

НГТУ



НЭТИ

Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Влияние морфологии наполнителя на эффективность криогенной обработки спеченных ПТФЭ-нанокмполитов

Винод Дамдхар^{1, 2, a, *}, Кавита Панде^{3, b}, Арун Аути^{1, c}

¹ Кафедра машиностроения, Технологический институт Махараштры, г. Чхатрапати Самбхаджинагар (Аурангабад), штат Махараштра, 431010, Индия

² Центр инженерных разработок, Инженерный колледж им. Чхатрапати Шаху Махараджа Образовательного фонда CSMSS, г. Чхатрапати Самбхаджинагар (Аурангабад), штат Махараштра, 431010, Индия

³ ООО «Матверс Вижн» (Matverse Vision Pvt Ltd), г. Нагпур, штат Махараштра, 440001, Индия

^a <https://orcid.org/0000-0002-3719-0157>, vinod.damdhar@gmail.com; ^b <https://orcid.org/0000-0003-3201-4418>, kavita19pande@gmail.com;

^c <https://orcid.org/0000-0003-2132-0532>, arun.autee@mit.asia

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 678.073:621.892:539.4

История статьи:

Поступила: 02 мая 2026

Рецензирование: 25 мая 2026

Принята к печати: 05 июня 2026

Доступно онлайн: 15 сентября 2026

Ключевые слова:

Спеченные ПТФЭ-комполиты

Наноразмерный оксид алюминия

Наноразмерная слюда

Криогенная обработка

Геометрия наполнителя

АННОТАЦИЯ

Введение. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) обладает исключительной химической стойкостью и малым коэффициентом трения, однако низкие прочностные характеристики и износостойкость существенно сужают область применения ПТФЭ в трибологических узлах. В связи с этим *целью настоящей работы* являлось установление закономерностей совместного влияния геометрического фактора нанонаполнителей и параметров криогенной обработки на структурно-фазовую эволюцию и комплекс свойств ПТФЭ-нанокмполитов. **Материалы и методы исследования.** Объектами исследования служили ПТФЭ без наполнителей и оптимизированные нанокмполитные системы, содержащие 1,0 масс. % наноразмерной слюды и 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия соответственно. Формование образцов осуществляли методом холодного прессования с последующим спеканием. Криогенную выдержку проводили в среде жидкого азота при температуре -185°C , варьируя время выдержки (8, 12 и 16 ч). Оценку механических и трибологических характеристик, а также анализ структурных превращений выполняли с использованием рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). **Результаты и обсуждение.** Установлено, что введение обоих типов нанонаполнителей в исходный ПТФЭ (предел прочности при растяжении $\sim 27,6$ МПа) обеспечивает повышение предела прочности и износостойкости. При этом установлено, что чувствительность композиционных материалов к криогенной обработке зависит от геометрии частиц наполнителя. Для композита с наноразмерной слюдой максимальная прочность зафиксирована при минимальной длительности выдержки (8 ч) и составляет $\sim 37,9$ МПа; для композита с наноразмерным оксидом алюминия максимальное значение зафиксировано после выдержки в течение 16 ч ($\sim 36,5$ МПа). Аналогичные закономерности установлены для твердости и износостойкости. Данные РФА свидетельствуют об упорядочении кристаллической структуры и усилении межфазного взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей, а результаты РЭМ подтверждают формирование более стабильных межфазных границ в композитах с наноразмерным оксидом алюминия. Продолжительная криогенная обработка приводит к развитию межфазной гетерогенности и образованию дефектов в материале с наноразмерной слюдой, что обусловлено ее чешуйчатой морфологией. **Заключение.** Морфология наполнителя является ключевым фактором, определяющим эффективность криогенной обработки ПТФЭ-нанокмполитов. После длительной криогенной обработки глобулярный наноразмерный оксид алюминия обеспечивает превосходные показатели прочности при растяжении, твердости и износостойкости по сравнению с чешуйчатой наноразмерной слюдой. Установленные структурно-свойственные корреляции имеют большое значение для разработки ПТФЭ-нанокмполитов, ориентированных на работу в условиях интенсивного трения и износа.

Для цитирования: Дамдхар В., Панде К., Аути А. Влияние морфологии наполнителя на эффективность криогенной обработки спеченных ПТФЭ-нанокмполитов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2026. – Т. 28, № 3. – С. 6–28. – DOI: 10.17212/1994-6309-2026-28.3-6-28.

Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) широко используется в качестве твердого смазочного материала и функционального покрытия благодаря своей исключительной химической инертности, низкому коэффициенту трения и высокой

*Адрес для переписки

Винод Дамдхар, доцент

Инженерный колледж им. Чхатрапати Шаху Махараджа

Образовательного фонда CSMSS,

г. Чхатрапати Самбхаджинагар (Аурангабад),

431010, штат Махараштра, Индия

Тел.: 91 9607200527, e-mail: vinod.damdhar@gmail.com

термической стабильности в широком температурном диапазоне [1–3]. Совокупность указанных свойств делает ПТФЭ востребованным материалом для уплотнителей, подшипников, зубчатых колес, поршневых колец и антипригарных покрытий, где критически важны низкий коэффициент трения и химическая стойкость [3, 4, 5–14]. Тем не менее присущие ПТФЭ без наполнителей низкая износостойкость и невысокая несущая способность существенно ограничивают его применение в условиях высоких нагрузок и абразивного износа. В связи с этим активно ведутся исследования ПТФЭ-микро- и нанокомпозитов, наполненных минеральными и керамическими частицами, с целью повышения износостойкости без ущерба для антифрикционных свойств материала [11–15].

Среди широкого спектра исследуемых наполнителей технологически значимыми и принципиально различными являются два минеральных нанонаполнителя – наноразмерная слюда и наноразмерный оксид алюминия. Наноразмерная слюда представляет собой слоистый силикат с чешуйчатой морфологией и высоким аспектным отношением, что, как установлено, существенно повышает жесткость, прочность и термическую стабильность различных полимерных матриц, включая эпоксидные смолы, полистирол, полиметилметакрилат, полиарилэфиркетон и полиэтилен. Напротив, наноразмерный оксид алюминия, применяемый преимущественно в равноосной или близкой к сферической форме, представляет собой твердую керамику, которая увеличивает твердость и износостойкость и зарекомендовала себя как один из наиболее эффективных наполнителей для снижения износа ПТФЭ [5–10]. Систематические исследования ПТФЭ/ Al_2O_3 -нанокомпозитов не только показали снижение интенсивности износа на несколько порядков при малых концентрациях нанонаполнителя, но и выявили механизмы упрочнения, такие как межчастично-фибрилярное сцепление, измельчение частиц износа и формирование стабильных пленок переноса [11–15].

Морфология наполнителя и его аспектное отношение определяют поведение композитов, влияя на упаковку частиц, распределение напряжений и траектории распространения трещин. Пластинчатые наполнители (с высоким аспектным отношением), такие как слюда, обеспечива-

ют высокопрочное анизотропное армирование и более эффективное перераспределение нагрузки, однако их протяженные плоские межфазные границы могут служить зонами инициирования расслоения и очагами зарождения трещин [8–10]. В литературе показано, что наполненные слюдой и волластонитом композиты на основе полиэтилена высокой плотности демонстрируют принципиально различные механические характеристики исключительно вследствие формы частиц [10], а в исследованиях ПТФЭ-слюдяных композитов ориентация пластинчатых частиц и морфология межфазной границы связываются с вариациями поверхности трения и механизмов износа [16–18]. Напротив, близкие к сферическим наночастицы оксида алюминия выступают в роли более изотропных концентраторов напряжений, способствуя трехмерному перераспределению нагрузки и отклонению трещин без образования протяженных слабых плоскостей [11–15]. Следовательно, даже при одинаковых объемных долях чешуйчатая наноразмерная слюда и глобулярный наноразмерный оксид алюминия формируют принципиально различающиеся микроструктуры и характер эволюции повреждений в спеченном ПТФЭ.

В предыдущей работе [16] проведено сравнительное исследование ПТФЭ-нанокомпозитов, наполненных наноразмерной слюдой и наноразмерным оксидом алюминия. Испытания на абразивный износ выполняли по схеме «палец – диск» при комнатной температуре в диапазоне содержания наполнителя от 0,5 до 5 масс. %. Для наноразмерной слюды установлено немедленное снижение удельной интенсивности износа (УИИ) с выходом на плато при концентрациях выше 1 масс. %. Данное содержание признано эффективным (улучшение относительно ненаполненного ПТФЭ ~16 %). В случае наноразмерного оксида алюминия отклик оказался более резким и концентрационно-чувствительным: оптимум зафиксирован при 1,5 масс. % (снижение УИИ ~22 %), а превышение этого порога сопровождается ухудшением характеристик вследствие агломерации и абразивного воздействия третьего тела [19–29].

В указанном исследовании установлено оптимальное содержание нанонаполнителей и выявлены взаимосвязи «состав – износ». Однако роль морфологии наполнителя и влияние после-

дующей криогенной обработки на структурно-свойственные и износные корреляции не рассматривались.

Помимо состава и морфологии наполнителя, криогенная обработка выступает дополнительным технологическим параметром, позволяющим модифицировать микроструктуру и трибологические характеристики полимерных материалов. Глубокое криогенное воздействие способствует снятию внутренних напряжений, изменению кристалличности и измельчению микроструктурных элементов, что в ряде систем приводит к повышению износостойкости и размерной стабильности [17, 26–28].

Для ПТФЭ-композитов криогенная обработка исследовалась на примере слюдонаполненных покрытий кухонной посуды. Показано, что криоциклирование изменяет доминирующие механизмы износа и может повысить эксплуатационные характеристики при соответствующих режимах [16]. Наполненные наночастицами ПТФЭ-системы также демонстрируют чувствительность вязкоупругих и износных свойств к термической предыстории, что указывает на потенциал постобработок (включая криогенное воздействие) для стабилизации микроструктуры и улучшения трибологических свойств [13, 25–30].

Вместе с тем большинство существующих исследований ограничены либо одним типом наполнителя, либо покрытиями и не затрагивают объемные спеченные компоненты. Систематические сравнения влияния криогенной обработки на композиты с различной морфологией наполнителя в литературе отсутствуют.

В последние годы механические и трибологические свойства ПТФЭ-композитов улучшены за счет введения наночастиц, применения синергетических твердых наполнителей и криогенной обработки [4, 6, 11–15, 25–30]. Однако большинство доступных исследований ограничиваются либо одной системой наполнителей, либо необработанными композитами, либо традиционным трибологическим анализом. Работы, посвященные совместному влиянию морфологии наполнителя и длительности криогенной обработки на структурно-свойственные соотношения в спеченных ПТФЭ-нанокompозитах, немногочисленны. Сравнительные данные о поведении чешуйчатой наноразмерной слюды и глобуляр-

ного наноразмерного оксида алюминия после продолжительной криогенной выдержки в литературе практически отсутствуют.

Цель настоящей работы – установление механических, трибологических, структурных и микроструктурных характеристик спеченных ПТФЭ-нанокompозитов, наполненных наноразмерной слюдой и наноразмерным оксидом алюминия различной морфологии.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**.

1. Изготовить методом холодного прессования с последующим спеканием образцы ПТФЭ без наполнителей и образцы ПТФЭ-нанокompозитов с оптимизированным содержанием наполнителей (1,0 масс. % наноразмерной слюды и 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия).
2. Оценить влияние длительности криогенной выдержки (8, 12 и 16 ч) на комплекс механических свойств (прочность при растяжении и сжатии, твердость, относительное удлинение) и трибологические характеристики (удельную интенсивность износа).
3. Определить роль чешуйчатой наноразмерной слюды и глобулярного наноразмерного оксида алюминия в формировании межфазного взаимодействия с матрицей, кристалличности, стабильности межфазных границ и механизмов износа в условиях криогенного воздействия.
4. Выявить корреляции между механическими, трибологическими характеристиками и микроструктурными изменениями, установленными методами РФА, ИК-Фурье и РЭМ.
5. Установить оптимальные параметры (морфологию наполнителя и длительность криогенной обработки), обеспечивающие наилучшие трибологические характеристики для перспективных инженерных приложений.

Материалы и методы исследования

Материалы

В качестве матрицы использовали порошок первичного политетрафторэтилена (Inoflon® 610, Gujarat Fluorochemicals Ltd., Индия). По данным производителя, средний номинальный размер частиц равен ~ 200 мкм, насыпная плотность – $450 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, стандартный удельный вес – 2,15, усадка при формовании составляет $\sim 3,2$ %.

В работе применяли два минеральных нанонаполнителя:

- 1) наноразмерную слюду (слоистый силикат чешуйчатой морфологии);
- 2) наноразмерный оксид алюминия (Al_2O_3 равноосной/глобулярной морфологии).

