

УДК 621.039.587-03

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ РАДИАЦИОННОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

© Анна Александровна Лунькова, Сергей Дмитриевич Калошкин,
Михаил Владимирович Горшенко, Виктор Викторович Чердынцев

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

julianna878@rambler.ru

Аннотация. В данной работе проводится исследование механических и трибологических свойств композиционных материалов на основе полимерной матрицы (сверхвысокомолекулярного полиэтилена).

Данные исследования проводились с целью определения допустимости использования созданного материала в качестве радиационно-защитного, способного работать в сложном радиационном окружении для обеспечения долговечной и бесперебойной работы электронных устройств мониторинга и контроля объектов ядерного топливного цикла.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, нановольфрам, карбид бора, физико-механические свойства, трибологические характеристики

Abstract. In this paper, we study the mechanical and tribological properties of composite materials based on a polymer matrix (UHMWPE).

These studies were conducted to determine the admissibility of using the created composite as a radiation-protective material capable of operating in a complex radiation environment. This is required to ensure durability and trouble-free operation of electronic monitoring devices and control nuclear fuel cycle facilities.

Keywords: UHMWPE, tungsten nanopowder, boron carbide, mechanical properties, tribological properties, the dispersed particles

Введение. Композиты на основе полимерной матрицы являются перспективными материалами для использования в различных областях техники. Благодаря низкому коэффициенту трения и высокой химической стойкости их применяют в качестве упорных элементов фрикционных пар в подшипниках скольжения, насосах, экструдерах, компрессорах и др. Существует значительное количество публикаций, посвященных разработке износостойких композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Многообразие упрочняющих и матричных материалов позволяет направленно регулировать прочность, жесткость, уровень рабочих температур и другие свойства путем подбора состава, изменения соотношения компонентов и макроструктуры композита [1].

Целью настоящей работы является исследование механических и трибологических свойств радиационнозащитных материалов на полимерной основе, обеспечивающей существенное уменьшение дозы облучения (нейтронного, γ -излучения), воздействующей на полупроводниковые приборы или персонал, находящийся в условиях высокого радиационного фона. В качестве матричного материала выбран радиационно-стойкий и биологически инертный полимер: сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Сверхвысокомолекулярный полиэтилен – полиэтилен с молекулярной массой более 10^6 г/моль. Сверхвысокая молекулярная масса этого полимера определяет его уникальные физико-механические свойства, резко отличающие его от всех других марок полиэтилена. В частности СВМПЭ обладает: а) повышенной жесткостью и исключительно высокой ударной

прочностью, б) повышенным сопротивлением к абразивному воздействию (высокой износостойкостью), г) низким коэффициентом трения, сравнимым с коэффициентом трения для фторопластов, д) высокой стойкостью в агрессивных средах (коррозионной стойкостью) и повышенной стойкостью, е) возможностью эксплуатации при низких температурах (высокой морозостойкостью), ж) способностью к волокнообразованию и возможностью получения сверхпрочных нитей, превышающих по своим прочностным показателям нити из всех известных материалов [2]. В целом, СВМПЭ можно определить как конструкционный полимерный материал с уникальными физико-механическими свойствами для разнообразных областей применения, в том числе в экстремальных условиях. В качестве защищающих от γ -квантов и нейтронов наполнителей нами выбраны металлический вольфрам и карбид бора.

1. Методика эксперимента

1.1. Механические испытания

Механические испытания на растяжение образцов проводились с использованием универсальной разрывной машины Zwick Z010 при скоростях перемещения активного захвата 100 мм/мин, определение деформации проводили с использованием внешнего щупового датчика деформации Multiextens, для закрепления образцов использовались захваты тисочного типа с постоянным усилием поджатия образцов. Используемое оборудование имеет класс точности 0,5, однако, по данным проведенных калибровок, фактические погрешности измерения силы не превышают 0,1 % от измеряемой величины, а погрешность измерения деформации составляет 0,07 % от измеряемой величины.

