

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ФОРМОВАНИЯ ЗАГОТОВОК ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА ЕГО СВОЙСТВА

А.Ф. Будник, Н.А. Зоренко

Сумский государственный университет,

Рассматриваются вопросы технологии получения заготовки из политетрафторэтиленовой композиции, обеспечивающей необходимые эксплуатационные свойства полимерного композита. Приведены зависимости параметров формования заготовки из композиции и определена их связь с параметрами технологического процесса. Показаны пути решения задачи по определению зависимости свойств композитного материала от параметров технологии его получения. Оценена возможность получения математического описания технологического процесса и создания управляемой технологии прессования заготовки полимерного композитного материала на основе фторопласта-4 с требуемыми эксплуатационными свойствами.

Высокая вязкость расплава политетрафторэтилена (ПТФЭ) [10^{10} Па·с (10^{11} П) при 380°C] исключает переработку этого полимера и композиций на его основе обычными для термопластов способами. Для получения готовых изделий или полуфабрикатов разработаны специальные приемы переработки, которые подобны методам порошковой металлургии. Одним из основных способов переработки ПТФЭ и композиций из него является предварительное формование заготовки на холоде, путем прессования порошка фторопласта в пресс-форме [1].

Технологический процесс прессования представляет собой формование полимерных композитных материалов в пресс-форме под воздействием давления для получения заготовки или изделия с заданными размерами, формой и плотностью, а также предопределяет эффективность и возможность получать композиты с требуемыми эксплуатационными свойствами [2].

Сущность процесса прессования ПТФЭ и композиций на его основе заключается в уменьшении их начального объема обжатием (получение из рыхлого порошка композиции с насыпной плотностью от 0,2 до 0,7 г/см³ заготовки с плотностью от 1,83 до 1,95 г/см³ в результате более плотной упаковки частиц порошка под воздействием прилагаемого к нему давления – от 25 до 50 МПа (для композиций – от 35 до 100 МПа) [2]. Известно, что объем тела при прессовании изменяется в результате заполнения пустот между прессуемыми частицами за счет их смещения и пластической деформации, а реализация процесса требует разработки управляемой технологии прессования, позволяющей, изменяя ее параметры, в конечном итоге управлять ее свойствами и свойствами, прежде всего эксплуатационными, готового изделия [3].

В процессе приложения давления к прессуемой композиции происходит постепенное сближение частиц композиции за счет удаления содержащегося внутри воздуха, деформация частиц и их частичная ориентация в плоскости прессования. Поэтому плотность прессовки во многом зависит от давления прессования, и этот параметр является одним из определяющих всего процесса прессования. Теория прессования, основанная на использовании гипотезы сплошности, предполагает отсутствие разрывов в уплотняемой среде. В ходе разработки этой теории получены следующие уравнения:

$$\lg p = -L(\beta - 1) + \lg p_{\max} \quad (1.1)$$

$$\text{и} \quad \lg p = -m \lg \beta + \lg p_{\max} \quad (1.2)$$

$$\text{или} \quad \lg p = m \lg \rho + \lg p_{\max} \quad (1.3)$$

где p — приложенное давление прессования; p_{\max} — давление прессования, обеспечивающее получение беспористой прессовки; L и m — постоянные, учитывающие природу прессуемого материала и называемые соответственно фактором и показателем прессования; β и ρ — соответственно относительный объем ($\beta = \rho_k / \rho_{\text{пд}}$, где ρ_k — плотность композиции; $\rho_{\text{пд}}$ — плотность прессовки) и относительная плотность прессовки.

При этом сделаны следующие допущения:

1 Упрочнение при пластических деформациях материала композиции в окрестностях контактной зоны отсутствует, что обуславливает постоянство контактного давления σ_k .

2 Закон Гука, выражающий зависимость между упругой деформацией и растягивающим или сжимающим нормальным напряжением в компактном материале, согласно которому бесконечно малое приращение деформации пропорционально бесконечно малому приращению напряжения, справедлив и для пластической деформации.

3 Материал частицы композиции в зоне контакта постоянно находится в напряженном состоянии, близком к одноосному сжатию.

4 Деформирование компактного и композиционного материалов происходит идентично, что предполагает отсутствие межчастичной (структурной) деформации.

Фактор прессования L связан с величиной контактного давления σ_k зависимостью [3]:

$$L = 0,434(K'/\sigma_k)(h_k/h_0)$$

где K' — постоянный коэффициент; h_k — приведенная высота прессовки, т. е. высота прессовки при плотности 100 %; h_0 — первоначальная высота порошка композиции в пресс-форме.