Оба наполнителя приобретены в виде порошков у компании Platonix Nanotech Pvt. Ltd. (Джаркханд, Индия) с заявленным средним размером частиц ~50 нм. Содержание наполнителей (1,0 масс. % наноразмерной слюды и 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия) выбрано на основе результатов предыдущего исследования абразивного износа ПТФЭ-нанокмпозитов [29].

Перед смешиванием порошки ПТФЭ и наполнителей подвергали предварительному нагреву при 100 °C в течение 2 ч для удаления влаги. Затем компоненты смешивали с использованием высокоскоростного механического перемешивания с последующей ультразвуковой диспергацией для обеспечения равномерного распределения и минимизации агломерации частиц.

Методы испытаний и статистическая обработка

Испытания на растяжение проводили не менее чем на пяти образцах для каждого экспериментального режима. Испытания на сжатие и износ выполняли как минимум с тремя повторами для каждого условия. Для всех измеряемых свойств рассчитывали средние значения и стандартные отклонения. Статистическую значимость наблюдаемых различий оценивали с использованием однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с последующим посткритерием Тьюки ($p < 0,05$). Планки погрешностей на графических результатах соответствуют стандартному отклонению.

Изготовление композитов и спекание

ПТФЭ без наполнителей, ПТФЭ + 1,0 масс. % наноразмерной слюды и ПТФЭ + 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия изготавливали методом холодного прессования под давлением 13,8 МПа с последующим циклом спекания. Для определения твердости, а также проведения испытаний на сжатие и изнашивание формовали образцы кубической формы с размерами 10×10×10 мм в соответствии с требованиями стандартов ASTM.

Криогенную обработку проводили выдержкой в среде жидкого азота при температуре –185 °C в течение 8, 12 и 16 ч. На рис. 1 представлен внешний вид образцов после криогенной обработки. Здесь PU – необработанный ПТФЭ без наполнителей; P8, P12 и P16 – образцы ПТФЭ без наполнителей с выдержкой 8, 12 и 16 ч соответственно; A8, A12 и A16 – композиты с наноразмерным оксидом алюминия; M8, M12 и M16 – композиты с наноразмерной слюдой.



Рис. 1. Репрезентативные образцы ПТФЭ-нанокмпозитов для механических и трибологических испытаний после криогенной обработки

Fig. 1. Representative mechanical and tribological specimens of PTFE nanocomposites after cryogenic treatment

ПТФЭ без наполнителей, ПТФЭ + 1,0 масс. % наноразмерной слюды и ПТФЭ + 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия изготавливали методом прессования с последующим спеканием. Предварительно смешанные порошки прессовали отдельно под давлением 13,8 МПа. Сформованные образцы спекали по термовременному режиму, представленному на рис. 2.

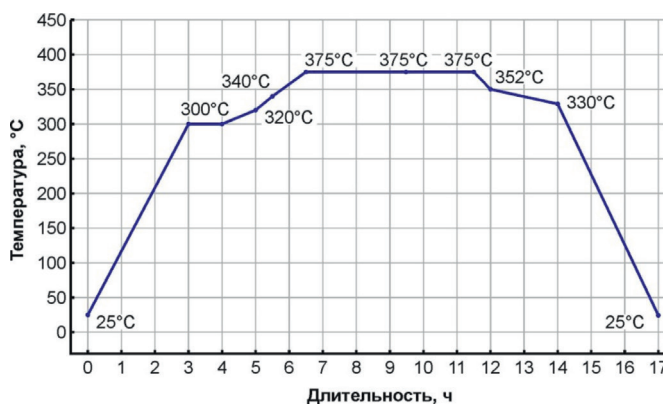


Рис. 2. Термовременной цикл спекания, использованный для ПТФЭ и нанокмпозитов на его основе

Fig. 2. Sintering cycle used for PTFE and its nanocomposites

Процесс спекания обеспечивал надлежащую термическую обработку порошка ПТФЭ и придавал прочность структуре образцов.

Криогенная обработка

Криогенной обработке подвергали спеченный ПТФЭ без наполнителей и оптимизированные наноккомпозиты (ПТФЭ + 1,0 масс. % наноразмерной слюды и ПТФЭ + 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия). Прямоугольные бруски и пластины, вырезанные из спеченных заготовок, герметично упаковывали в перфорированные полимерные пакеты и помещали в паровую фазу жидкого азота внутри криокамеры.

Криогенный цикл включал в себя три этапа:

1) контролируемое охлаждение от комнатной температуры до -185 ± 5 °C со скоростью 1,3...1,5 °C/мин для минимизации термического удара;

2) выдержку при целевой температуре в течение 8, 12 или 16 ч;

3) контролируемый нагрев до комнатной температуры со скоростью 1,3...1,5 °C/мин.

После завершения цикла образцы выдерживали в лабораторных условиях не менее

24 ч перед испытаниями. Длительность выдержки выбрана на основе предыдущих работ по криогенной обработке ПТФЭ и композитов на его основе [16, 26–28]. Условия обработки обобщены в табл. 1.

Механические испытания

Испытания на растяжение и сжатие

Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли на универсальной испытательной машине (UTM, International Equipments, Мумбаи) по стандарту ASTM D638 (образцы Type I, вырезанные из спеченных плит). Рабочая часть образцов ориентирована параллельно направлению прессования. Скорость нагружения – 50 мм/мин, температура испытаний – комнатная. Для каждого состояния материала испытывали не менее пяти образцов.

Прочность при сжатии определяли на той же машине до достижения 50%-й деформации сжатия; напряжение при данной деформации принимали за предел прочности при сжатии. Для каждого состояния исследовали не менее трех образцов.

Таблица 1

Table 1

Условия криогенной обработки

Cryogenic treatment conditions

№ п/п / Sr. No.	Образцы / Sample	Продолжительность выдержки, ч / Soaking time, h		
1	ПТФЭ без наполнителей (PU) / Neat PTFE (PU)	8 (P8) / 8 (P8)	12 (P12) / 12 (P12)	16 (P16) / 16 (P16)
2	ПТФЭ + 1,0 масс. % наноразмерной слюды (MU) / PTFE + 1.0 wt. % nano-mica (MU)	8 (M8) / 8 (M8)	12 (M12) / 12 (M12)	16 (M16) / 16 (M16)
3	ПТФЭ + 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия (AU) / PTFE + 1.5 wt. % nano-alumina (AU)	8 (A8) / 8 (A8)	12 (A12) / 12 (A12)	16 (A16) / 16 (A16)

Испытания на абразивный износ и определение твердости

Абразивную износостойкость оценивали на трибометре по схеме «палец – диск» (Magnum Engineering, Бенгалуру) с использованием абразивной бумаги на основе SiC зернистостью 220 grit, закрепленной на вращающемся диске. Образцы (10×10×30 мм) испытывали при нормальной нагрузке 50 Н, диаметре дорожки

трения 80 мм, частоте вращения 200 об/мин (линейная скорость ~0,84 м/с), продолжительности 3 мин, при комнатной температуре. Потерю массы определяли взвешиванием с точностью 0,1 мг до и после испытания. Удельную интенсивность износа рассчитывали по потере массы, плотности, нагрузке и пути трения. Для каждого состояния выполнялось не менее трех повторений.

Твердость по Шору (шкала D) измеряли дюрометром (Veekay Instruments) в пяти точках на образце; фиксировали среднее значение.

Статистическая обработка

Статистическую значимость различий оценивали однофакторным дисперсионным анализом (ANOVA) с посткритерием Тьюки ($p < 0,05$). Для всех свойств рассчитывали средние значения и стандартные отклонения. Планки погрешностей на рисунках соответствуют стандартному отклонению.

Структурный и микроструктурный анализ

Растровая электронная микроскопия с автоэмиссионным катодом (РЭМ)

Поверхности разрушения после испытаний на растяжение и поверхности износа исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7610F с автоэмиссионным катодом. Образцы напыляли платиной (JEOL JEC-3000FC). Микрофотографии получали при различных увеличениях для анализа распределения наполнителя, качества межфазных границ, микротрещин, вытягивания частиц и механизмов износа.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda \approx 1,5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\theta = 10...100^\circ$

с шагом $0,01^\circ$ и экспозицией 20 с/точку. Степень кристалличности и средний размер кристаллитов (по уравнению Шеррера) рассчитывали с использованием программного обеспечения X'Pert High Score Plus после усреднения трех сканов для каждого образца [21].

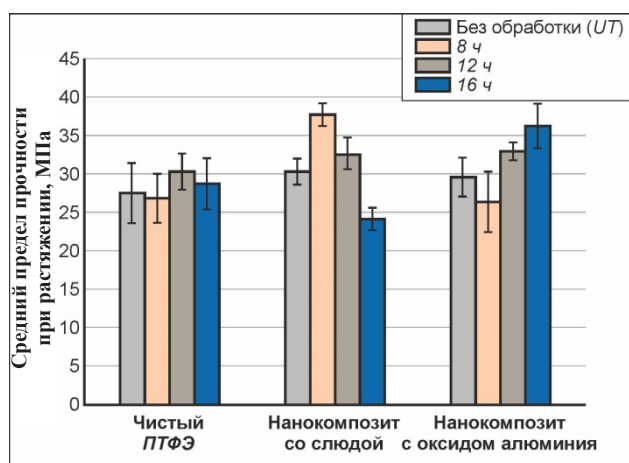
ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье)

Спектры регистрировали в диапазоне $400...4000 \text{ см}^{-1}$ на спектрометре Shimadzu FTIR-1-S Affinity с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (алмазный зонд); 45 сканов на образец. Анализировали характеристические полосы ПТФЭ, наноразмерной слюды и наноразмерного оксида алюминия для оценки химической целостности и возможных взаимодействий или деградации после криогенной обработки.

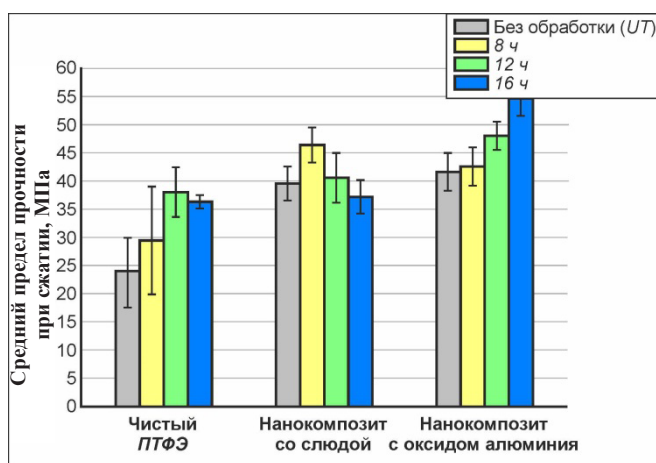
Результаты и их обсуждение

Испытания на растяжение и сжатие

На рис. 3, а представлены результаты испытаний на растяжение для образцов всех исследованных составов. В необработанном состоянии предел прочности при растяжении ПТФЭ без наполнителей составляет $\sim 27,6 \text{ МПа}$. Введение 1,0 масс. % наноразмерной слюды повышает показатель до $\sim 30,6 \text{ МПа}$, тогда как добавление 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия –



а



б

Рис. 3. Изменение предела прочности при растяжении (а) и предела прочности при сжатии (б) ПТФЭ-наноккомпозитов в зависимости от продолжительности криогенной выдержки

Fig. 3. Variation in (a) tensile strength and (б) compressive strength of PTFE-based nanocomposites with cryogenic soaking time

до ~29,8 МПа. Таким образом, даже без криогенной обработки оба наполнителя обеспечивают упрочнение ПТФЭ, причем наибольшее начальное увеличение несущей способности достигается при использовании слюды.

Криогенное воздействие заметно перестраивает механическое поведение исследованных композитов, причем решающую роль играет, судя по полученным данным, геометрия частиц наполнителя. Восьмичасовая выдержка почти не отражается на ненаполненном ПТФЭ: прочность держится около 26,8 МПа. Иная картина в системе со слюдой. Здесь фиксируется максимум, ~37,9 МПа, что примерно на 25 % превышает исходное необработанное состояние, и такой прирост естественно связать с более плотной упаковкой матрицы, а также с тем, что напряжения эффективнее передаются через межфазные области вокруг чешуйчатых частиц. Композит, наполненный оксидом алюминия, ведет себя противоположным образом: прочность снижается до ~26,6 МПа, т. е. возвращается практически к значениям чистого полимера.

Увеличение выдержки до 12 ч выравнивает ситуацию. Прочность растет во всех трех системах: 30,3 МПа у ненаполненного ПТФЭ, 32,8 МПа – со слюдой, 33,0 МПа – с оксидом алюминия.