На каждый состав композиционного материала испытано по 5 образцов. Образцы для испытаний на механические свойства (прочность, предел текучести, модуль упругости, относительная деформация при растяжении) изготавливались в соответствии с ГОСТ 11262-80, метод испытания на растяжение, вид образца представлен на рисунке 1.

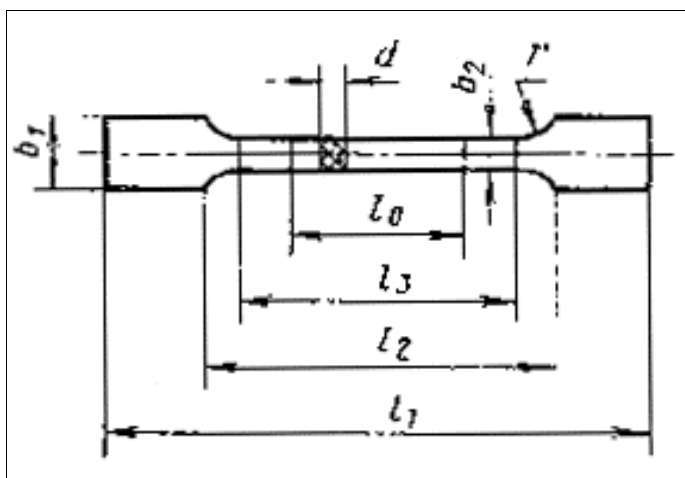


Рис.1. Образец - лопатка для определения физико-механических характеристик при растяжении, ГОСТ 11262-80

Образцы чистого (ненаполненного) СВМПЭ, полученного методом термопрессования при температуре 160 °С, деформировались пластично, без образованием шейки, несмотря на то, что диаграммы «нагрузка – деформация», соответствует другому типу деформации, представленной на рисунке 2.

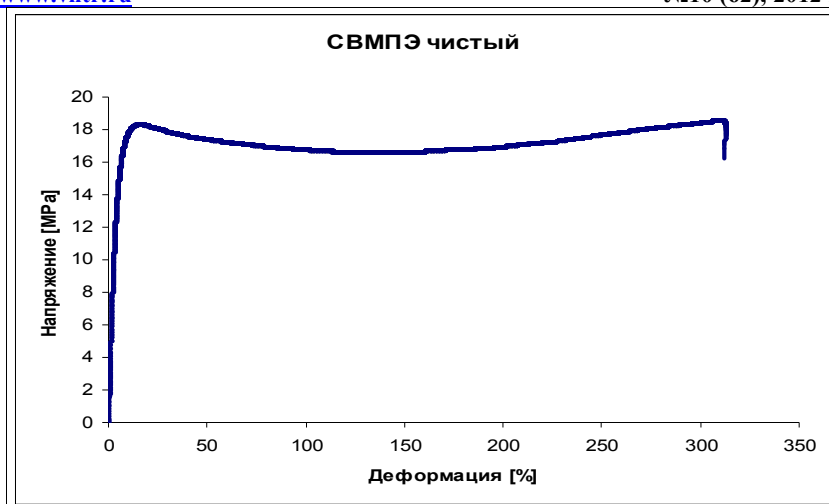


Рис. 2. Диаграмма растяжения чистого СВМПЭ

На основании полученных экспериментальных диаграмм с использованием программного обеспечения TestXpert II проводился расчет пределов текучести, модуля упругости, относительного удлинения при разрыве.

На рисунке 3 показано, что механизм деформации для исходного СВМПЭ и композитов с 18%W и 30% W имеет достаточно большую долю равномерной деформации, т.е. при приложении нагрузки, шейка не образуется, а образец деформируется равномерно по всей длине. Однако как видно из рисунка доля равномерной деформации снижается, как и удлинение, по мере увеличения степени наполнения полимерного композита.