Следовательно, фактор прессования L может быть постоянным только при $\sigma_k = \text{const}$, так как h_k и h_0 для взятой навески порошка есть величины постоянные.

Для идеального процесса прессования при отсутствии внешнего трения формулы (1.2) и (1.3) примут вид:

$$p\beta^m = p_{\max} = p_k = \text{const}, \quad (1.4)$$

$$p/g^m = p_{\max} = p_k = \text{const}, \quad (1.5)$$

где p_k — максимальное (критическое) давление прессования, соответствующее максимальному уплотнению и равное по величине давлению истечения, т. е. напряжению, при котором цилиндрический пуансон быстро погружается в испытуемый образец; численно — это твердость композитного материала при максимальной степени его упрочнения.

Величина показателя прессования m характеризует свойства композиции и может быть определена опытным путем или ориентировочно по формуле

$$m = 2 + \rho_{\text{np}}/\Delta\rho, \quad (1.6)$$

где $\Delta\rho = \rho_{np} - \rho_k$, а ρ_k — относительная плотность исходной композиции материала тела до приложения нагрузки к ней;

ρ_{np} — плотность прессовки (композита).

Наиболее приемлемым для анализа поведения порошков при прессовании является уравнение (1.2). В графической форме (когда $\sigma_k = \text{const}$) оно дает прямую линию (рис. 1). Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс численно равен показателю прессования m , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен логарифму максимального давления прессования (p_{max}), или в идеальном случае, т. е. при отсутствии потерь на трение в пресс-форме, он равен логарифму максимального критического давления p_k .

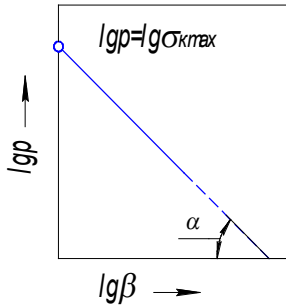


Рисунок 1 – Логарифмическая диаграмма прессования ($\sigma_k = p_k$)

Порошок в пресс-форме во время уплотнения в известной степени ведет себя аналогично жидкости и стремится растекаться в стороны, в результате чего возникает давление на стенки пресс-формы, которое называют боковым [3].

Однако в отличие от жидкости, равномерно передающей приложенное к ней давление во всех направлениях, в композиции наблюдается значительная неравномерность его распределения. В результате степень сжатия композиции в различных сечениях не одинакова, а на боковые стенки пресс-формы передается значительно меньшее давление, чем в направлении прессования, в основном из-за трения между частицами, заклинивания и других факторов, затрудняющих перемещение частиц в стороны. В связи с этим важной величиной технологического процесса прессования является так называемый коэффициент бокового давления ξ , представляющий собой отношение бокового (горизонтального) давления p_2 , т. е. давления порошка на единицу поверхности стенки пресс-формы, к давлению прессования p :

$$\xi = p_2/p \leq 1.$$

Величина ξ качественно характеризует пластичность уплотняемого материала. Для ее количественного определения рассмотрим упруго-напряженное состояние некоторого объема материала в середине брикета после того, как уплотнение закончилось и перемещение частиц порошка прекратилось.

$$(p/E)v + (p_2/E)v = p_2/E,$$

где $(p/E)v$ — упругое горизонтальное расширение под влиянием упругого вертикального сжатия от приложенного давления прессования; $(p_2/E)v$ — упругое горизонтальное расширение под влиянием упругого горизонтального сжатия от реакции боковой стенки матрицы; p_2/E — упругое горизонтальное сжатие от реакции боковой стенки матрицы.

Или после несложного преобразования

$$pv = p_z(1 - v). \quad (1.7)$$

Таким образом

$$\xi = p_z/p = v/(1 - v), \quad (1.8)$$

а

$$v = \xi/(1 + \xi). \quad (1.9)$$

Боковое давление уменьшается по высоте прессуемых брикетов, так как силы трения, возникающие между перемещающимися частицами композиции и стенками пресс-формы, уменьшают величину осевого давления прессования и это обязательно необходимо учитывать при разработке технологического процесса формования композиционного материала и разработке его математической модели.

Таким образом в процессе прессования прикладываемое давление уменьшается за счет трения частиц композиции о стенки пресс-формы и внутреннего трения композиции (межчастичное), что обуславливает возникновение градиента плотности по высоте прессуемой заготовки, который тем больше, чем больше высота засыпанного порошка пресс-композиции.

