

Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, О. В. Ковалевская

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, МАТРИЧНО-НАПОЛНЕННЫЕ СВЕРХТОНКИМИ ПОРОШКАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

*Представлены результаты расчетных и экспериментальных исследований формирования микроструктуры и свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного добавками керамических материалов оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) различной дисперсности и способа получения.*

*Ключевые слова: порошки, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, керамика, спекание, прессование, композит.*

Проектирование изделий на основе современных композиционных материалов, в том числе на полимерной основе, является одним из важнейших условий улучшения эксплуатационных и экономических показателей изделий и машин.

В настоящее время разработаны такие полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые по своим физико-механическим характеристикам не уступают алюминиевым и титановым сплавам, а их применение позволяет снизить вес изделия, что является актуальным в аэрокосмической отрасли, судостроении, машиностроении, горно-добывающем и нефтегазовом комплексе.

В качестве полимерной матрицы может быть использован сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – материал с повышенными эксплуатационными свойствами: удельная прочность, жесткость, усталостная (циклическая) прочность, высокая износостойкость в условиях низких температур (до  $-200$  °С), высокая ударная вязкость, сверхнизкий коэффициент трения, высокая стойкость к агрессивным средам, атмосфере и радиационным воздействиям. Уникальные свойства материала, хорошая обрабатываемость и разнообразие вариантов применения позволяют широко использовать его для производства различных деталей в узлах трения, абразивного воздействия и агрессивных сред.

Для повышения эксплуатационных характеристик материала (по прочности, твердости и температуре плавления) предлагается модифицирование СВМПЭ оксидом алюминия.

Целью работы является исследование закономерностей процессов компактирования и формирования структуры материалов на основе СВМПЭ, модифицированного оксидом алюминия различной дисперсности и способа получения.

В процессе работы решались следующие задачи: изучение морфологии исходных порошков; разработка теоретических моделей, описывающих процессы консолидации и структурообразования ПКМ; исследование влияния добавок  $Al_2O_3$  на технологические и физико-механические характеристики ПКМ.

В работе представлены результаты исследований материалов на основе СВМПЭ, полиэтилена с молекулярной массой в области  $9,2 \cdot 10^6 \dots 10,5 \cdot 10^6$  г/моль, средний размер частиц 70 мкм и оксида алюминия  $Al_2O_3$  со средним размером частиц 7 мкм и до 0,01 мкм.

Равномерное распределение порошка оксида алюминия достигалось предварительным смешиванием его с порошком СВМПЭ в пропорции 1:5 в шаровой мельнице. Полученная смесь добавлялась в шихту перед окончательным смешиванием. Порошковые смеси прессовались в жесткой матрице пресс-формы при удельном давлении прессования в диапазоне от 2 до 7,5 МПа. Прессование проводилось совместно со спеканием при температурах в диапазоне от 50 до 200 °С.

Методами оптической микроскопии (ZEISS Observer.Zlm – Германия) и растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-7001F – Япония), рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Bruker8 Advance – Германия), дилатометрии, твердости по Бринеллю (портативный тестер ТН160 – Китай) исследовалась морфология исходных порошков СВМПЭ и керамики, влияние различных технологических факторов на конечные свойства изделия из СВМПЭ, модифицированного оксидом алюминия.

На первом этапе работы изучались особенности формирования структуры образцов, полученных из отдельных структурных составляющих компонентов композита под воздействием давления и температур; определялись области, соответствующие существенным изменениям в структуре материала, формированию межчастичных (межзеренных) границ, при которых начинаются интенсивные процессы массопереноса, появлению границ между зернами, частицами порошка и их агломератами.

Типичные изображения морфологии исходных порошков частиц СВМПЭ представлены на рис. 1. Частицы имеют форму, близкую к сферической, и достаточно узкое распределение частиц по размеру (отсутствие пылевидной фракции и крупных частиц размером более 150 мкм). Обращает на себя внимание тот факт, что исходные порошки СВМПЭ со средним размером около 70 мкм не являются монолитными, а состоят из более мелких микронных агломератов, скрепленных нановолокнами (рис. 1, б, в).