Рис.3. Изменение механизма деформации при различных степенях наполнения композитов на основе СВМПЭ

Как показано на рисунке 4 для композита с 60 масс. % W, механизм деформации содержит в себе как равномерную составляющую деформации, так и сосредоточенную. Соответственно, удлинение композита с изменением механизма деформации падает; при этом, несмотря на смену механизма деформации, образец все еще остается упругим и имеет удовлетворительные физико-механические свойства.

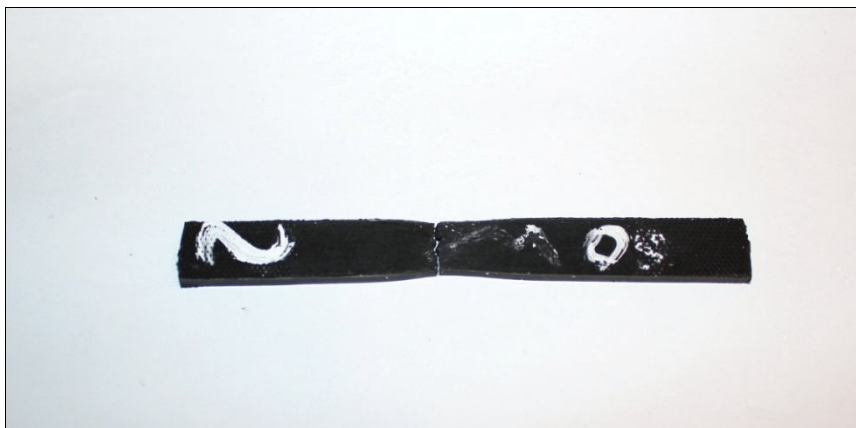


Рис.4. Изменение механизма деформации при различных степенях наполнения композитов на основе СВМПЭ

Испытания образцов композиционных материалов проводились с использованием зажимных губок с мелкой насечкой, что позволило обеспечить их надежное закрепление, не создавая локальной концентрации напряжений в области захватов. Выскользывания образцов в процессе испытания не наблюдалось. На рисунках 5 - 9 представлены диаграммы растяжения, характерные для композиционных материалов на основе СВМПЭ, анализ которых позволяет определить основные механические характеристики испытуемого материала, такие, как предел прочности, условный предел текучести, модуль упругости и деформацию при разрушении.