Различают трение внешнее и межчастичное, влияние которых приводит к неравномерному распределению плотности в объеме заготовки из-за потери усилия прессования на их преодоление. Чтобы количественно определить эту потерю, необходимо прежде всего вывести соотношение между боковым и вертикальным (прессующим) давлениями.

Допустим, что прессовка высотой h с относительной плотностью ρ находится в цилиндрической пресс-форме диаметром D при давлении прессования p . Тогда общее усилие P , оказываемое на прессовку, будет равно

$$P = (\pi D^2/4)p.$$

В соответствии с уравнением (1.8), давление на 1 см² боковой поверхности прессовки p_z можно представить как:

$$p_z = \xi p.$$

Так как боковая поверхность цилиндрической прессовки равняется πDh , то суммарное усилие P_z на нее составит:

$$P_z = \pi Dh p_z = \xi \pi Dh p.$$

Потеря усилия (ΔP) на трение частиц порошка о стенки пресс-формы

$$\Delta P = f P_z = f \xi \pi Dh p,$$

где f – коэффициент трения.

Доля усилия, которая тратится на преодоление трения порошка о стенки пресс-формы, определяется отношением ΔP к общему вертикальному усилию

$$\Delta P/P = f \xi \pi Dh p / (\pi D^2/4)p = 4f \xi (h/D). \quad (1.10)$$

Величина произведения $4f \xi$ является практически постоянной для данной площади поперечного сечения заготовки, не зависящей от

давления прессования. С ростом последнего наблюдается увеличение ξ , что уже отмечалось, и уменьшение коэффициента трения из-за выглаживания поверхности частиц и их притирания друг к другу.

В связи с этим из уравнения (1.10) следует, что доля затрат усилия прессования на преодоление внешнего трения прямо пропорциональна высоте заготовки-прессовки и обратно пропорциональна ее диаметру. Для данной навески прессуемого порошка композиции и размеров пресс-формы доля вертикального давления, теряемого на трение, есть величина постоянная, пропорциональная приложенному давлению.

Для определения давления прессования в любом горизонтальном сечении заготовки с учетом изменения отношения $\Delta P/P$ по высоте заготовки и расстояния h до соответствующего сечения заготовки следует брать интегралы в интервалах значений давлений прессования на торце заготовки под прессующим пуансоном (P) и в соответствующем сечении заготовки (P_h), а высоты заготовки от 0 (под прессующим пуансоном) до h . Тогда

$$P_h = P e^{-4f\xi(h/D)}, \quad (1.11)$$

а
$$\Delta P/P = (P - P_h)/P = 1 - e^{-4f\xi(h/D)} \quad (1.12)$$

или
$$\ln P - \ln P_h = -4f\xi(h/D). \quad (1.13)$$

Межчастичное (внутреннее) трение в объеме композиции, коэффициент которого может значительно отличаться от коэффициента внешнего трения, при прессовании играет определенную роль, так как на его преодоление также затрачивается работа прессования.

В общем случае потери усилия прессования на внешнее трение должны зависеть от коэффициента трения в паре материал прессуемой заготовки — материал пресс-формы, склонности к схватыванию в этой паре, качества обработки стенок пресс-формы, наличия смазки, высоты насыпки прессуемого порошка (навески) и диаметра пресс-формы.

Полное удаление воздуха из порошка при прессовании достигается путем постепенного увеличения давления при скорости перемещения пуансона от 50 мм/мин в начале процесса до 5 мм/мин — в конце (в зависимости от насыпной плотности и высоты заготовки).[1]

Последней технологической операцией является извлечение заготовки из пресс-формы. Операция выталкивания должна производиться за один непрерывный и плавный ход выталкивателя, исключая рывки и остановки при движении. В процессе прессования заготовка подвергается радиальным напряжениям, которые не снимаются после снятия давления прессования. Эти напряжения могут вызывать незначительное увеличение заготовки по диаметру — до 1—3 %, поэтому любая остановка в процессе выталкивания заготовки может привести к преждевременному расширению материала, в результате которого образуются трещины по окружности, которые проявят себя во время спекания заготовки. Явление увеличения размера прессовки при снятии давления прессования, а также при выпрессовывании заготовки из формующей полости пресс-формы известно под названием упругого последствия. В извлеченной из пресс-формы заготовке еще длительное время остаются остаточные напряжения сжатия, которые могут привести к ее растрескиванию, если заготовку поместить в печь на спекание непосредственно после прессования. Во избежание этого спрессованную заготовку необходимо выдержать в свободном состоянии при комнатной температуре в течение 5 — 15 ч в зависимости от массы и габаритов заготовки.

