УДК 678.743:539.2

DOI:10.35211/1990-5297-2020-10-245-30-34

*Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Д. В. Савин, В. С. Пироженко, Д. А. Ан, А. В. Казуров***ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ СВМПЭ С β -СИАЛОНОМ
ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ*****Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: mvpol@vstu.ru

С целью разработки технологии взрывного прессования порошковых композиционных смесей сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с неорганическими наполнителями исследованы термомеханические свойства и структура композита, содержащего 5 % β -сиалона после статического и взрывного прессования. Установлено, что взрывное прессование давлением 0,75 ГПа обеспечивает теплостойкость композита, близкую к исходному СВМПЭ (142–148 °С), уменьшая его термодформационное расширение, что связано с усилением межмолекулярного, а также адгезионного взаимодействия на границе фаз. В процессе спекания происходит монолитизация полимерной матрицы, а более высокая теплостойкость достигается после спекания под давлением.

Результаты исследований позволяют рекомендовать метод взрывного прессования для промышленной переработки композиционной смеси СВМПЭ + 5 % β -сиалон.

Ключевые слова: взрывное прессование, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, β -сиалон, термомеханический анализ, электронная микроскопия.

*N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, D. V. Savin, V. S. Pirozhenko, D. A. An, A. V. Kazurov***RESEARCH OF THERMAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF UHMWPE
COMPOSITES WITH β -SIALON AFTER EXPLOSIVE PRESSING****Volgograd State Technical University**

With the aim of developing a technology for explosive pressing of powder composite mixtures of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) with inorganic fillers, the thermomechanical properties and structure of a composite containing 5% β -sialon after static and explosive pressing were investigated. It was found that explosive pressing with a pressure of 0.75 GPa provides a composite heat resistance close to that of the initial UHMWPE (142–148 °C), reducing its thermal deformation expansion, which is associated with an increase in intermolecular as well as adhesive interaction at the phase boundary. During sintering, the polymer matrix is monolithized, and higher heat resistance is achieved after sintering under pressure. The research results allow us to recommend a method of explosive pressing for industrial processing of a composite mixture of UHMWPE + 5% β -sialon.

Keywords: explosive pressing, ultra-high molecular weight polyethylene, β -sialon, thermomechanical analysis, electron microscopy.

Введение

В последние годы наблюдается повышенный интерес к сверхвысокомолекулярному полиэтилену (СВМПЭ), обладающему рядом уникальных свойств: высокая прочность, стойкость к удару и к растрескиванию, стабильность высоких прочностных характеристики в широком интервале температур и др. Для повышения прочности и износостойкости полимер модифицируют различными наполнителями от 0,5 до 50 % по массе, используя кокс, графит, дисульфид молибдена, сиалон, металлические порошки, оксиды, нитриды, шпинели, цеолиты, керамики, различные волокна [1, 2].

Однако ряд технологических проблем (высокая вязкость расплава полимера, недостаточная адгезионная прочность, агломерирование микро- и наноразмерных частиц наполнителя и др.), возникающих при создании композитов (КМ) на основе СВМПЭ удается решить применением различных высокоэнергетических методов активации компонентов порошковой смеси [3–6]. Перспективным и эффективным способом структурной модификации КМ, повышения адгезионной прочности на границе раздела полимер-наполнитель является технология взрывного прессования, обеспечивающая реализацию одновременно высоких давлений (до 10 ГПа) и температур (до 1000 °С) [5–10].

© Адаменко Н. А., Агафонова Г. В., Савин Д. В., Пироженко В. С., Ан Д. А., Казуров А. В., 2020.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340004.

В данной работе представлены результаты исследования термомеханических свойств и структуры СВМПЭ, наполненного β -сиалон-ом после статического и взрывного прессования, а также последующего спекания.

Материалы и методы исследования

В работе исследовали композиционный материал, полученный прессованием порошковой смеси 95 % об. СВМПЭ и 5 % об. β -сиалона. Для приготовления путем сухого смешивания композиционной смеси использовали порошки СВМПЭ – 15–70 мкм и β -сиалон – 100–250 нм.

В качестве матрицы выбран СВМПЭ, пригодный для работы в жестких условиях оборудования химического, нефтегазового и энергетического комплекса [5]. Антифрикционный наполнитель β -сиалон – техническая керамика, оксинитрид алюминия-кремния (SiAlON), получен плазмохимическим синтезом.