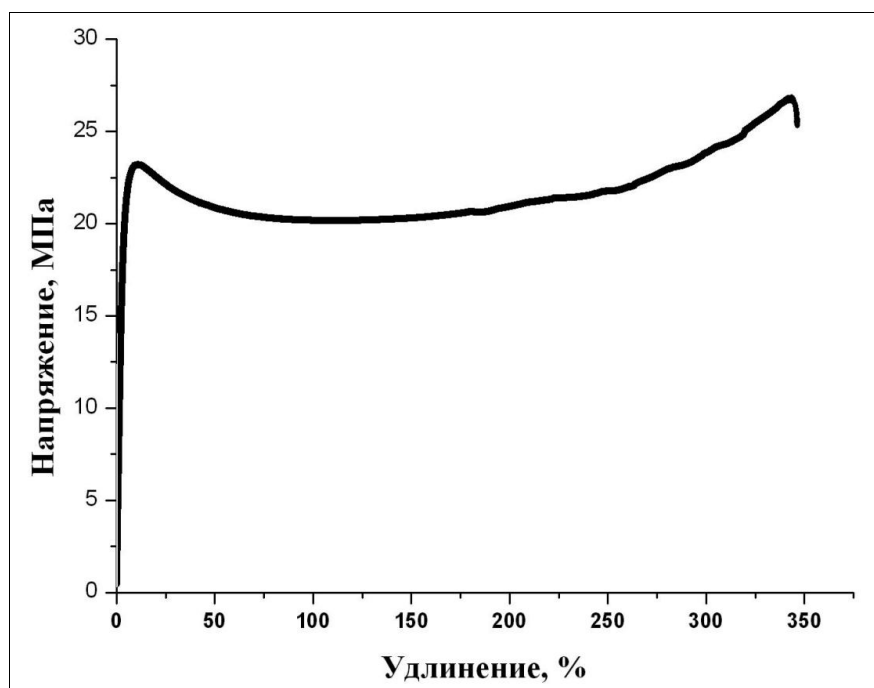


Рис. 5. Диаграмма растяжения композиционного материала СВМПЭ+10%W+8%B₄C

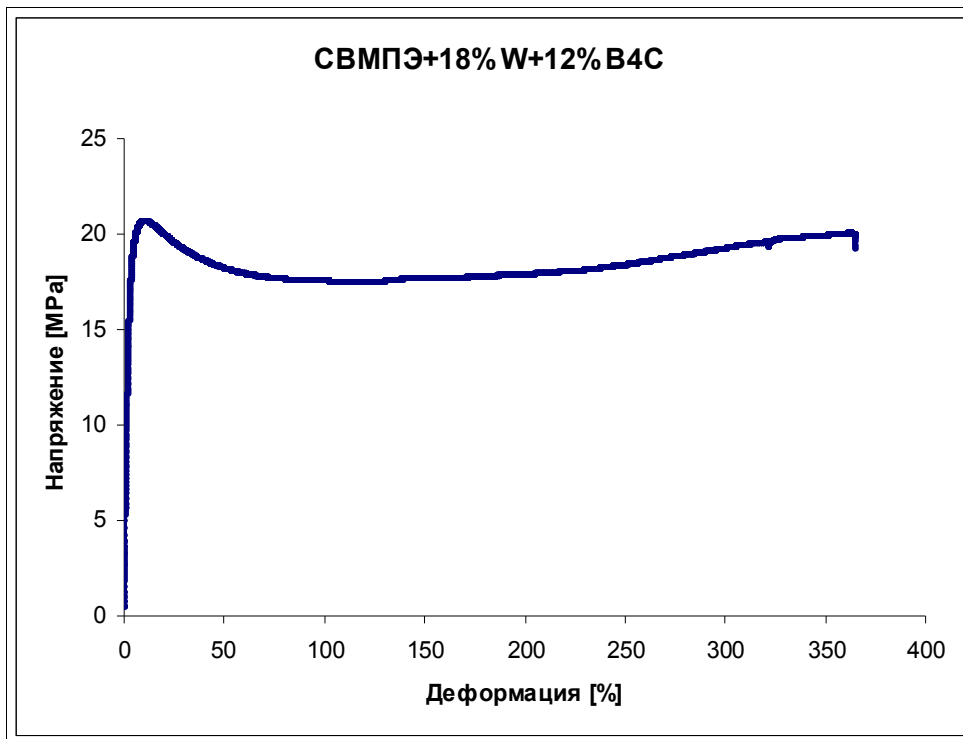


Рис. 6. Диаграмма растяжения композиционного материала СВМПЭ+18%W+12%B₄C

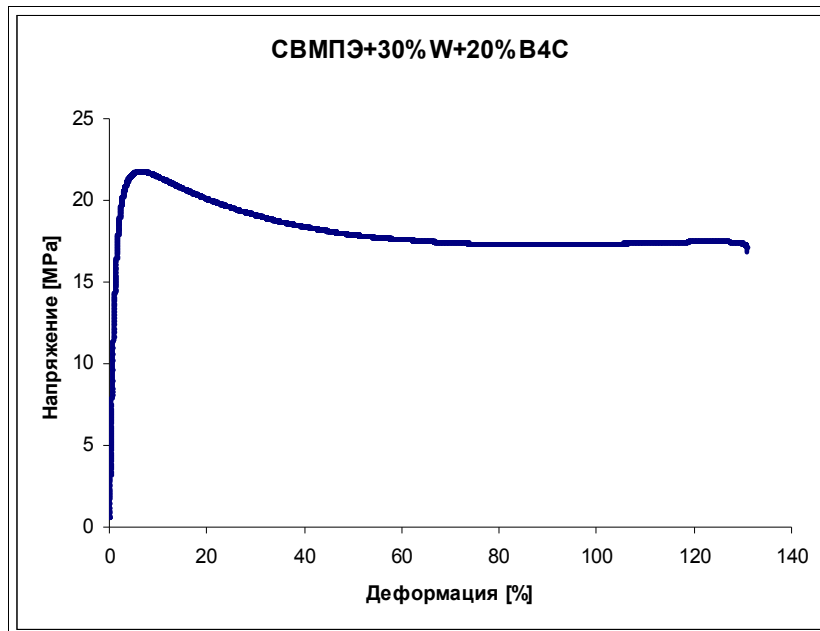


Рис. 7. Диаграмма растяжения композиционного материала СВМПЭ+30%W+20%B₄C

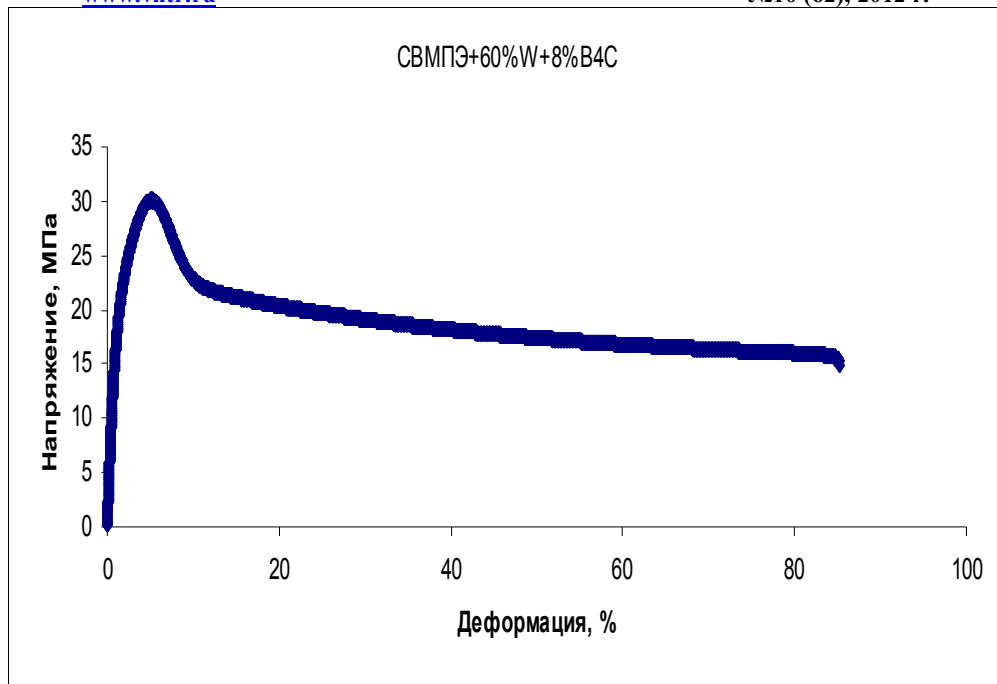


Рис. 8. Диаграмма растяжения композиционного материала СВМПЭ+60%W+8%B₄C

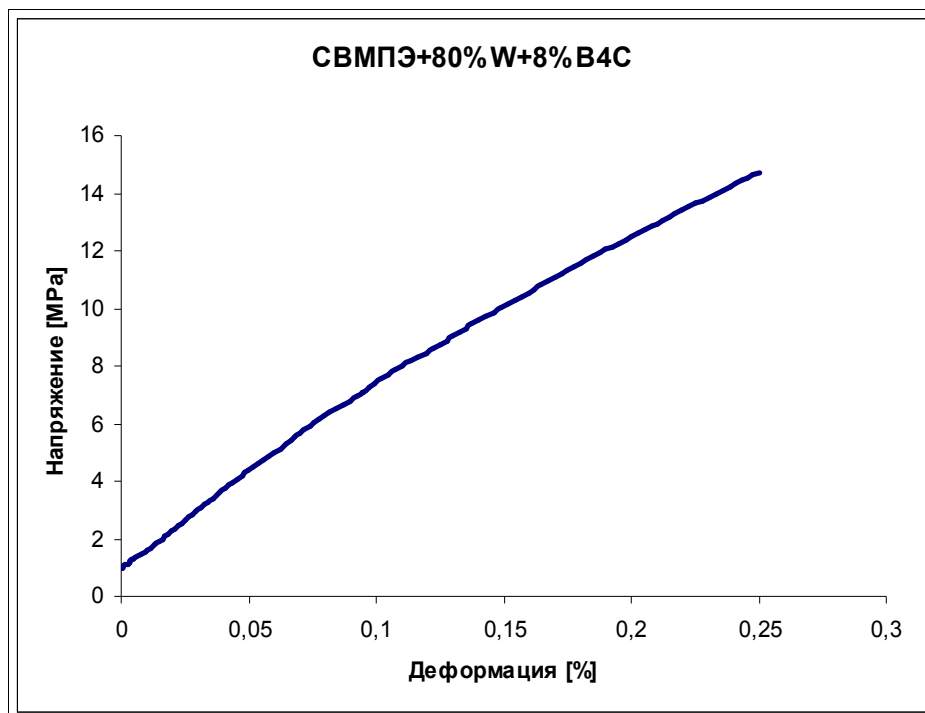


Рис. 9. Диаграмма растяжения композиционного материала СВМПЭ+80%W+8%B₄C

1.2. Трибологические испытания

Для определения трибологических характеристик композиционных материалов на основе СВМПЭ использовались цилиндрические образцы, параметры которых приведены на рисунке 10.

