

15. Barreneche C., Sole A., Miro M., Martorell I, Fernandez A.I., Cabeza L.F. New methodology developed for the differential scanning calorimetry analysis of polymeric matrixes incorporating phase change materials. *Measurement Science and Technology*. 2012; №23. P. 6-5.
16. Huhne G. W. H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J. *Differential scanning calorimetry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin (Germany). 2011. P.41-48
17. METTLER TOLEDO Collected Applications Handbook: Elastomers, Volume №1. P. 21-27
18. METTLER TOLEDO Collected Applications Handbook: Elastomers, Volume №2. P.34-40
19. Ni Jing, Elastomer seals: Creep behavior and glass transition by TMA, *User Com №28*, P.13-16.
20. Ni Jing, A. Hammer, Thermal analysis of polymers, Part 5: DSC and TGA of elastomers, *User Com №35*, P. 1-5.
21. Ni Jing, Elastomer seals: Creep behavior and glass transition by TMA, *User Com №28*, P. 13-16
22. Антюфеева Н.В., Комарова О.А., Павловский К.А., Алексапин В.М. Опыт применения calorиметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11ТР //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.11.2016).
23. Антюфеева Н.В., Алексапин В.М., Столянков Ю.В. Современное методическое обеспечение термоаналитических исследований полимерных композитов и препрегов //Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. № 3. С. 176-184.

УДК 678

## Влияние технологических факторов на размерную стабильность изделий из фторопласта и композитов на его основе

К.Ю. ЗЕРЩИКОВ<sup>1</sup>, А.Н. ГАЙДАДИН<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО "Константа-2", <sup>2</sup> ВолгГТУ, г. Волгоград, Россия  
lit@vstu.ru

Исследованы факторы, определяющие размерную точность изделий из фторопласта и композиционных материалов на его основе. Предложены технологические способы, направленные на повышение точности изготовления заготовок и снижение отходов при производстве уплотнений из фторопластовых композитов.

**Ключевые слова:** композиционные уплотнительные материалы, полимерные уплотнения, фторопласт, прогноз свойств полимеров, безотходные технологии изготовления полимеров.

Factors determining the dimensional accuracy of products made of PTFE and composite materials based on it are investigated. Technological methods aimed at increasing the accuracy of manufacturing blanks and reducing waste in the manufacture of seals made of fluoroplastic composites are proposed.

**Keywords:** composite sealing materials, polymer seals, fluoroplastic, forecast of polymer properties, non-waste technologies for polymer production.

В современной технике нашли широкое применение уплотнения из фторопласта 4 и композиционных материалов на его основе, которые наряду с высокой агрессивной и термостойкостью, обладают существенной амортизирующей способностью и подчас не имеют альтернативы для сложных условий эксплуатации. Виды применяемых уплотнений весьма разнообразны, но, в основном, они представлены изделиями, примеры которых показаны на рисунке 1. Хотя ключевым требованием к изделиям является сохранение размеров, применяемая технология не всегда позволяет этого добиться. Существующая технология изготовления уплотнений из фторопласта и композитов состоит в прессовании заготовок, их спекании при температуре 380°C с последующей механической обработкой до нужных размеров. Обязательное присутствие финишной механической обработки связано с изменением размеров и формы заготовок в ходе изготовления уплотнений. К сожалению, эти изменения значительны и трудно прогнозируемы. На практике устанавливаются большие припуски на механическую обработку, которые приводят к увеличению массы заготовки до 50%, а в отдельных случаях до 90% от массы готового изделия. Таким образом, повышение технологической точности получаемых изделий является важной и пока полностью нерешенной практической задачей.