К 16 ч траектории расходятся уже вполне отчетливо. Ненаполненный полимер теряет немного, до ~28,7 МПа. Со слюдой падение гораздо более резкое: ~24,2 МПа, ниже уровня необработанного состояния. Причина, по-видимому, в микротрещинообразовании и повреждении межфазных границ вдоль протяженных плоских поверхностей чешуек; при затянувшемся охлаждении такие границы сами превращаются в концентраторы напряжений [21].

Наноразмерный оксид алюминия, напротив, продолжает упрочнять материал. При 16 ч достигается ~36,5 МПа: на 23 % выше исходного уровня и на 27 % выше ненаполненного ПТФЭ, прошедшего ту же обработку. Монотонность этого роста разумно трактовать как признак более изотропного перераспределения напряжений. Глобулярная морфология, в отличие от пластинчатой, оказывается устойчивее к продолжительному криогенному воздействию.

После 8-часовой выдержки характер изменений зависит от геометрии наполнителя. ПТФЭ без наполнителей демонстрирует незначительное снижение предела прочности при растяжении

до ~26,8 МПа. Композит со слюдой достигает пикового значения ~37,9 МПа (на ~25 % выше необработанного состояния), что указывает на уплотнение матрицы вокруг чешуйчатых пластин и улучшение межфазной передачи напряжений. Предел прочности при растяжении композита с оксидом алюминия снижается до ~26,6 МПа – уровня, сопоставимого с ПТФЭ без наполнителей.

При 12-часовой выдержке все три системы достигают более благоприятного микроструктурного состояния, что отражается на их поведении при растяжении. Предел прочности ПТФЭ без наполнителей теперь повышается до ~30,3 МПа, что примерно на 10 % выше предела прочности необработанного ПТФЭ, это свидетельствует об улучшении кристалличности и «залечивании» дефектов в матрице [20]. Предел прочности композита со слюдой снижается до ~32,8 МПа, что примерно на 7 % выше предела прочности необработанного ПТФЭ. Нанокompозит с оксидом алюминия также упрочняется до ~33,0 МПа, что примерно на 11 % выше предела прочности необработанного ПТФЭ и на 9 % выше, чем у обработанного в течение 12 часов ПТФЭ без наполнителей.

После 16-часовой обработки наблюдается резкое расхождение. Прочность ПТФЭ без наполнителей снижается до ~28,7 МПа. Прочность композита со слюдой резко падает до ~24,2 МПа – ниже уровня необработанного состояния, что обусловлено образованием микротрещин и межфазных повреждений вдоль протяженных плоских границ чешуйчатого наполнителя [21]. Напротив, композит с оксидом алюминия продолжает упрочняться до ~36,5 МПа (на ~23 % выше прочности необработанного ПТФЭ и на ~27 % выше ПТФЭ без наполнителей после 16-часовой обработки).

Таким образом, морфология наполнителя определяет не только величину упрочнения, но и оптимальное окно криогенной обработки. Чешуйчатая слюда обеспечивает высокий прирост прочности при 8 ч, но чувствительна к переделке. Глобулярный оксид алюминия демонстрирует монотонное упрочнение с увеличением времени выдержки, обеспечивая более изотропное распределение напряжений и устойчивость к микроструктурным повреждениям.

На рис. 3, б представлены результаты испытаний на сжатие. В необработанном состоянии

прочность при сжатии ПТФЭ без наполнителей составляет ~24 МПа; введение 1,0 масс. % слюды повышает показатель до ~39,6 МПа, оксида алюминия (1,5 масс. %) – до ~41,6 МПа.

Криогенная обработка существенно влияет на прочность при сжатии. Для ПТФЭ без наполнителей зафиксирован рост до ~29,7 МПа (8 ч), пик при 12 ч (~38 МПа, +58 % относительно необработанного ПТФЭ) и снижение до ~36,4 МПа (16 ч). Данное поведение согласуется с повышением кристалличности, улучшением упаковки ламелей и снятием остаточных напряжений; чрезмерная выдержка (16 ч) вызывает внутренние повреждения, снижающие прочность.

Композит со слюдой демонстрирует рост прочности при сжатии при 8 ч до ~46,3 МПа, затем снижение до ~40,8 МПа (12 ч) и ~37,3 МПа (16 ч) – ниже уровня необработанного ПТФЭ. Длительное криогенное воздействие в системах с высоким аспектным отношением усиливает межфазную дегазацию и развитие микропор вдоль плоских границ, сводя на нет начальные преимущества.

Напротив, композит с оксидом алюминия показывает монотонный рост: ~42,7 МПа (8 ч), ~48,2 МПа (12 ч) и максимум ~54,5 МПа (16 ч), что на ~31 % выше прочности при сжатии необработанного ПТФЭ. Глобулярная морфология обеспечивает изотропную передачу напряжений и уплотнение матрицы вокруг частиц без образования протяженных слабых плоскостей [21].

Полученные тренды систематизированы на рис. 3, б: для ПТФЭ без наполнителей максимум достигается при P12, для композита со слюдой – при M8, для композита с оксидом алюминия – монотонный рост до A16. Статистическая значимость указанных различий подтверждена дисперсионным анализом ($p < 0,05$).

Таким образом, данные по сжатию подтверждают выводы, полученные при растяжении: ПТФЭ без наполнителей оптимален при выдержке 12 ч; композит со слюдой – при выдержке 8 ч; композит с оксидом алюминия – при выдержке 16 ч, демонстрируя наивысшие показатели среди всех исследованных составов. Морфология наполнителя и режим криогенной обработки должны оптимизироваться совместно.

Данные по относительному удлинению при разрыве (рис. 4) наглядно показывают, что криогенная обработка неуклонно снижает эластичность (упругость) во всех системах, однако сте-

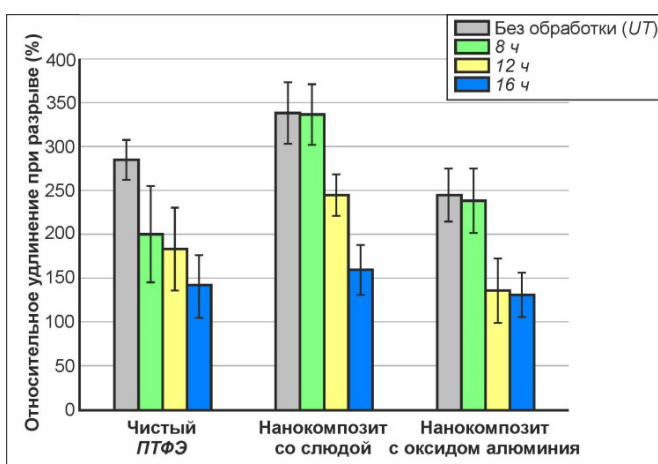


Рис. 4. Изменение относительного удлинения при разрыве (%) ПТФЭ-наноккомпозитов в зависимости от продолжительности криогенной выдержки

Fig. 4. Variation in elongation at break of PTFE-based nanocomposites with cryogenic soaking time

пень потерь сильно зависит от типа наполнителя и продолжительности обработки. ПТФЭ без наполнителей в необработанном состоянии (PU) демонстрирует среднее удлинение около 285 %. Этот показатель снижается до ~199 % при 8 ч (P8), ~184 % при 12 ч (P12) и ~142 % при 16 ч (P16), что соответствует приблизительно 30, 35 и 50%-й потере эластичности (упругости) с увеличением времени выдержки.

Наноккомпозит со слюдой показывает наибольшую начальную эластичность: MU ≈ 339 %, и, что примечательно, образец после 8 ч обработки (M8 ≈ 337 %) почти полностью сохраняет данное значение. Это указывает на то, что кратковременная криогенная обработка существенно не влияет на структуру, воспринимающую деформацию, в системе с пластинчатым наполнителем и, возможно, стабилизирует ее. Однако после 8 ч наблюдается резкое падение: M12 снижается до ~245 % (около 28 % потери относительно MU), а M16 – до ~157 % (~54 % потери), что свидетельствует об охрупчивании вследствие избыточного микротрещинообразования или ограничения подвижности цепей при более длительной обработке.

Наноккомпозит с оксидом алюминия (AU), который изначально имеет удлинение ≈ 248 %, уже обладает более низким относительным удлинением, чем ПТФЭ без наполнителей. Это согласуется с тем, что глобулярные частицы оксида алюминия действуют как концентраторы напряжений. Тем не менее 8-часовая обработ-

ка ($A8 \approx 242\%$) вызывает лишь незначительное снижение ($\sim 2...3\%$), что свидетельствует о приемлемой стабильности глобулярной морфологии наполнителя при малом времени выдержки. При дальнейшем увеличении времени криогенной обработки относительное удлинение резко снижается до $\sim 138\%$ для A12 и $\sim 131\%$ для A16 (примерно $45...47\%$ снижения относительно AU), что свидетельствует о значительном повышении жесткости и охрупчивании матрицы.

Анализ данных по износостойкости и твердости

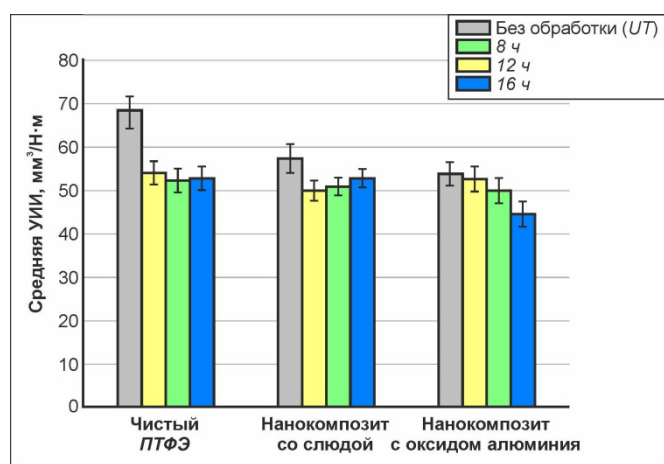
На рис. 5, а представлены значения удельной интенсивности изнашивания (УИИ) для всех исследованных составов. Наибольшая УИИ зафиксирована для ПТФЭ без наполнителей в необработанном состоянии ($PU = 70,95$), что подтверждает его низкую износостойкость. Введение наполнителей без криогенной обработки снижает УИИ: для композита со слюдой (MU) – на $\sim 16\%$, для композита с оксидом алюминия (AU) – на $\sim 22\%$ относительно PU.

Криогенная обработка дополнительно снижает УИИ в обеих нанокompозитных системах, причем эффект зависит от морфологии наполнителя и длительности выдержки. При 8 ч минимальная УИИ зафиксирована для M8 (51,61), что незначительно ниже A8 (54,32) и существенно ниже P8 (55,62). При 12 ч ранжирование меняется: A12 (51,91) < M12 (52,57) < P12 (54,21).

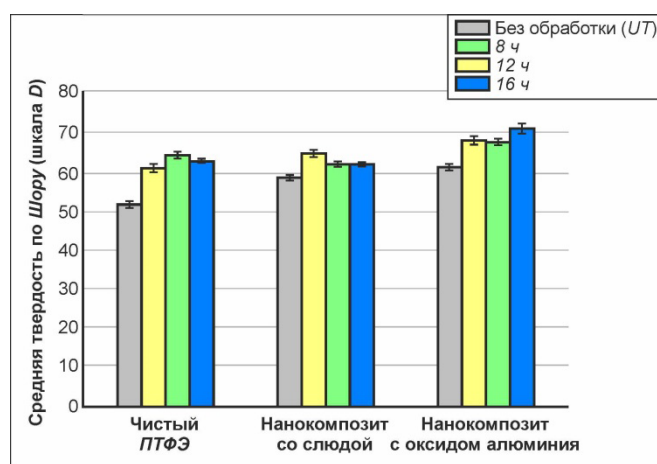
При 16 ч оксид алюминия становится доминирующим: A16 (46,12) против M16 (54,10) и P16 (54,41).

Влияние криогенной обработки в каждой системе различно. Для ПТФЭ без наполнителей УИИ снижается с 70,95 до 55...54 (P8–P16), что соответствует улучшению на $\sim 22...24\%$; оптимум достигается при P12 (54,21) с незначительным изменением при P16. Для композита со слюдой УИИ снижается с 59,57 (MU) до 51,61 (M8) ($\sim 13\%$ дополнительно к эффекту наполнения, $\sim 27\%$ относительно PU). Увеличение времени выдержки более 8 ч не дает преимущества: M12 (52,57) и M16 (54,10) демонстрируют потерю эффекта, что обусловлено микротрещинами и концентрацией напряжений вдоль межфазных границ [24]. Для композита с оксидом алюминия зафиксировано монотонное снижение УИИ с увеличением длительности обработки: AU (55,56) $\rightarrow$ A8 (54,32) $\rightarrow$ A12 (51,91) $\rightarrow$ A16 (46,12). Таким образом, 16-часовая выдержка обеспечивает снижение УИИ на $\sim 17\%$ относительно AU и на $\sim 35\%$ относительно PU, что указывает на существенную синергию между глобулярными частицами оксида алюминия и длительной криогенной обработкой.