Итак, после технологического процесса прессования композиции на основе ПТФЭ в спрессованной заготовке возникают упругие и высокоэластические напряжения, которые проявляются: первые – при снятии давления прессования, вторые – в процессе хранения и при спекании заготовки.

Проявление упругих напряжений подтверждается тем, что после снятия давления прессования размер заготовки увеличивается на 1—3%. Во избежание значительно большего увеличения объема заготовки, как показывает практика, необходимо выдерживать заготовку под максимальным давлением прессования в течение 5—15 мин в зависимости от массы прессуемой композиции, а снимать давление и извлекать заготовку из пресс-формы плавно (медленно).

Величина упругого последействия зависит от характеристик прессуемого порошка (дисперсности, формы и состояния поверхности частиц наполнителя, содержания наполнителя, механических свойств материала матрицы и наполнителей), давления прессования, наличия и количества смазки, упругих свойств матрицы и пуансонов и других факторов. Относительное изменение линейных размеров изделий вследствие упругого последействия определяется из выражения

$$\delta_l = (\Delta l/l)100 = [(l_1 - l_0)/l_0] \cdot 100\%, \quad (1.14)$$

где δ_l — величина упругого последействия; Δl — абсолютное расширение заготовки по длине или диаметру; l_0 — длина (диаметр) заготовки, находящегося в пресс-форме под действием давления прессования; l_1 — длина (диаметр) заготовки после снятия давления прессования или выпрессовывания из пресс-формы.

Объемная величина упругого последействия определяется по аналогичной зависимости

$$\delta_v = (\Delta V/V)100 = [(V_1 - V_0)/V_0] \cdot 100\%. \quad (1.15)$$

Эффект упругого последействия по высоте заготовки больше, чем в поперечном направлении, и составляет до 5—6 % (по сравнению с 1—3%). Это связано с большей величиной осевого усилия прессования по сравнению с боковым давлением, а также с упругой деформацией матрицы пресс-формы, благодаря которой после снятия давления высота заготовки увеличивается. Кроме того, потеря давления прессования вследствие трения порошка композиции ПТФЭ о стенки пресс-формы, приводит к неравноплотности заготовки, что также влияет на изменение величины упругого последействия по его высоте.

Упругое последействие частично снимает напряжения на контактных участках, что приводит к уменьшению их числа и суммарной площади. Разрыв контактов между частицами композиции на большом протяжении может вызвать нарушение целостности прессовок, называемое расслоем, в том числе появление трещин, а иногда и разрушение заготовки.

По мере увеличения давления прессования упругое последействие сначала возрастает (в заготовке происходит формирование и увеличение межчастичных контактов), а затем снижается, так как прочность контактных участков спрессованной заготовки увеличивается. Поскольку величина упругого расширения заготовки зависит от взаимодействия двух факторов — упругого последействия и прочности, оно увеличивается под действием факторов, уменьшающих прочность заготовки (увеличение размеров и меньшая шероховатость поверхности частиц композиции, увеличение содержания в композиции наполнителей и т.д.).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что прочность прессовок при технологическом процессе формования заготовок фторопластового

композита определяется как механическим зацеплением и переплетением поверхностных выступов и неровностей частиц композиции, так и действием межмолекулярных сил сцепления (адгезией между составляющими ПТФЭ-композиции), степень проявления которых возрастает с увеличением контактной площади матрицы и наполнителя.

Рассматривая зависимость увеличения прочности заготовки ПТФЭ-композита от давления прессования его композиции, можно отметить три этапа: на первом этапе (низкие давления прессования) прочность возрастает быстрее давления; на втором этапе (средние давления) прочность возрастает пропорционально давлению и на третьем этапе (высокое давление) прочность возрастает медленнее давления.

Так как прочность пропорциональна контактной поверхности между частицами ПТФЭ-композиции, то она должна быть пропорциональна и давлению прессования. На первом этапе прессования скорость роста прочности увеличивается за счет резкого повышения плотности заготовки. На третьем этапе с возрастанием давления плотность и площади контактов увеличиваются незначительно, вследствие чего скорость роста прочности ПТФЭ-композита снижается. По предварительным данным во время второго этапа прочность ПТФЭ-композита возрастает приблизительно пропорционально первой степени давления прессования.