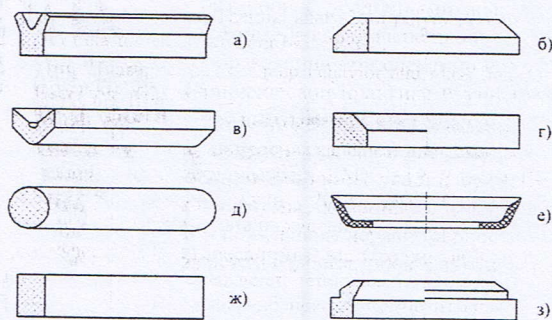


Рис. 1. Типичные конфигурации уплотнений.

Имеющиеся литературные данные [1-3] позволяют связать изменения формы и размеров с усадочными явлениями в матрице композиции, которые, в свою очередь определяются процессами структурообразования при спекании и охлаждении заготовки. В технологической практике изменение размеров принято характеризовать величиной усадки "У", связывающей начальный диаметр изделия и его диаметр после охлаждения. Схема оценки величины усадки представлена на рисунке 2. Изменения формы, связанные с деформациями в поперечном сечении и появлением неравномерности линейных размеров по периметру изделия, оценивают величиной



некруглости "Н" (эллипсности по диаметру изделия). Значение некруглости следует считать определяющим показателем размерной точности изделия. Схема оценки величин усадки и некруглости представлена на рисунке 2.

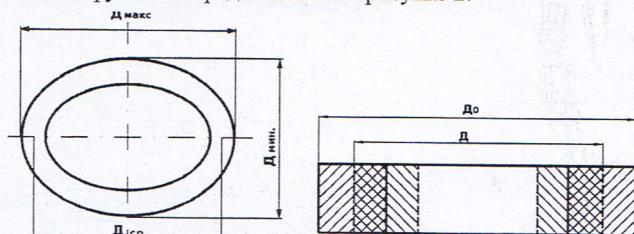


Рис. 2. Схемы к расчету усадки а) и некруглости б) заготовок.

Имеющиеся литературные сведения о величине усадки изделий из фторопласта ограничены и противоречивы, разброс значений велик и не позволяет использовать их в инженерных расчетах для получения изделий точных размеров. Существуют рекомендации общего характера, связывающие величину усадки с режимом охлаждения изделия [1], но они ориентированы на получение заготовок для последующей механической обработки. Систематических исследований изменения формы в процессе изготовления заготовок не проводилось. Таким образом, для повышения технологической точности получаемых изделий необходимы дополнительные исследования процессов при производстве изделий из фторопласта и композиционных материалов на его основе.

В работе исследовали величины усадки и некруглости уплотнений из фторопласта 4 и композиции на его основе, наполненной стекловолокном и дисульфидом молибдена (композит Ф4С15М5). Значения усадки и некруглости определяли в зависимости от геометрических размеров и режимов изготовления заготовок. Уплотнения представляют собой кольца прямоугольного либо трапециевидального сечения (рис. 1 б, ж) диаметром от 20 до 110 мм. Уплотнения прессовали под давлением 50 МПа и спекали в стандартном режиме при температуре 380±5°С. Время спекания определялось толщиной изделия и соответствовало 15 минутам на один миллиметр толщины заготовки. Режимы и условия охлаждения варьировались.

Усадку рассчитывали как разницу линейных размеров до и после спекания заготовок:

$$U = (D_0 - D) - \text{абсолютная величина усадки} \quad (1),$$

$$U_{\text{отн}} = (D_0 - D)/D_0 - \text{относительная величина усадки} \quad (2),$$

где  $D_0$  и  $D$  – диаметры до и после спекания.

Некруглость определяли как разницу между максимальным и минимальным диаметрами заготовки по формулам:

$$N = (D_{\text{макс}} - D_{\text{мин}}) - \text{абсолютное значение} \quad (3),$$

$$N_{\text{отн}} = (D_{\text{макс}} - D_{\text{мин}})/D_{\text{ср}} - \text{относительное значение, где } D_{\text{макс}},$$

$D_{\text{мин}}$  – максимальный и минимальный диаметры заготовки,

$D_{\text{ср}}$  – диаметр центра тяжести сечения.