Композит с оксидом алюминия после криогенной обработки формирует более износостойкую поверхность скольжения, чем композит со слюдой, при сходном базовом упрочнении в необработанном состоянии. В процессе крио-



а



б

Рис. 5. Влияние типа наполнителя и криогенной обработки на удельную интенсивность изнашивания ПТФЭ (а) и твердость ПТФЭ (б)

Fig. 5. Effect of filler type and cryogenic treatment on specific wear rate (a) and hardness of PTFE-based nanocomposites (b)

генного воздействия ПТФЭ-матрица сжимается вокруг частиц наполнителя, усиливая механическое сцепление. Глобулярный оксид алюминия создает трехмерное блокирование с равномерным радиальным сжатием, что обеспечивает лучшее удерживание частиц и снижает их дегезию или вытягивание. Напротив, чешуйчатая слюда имеет протяженные плоские межфазные границы; дифференциальное сжатие матрицы и наполнителя концентрирует напряжение вдоль плоскостей и кромок пластин, что при длительной выдержке приводит к микропорам, межфазной дегезии, трещинам и расслоению [24].

Морфология оксида алюминия улучшает несущую способность композита при скольжении. Твердые глобулярные частицы действуют как равномерно распределенные микропоры, снижая эффективный контакт мягкой матрицы с контртелом и подавляя адгезионное размазывание. Напротив, чешуйчатые частицы слюды создают концентрации напряжений на кромках и способствуют сдвигу вдоль межслоевых плоскостей, что инициирует микротрещины и чешуйчатое отслаивание при повторяющихся нагрузках, особенно после длительной криогенной обработки.

Поведение оксида алюминия согласуется с поведением пленки переноса и частиц износа. Если пластинки слюды дегезируют, то они имеют тенденцию отсоединяться в виде чешуйчатых частиц износа, которые с большей вероятностью будут бороздить или царапать контртело, нарушая непрерывность пленки переноса и ограничивая дальнейшее снижение УИИ при длительной выдержке. Частицы оксида алюминия, будучи более равноосными, с меньшей вероятностью будут бороздить контртело и с большей вероятностью способствуют формированию стабильной и компактной пленки переноса ПТФЭ; это стабилизирует трение и обеспечивает устойчивое снижение УИИ с увеличением продолжительности криообработки.

На рис. 5, б представлено влияние типа наполнителя и криогенной обработки на твердость ПТФЭ. Введение наполнителей в ПТФЭ (PU) повышает твердость: композита со слюдой (MU) – на ~14,5 %, композита с оксидом алюминия (AU) – на ~19,3 % относительно ПТФЭ без наполнителей (PU). При криогенной обработке оксид алюминия сохраняет преимущество при лю-

бой длительности выдержки: A8 на ~6,2 % выше M8, A12 на ~9 % выше M12, A16 на ~15,6 % выше M16. Это подтверждает, что глобулярная фаза оксида алюминия обеспечивает наиболее высокое и стабильное повышение твердости во всем исследованном диапазоне криогенной обработки по сравнению с чешуйчатой слюдой.

Сопоставление данных по твердости и УИИ выявляет устойчивую обратную корреляцию: увеличение твердости сопровождается снижением УИИ. Для P12 зафиксирован рост твердости на ~26,2 % и снижение УИИ на ~23,6 % относительно PU; для M8 рост на ~26,6 и ~27,3 % соответственно; для A16 максимальные значения составляют ~39,1 и ~35,0 % относительно PU. Таким образом, криогенно обработанные композиты с оксидом алюминия обеспечивают наибольший прирост твердости и износостойкости, что подтверждает прямую связь между повышенной твердостью поверхности (обусловленной оптимизированной морфологией наполнителя и криогенной обработкой) и улучшенными трибологическими характеристиками.

Геометрия наполнителя и длительность криогенной обработки совместно определяют износостойкость ПТФЭ-наноккомпозитов; наноразмерный оксид алюминия демонстрирует превосходную долговременную трибологическую стабильность при продолжительном криогенном воздействии.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

На рис. 6, а представлены дифрактограммы ПТФЭ (PU), который имеет единую полукристаллическую фазу с типичным доминирующим рефлексом при $2\theta \approx 17,86...18,45^\circ$, индексируемым как плоскость (100) кристаллического ПТФЭ, а также несколькими дополнительными рефlekсами при больших углах: $\sim 37,0...38,0^\circ$ (110) и $\sim 40,1...40,8^\circ$ (200). Необработанный образец (PU) демонстрирует два пика при $17,966^\circ$ и $18,450^\circ$, что обычно обусловлено гетерогенными кристаллическими популяциями и напряжениями, вносимыми в процессе обработки. После криогенной обработки данная область становится значительно уже и имеет один интенсивный пик с центром около $\sim 18^\circ$, что указывает на повышенную однородность упаковки цепей и релаксацию напряжений [25].

Дифрактограммы криогенно обработанного ПТФЭ без наполнителей (P8, P12, P16) представлены на рис. 6, а. Дифрактограммы всех образцов соответствуют полукристаллической структуре ПТФЭ с основным рефлексом при $2\theta \approx 18^\circ$ и дополнительными пиками при $31...32^\circ$, а также диффузным рассеянием в интервале $37...42^\circ$. Дополнительные рефлексы и систематический сдвиг пиков после криогенной обработки отсутствуют, что исключает образование новых кристаллических фаз или полиморфные превращения. Изменения ограничиваются вариациями интенсивности и уширения пиков, указывающими на модификацию степени упорядоченности, плотности дефектов и размера кристаллитов (по уравнению Шеррера) в существующих кристаллических доменах. Среди криогенно обработанных состояний дифрактограмма P12 характеризуется более выраженной интенсивностью кристаллических рефлексов по сравнению с P16.

Дифрактограммы обеих серий композитов, представленные на рис. 6, б и в, сохраняют характерные для ПТФЭ рефлексы при $2\theta \approx 18^\circ$, $31...32^\circ$ и $37...42^\circ$, что свидетельствует об отсутствии структурных изменений матрицы при введении 1,0 масс. % наноразмерной слюды и 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия. Отдельные высокоинтенсивные рефлексы, которые можно было бы отнести к слюде или оксиду алюминия, не наблюдались, поскольку включение наполнителя преимущественно влияло на

кристаллизацию ПТФЭ и не приводило к образованию нового фазового набора. Предполагается, что глобулярная морфология оксида алюминия распределяет напряжения более изотропно по сравнению с пластинчатыми наполнителями и может частично восстанавливать упорядоченность ПТФЭ при больших продолжительностях криообработки.

В табл. 2 приведены данные по степени кристалличности и среднему размеру кристаллитов для всех исследованных составов. Криогенная обработка повышает кристалличность ПТФЭ без наполнителей с 88,92 % (PU) до 89,04 % (P8), достигая максимума 90,15 % при 12 ч с последующим снижением до 89,64 % (P16). Средний размер кристаллитов уменьшается со 172,0 нм (PU) до 114,6 нм (P8) и достигает минимальных значений при 12 ч. Выявленные изменения свидетельствуют о молекулярном переупорядочении и структурной перестройке под действием напряжений, что приводит к увеличению кристаллической доли и модификации когерентности кристаллитов через генерацию и релаксацию дефектов [26].

Для композита со слюдой криогенная обработка повышает кристалличность до максимума 89,66 % при 8 ч (M8) при снижении среднего размера кристаллитов до 162,5 нм, что указывает на улучшение упорядоченности за счет структурного измельчения. При увеличении выдержки кристалличность снижается до 84,58 % (M12) и 82,86 % (M16), тогда как размер кристаллитов

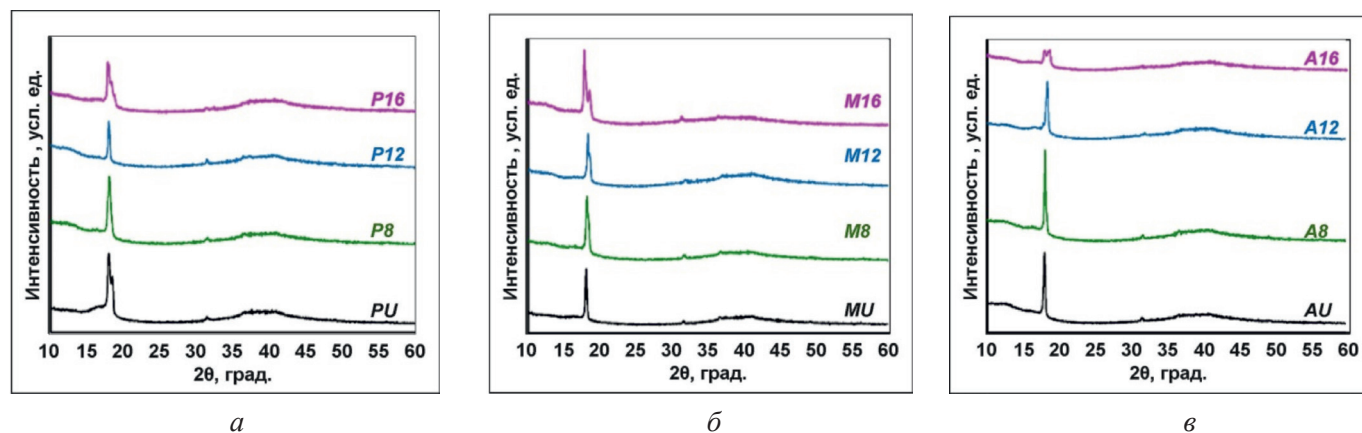


Рис. 6. Дифрактограммы исходных и криогенно обработанных образцов:

а – ПТФЭ без наполнителей; б – ПТФЭ + 1,0 масс. % наноразмерной слюды; в – ПТФЭ + 1,5 масс. % наноразмерного оксида алюминия

Fig. 6. XRD patterns of:

а – neat PTFE; б – the mica-PTFE composite; в – the alumina-PTFE composite in the untreated and cryo-treated states

**Степень кристалличности и средний размер кристаллитов исследованных образцов
(данные расчетов) /**

Crystallinity and average crystallite size of the studied samples

Свойство / Properties	PU	P8	P12	P16	MU	M8	M12	M16	AU	A8	A12	A16
Степень кристалличности, % / Crystallinity (%)	88,92	89,04	90,15	89,64	88,17	89,66	84,58	82,86	86,95	82,16	85,95	88,21
Средний размер кристаллитов, нм / Average crystallite size (nm)	172,0	114,6	100,61	163,66	189,5	162,5	252,5	329,0	157,0	238,75	163,2	128,0

возрастает. Данное сочетание – снижение кристалличности с одновременным ростом кристаллитов – свидетельствует о том, что длительное криогенное воздействие в присутствии чешуйчатых частиц слюды способствует коалесценции кристаллических доменов, усиливая межфазную микродеформацию и разупорядочение на границах «ПТФЭ – слюда».

Для композита с оксидом алюминия после 16-часовой обработки зафиксировано повышение кристалличности до 88,21 % и снижение размера кристаллитов до минимального значения 128,0 нм (против 86,95 % и 157,0 нм в необработанном состоянии AU). Увеличение кристалличности с одновременным измельчением кристаллитов указывает на фрагментацию крупных доменов в более мелкие и однородно упорядоченные структуры.

Выявленные структурные изменения согласуются с механическими и трибологическими данными. Рост степени кристалличности увеличивает долю жестких несущих доменов, что повышает твердость и прочность при растяжении, снижая склонность к пропахиванию и адгезионному вытягиванию. Измельчение кристаллитов способствует более однородному распределению напряжений, задерживает инициирование трещин и повышает микроструктурную стабильность при контактом нагружении. Оптимальные режимы – 12 ч для ПТФЭ без наполнителей, 8 ч для композита со слюдой и 16 ч для композита с оксидом алюминия – обеспечивают согласованную структурно-свойственную корреляцию с наблюдаемыми механическими и трибологическими характеристиками. Данные РФА также корре-

лируют с РЭМ-изображениями (см. следующий раздел).

Наблюдаемые изменения превышали экспериментальную погрешность, что подтверждает значимость структурной эволюции под действием криогенной обработки.

**ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье
(ИК-Фурье)**

*Влияние криогенной обработки
на спектры ПТФЭ без наполнителей*

ИК-Фурье-спектры исходного и криогенно обработанного ПТФЭ (8, 12 и 16 ч) практически идентичны (рис. 7). Характеристические полосы сохраняются при всех длительностях выдержки: асимметричные и симметричные валентные колебания C–F (1201...1199 и 1145...1143 см⁻¹),

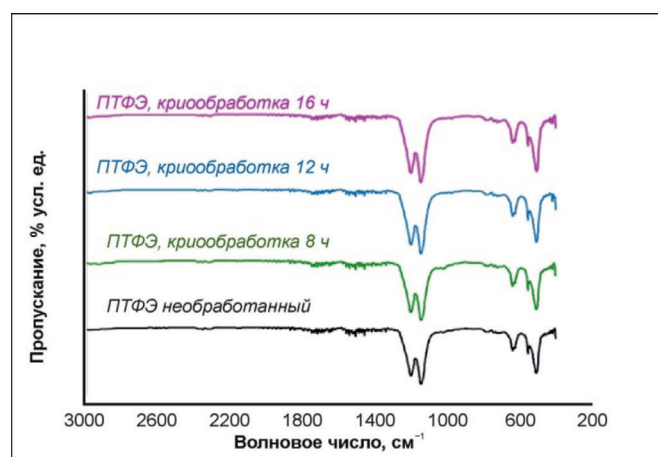


Рис. 7. ИК-Фурье-спектры образцов ПТФЭ в необработанном состоянии и после криогенной обработки с выдержкой 8, 12 и 16 ч

Fig. 7. Comparative FTIR spectra of untreated and cryo-treated PTFE (8, 12, and 16 h)

маятниковые колебания CF_2 ($777\ldots 779\text{ см}^{-1}$), скелетное колебание CF_2 (634 см^{-1}), а также скелетные моды $\text{C}-\text{C}$ (551 и $505\ldots 507\text{ см}^{-1}$).

Инвариантность спектров подтверждает структурную стабильность кристаллической цепи ПТФЭ при криогенном циклировании; изменения ограничены поверхностными или дефектными областями.

В области высоких волновых чисел исходный ПТФЭ демонстрирует полосы валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ при 3786 и 3701 см^{-1} (адсорбированная влага). После криогенной обработки эти полосы исчезают, появляется одна полоса при 3741 см^{-1} для всех обработанных образцов, что указывает на перестройку влаги в более однородное окружение со слабыми водородными связями.

Полоса $\text{C}-\text{H}$ от слабых органических остатков при $\sim 2924\text{ см}^{-1}$ незначительно смещается к 2926 см^{-1} при 8 ч и исчезает при 12 и 16 ч ; новая полоса при 2976 см^{-1} появляется при более длительных выдержках, что свидетельствует об ориентационных эффектах цепей.

Новые полосы при 1867 и 1739 см^{-1} указывают на образование карбонильных групп, вероятно, вследствие поверхностного окисления при нагреве до комнатной температуры или в дефектных аморфных областях. Дополнительные пики при 1514 и 1454 см^{-1} соответствуют ненасыщенным или кислородсодержащим фрагментам [16, 26]. Доминирующие острые пики $\text{C}-\text{F}$ основной цепи позволяют рассматривать указанные изменения как поверхностные, не свидетельствующие об объемной деградации ПТФЭ. Таким образом, криогенная обработка ПТФЭ без наполнителей влияет преимущественно на химию поверхностных явлений, не затрагивая целостность кристаллической цепи.

ИК-Фурье-отклик нанокомпозита ПТФЭ + 1,0 масс. % наноразмерной слюды

ИК-Фурье-спектры исходного и криогенно обработанного композита со слюдой представлены на рис. 8. Композит демонстрирует более выраженную чувствительность к криогенной обработке по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, проявляя дополнительные спектральные изменения.

В исходном состоянии фиксируются OH -полосы при 3784 и 3703 см^{-1} . После криогенной обработки высокочастотная полоса смещается

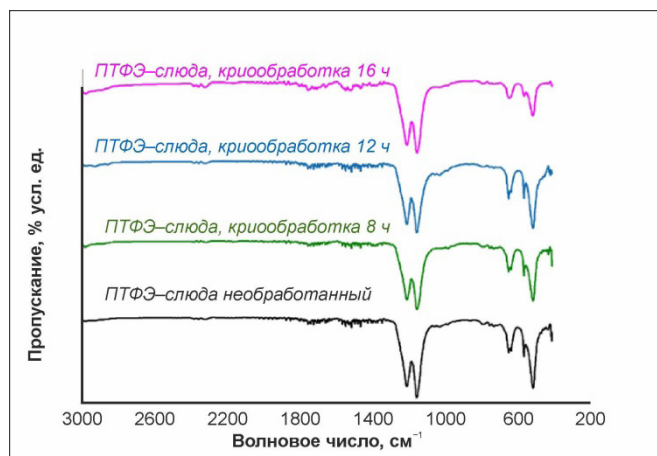


Рис. 8. Сравнительные ИК-Фурье-спектры необработанного и криогенно обработанного композита ПТФЭ-слюда (8, 12 и 16 ч)

Fig. 8. Comparative FTIR spectra of untreated and cryo-treated mica-PTFE composite (8, 12, and 16 h)

к 3898 см^{-1} при 8 ч и затем исчезает; низкочастотная полоса ($\sim 3703\text{ см}^{-1}$) трансформируется в стабильную полосу при 3741 см^{-1} , сохраняющуюся при выдержке любой длительности. Указанные изменения свидетельствуют о перестройке поверхностной влаги и ее взаимодействии с силанольными группами ($\text{Si}-\text{OH}$) на поверхности слюды с последующей стабилизацией в более однородном OH -окружении.

Композит демонстрирует более значительное химическое модифицирование в области среднего инфракрасного диапазона. Карбонильные полосы $\text{C}=\text{O}$ появляются при 1969 см^{-1} (только при 12 ч), 1867 см^{-1} (12 и 16 ч), $1739\ldots 1793\text{ см}^{-1}$ (при выдержке любой длительности) и $1645\ldots 1651\text{ см}^{-1}$ (12 и 16 ч). Полосы ненасыщенных фрагментов при 1514 см^{-1} наблюдаются при 12 и 16 ч ; деформационные колебания $\text{C}-\text{H}/\text{C}=\text{C}$ при 1454 см^{-1} фиксируются при всех режимах обработки.

Полосы при 1340 и 1369 см^{-1} (12 и 16 ч) соответствуют деформационным колебаниям CF_3 или $\text{C}-\text{F}$, указывая на разрыв цепей и образование концевых групп CF_3 . Асимметричное валентное колебание $\text{Si}-\text{O}$ ($\sim 1020\text{ см}^{-1}$) появляется при 12 ч , что свидетельствует об усилении спектроскопического сигнала от поверхности наноразмерной слюды, вероятно, вследствие изменения ориентации или экспонирования частиц [16].

Основные пики $\text{C}-\text{F}$ ($1192\ldots 1199$ и $1143\ldots 1145\text{ см}^{-1}$) сохраняются. Однако полоса маятниковых колебаний CF_2 при 779 см^{-1} , при-

существующая при 8 и 12 ч, исчезает при 16 ч, что указывает на потерю регулярных конформаций CF_2 при длительной выдержке вследствие концентрации напряжений на межслоевых границах. Скелетные колебания CF_2 смещаются с 632 до 634...637 cm^{-1} ; новая полоса $\text{C}-\text{C}$ при 561 cm^{-1} появляется во всех обработанных состояниях, свидетельствуя о переупаковке и повышенной гетерогенности основной цепи ПТФЭ вокруг жестких чешуйчатых частиц.

*ИК-Фурье-отклик композита
ПТФЭ + 1,5 масс. % наноразмерного
оксида алюминия*

В композите с оксидом алюминия криогенная обработка вызывает умеренные, но характерные изменения в гидроксильной и межфазной областях (рис. 9). Исходный композит не демонстрирует выраженной ОН-полосы с высокими волновыми числами; после криогенной обработки во всех образцах появляются полосы в области 3739...3741 cm^{-1} , отнесенные к поверхностной влаге и гидроксильрованным центрам оксида алюминия, становящимся более ИК-активными (способными поглощать инфракрасное излучение) после криоциклирования. Сохранение этих полос при выдержке любой длительности указывает на формирование стабильного межфазного окружения «оксид алюминия – влага/ПТФЭ».

Во всех обработанных образцах присутствует СН-сигнал при 2976...2974 cm^{-1} (отсутствующий в исходном состоянии), что обусловлено,

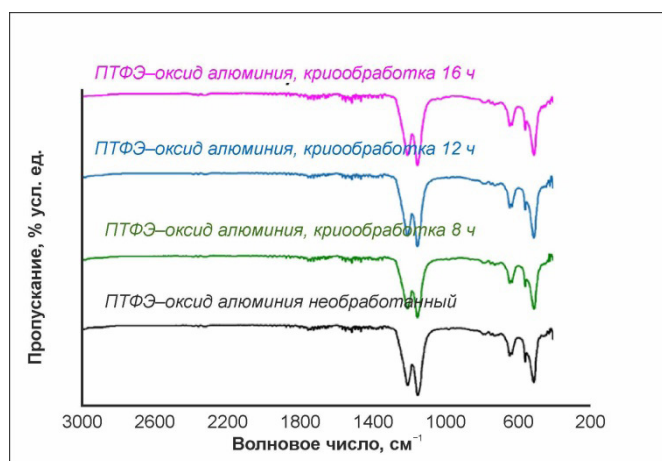


Рис. 9. ИК-Фурье-спектры композита ПТФЭ + 1,5 масс. % Al_2O_3 в необработанном состоянии и после криогенной обработки с выдержкой 8, 12 и 16 ч

Fig. 9. Comparative FTIR spectra of untreated and cryo-treated alumina-PTFE composite (8, 12, and 16 h)

вероятно, следами органических остатков или концевыми группами либо дефектными центрами на межфазной границе. Карбонильные полосы и дефектные признаки относительно слабы и нестабильны: $\text{C}=\text{O}$ при 1739 cm^{-1} появляется при 8 и 12 ч и исчезает при 16 ч; полосы при 1546, 1514 и 1454 cm^{-1} фиксируются эпизодически, что указывает на образование окислительных фрагментов с последующей релаксацией, переориентацией или рекомбинацией.

Асимметричное и симметричное валентные колебания $\text{C}-\text{F}$ сохраняются при 1199 и 1145 cm^{-1} соответственно, что подтверждает целостность основной цепи ПТФЭ. Маятниковые колебания CF_2 при 779...777 cm^{-1} , отсутствующие в исходном композите, фиксируются во всех криогенно обработанных образцах, что свидетельствует о повышенной упорядоченности или стесненных конформациях звеньев CF_2 вблизи частиц оксида алюминия. Вторичная мода маятниковых колебаний при 719 cm^{-1} наблюдается только при 12 ч и указывает на промежуточную упорядоченность. Скелетные колебания CF_2 и $\text{C}-\text{C}$ не исчезают; фиксируются лишь незначительные изменения упаковки цепей вокруг глобулярных частиц в отличие от значительных структурных нарушений в композите со слюдой [27].

*Влияние морфологии наполнителя по данным
инфракрасной спектроскопии на основе
преобразования Фурье*

Данные инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье выявляют определяющую роль морфологии наполнителя в криогенном поведении ПТФЭ-композитов.

Глобулярный наноразмерный оксид алюминия (1,5 масс. %) формирует точечные контакты с матрицей. Спектроскопически это проявляется в длительно сохраняющихся ОН-полосах (поверхность Al_2O_3), слабых и кратковременных карбонильных признаках, а также стабильных полосах основной цепи CF_2 и маятниковых колебаниях. Глобулярная геометрия обеспечивает равномерное распределение напряжений без локальных концентраторов и упорядоченное окружение ПТФЭ вокруг частиц. Криоиндуцированные дефекты остаются умеренными, межфазная область химически и структурно стабильна, что подтверждается улучшенными механическими свойствами.

Напротив, чешуйчатая наноразмерная слюда (1,0 масс. %) с высоким аспектным отношением и протяженными плоскими границами вызывает более серьезные структурные нарушения. ИК-Фурье-спектры демонстрируют интенсивные карбонильные полосы, ненасыщенные фрагменты (1514 и 1454 см^{-1}), деформационные колебания CF_3 (1340 и 1369 см^{-1}), активацию Si-O , исчезновение моды CF_2 при длительной выдержке и появление новой скелетной полосы C-C (561 см^{-1}). Эти признаки указывают на межфазные напряжения, разрыв цепей ПТФЭ, дефторирование и структурную гетерогенность, обусловленные пластинчатой морфологией, что коррелирует с более низкими механическими показателями композита со слюдой.

Растровая электронная микроскопия

На рис. 10 представлены РЭМ-изображения поверхностей разрушения исходного и криогенно обработанного ПТФЭ без наполнителей (8, 12 и 16 ч). Исходный ПТФЭ (PU) характеризуется компактной, относительно гладкой поверхностью разрушения с пластинчатыми структурами и ограниченной волокнистостью, что указывает на низкое микроуровневое перекрытие трещин и низкое внутреннее механическое сцепление.