Образцы КМ для исследований получали статическим и взрывным прессованием по плоской схеме нагружения скользящей ударной волной. Образцы не наполненного СВМПЭ были получены по аналогичной для КМ технологии взрывного прессования. Статическое прессование (СП) образцов проводилось в односторонних пресс-формах давлением 0,1 ГПа. Реализацию ударно-волнового нагружения композиционной смеси осуществляли скользящей ударной волной через металлическую пластину-ударник давлением 0,75 ГПа. Ударное нагружение через пластину-ударник позволяет простыми средствами осуществить однородное взрывное воздействие на больших обрабатываемых площадях и получать плоские образцы площадью от нескольких квадратных сантиметров до 3–5 м². Спекание КМ проводили в свободном состоянии и под давлением 0,1 МПа при температуре 190 °С с выдержкой 10 минут на один миллиметр поперечного сечения образца и последующим охлаждением с печью. Полученные плоские прессовки не имели следов расслоения и деструкции.

Для проведения термомеханического анализа (ТМА) при одноосном сжатии использовали термомеханический анализатор Netzsch 402 F3 Hyperion. Образцы размером 5x5 мм, высотой 2 мм нагревали с постоянной скоростью 3 °С/мин в атмосфере азота до 220 °С. При нагревании образца замерялось внедрение цилиндрического индентора диаметром 1 мм при постоянной нагрузке 1Н. С помощью встроенного программного обеспечения Proteus 61 опреде-

ляли характерные температуры на полученных кривых ТМА: температуру размягчения (t_p) и величину термической деформации при фазовом переходе (ϵ_p).

Микроструктуры КМ изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Versa 3D DualBeam.

Результаты исследований и их обсуждение

Анализ результатов термомеханических исследований образцов СВМПЭ, СВМПЭ + 5 % β -сиалон (рис. 1, 2), полученных СП и ВП, показал, что не зависимо от способа обработки материала (СП, ВП, последующее спекание) вид термомеханических кривых не изменяется. Образцы по мере нагрева могут испытывать незначительное расширение, а интенсивная пенетрация индентора обусловлена размягчением полимера.

Установлено, что у статически спрессованных образцов КМ деформации, обусловленные разрыхлением структуры, наблюдались при нагреве от 78–80 °С с максимумом значений ($\epsilon = 2,4\text{--}2,6\%$) при плавлении кристаллической фазы СВМПЭ $t_p = 148\text{ °С}$ (рис. 1, кривая 1; таблица). Разрыхление структуры полимера обусловлено малой тепловой подвижностью макромолекул большой молекулярной массы, а также недостаточной монолитизацией композита после СП. Образцы КМ после взрывного прессования при нагреве до температуры фазового перехода t_p (рис. 1, кривая 2; таблица) не испытывают такие деформации, что свидетельствует о повышении межмолекулярного взаимодействия при высокоэнергетическом воздействии. Последующий нагрев выше t_p приводит к равномерному росту деформаций КМ, связанных с разориентацией макромолекул СВМПЭ в кристаллитах, плавлением и повышением их теплового движения не зависимо от способа прессования.

Исследование влияния β -сиалона на термомеханические свойства СВМПЭ показало, что наполнитель сдерживает термическое расширение полимера при нагреве и плавлении кристаллической фазы, о чем свидетельствуют менее интенсивные деформации КМ, чем у СВМПЭ (5,0–5,2 %) после ВП (рис. 1, кривая 3; таблица).

Теплостойкость полученных ВП композита и исходного полимера близка – 144 и 143 °С, соответственно, но на 2–4 °С ниже статически спрессованного КМ (рис. 1, табл.). Такие различия могут быть обусловлены воздействием

энергии взрыва на молекулярную структуру СВМПЭ, облегчающим разориентацию макромолекул при температуре плавления. Однако необходимо отметить, что высокоинтенсивное

взрывное воздействие давлением 0,75 ГПа не изменяет термодформационного поведения КМ, не снижает его теплостойкость, не вызывает деструктивных процессов.

Рис. 1. Термомеханические кривые СВМПЭ + 5 % β-сиалон (1, 2) и СВМПЭ (3) после СП (1) и ВП (2, 3)

Технология взрывной обработки предусматривает после прессования операцию спекания. Последующее спекание приводит к монолитизации материалов, что дает возможность повышения физико-механических свойств и работоспособности при многократных циклах нагрева и охлаждения.

На практике при формировании структуры термопластов и композитов на их основе в процессе спекания после прессования используются различные методы термообработки прессовки: метод свободного спекания и методы, в основе которых лежит поддержание постоянного давления или ограничение теплового расширения заготовки в процессе спекания (одноосное и объемное аутогенное спекание).