Характер уплотнения матричного порошкового материала (СВМПЭ) изучался на специально сконструированной установке для горячего прессования. Для получения образцов было предложено использовать пресс-форму с внешним источником обогрева – миканитовым нагревательным кольцевым элементом производства Германии. Был спроектирован стенд для получения образцов из композиционного материала размерами  $17 \times 17 \times 10$  мм с воз-

можно проводить прессование совместно со спеканием при температурах в диапазоне от 50 до 300 °С (рис. 2). Образцы изготовлены при давлении от 2 до 7,5 МПа и температуре 200 °С на гидравлическом вертикальном прессе. Выбор указанного диапазона давлений обусловлен пожеланиями потребителя (Красноярская химическая компания) и объясняется возможностями технологического прессового оборудования.

Эволюция структурообразования СВМПЭ при различных температурах представлена на рис. 3. Полученные данные свидетельствуют, что при повышении температуры нарушаются молекулярные связи (кривые 4, 5). Характерные зависимости изменения плотности прессовок от температуры при давлении 5 и 7,5 МПа и выдержке 5–7 мин представлены на рис. 4.

Немонотонный характер изменения плотности показывает, что существуют определенные интервалы температур, которые соответствуют различным механизмам межфазного взаимодействия. Ориентировочно, от 20 до 70 °С взаимодействие между фрагментами структуры ограничивается только механическим сцеплением и перепакеткой частиц. При температурах от 70 до 90 °С идет, предположительно, жидкоподобная коалесценция.

По-видимому, исходя из графиков (рис. 3, 4), существенные изменения межчастичного взаимодействия с образованием контактных перешейков и границ между отдельными фрагментами структуры происходят при температуре от 120 до 130 °С. Эти предположения косвенно подтверждаются изучением изображений поверхностей компактов (рис. 5).

Изображения структуры излома материалов (рис. 6), свидетельствуют о достаточно своеобразном строении субмикронных и микронных фрагментов структур в виде вытянутых зерен (волокон) со средним диаметром 5 мкм (рис. 6, а, б). Изображение внутриволокнистого строения, полученного с большим увеличением на растровом микроскопе (рис. 6, в), показывает, что структура микронных волокон имеет еще более сложную морфологию (скрученные в жгуты нановолокна), что требует более детального, дополнительного исследования и анализа.

На втором этапе исследований изучались возможности получения композиционных материалов на основе СВМПЭ, модифицированных порошками оксида алюминия (микронных размеров – до 7 мкм и субмикронных – до 0,01 мкм). Керамика, обладающая мелкозернистой структурой, имеет более высокие механические свойства.

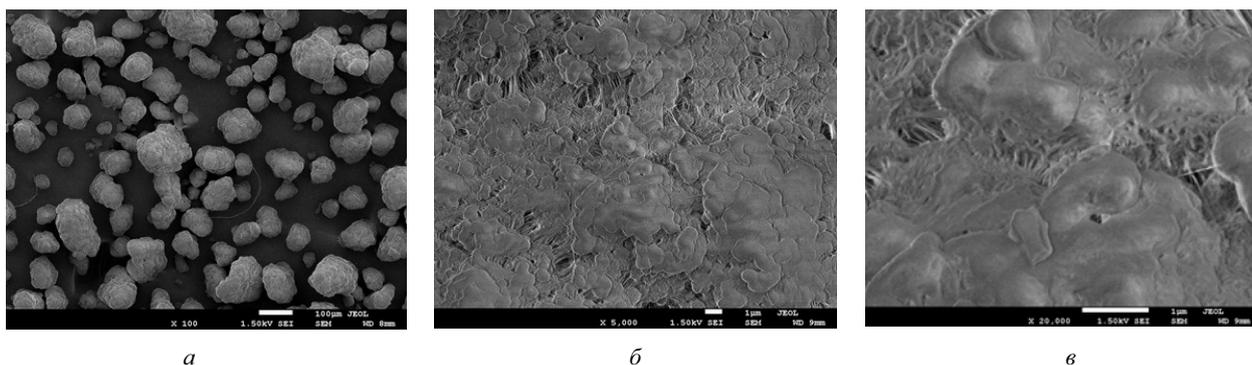


Рис. 1. Морфология порошка СВМПЭ: а –  $\times 200$ ; б –  $\times 5\,000$ ; в –  $\times 20\,000$