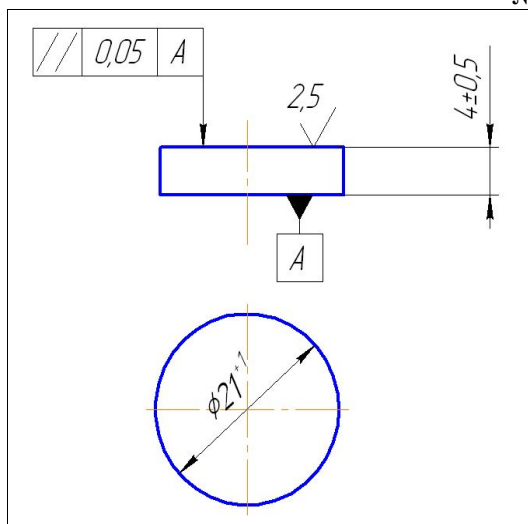


Рис.10. Образцы-цилиндры для проведения трибологических испытаний

Трибологические испытания проводились на специальном испытательном стенде и с использованием универсального трибологического центра марки УМТ-3МТ в режиме сухого трения при комнатной температуре. Скорость скольжения 2,62 м/с, нормальная нагрузка в контакте 2,554 кг. Износостойкость образцов композиционных материалов оценивалась по площади пятна износа S образца, при достижении пути трения в 3,35 км.

При проведении испытаний реализована следующая схема нагружения: вращающийся диск из композита на основе СВМПЭ + контртело в виде неподвижного цилиндра, изготовленного из стали марки ШХ15. Перед началом трибологических испытаний проводилась приработка поверхности трения в течение 30 минут.

Результаты трибологических испытаний образцов композиционных материалов на основе СВМПЭ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Трибологические характеристики композиционных материалов на основе СВМПЭ

Состав	Коэффициент трения	Износ, мм	Износ ответной детали, мм
СВМПЭ	0,10	0,0085	0,001
СВМПЭ+10%W+8%B ₄ C	0,09	0,0082	0,001
СВМПЭ+18%W+12%B ₄ C	0,08	0,0079	0,0017
СВМПЭ+30%W+20%B ₄ C	0,075	0,0076	0,0015
СВМПЭ+60%W+8%B ₄ C	0,09	0,0083	0,0016
СВМПЭ+80%W+8%B ₄ C	0,10	0,0081	0,0017
СВМПЭ+90%W+8%B ₄ C	0.11	0.0079	0.0018

2. Результаты

2.1. Механические испытания.