В ходе проведенных исследований установлено, что абсолютная величина усадки "У" изменяется симбатно изменению диаметра, тогда как её относительное значение инвариантно относительно диаметра и для каждого материала зависит только от условий спекания, которые определяют формирующуюся надмолекулярную структуру матрицы композита (рис.3). Анализ рисунка 3 показывает, что медленное охлаждение, при котором формируется более равновесная структура с большей степенью кристалличности, вызывает большую величину усадки (2,5%) по сравнению с высокой скоростью охлаждения (0,5%). При этом разброс значений при медленном охлаждении имеет величину 0,5%, что составляет 20% от номинального значения. При высокой скорости охлаждения разброс составляет 0,7 %, что сопоставимо с величиной усадки всей заготовки. Очевидно, что усадка композицион-

ного материала меньше по сравнению с усадкой ненаполненного фторопласта ( $U_{\text{отн}} = 3,5\%$ ). Однако спекание сопровождается не только изменением размеров (усадкой), но и искажением формы заготовок: появлением некруглости (эллипсности, овальности), деформации поперечного сечения (конусности, непараллельности торцев), неравномерности линейных размеров по периметру изделия (различия высоты, ширины по длине окружности). Поскольку оба этих фактора влияют как на размеры заготовок, так и на размеры конечных изделий, то представляется целесообразным изучение способов сохранения стабильных размеров и заданной точности.

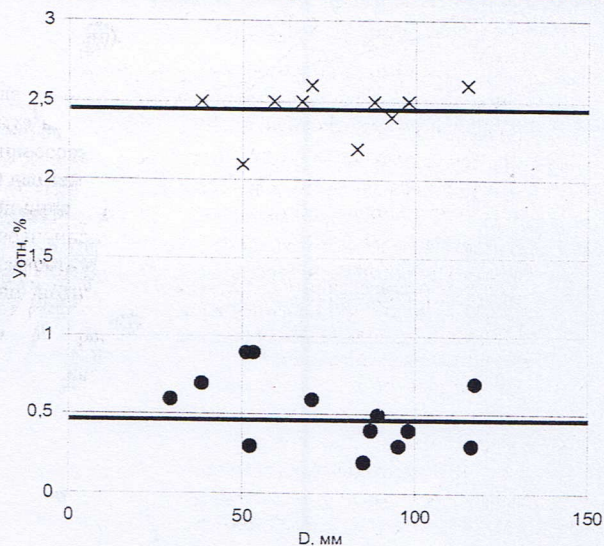


Рис. 3. Зависимость усадки уплотнений из Ф4С15М5 от наружного диаметра и режима охлаждения: x – медленное охлаждение (3 град/мин), • – быстрое охлаждение (30 град/мин).

Измерения, проведенные на образцах в виде таблеток и колец прямоугольного или трапециевидального сечений, показали, что некруглость присутствует всегда, но величина ее после прессования и до процесса спекания мала и определяется только неточностью размеров прессформ. После спекания величина некруглости возрастает и становится сопоставима с величиной усадки, что существенным образом влияет на трудоемкость и материалоемкость процессов последующей доводки заготовок до необходимых геометрических размеров.

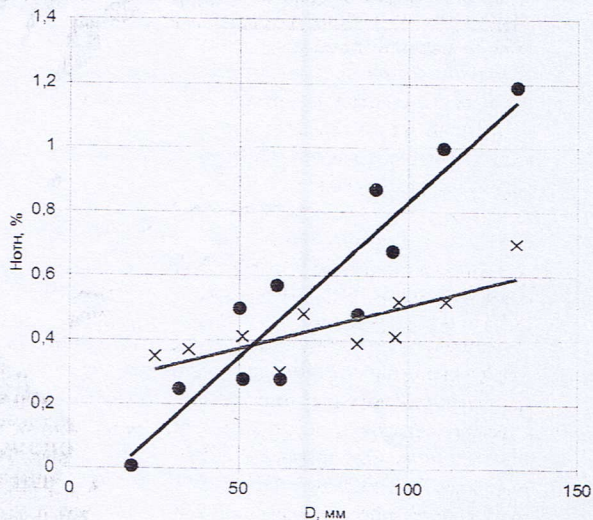


Рис. 4. Зависимость абсолютной величины некруглости от диаметра заготовки: x – медленное охлаждение (3 град/мин), • – быстрое охлаждение (30 град/мин).