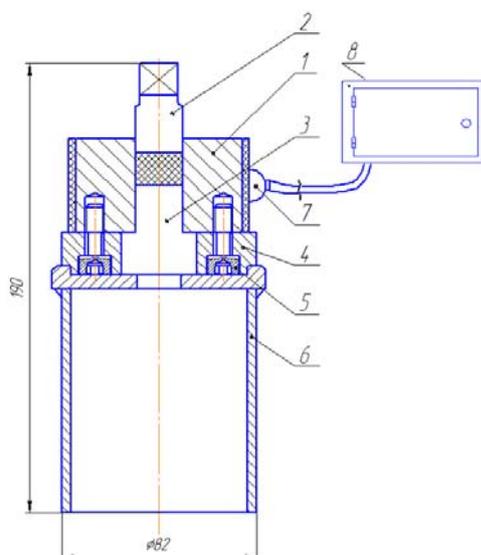


Рис. 2. Эскиз опытной конструкции термопресс-формы:  
1 – матрица; 2 – верхний пуансон; 3 – нижний пуансон;  
4 – опорная шайба; 5 – крепежные болты;  
6 – вилка-выталкиватель; 7 – нагревательное кольцо;  
8 – шкаф электроуправления

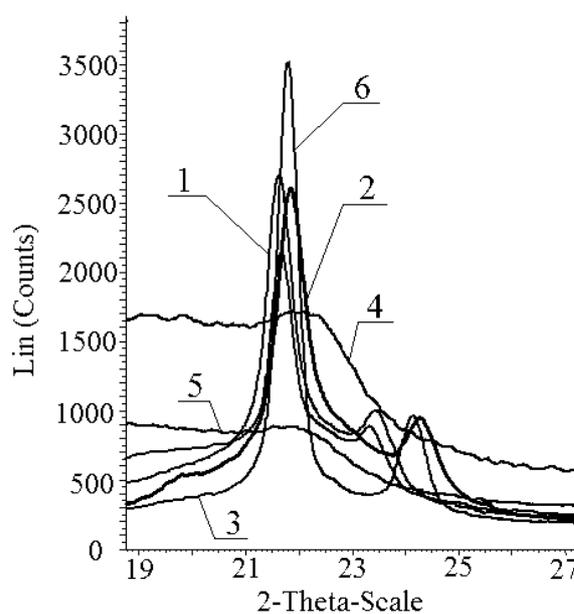


Рис. 3. Дифрактограмма материалов из СВМПЭ при различных температурах: 1 – 20 °С; 2 – 110 °С; 3 – 130 °С; 4 – 140 °С; 5 – 160 °С; 6 – 20 °С

Одной из особенностей оксидной керамики вообще является сохранение высоких прочностных свойств при нагревании до температур, составляющих примерно 0,8–0,9 температуры ее плавления. Сохранение прочности  $Al_2O_3$  при высоких температурах объясняется тем, что связь между ионами в кристаллической решетке настолько прочна, что тепловое движение ионов ослабляет эту связь постепенно и только при больших температурах. Микроструктура керамики на основе субмикронных порошков оксида алюминия приведена на рис. 7.

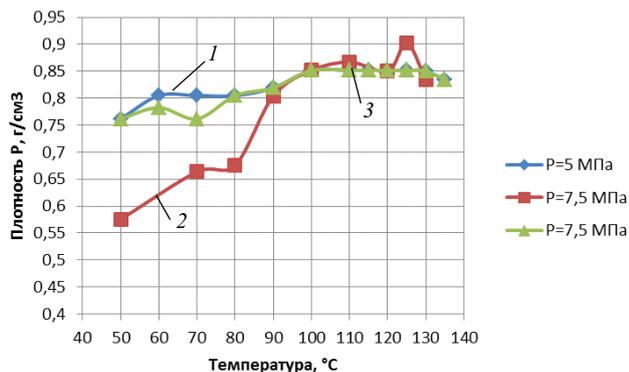


Рис. 4. Зависимость относительной плотности образцов из СВМПЭ от температуры нагрева: 1 – 5 МПа; 2, 3 – 7,5 МПа

Для определения оптимального соотношения СВМПЭ и оксида алюминия была проведена теоретическая оценка особенностей консолидации и формирования структуры композита из смесей с бимодальным распределением частиц по размерам и изучены образцы с различным содержанием масс %.

