр. VI Междунар. конф. "Научно-технические проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения". "RELMAS 2005". - СПб.: СПбГПУ, 2005, стр. 271-277.