При малых содержаниях наполнителей (образцы серий СВМПЭ+10%W+8%B₄C и СВМПЭ+18%W+12%B₄C) разрушение материала происходит без образования шейки по механизму равномерной деформации [3], несмотря на то, что на диаграмме деформации наблюдается образование так называемого «зуба текучести», при увеличении содержания наполнителей (образцы СВМПЭ+30%W+20%B₄C, СВМПЭ+60%W+8%B₄C) образование шейки так же не наблюдается, а происходит равномерное удлинение материала рабочей части вплоть до разрушения. Данная картина разрушения образцов наблюдается вплоть до

достижения предельного содержания наполнителя в полимерной матрице, после которого происходит хрупкое разрушение композита без заметного удлинения.

В результате испытаний образцов установлено, что предел текучести разработанных сложнонаполненных композитов по сравнению с чистым СВМПЭ, вырастает в 1,7 раза и достигает значения 30,3 МПа. Модуль упругости всех шести партий композиционных материалов превысил ожидаемые значения. Использование для наполнения и структурирования матрицы высокодисперсного карбида бора и нановольфрама позволило сохранить относительное удлинение на достаточно высоком уровне.

В таблице 2 приведены механические свойства композитов на основе СВМПЭ при испытаниях на растяжение.

Таблица 2. Механические свойства композитов на основе СВМПЭ при растяжении

Образец	Модуль упругости, ГПа	Предел текучести МПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ	0,5	17,5	390
СВМПЭ 10%W+8%B ₄ C	1,1	22,1	378
СВМПЭ 18%W+12%B ₄ C	1,3	20,5	372
СВМПЭ 30%W+20%B ₄ C	1,7	22	100
СВМПЭ 60%W+8%B ₄ C	2,2	30,3	80
СВМПЭ 80%W+8%B ₄ C	6,5	10,6	0,2
СВМПЭ 90%W+8%B ₄ C	8	3,5	0,1

Из таблицы видно, что при увеличении содержания нановольфрама происходит рост модуля упругости со значения 0,5 ГПа для чистого СВМПЭ до 6,5 ГПа для композита, содержащего 60 масс. % W и 8 масс. % B₄C, относительное удлинение при этом падает. При содержании наполнителей 80 масс. % W и 8 масс. % B₄C разрушение композита становится хрупким, без заметного удлинения. При такой концентрации порошок наполнителя практически полностью начинает покрывать полимерные порошинки, приводя к точечному спеканию полимера при термопрессовании. Такая структура не имеет прочности, необходимой конструкционному материалу. Таким образом, полимерные композиты с содержанием вольфрама более 80 процентов не могут рассматриваться как перспективные конструкционные рентгенозащитные материалы.

2.2. Трибологические испытания

Из полученных результатов видно, что коэффициент трения испытанных композитов незначительно снижается при увеличении степени наполнения вольфрама и карбида бора. Минимальное значение, равное 0,075, достигается для композитов, содержащих максимальное количество карбида бора (20% B₄C и 30 масс. % W соответственно). При этом обнаружено, что введение нановольфрама приводит к ухудшению трибологических свойств и отрицательно сказывается на величине коэффициента трения (рисунок 11).