Исходным и необходимым условием получения плотного образца из смесей с бимодальным распределением частиц по размерам является максимально плотная упаковка частиц разного размера в прессовке. Однако задача получения качественного образца не может быть решена только за счет повышения начальной плотности упаковки. Поэтому задача моделирования структуры и свойств ПКМ требует учета как геометрических, так и энергетических факторов, определяющих направленность и интенсивность протекания процессов массопереноса при спекании. В соответствии с предлагаемым в работе подходом, задача прогнозирования разбивается на две подзадачи: моделирование плотности упаковки исходя из геометрических соотношений частиц СВМПЭ ( $V_m, d_m$ ) и оксида алюминия ( $V_f, d_f$ ); моделирование процессов спекания с учетом различий в кинетике массопереноса. Необходимо подчеркнуть, что изменение размеров и объемного содержания частиц различной фракции, а также их «активности» при спекании неизбежно будет приводить к изменению области оптимума.

Единичный объем ( $V_C$ ) фрагмента структуры прессовки с бимодальным распределением частиц по размерам ( $d_m, d_f$ ) может быть определен из простого соотношения:

$$V_C = k_m \cdot V_C + (k_p \cdot V_C - k_f \cdot V_C), \quad (1)$$

где  $k_m$  – объемная доля частиц СВМПЭ  $d_m$ ;

$k_p = 0,20776 \left(\frac{d_m}{2}\right)^3$  – объемная доля пор между частицами СВМПЭ;  $k_f$  – объемная доля частиц оксида алюминия  $d_f$ . Очевидно, что

$$k_m \cdot V_C = N_m \cdot v_m; \quad k_f \cdot V_C = N_f \cdot v_f;$$

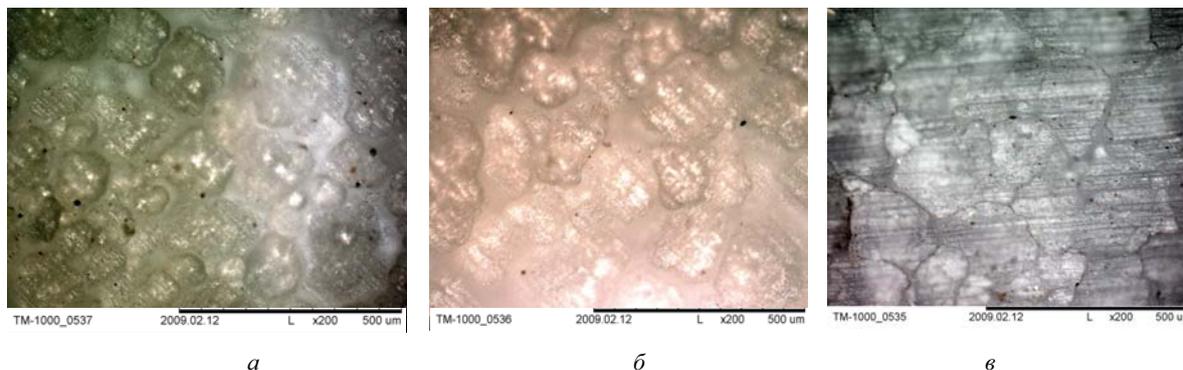


Рис. 5. Метаморфозы микроструктуры компактов в процессе нагрева: а – 50 °C; б – 80 °C; в – 120 °C