На рисунке 4 представлена зависимость изменения некрутости колец из композита Ф4С15М5. Как видно из рисунка, изменение некрутости аналогично изменению усадки и возрастает с ростом диаметра кольца, что закономерно связано с действием масштабного фактора. При быстром охлаждении абсолютная величина некрутости увеличивается значительно быстрее, чем при медленном. Одновременно растет разброс значений  $H$ , что связано с изменением скорости охлаждения от 3 до 30 град/мин и возникновением градиента температуры по сечению заготовки.

Таким образом, явления усадки и некрутости проявляются в процессе формирования структуры материала при спекании и охлаждении. Абсолютные значения этих величин изменяются с увеличением диаметра уплотнения, в то время как относительные величины инвариантны относительно диаметра. При этом интересным является снижение усадки с ростом скорости охлаждения и практически полная независимость изменения некрутости от темпа охлаждения.

В ходе исследований установлено изменение абсолютных (рис. 5а) и относительных (рис. 5б) значений некрутости и усадки. Как видно из рисунков, значения этих показателей с увеличением усадки возрастает, что связано с зависимостью обеих величин от диаметра заготовки. При этом корреляции между относительными значениями некрутости и усадки в явном виде не наблюдается. Анализ закономерностей, представленных на рисунках 3–5, показывает возможность варьирования значений за счет изменения скорости охлаждения заготовки. Так, большая скорость охлаждения и меньшая величина усадки может соответствовать большему значению некрутости. Одновременно наблюдается и противоположная закономерность. Таким образом, относительное значение некрутости не зависит от величины усадки.

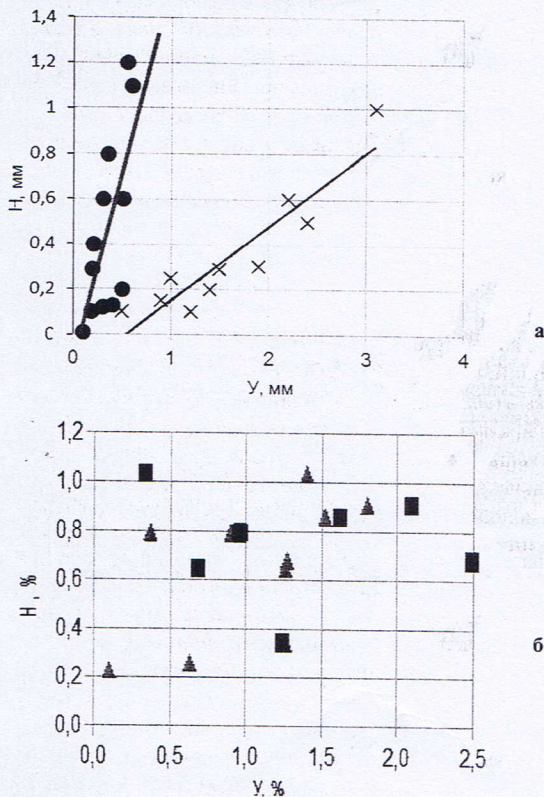


Рис. 5. Взаимосвязь между абсолютными а) и относительными б) величинами усадки и некрутости колец из Ф4С15М5 при различных режимах охлаждения: х – медленное охлаждение (3 град/мин), • – быстрое охлаждение (30 град/мин), ■ – по наружному диаметру, ▲ – по внутреннему диаметру.