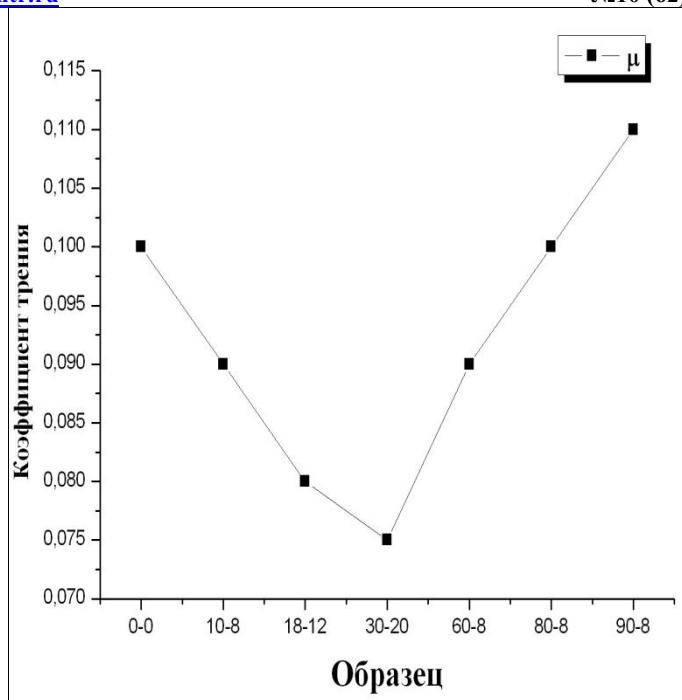


Рис.11. Зависимость коэффициента трения композита на основе СВМПЭ в зависимости от содержания карбида бора и нановольфрама

Аналогичный характер поведения был выявлен и для величины износа композитов, постепенное снижение которого при увеличении степени наполнения говорит о том, что выбранные наполнители увеличивают износостойкость композитов. С ростом содержания наполнителей происходит увеличение величины износа ответной детали, однако, для выбранных нами составов, эта величина остается в допустимых пределах.

Если сопоставить коэффициент трения с механическими свойствами материала, а, конкретно, с твердостью по Бринеллю, рассчитанной по отпечаткам после вдавливания шарика диаметром 9,6 мм нагрузкой 7,1 кг и продолжительностью ее действия 1,5 минуты, наблюдается обратная зависимость: с ростом твердости образца его коэффициент трения уменьшается. Для образца, содержащего 10 масс. % W и 8 масс. % B_4C , твердость относительно исходного СВМПЭ падает, при этом наблюдается повышение коэффициента трения, дальнейшее увеличение степени наполнения вольфрамом приводит к заметному росту твердости. Известно, что в полимерах адгезионная составляющая коэффициента трения не столь значительна, и в суммарной силе трения преобладающую роль играет деформационная составляющая [4]. Поэтому, для системы СВМПЭ+нановольфрам+карбид бора можно предположить, что, чем выше твердость, тем меньше вклад деформационной составляющей коэффициента трения. Следовательно, такой характер изменения коэффициента трения является результатом влияния наполнителей на твердость поверхностного слоя образцов.

Заключение

В результате физико-механических испытаний лабораторных образцов было показано, что при увеличении содержания вольфрама происходит рост модуля, относительное удлинение при этом падает. Установлено, что полимерные композиты с содержанием вольфрама более 80 процентов не обладают достаточными прочностными свойствами и не могут рассматриваться как перспективные конструкционные рентгенозащитные материалы.

На основе результатов трибологических испытаний композиционных материалов на основе СВМПЭ, показано, что наилучшие значения коэффициента трения наблюдаются для композитов, содержащих максимальное количество карбида бора, введение же в композит наночастиц вольфрама приводит к ухудшению трибологических свойств и отрицательно

сказывается на величине коэффициента трения. Установлено, что с увеличением содержания наполнителей происходит увеличение величины износа ответной детали. Показано, что наблюдаемый характер изменения коэффициента трения является результатом влияния наполнителей на твердость поверхностного слоя образцов.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», Государственный контракт от 28 апреля 2011 г. № 16.516.11.6074.

Литература

1. С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
2. Wunderlich B, Cormier C.M. Heat of fusion of polyethylene // J.Polymer Sci.-1967 - V.A2.N 5 - P.987-988.
3. D. Jauffres, O. Lame, G. Vigier, F. Dore. Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction. // Polymer. – 2007. - №48.- P. 6374-6383.
4. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров Ленинград, Химия, 1972. - 240 с.

Поступила: 02.09.12.