После 8-часовой выдержки (P8) поверхность становится более шероховатой; появляются волокнообразные перемиčky между локальными впадинами, свидетельствующие о начале фибриллообразования. Наиболее выраженные изменения наблюдаются при 12 ч (P12): формируется плотная микрофибриллярная сеть, охватывающая поверхность излома. Фибриллы перекрывают плоскость трещины, отклоняют ее траекторию и способствуют диссипации энергии за счет вытягивания – механизма, повышающего вязкость разрушения ПТФЭ. В то время как микроструктуры типа «узел – фибрилла» обычно описываются в литературе по ПТФЭ и непосредственно связываются с распределением нагрузки и механическим откликом, РЭМ-исследования фибрилл и узлов обычно используются для описания влияния на изменение прочности при растяжении. При 16 ч (P16) фибриллярная морфология становится нарушенной и частично разрушенной (пучки, разрывы, зоны деградации), что указывает на образование микропор и концентраторов напряжений, снижающих эффективность мостиковой сети [28].

Таким образом, оптимальная фибриллярная структура формируется при 12-часовой обработке, что согласуется с максимальными значениями прочности при растяжении и сжатии для

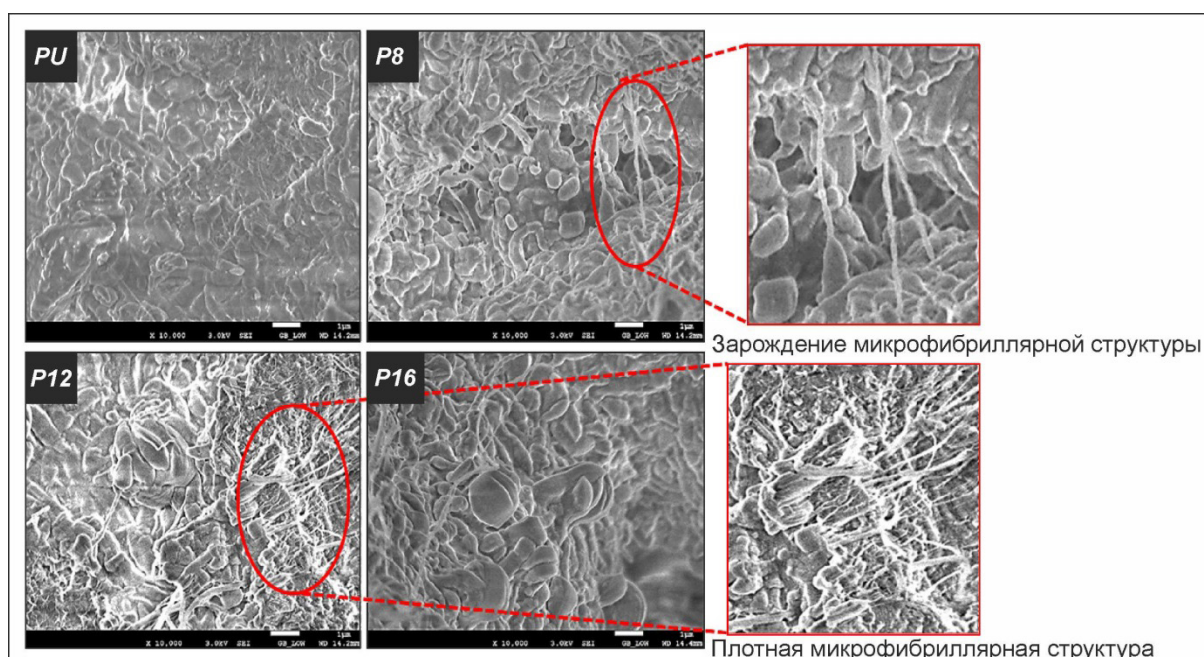


Рис. 10. Микрофотографии РЭМ поверхности излома необработанного и криогенно обработанного ПТФЭ при различной продолжительности выдержки: 8, 12 и 16 ч

Fig. 10. Comparative SEM images of untreated and cryo-treated neat PTFE (8, 12, and 16 h)

указанного режима. Такое поведение с оптимальным временем выдержки также согласуется с общей концепцией, согласно которой криогенная обработка способна изменять микроструктуру полимера (например, эффекты перестройки / термических напряжений и изменение кристалличности или фазовой организации), а отклик свойств является зависимой от времени функцией (немонотонной). Полученный оптимум коррелирует с данными из научной литературы, согласно которым криогенная обработка ПТФЭ в диапазоне ~12 ч обеспечивает структурную перестройку и повышение механических свойств.

На рис. 11 представлены РЭМ-изображения поверхностей излома исходного и криогенно обработанного композита ПТФЭ с наноразмерной слюдой. Исходный композит (MU) демонстрирует относительно однородную, компактную морфологию с матрично-доминирующим разрушением и отсутствием четких признаков пластины на поверхности, что указывает на низкое перекрытие трещин и неэффективную передачу напряжений.

После 8-часовой выдержки (M8) на поверхности идентифицируется крупная чешуйка

слюды в виде гладкой плоской области. Окружающий ПТФЭ находится в тесном контакте с границей пластины без зазоров; тонкие вытянутые структуры вокруг пластины свидетельствуют о механическом сцеплении и хорошей адгезии. Качество межфазной границы является ключевым фактором: плотный контакт обеспечивает эффективную передачу нагрузки, отклонение трещин и повышенное поглощение энергии [30]. В системах, армированных пластинчатыми наполнителями, высокое качество межфазной границы также способствует отклонению трещин и их закреплению вокруг пластины (более высокое поглощение энергии), тогда как слабое связывание, напротив, вызывает дегезию, микрообразование пор и вытягивание пластин, что снижает прочность. Эти механизмы широко используются для интерпретации поверхностей излома в слоистых/пластинчатонаполненных полимерных композитах. При 12 ч (M12) поверхность излома становится более гомогенизированной и деформированной, но признаки плотной межфазной границы, наблюдаемые при 8 ч, выражены слабее, что указывает на снижение эффективности армирования [30].

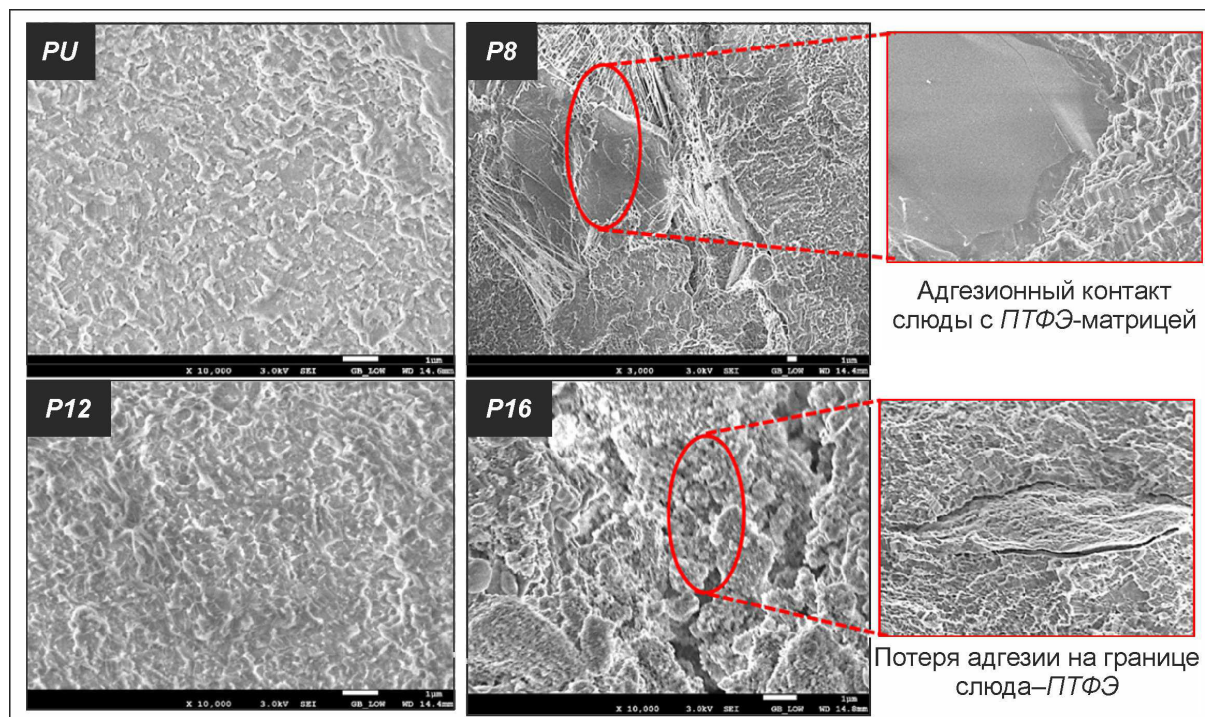


Рис. 11. Микрофотографии РЭМ поверхности излома необработанного и криогенно обработанного нанокompозита ПТФЭ + 1,0 масс. % слюды при различной продолжительности выдержки: 8, 12 и 16 ч

Fig. 11. Comparative SEM images of untreated and cryo-treated mica-PTFE nanocomposites (8, 12, and 16 h)

При 16 ч (M16) фиксируется наиболее неблагоприятная морфология с выраженным расслоением – трещиной и плоскостным разделением, что свидетельствует о межфазной дегезии и росте микротрещин вследствие накопления термических напряжений при длительном криогенном воздействии.

Таким образом, 8-часовая обработка является оптимальной для композита со слюдой, поскольку обеспечивает наилучшее межфазное связывание и непрерывность, что объясняет максимальные значения прочности при растяжении и сжатии, зафиксированные для данного режима.

На рис. 12 поверхность излома исходного композита ПТФЭ с наноразмерным оксидом алюминия (AU) характеризуется матрично-доминирующей морфологией с относительно грубой, слабо фибриллизованной структурой. Крупная глобулярная частица оксида алюминия окружена зонами межфазной несплошности, что свидетельствует о неполной передаче нагрузки от матрицы к наполнителю.

Криогенная обработка последовательно меняет морфологию излома. После 8-часовой выдержки (A8) поверхность становится более

шероховатой с признаками локализованной деформации, однако вокруг областей, обогащенных оксидом алюминия, наблюдаются межфазные нарушения (ранняя дегезия или следы вытягивания частиц), что указывает на недостаточную стабилизацию наполнителя в матрице. При 12 ч (A12) увеличивается количество вытянутых структур ПТФЭ по всей поверхности, свидетельствуя о повышенной пластической деформации матрицы, но признаки закрепления частиц выражены слабее, чем при максимальной выдержке. Наиболее выраженные изменения фиксируются при 16 ч (A16): глобулярная частица оксида алюминия хорошо позиционирована и окружена фибриллизованной сетью ПТФЭ, причем матрица плотно прилегает к частице без признаков отделения. Такая морфология обеспечивает механическое переплетение фибрилл с наполнителем, подавляет вытягивание частиц, способствует передаче напряжений и диссипации энергии при разрушении.