При прочих равных условиях на прочность заготовок значительное влияние оказывает гранулометрический состав пресс-композиции на основе ПТФЭ.

Большое влияние на прочность прессовок оказывает насыпная плотность порошка композиции $\rho_{нас}$, точнее коэффициент обжатия $K = \rho_{пр}/\rho_{нас}$. Чем больше K при данной плотности прессовки $\rho_{пр}$, тем сильнее обжатие порошка и тем прочнее спрессованная заготовка политетрафторэтиленового композита.

Для получения управляемой технологии формования заготовок из ПТФЭ-композиции необходимо получить уравнение регрессии (математическую модель), оценивающее вклад каждого из приведенных выше факторов на служебные свойства политетрафторэтиленовых композитов и связывать их с параметрами технологического оборудования.

Таблица 1 – Зависимость механических свойств композиции на основе ПТФЭ от давления таблетирования

Показатель	Давление прессования Р, МПа				
	20	40	60	80	100
Прочность при разрыве, σ , МПа	18,2	22,0	29,8	25,1	27,2
Относительное удлинение, δ , %	20,1	17,1	14,9	11,8	10,4
Интенсивность износа, $i \cdot 10^{-7}$, $\frac{мм^3}{Н \cdot м}$	7,5	4,2	1,0	1,2	1,8

Предварительные исследования влияния давления таблетирования на свойства композита на основе ПТФЭ с 20 % углеродистого волокна, полученного при свободном спекании, показало, что давление прессования должно быть выше 35 МПа, оптимальная область 60-80 МПа (максимум износостойкости при 65 МПа). Давление прессования в

области 35-120 МПа в меньшей степени сказывается на прочности и относительном удлинении при разрыве, чем на износостойкости (рис. 2).

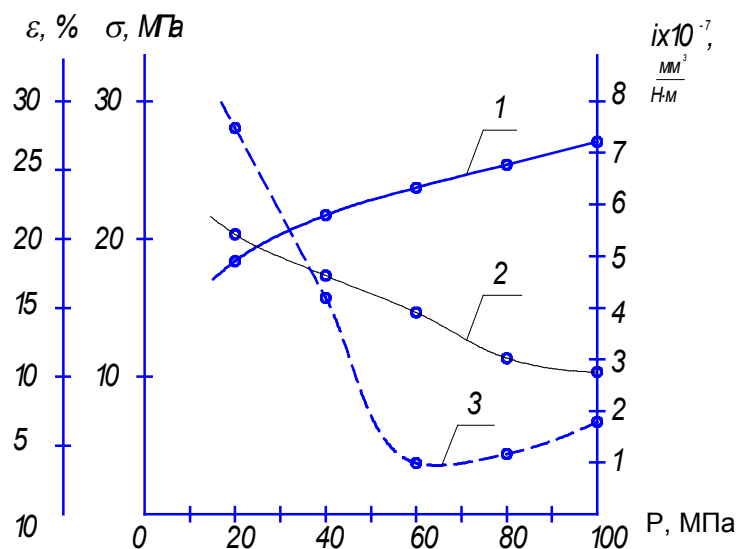


Рисунок 2 – Зависимость механических свойств композиции на основе ПТФЭ от давления таблетирования: 1 – прочность при растяжении; 2 – относительное удлинение при разрыве; 3 – интенсивность износа по стали 45

SUMMARY

Viewing the technology of Teflon composition preforming which secures the necessary running ability of the polymeric compound, the dependencies of the workpiece formation conditions are produced and their connection with the processing parameters is determined. The task solution methods concerning the determination of the component nature dependencies on its technology conditions are shown. The ability of getting the mathematical description of the processing and creation of the dirigible technology of polymeric compound compressing on basis of fluoroplast-4 with the required running ability is evaluated.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. - Л.: Химия, 1978.
2. Пугачев А. К., Росляков О. А. Переработка фторопластов в изделия: Технология и оборудование. - Л.: Химия, 1987. - 168с.
3. Порошковая металлургия и напыленные покрытия/ Под ред. Б.С. Митина. - М.: Металлургия, 1987. - 792 с.

А.Ф. Будник, канд. техн. наук, доцент,
СумГУ, г. Сумы;
Н.А. Зоренко, магистр, СумГУ, г. Сумы

Поступила в редакцию 15 июня 2007 г.