По-видимому, причиной образования некрутости является анизотропия структуры и свойств материала по длине окружности, что приводит к неравномерности усадки по периметру и соответственно к отклонению от номинального диаметра в данной области. Для проверки высказанного предположения и оценки анизотропии свойств по периметру изделия полученные кольца разрезали на фрагменты (рисунок 6) после прессования, далее измеряли плотность и твердость материала из каждого фрагмента. Аналогичную операцию проводили после спекания заготовок.

Проведенные исследования показали, что заготовки из фторопласта и композиционного материала на его основе имеют неравномерную плотность. При этом для колец наблюдаются разброс плотности по периметру, а для образцов в виде таблеток по площади заготовки. Как видно из таблицы 1, изменение плотности после прессования достигает 0,18 г/см<sup>3</sup>, что составляет 5–7% от среднего значения по всему образцу. После стадии спекания разброс плотности снижается до 0,02–0,05 г/см<sup>3</sup>, однако проявляется некрутость, что подтверждает ранее высказанное предположение о неравномерности плотности как основной причине образования некрутости заготовок, полученных по технологии порошковой металлургии.

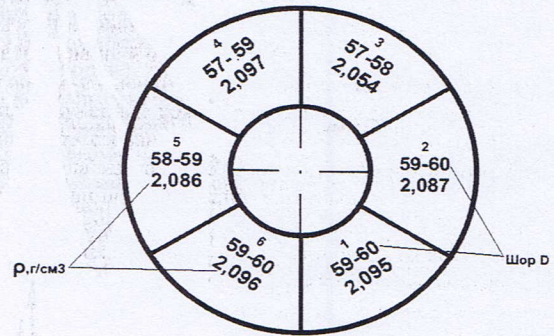


Рис. 6. Схема фрагментации образцов для измерения плотности, твердости до и после спекания.

По всей видимости, снижение разброса плотности в ходе спекания происходит за счет диффузионных процессов, движущей силой которых является наличие её градиента в различных сегментах заготовки. При этом варьирование скорости охлаждения с 30 до 3 град/мин принципиально не меняет величину некрутости заготовок (рис. 4). Наблюдающиеся отличия объясняются ростом неравномерности охлаждения по периметру заготовки при увеличении ее диаметра и скорости охлаждения.

Таблица 1. Разница плотности по периметру заготовок из Ф4С15М5 до и после спекания.

Материал Ф4С15М5	Охлаждение на воздухе	Охлаждение в печи
Разница плотности по периметру до спекания, г/см <sup>3</sup>	0,107 - 0,18	
Разница плотности по периметру после спекания, г/см <sup>3</sup>	0,05	0,04
Твердость после спекания, Шор Д, усл. Ед.	(49-56)/51	(56-59)/57

Таким образом, причиной роста абсолютной величины некрутости для заготовок большего диаметра является неравномерность плотности в разных фрагментах заготовки. Помимо этого, с ростом диаметра сложнее обеспечить равномерность охлаждения по периметру изделия, поскольку растет масса заготовки. Наличие градиента температур между различными фрагментами заготовки, вызванного низкой теплопроводностью полимера, приводит к неравномерности



Табл. 2. Влияние состава материала и режима охлаждения на изменение плотности, твердости и некруглости по периметру спеченных заготовок.

Материал и режим охлаждения	Плотность г/см <sup>3</sup>	Разброс плотности по периметру, г/см <sup>3</sup>	Некруглость, мм	Твердость по Шор Д, усл.ед.
Ф4С15М5, охлаждение в печью	2,15	0,02	0,8	(56-59)/57
Ф4К20, охлаждение в печи	2,08	0,046	0,5	(57-60)/58
Ф-4ПН охлаждение в печи	2,14	0,028	0,6	(50-53)/52
Ф4С15М5, охлаждение на воздухе	2,147	0,021	0,75	(46-52)/50
Ф4К20, охлаждение на воздухе	2,066	0,031	0,6	(52-58)/54
Ф-4ПН, охлаждение на воздухе	2,131	0,024	0,8	(47-50)/49

структурообразования в матрице материала, что объясняет возникновение локальных перенапряжений и дополнительное искажение формы.