Эффективность передачи напряжений в композитах с керамическими частицами определяется прочностью межфазного связывания: более прочная граница позволяет наполнителю уча-

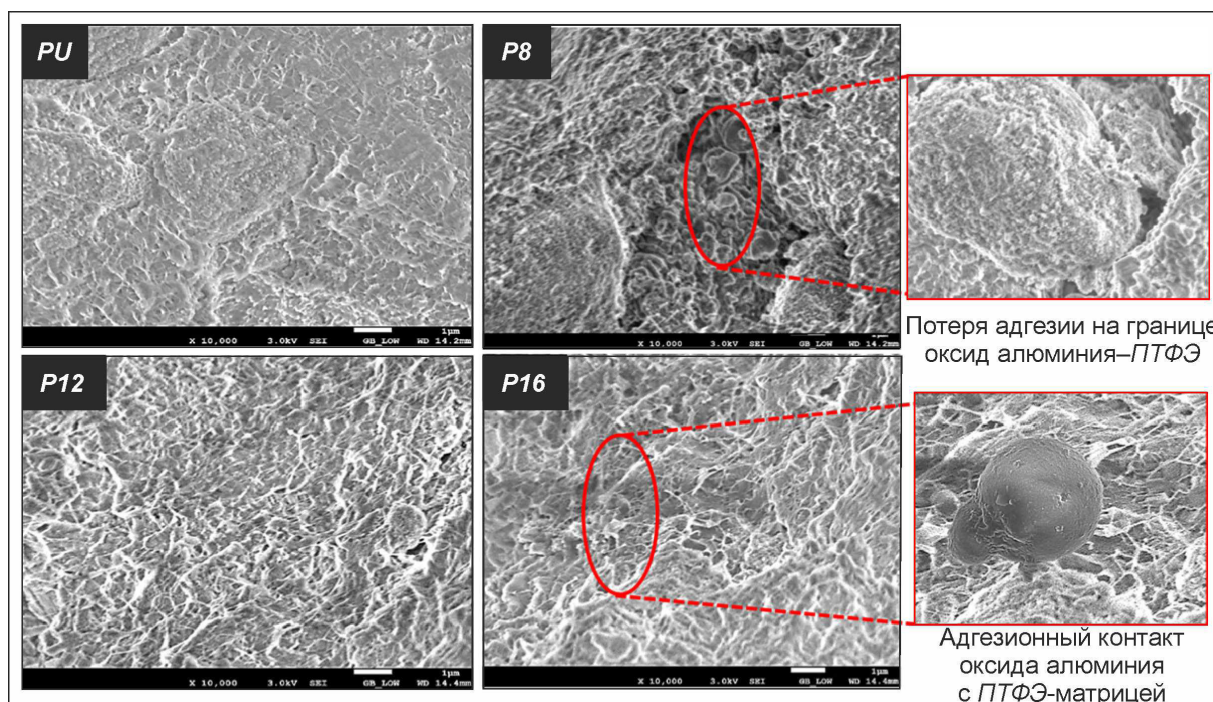


Рис. 12. Микрофотографии РЭМ поверхности излома необработанного и криогенно обработанного нанокompозита ПТФЭ + 1,5 масс. % Al_2O_3 при различной продолжительности выдержки: 8, 12 и 16 ч

Fig. 12. Comparative SEM images of untreated and cryo-treated alumina-PTFE nanocomposites (8, 12, and 16 h)

ствовать в распределении нагрузки без дегезии [30]. Данные РЭМ показывают, что 16-часовая криогенная обработка является оптимальной для композита с оксидом алюминия: микроструктура характеризуется улучшенной межфазной непрерывностью и анкерровкой частиц, что коррелирует с максимальными значениями прочности при растяжении и сжатии.

Данные ИК-Фурье-спектроскопии свидетельствуют о том, что криогенная обработка влияет на химию поверхностных явлений ПТФЭ (влага, CO_2 , следы окисления), не затрагивая кристаллическую структуру C–F-цепи.

В композите с глобулярным наноразмерным оксидом алюминия криоциклирование вызывает слабый и обратимый окислительный сигнал, улучшая локальное упорядочение CF_2 вокруг частиц и формируя стабильное межфазное напряженное состояние. Напротив, введение высокоаспектной наноразмерной слюды приводит к крупномасштабным устойчивым окислительным и дефектным структурам, искажению основной цепи и повышенной химической гетерогенности, что указывает на сильные межфазные напряжения и разрыв цепей.

Таким образом, морфология наполнителя (глобулярная или пластинчатая) определяет влияние криогенной обработки на межфазную химию и целостность основной цепи ПТФЭ-композитов, что обуславливает различия в макроскопических механических свойствах.

Данные рентгенофазового анализа, ИК-Фурье-спектроскопии и растровой электронной микроскопии в совокупности свидетельствуют о том, что морфология наполнителя определяет структурную эволюцию, межфазную стабильность и микроструктурный отклик ПТФЭ-наноккомпозитов при продолжительной криогенной обработке.

ПТФЭ без наполнителей демонстрирует оптимум механических и трибологических свойств при 12-часовой выдержке. Композит с наноразмерной слюдой (пластинчатый наполнитель) достигает пика при 8 ч, но деградирует при более длительной обработке вследствие межфазной дегезии и микротрещин вдоль плоских границ. Напротив, композит с наноразмерным оксидом алюминия (глобулярный наполнитель) прогрессивно улучшает характеристики вплоть до 16 ч, демонстрируя максимальные прочность

при растяжении и сжатии, твердость и износостойкость. Данное поведение обусловлено изотропным распределением напряжений, прочным закреплением частиц и стабильными межфазными границами, что подтверждено рентгенофазовым анализом (измельчение кристаллитов), ИК-Фурье-спектроскопией (стабильная межфазная химия) и растровой электронной микроскопией (улучшенное механическое сцепление).

Таким образом, морфология наполнителя не только определяет степень упрочнения, но и задает оптимальную продолжительность криогенной обработки. Глобулярный оксид алюминия предпочтителен для длительной криообработки, тогда как чешуйчатая слюда эффективна лишь при коротких выдержках. Результаты настоящей работы представляют практическую основу для разработки высокоэффективных криогенно-модифицированных ПТФЭ-наноккомпозитов для трибологических узлов (уплотнителей, подшипников, поршневых колец).

Заключение

Криогенная обработка при -185°C модифицирует свойства ПТФЭ и наноккомпозитов на его основе в зависимости от продолжительности выдержки и морфологии наполнителя. Ниже представлены основные выводы.

1. ПТФЭ без наполнителей достигает оптимального баланса механических и трибологических свойств после 12-часовой обработки вследствие микроструктурной перестройки и повышения кристалличности.

2. Композит с наноразмерной слюдой (чешуйчатый наполнитель) демонстрирует максимальные характеристики при 8 ч; увеличение выдержки (> 8 ч) вызывает межфазную дегезию, микротрещинообразование и ухудшение свойств из-за протяженных плоских межфазных границ.

3. Композит с наноразмерным оксидом алюминия (глобулярный наполнитель) прогрессивно улучшает свойства с ростом времени выдержки, достигая наилучшего сочетания прочности, твердости и износостойкости при 16 ч благодаря стабильной межфазной анкерровке и изотропному распределению напряжений.

4. Морфология наполнителя определяет эффективность криогенной обработки: глобулярный оксид алюминия предпочтителен для дли-

тельной выдержки, чешуйчатая слюда – для короткой.

5. Данные, полученные в ходе механических, трибологических и микроструктурных исследований, зафиксированные с помощью рентгенофазового анализа, ИК-Фурье-спектроскопии и растровой электронной микроскопии) взаимно согласуются, подтверждая оптимальные режимы: P12, M8 и A16.

Таким образом, морфология наполнителя и продолжительность криогенной обработки должны быть оптимизированы совместно. Результаты работы создают основу для проектирования высокоэффективных криогенно-модифицированных ПТФЭ-наноккомпозитов для трибологических узлов (уплотнителей, подшипников, поршневых колец).

Список литературы

1. Role of reinforcement on the tribological properties of polytetrafluoroethylene composites: A comprehensive review / D. Deshwal, S.U. Belgamwar, S.I. Bekinal, M. Doddamani // *Polymer Composites*. – 2024. – Vol. 45. – P. 14475–14497.
2. Puts G.J., Crouse P., Ameduri B.M. Polytetrafluoroethylene: Synthesis and characterization of the original extreme polymer // *Chemical Reviews*. – 2019. – Vol. 119. – P. 1763–1805.
3. Dhanumalayan E., Joshi G.M. Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE) – A review // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. – 2018. – Vol. 1. – P. 247–268.
4. Zhao G., Zhu S. Al₂O₃/PTFE composites for marine self-lubricating bearings: Modulation mechanism of alumina particle size on material mechanical properties and tribological behaviour // *Lubricants*. – 2025. – Vol. 13 (9). – DOI: 10.3390/lubricants13090377.
5. Kinloch A.J., Taylor A.C. The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy–inorganic micro- and nano-composites // *Journal of Materials Science*. – 2006. – Vol. 41. – P. 3271–3297.
6. Chemical and mechanical characterization of unprecedented transparent epoxy–nanomica composites – New model insights for mechanical properties / G. Ongaro, A. Pontefisso, E. Zeni, F. Lanero, A. Famengo, F. Zorzi, M. Zaccariotto, U. Galvanetto, P. Fiorentin, R. Gobbo, R. Bertani, P. Sgarbossa // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – P. 1456. – DOI: 10.3390/polym15061456.
7. Cheng H.Y., Jiang G.J., Hung J.Y. Enhanced mechanical and thermal properties of PS/mica and PMMA/mica nanocomposites by emulsion polymerization // *Polymer Composites*. – 2009. – Vol. 30 (4). – P. 351–356.
8. On the importance of specific interface area in clay nanocomposites of PMMA filled with synthetic nanomica / M. Ziadeh, B. Fischer, J. Schmid, V. Altstädt, J. Breu // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55 (16). – P. 3770–3781. – DOI: 10.1016/j.polymer.2014.05.063.
9. Panda J.N., Bijwe J., Pandey R.K. On the significant enhancement in the performance properties of PAEK composite by inclusion of a small amount of nano-mica particles // *Tribology International*. – 2019. – Vol. 136. – P. 87–104.
10. Effect of filler particle shape on plastic–elastic mechanical behavior of high density poly(ethylene)/mica and poly(ethylene)/wollastonite composites / L. Lapčík, D. Mañas, B. Lapčíková, M. Vašina, M. Staněk, K. Čépe, J. Vlček, K.E. Waters, R.W. Greenwood, N.A. Rowson // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – Vol. 141. – P. 92–99. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.12.035.
11. Effect of particle size on the wear resistance of alumina-filled PTFE micro- and nanocomposites / S.E. McElwain, T.A. Blanchet, L.S. Schadler, W.G. Sawyer // *Tribology Transactions*. – 2008. – Vol. 51 (2). – P. 247–253.
12. Hybrid of micro-aramid and nano-alumina prominently enhanced the wear resistance of polytetrafluoroethylene composites / Y. Tian, R. Li, Z. Wang, S. Zheng, Q. Che, J. Zhang // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2024. – Vol. 44. – P. 2138–2148. – DOI: 10.1177/07316844241253467.
13. Tóth L.F., De Baets P., Szabényi G. Thermal, viscoelastic, mechanical and wear behaviour of nanoparticle filled polytetrafluoroethylene: A comparison // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12 (10). – P. 1940.
14. Burris D.L., Sawyer W.G. Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with irregular shaped nanoparticles // *Wear*. – 2006. – Vol. 260. – P. 915–918.
15. Burris D.L., Sawyer W.G. Tribological sensitivity of PTFE/alumina nanocomposites to a range of traditional surface finishes // *Tribology Transactions*. – 2005. – Vol. 48 (2). – P. 147–153.
16. To investigate the wear mechanism on cryogenic treatment of PTFE-mica filled composite coatings in cookware / V.S. Damdhar, K.N. Pande, D.R. Peshwe, C.L. Gogte // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2015. – Vol. 68 (4). – P. 611–621. – DOI: 10.1007/s12666-014-0491-7.
17. Brown E.N., Dattelbaum D.M. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE) // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46 (9). – P. 3056–3068.
18. Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites with carbon fiber and layered silicate fillers / A.P. Vasilev, T.S. Struchkova, L.A. Nikiforov, A.A. Okhlopko, P.N. Grakovich, E.L. Shim, J.-H. Cho // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24 (2). – P. 224.



19. X-ray powder diffraction study of polytetrafluoroethylene / Yu.A. Lebedev, Yu.M. Korolev, V.M. Polikarpov, L.N. Ignat'eva, E.M. Antipov // *Crystallography Reports*. – 2010. – Vol. 55 (4). – P. 609–614.
20. Structure of polytetrafluoroethylene modified by the combined action of γ -radiation and high temperatures / A.S. Smolyanskii, E.D. Politova, O.A. Koshkina, M.A. Arsentyev, P.P. Kusch, L.V. Moskvitin, S.V. Slesarenko, D.P. Kiryukhin, L.I. Trakhtenberg // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13 (21). – P. 3678.
21. *Patterson A.L.* The Scherrer formula for X-ray particle size determination // *Physical Review*. – 1939. – Vol. 56. – P. 978–982.
22. The effect of crystallinity on the fracture of polytetrafluoroethylene (PTFE) / E.N. Brown, P.J. Rae, E. Bruce Orler, G.T. Gray III, D.M. Dattelbaum // *Materials Science and Engineering: C*. – 2006. – Vol. 26 (8). – P. 1338–1343.
23. XPS and FTIR studies of polytetrafluoroethylene thin films obtained by physical methods / J. Piwowarczyk, R. Jędrzejewski, D. Moszyński, K. Kwiatkowski, A. Niemczyk, J. Baranowska // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11 (10). – P. 1629.
24. Enhancement of friction and wear performance of polytetrafluoroethylene composites through the synergistic effect of hard fillers / D. Yang, Q. Niu, H. Wang, G. Gao, G. Zhao, H. Yang, T. Lv, S. Yang, J. Zhang // *Polymer Composites*. – 2024. – Vol. 46. – P. 4112–4128. – DOI: 10.1002/pc.29227.
25. Tribological and mechanochemical properties of nanoparticle-filled polytetrafluoroethylene composites under different loads / W. Lv, T. Wang, Q. Wang, K.K. Yap, F. Song, C. Wang // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16 (7). – DOI: 10.3390/polym16070894.
26. Cryogenic mechanical properties and stability of polymer films for liquid oxygen hoses / Y. Cui, J. Yan, J. Li, D. Chen, Z. Wang, W. Yin, Z. Wu // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15 (16). – P. 3423. – DOI: 10.3390/polym15163423.
27. *Nikonovich M., Ramalho A., Emami N.* Effect of cryogenic aging and test-environment on the tribological and mechanical properties of PEEK composites // *Tribology International*. – 2024. – Vol. 194. – DOI: 10.1016/j.triboint.2024.109554.
28. Mechanical and tribological properties of polymer composite materials based on PTFE filled with natural mica and magnesium aluminium oxide / I. Kapitonova, P. Tarasova, N. Lazareva, A. Okhlopko, S. Danilova // *Tribology and Materials*. – 2025. – Vol. 4 (2). – P. 56–65. – DOI: 10.46793/tribomat.2025.010.
29. Molecular dynamics simulation and experimental study of the mechanical and tribological properties of GNS-COOH/PEEK/PTFE composites / Z. Dong, H. Tang, B. Yang, S. Wang, Y. Li, L. Liu // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – DOI: 10.3390/polym16182572.
30. The dominant role of nanofiller-induced tribochemistry in determining the tribological characteristics of PTFE composite systems / S. Huang, Y. Yin, X. Fang, D. Wei, Y. Yuan, Q. Chen // *Polymer Composites*. – 2025. – Vol. 47. – P. 4480–4489. – DOI: 10.1002/pc.70440.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2026 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Effect of filler morphology on cryogenic treatment sintered PTFE nanocomposites