В работе спекание композиционных прессовок после взрывного прессования проводили в свободном и слабонагруженном состоянии под давлением 0,1 МПа, в отличие от горячего прессования, требующего давлений до 10–15 МПа.

Установлено, что термические деформации при нагреве до температуры плавления разли-

чаются незначительно и составляют 0,8–2,6 % (рис. 2, табл.). Однако спекание в свободном состоянии снижает теплостойкость композита до 139 °C. Теплостойкость после спекания под давлением соответствует теплостойкости после ВП и составляет 142 °C. При этом спекание под постоянным давлением улучшает монолитизацию композиционного материала, предотвращает деформацию заготовки при значительных объемных изменениях в области фазового перехода.

Исследования, проведенные на сканирующем электронном микроскопе, позволили выявить изменения морфологии изучаемого композита в зависимости от вида обработки. На поверхности скола после ВП (рис. 3, а, б) выявлено, что сохраняется исходная форма частиц, порошинки уплотнены, плотно прижаты друг к другу, однако межчастичный контакт между ними незначительный. Последующее спекание монолитизирует материал, на СЭМ-изображении наблюдаются оплавленные участки, хорошее межчастичное взаимодействие.

Рис. 2. Термомеханические кривые СВМПЭ + 5 % β -сиалон после ВП и последующего спекания в свободном состоянии (1) и под давлением 0,1 МПа (2)

Характерные температуры и деформации СВМПЭ и СВМПЭ+5 % β -сиалон при различных видах обработки

Образец	Вид обработки	t_p , °C	ε_p , %
СВМПЭ	ВП	143	2,4
СВМПЭ + 5 % β -сиалон	СП	148	0,4
	ВП	144	-2,3
	ВП + спекание в свободном состоянии	139	1,8
	ВП + спекание под давлением	142	2,6

а

б

в

г

Рис. 3. СЭМ-изображения композита СВМПЭ + 5 % β -сиалон после ВП (а, б) и последующего спекания под давлением (в, г)

Выводы

1. Полученный ВП композит на основе СВМПЭ с 5 % β -сиалона сохраняет теплостойкость, характерную для исходного полимера (142–148 °C), и не испытывает термомеханическое расширение при нагреве до температуры фазового перехода, в отличие от аналогичного материала, полученного статическим прессованием.

2. Установлено, что ВП и последующее спекание под давлением 0,1 МПа обеспечивает получение качественных композиционных компактов СВМПЭ с 5 % β -сиалона с формированием однородной монолитной структуры, что позволяет рекомендовать данный перспективный метод для промышленного применения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Михайлин, Ю. А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен / Ю. А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2003. – № 3. – С. 18–21.
2. Gogoleva O. V., Okhlopko A. A., Petrova P. N. Development of Self-Lubricating Antifriction Materials Based on Polytetrafluoroethylene and Modified Zeolites // Journal of Friction and Wear. – 2014. – Vol. 35, no. 5. – P. 383–388.
3. Фторполимерные материалы / Н. А. Адаменко, Е. Н. Больбасов, В. М. Бузник [и др.] ; отв. ред. академик В. М. Бузник. – Томск : Изд-во НТЛ, 2017. – 600 с.
4. Исследование структурных свойств высокоэффективных радиационнозащитных материалов / А. А. Лунькова [и др.] // Наука и образование. – 2012. – № 31 – С. 431–450.
5. Свойства обработанных взрывом полимерных композиций / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Н. Х. Нгуен, Ю. А. Калмыкова // Пластические массы. – 2007. – № 6. – С. 9–11.
6. Study on structure formation in polyimide-polytetrafluoroethylene composites after explosive pressing / Adamenko N.A., Kazurov A.V., Agafonova G.V. // International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering 2017, IPDME 2017 Ser. "IOP Conference Series: Earth and Environmental Science" 2017. С.
7. Адаменко, Н. А. Влияние взрывной обработки на структуру и термомеханические свойства наполненного политетрафторэтилена / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова // Пластические массы. – 2017. – № 1–2. – С. 9–11.
8. Адаменко, Н. А. Influence of explosive pressing on the formation of structure and properties of PTFE-based composites / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Э. В. Седов // Materials Today: Proceedings. Vol. 11, 2019. – P. 276–280.
9. Влияние взрывного прессования на структуру и свойства СВМПЭ / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Е. С. Михеева, А. В. Казуров, Д. В. Савин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 2 (225) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 43–47.
10. Влияние ударно-волновой обработки на кристаллическую структуру СВМПЭ / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Д. А. Ан, А. В. Казуров, Д. В. Савин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 9 (219) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 61–64.