Интересным практическим результатом является отсутствие связи между плотностью и твердостью материала в сегменте заготовки. Так, сегменты с высокой плотностью могут иметь меньшую твердость, наблюдается и обратная зависимость. Полученный результат относится как к чистому, так и к наполненному дисперсными частицами фторопласту. Как видно из таблицы 2, твердость материала при охлаждении на воздухе несколько ниже, чем при охлаждении в печи, что закономерно объясняется изменением надмолекулярной структуры полимера при варьировании скорости охлаждения. Как уже отмечалось, при медленном охлаждении в печи формируется более равновесная структура матрицы композита, поэтому разброс величины твердости по периметру существенно меньше, чем при быстром охлаждении.

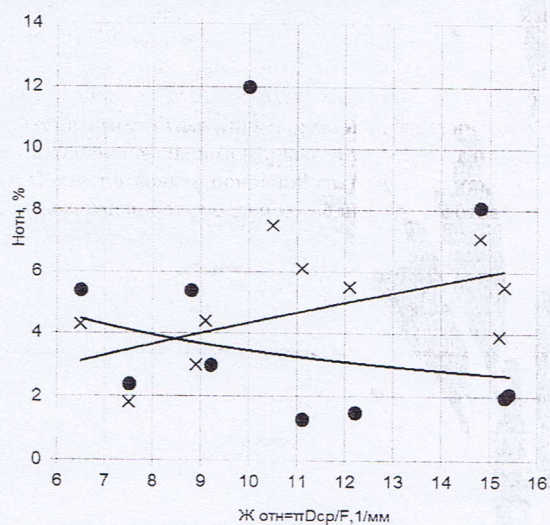


Рис. 7. Зависимость некруглости при различных режимах охлаждения от жесткости колец при различных диаметрах Ф4С15М5: х – медленное охлаждение (3 град/мин), • – быстрое охлаждение (30 град/мин).

Так как введение дисперсных наполнителей снижает величину усадки, следует ожидать, что некруглость наполненных композитов будет ниже, чем ненаполненного фторопласта. Однако экспериментально эта гипотеза не подтвердилась, что позволяет основной причиной изменения считать неравномерность усадки по периметру заготовки.

Поскольку величина деформация зависит от жесткости кольца, определяемой как отношение длины окружности к площади его поперечного сечения, то следует ожидать влияния жесткости на величину некруглости. Как видно из рисунка 7, разброс значений и противоположный ход линий тренда, близких к горизонтальным, подтверждает отсутствие зависимости между некруглостью и жесткостью, то есть увеличение жесткости не препятствует деформации заготовки при выравнивании плотности.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что причиной некруглости заготовок является не величина усадки, а её неравномерность по периметру изделия. Искажение формы развивается в процессе монолитизации при спекании и структурообразования при охлаждении изделий, определяется геометрическими размерами и технологией прессования. Получаемые в результате изменения усадки и искажение размеров после спекания значительны, что подтверждает сложность технологического обеспечения стабильности геометрических размеров уплотнений. Приведенные выше данные могут служить основой для технически обоснованного назначения минимально необходимых допусков на размеры и припусков на механическую обработку изделий из фторопласта и композиционных материалов на его основе с целью снижения отходов и повышения точности готовых изделий.

### Литература

1. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия: Технология и оборудование.- Л.: Химия, 1987.-168с.
2. Влияние размеров, формы и содержания наполнителей на структуру дисперсно-наполненных фторопластовых композиционных материалов, Зершиков К.Ю., Семенов Ю.В. Конструкции из композиционных материалов, №2, 2014, с.55-60.
3. Influence of Ageing on Sealability of Elastomeric O-Rings, Anja Kommling, Matthias Jaunich, Payam Pourmand, Dietmar Wolff and Ulf W. Gedde, Version of Record online: 22 JUN 2017 | DOI: 10.1002/masy.201600157