Vinod Damdhar^{1, 2, a, *}, Kavita Pande^{3, b}, Arun Autee^{1, c}

¹ Mechanical Engineering Department, Maharashtra Institute of Technology, Chhatrapati Sambhajnagar (Aurangabad), M.S., 431010, India

² Center for Engineering Exploration, C.S.M.S.S. Chh. Shahu College of Engineering, Chhatrapati Sambhajnagar (Aurangabad), M.S., 431010, India

³ Matverse Vision Pvt Ltd, Nagpur, M.S., 440001, India

^a <https://orcid.org/0000-0002-3719-0157>, vinod.damdhar@gmail.com; ^b <https://orcid.org/0000-0003-3201-4418>, kavita19pande@gmail.com;

^c <https://orcid.org/0000-0003-2132-0532>, arun.autee@mit.asia

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 02 May 2026

Revised: 25 May 2026

Accepted: 05 June 2026

Available online: 15 September 2026

Keywords:

Sintered PTFE composites

Nano-alumina

Nano-mica

Cryogenic treatment

Filler geometry

ABSTRACT

Introduction. Polytetrafluoroethylene (PTFE) has outstanding chemical resistance and a low friction coefficient but weak mechanical properties and wear resistance, which restrict its wider use in tribological applications. Thus, *the present study aims* to investigate the coupled influence of nano-filler geometry and cryogenic treatment on the structure–property evolution of PTFE nanocomposites. **Materials and methods.** The optimized nanocomposite systems (1.0 wt.% nano-mica and 1.5 wt.% nano-alumina), along with neat PTFE, were produced by cold compression moulding and sintering. The specimens were soaked for 8, 12, and 16 h in liquid nitrogen at -185°C and then evaluated for mechanical, tribological, and structural properties using XRD, FTIR, and SEM. **Results and discussion.** Compared to untreated PTFE (~ 27.6 MPa tensile strength), both nano-fillers enhanced the strength and wear resistance. The composites exhibited a strong geometry-dependent response to cryogenic treatment. The tensile strength of mica-filled PTFE was at a maximum at 8 h (~ 37.9 MPa), while alumina-filled PTFE reached its peak at 16 h (~ 36.5 MPa). The same trend was observed for hardness and wear resistance. XRD revealed reordering of crystallinity and improved filler–matrix interaction, while SEM showed more stable interfaces in the alumina composites. Extended treatment caused interfacial heterogeneity and defects in mica-filled PTFE, attributed to its flaky morphology. **Conclusion.** Filler geometry is a major determinant of the effectiveness of cryogenic treatment in PTFE nanocomposites. Globular nano-alumina exhibited superior tensile strength, hardness, and wear resistance compared to flaky nano-mica after long-term cryogenic treatment. This study presents important structure–property relationships for the development of PTFE-based nanocomposites for advanced tribological applications.

For citation: Damdhar V., Pande K., Autee A. Effect of filler morphology on cryogenic treatment sintered PTFE nanocomposites. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2026, vol. 28, no. 3, pp. 6–28. DOI: 10.17212/1994-6309-2026-28.3-6-28. (In Russian).

References

1. Deshwal D., Belgamwar S.U., Bekinal S.I., Doddamani M. Role of reinforcement on the tribological properties of polytetrafluoroethylene composites: A comprehensive review. *Polymer Composites*, 2024, vol. 45, pp. 14475–14497.
2. Puts G.J., Crouse P., Ameduri B.M. Polytetrafluoroethylene: Synthesis and characterization of the original extreme polymer. *Chemical Reviews*, 2019, vol. 119, pp. 1763–1805.
3. Dhanumalayan E., Joshi G.M. Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE) – A review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2018, vol. 1, pp. 247–268.
4. Zhao G., Zhu S. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PTFE}$ composites for marine self-lubricating bearings: Modulation mechanism of alumina particle size on material mechanical properties and tribological behaviour. *Lubricants*, 2025, vol. 13 (9). DOI: 10.3390/lubricants13090377.

* Corresponding author

Damdhar Vinod, ME. (Manufacturing Engineering), Assistant Professor
 C.S.M.S.S. Chh. Shahu College of Engineering,
 Chhatrapati Sambhajnagar (Aurangabad),
 431010, M.S., India
 Tel.: 91 9607200527, e-mail: vinod.damdhar@gmail.com



5. Kinloch A.J., Taylor A.C. The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy–inorganic micro- and nano-composites. *Journal of Materials Science*, 2006, vol. 41, pp. 3271–3297.
6. Ongaro G., Pontefisso A., Zeni E., Lanero F., Famengo A., Zorzi F., Zaccariotto M., Galvanetto U., Fiorentin P., Gobbo R., Bertani R., Sgarbossa P. Chemical and mechanical characterization of unprecedented transparent epoxy–nanomica composites – New model insights for mechanical properties. *Polymers*, 2023, vol. 15, p. 1456. DOI: 10.3390/polym15061456.
7. Cheng H.Y., Jiang G.J., Hung J.Y. Enhanced mechanical and thermal properties of PS/mica and PMMA/mica nanocomposites by emulsion polymerization. *Polymer Composites*, 2009, vol. 30 (4), pp. 351–356.
8. Ziadeh M., Fischer B., Schmid J., Altstädt V., Breu J. On the importance of specific interface area in clay nanocomposites of PMMA filled with synthetic nano-mica. *Polymer*, 2014, vol. 55 (16), pp. 3770–3781. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.05.063.
9. Panda J.N., Bijwe J., Pandey R.K. On the significant enhancement in the performance properties of PAEK composite by inclusion of a small amount of nano-mica particles. *Tribology International*, 2019, vol. 136, pp. 87–104.
10. Lapčík L., Maňas D., Lapčíková B., Vašina M., Staněk M., Čépe K., Vlček J., Waters K.E., Greenwood R.W., Rowson N.A. Effect of filler particle shape on plastic–elastic mechanical behavior of high density poly(ethylene)/mica and poly(ethylene)/wollastonite composites. *Composites Part B: Engineering*, 2018, vol. 141, pp. 92–99. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.12.035.
11. McElwain S.E., Blanchet T.A., Schadler L.S., Sawyer W.G. Effect of particle size on the wear resistance of alumina-filled PTFE micro- and nanocomposites. *Tribology Transactions*, 2008, vol. 51 (2), pp. 247–253.
12. Tian Y., Li R., Wang Z., Zheng S., Che Q., Zhang J. Hybrid of micro-aramid and nano-alumina prominently enhanced the wear resistance of polytetrafluoroethylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2024, vol. 44, pp. 2138–2148. DOI: 10.1177/07316844241253467.
13. Tóth L.F., De Baets P., Szebényi G. Thermal, viscoelastic, mechanical and wear behaviour of nanoparticle filled polytetrafluoroethylene: A comparison. *Polymers*, 2020, vol. 12 (10), p. 1940.
14. Burris D.L., Sawyer W.G. Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with irregular shaped nanoparticles. *Wear*, 2006, vol. 260, pp. 915–918.
15. Burris D.L., Sawyer W.G. Tribological sensitivity of PTFE/alumina nanocomposites to a range of traditional surface finishes. *Tribology Transactions*, 2005, vol. 48 (2), pp. 147–153.
16. Damdhar V.S., Pande K.N., Peshwe D.R., Gogte C.L. To investigate the wear mechanism on cryogenic treatment of PTFE-mica filled composite coatings in cookware. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2015, vol. 68 (4), pp. 611–621. DOI: 10.1007/s12666-014-0491-7.
17. Brown E.N., Dattelbaum D.M. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE). *Polymer*, 2005, vol. 46 (9), pp. 3056–3068.
18. Vasilev A.P., Struchkova T.S., Nikiforov L.A., Okhlopkova A.A., Grakovich P.N., Shim E.L., Cho J.-H. Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites with carbon fiber and layered silicate fillers. *Molecules*, 2019, vol. 24 (2), p. 224.
19. Lebedev Yu.A., Korolev Yu.M., Polikarpov V.M., Ignat'eva L.N., Antipov E.M. X-ray powder diffraction study of polytetrafluoroethylene. *Crystallography Reports*, 2010, vol. 55 (4), pp. 609–614.
20. Smolyanskii A.S., Politova E.D., Koshkina O.A., Arsentyev M.A., Kusch P.P., Moskvitin L.V., Slesarenko S.V., Kiryukhin D.P., Trakhtenberg L.I. Structure of polytetrafluoroethylene modified by the combined action of γ -radiation and high temperatures. *Polymers*, 2021, vol. 13 (21), p. 3678.
21. Patterson A.L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 1939, vol. 56, pp. 978–982.
22. Brown E.N., Rae P.J., Bruce Orler E., Gray G.T., III, Dattelbaum D.M. The effect of crystallinity on the fracture of polytetrafluoroethylene (PTFE). *Materials Science and Engineering: C*, 2006, vol. 26 (8), pp. 1338–1343.
23. Piwowarczyk J., Jędrzejewski R., Moszyński D., Kwiatkowski K., Niemczyk A., Baranowska J. XPS and FTIR studies of polytetrafluoroethylene thin films obtained by physical methods. *Polymers*, 2019, vol. 11 (10), p. 1629.
24. Yang D., Niu Q., Wang H., Gao G., Zhao G., Yang H., Lv T., Yang S., Zhang J. Enhancement of friction and wear performance of polytetrafluoroethylene composites through the synergistic effect of hard fillers. *Polymer Composites*, 2024, vol. 46, pp. 4112–4128. DOI: 10.1002/pc.29227.
25. Lv W., Wang T., Wang Q., Yap K.K., Song F., Wang C. Tribological and mechanochemical properties of nanoparticle-filled polytetrafluoroethylene composites under different loads. *Polymers*, 2024, vol. 16 (7). DOI: 10.3390/polym16070894.

26. Cui Y., Yan J., Li J., Chen D., Wang Z., Yin W., Wu Z. Cryogenic mechanical properties and stability of polymer films for liquid oxygen hoses. *Polymers*, 2023, vol. 15 (16), p. 3423. DOI: 10.3390/polym15163423.
27. Nikonovich M., Ramalho A., Emami N. Effect of cryogenic aging and test-environment on the tribological and mechanical properties of PEEK composites. *Tribology International*, 2024, vol. 194. DOI: 10.1016/j.triboint.2024.109554.
28. Kapitonova I., Tarasova P., Lazareva N., Okhlopko A., Danilova S. Mechanical and tribological properties of polymer composite materials based on PTFE filled with natural mica and magnesium aluminium oxide. *Tribology and Materials*, 2025, vol. 4 (2), pp. 56–65. DOI: 10.46793/tribomat.2025.010.
29. Dong Z., Tang H., Yang B., Wang S., Li Y., Liu L. Molecular dynamics simulation and experimental study of the mechanical and tribological properties of GNS-COOH/PEEK/PTFE composites. *Polymers*, 2024, vol. 16. DOI: 10.3390/polym16182572.
30. Huang S., Yin Y., Fang X., Wei D., Yuan Y., Chen Q. The dominant role of nanofiller-induced tribochemistry in determining the tribological characteristics of PTFE composite systems. *Polymer Composites*, 2025, vol. 47, pp. 4480–4489. DOI: 10.1002/pc.70440.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2026 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).