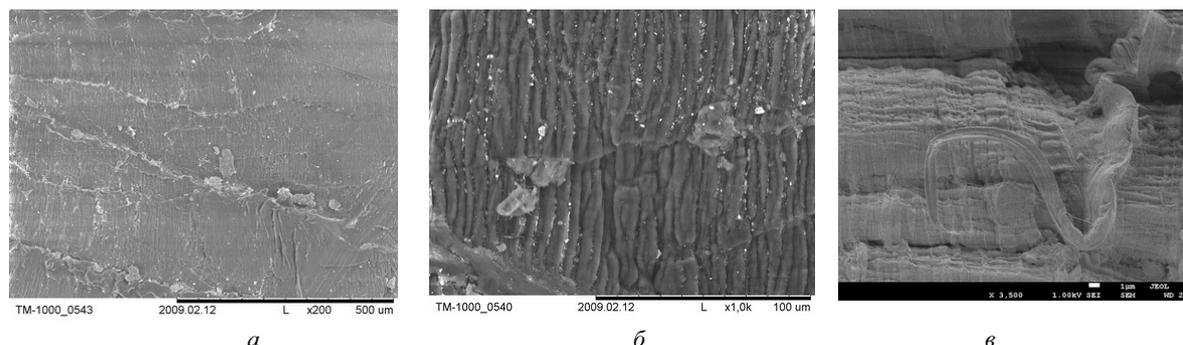
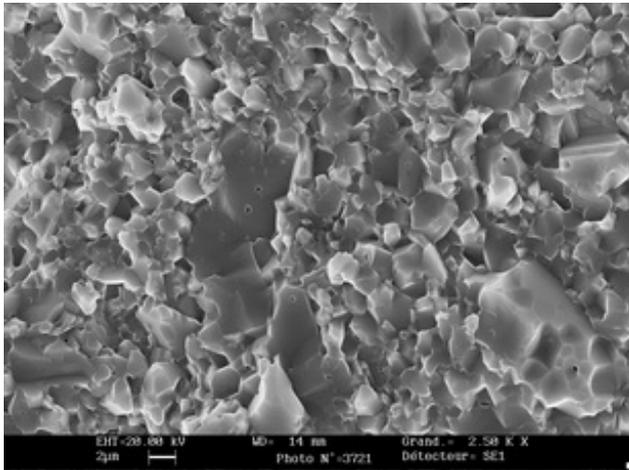


Рис. 6. Характер поверхности излома образцов, после испытания на ударный изгиб: а – x200; б – x1 000; в – x3 500

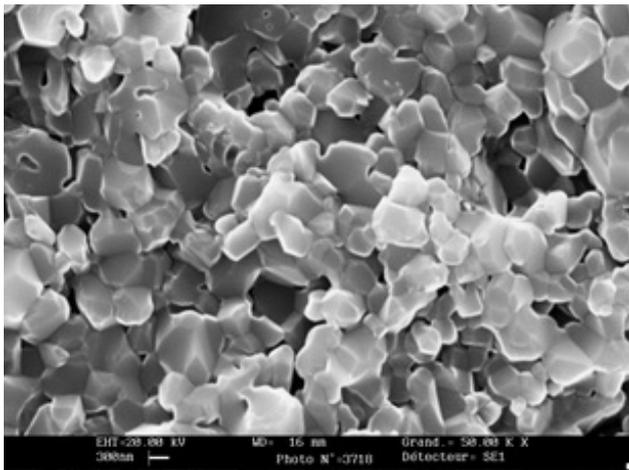
$$k_p \cdot V_C = N_m \cdot v_p, \quad (2)$$

где  $N_m, N_f$  – количество частиц СВМПЭ и  $Al_2O_3$ ;  $v_m, v_f$  – средний объем частиц;  $v_p$  – средний объем пор, приходящийся на одну частицу СВМПЭ.

Учитывая, что объем вписанного шара поры  $V_{Rp} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_p^3$ , а объем частицы  $Al_2O_3$   $V_f = \frac{\pi}{6} \cdot d_f^3$ , можно рассчитать количество частиц, заполняющих пору.



а



б

Рис. 7. Микроструктура оксидной керамики: а –  $\times 250$ ; б –  $\times 5000$

Однако даже максимально плотная упаковка сохраняет внутреннюю микропористость между частицами, поэтому в бимодальную смесь необходимо вводить большее количество частиц  $Al_2O_3$  по сравнению с максималь-

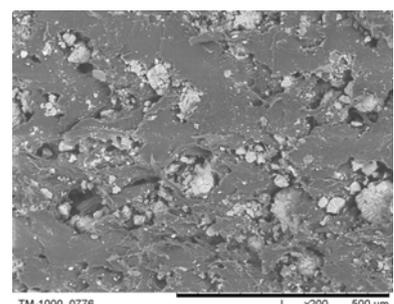
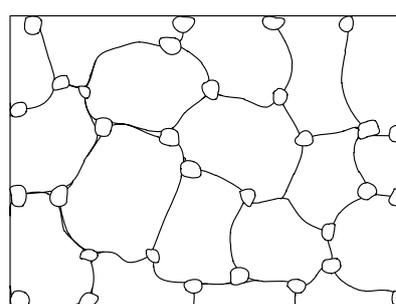
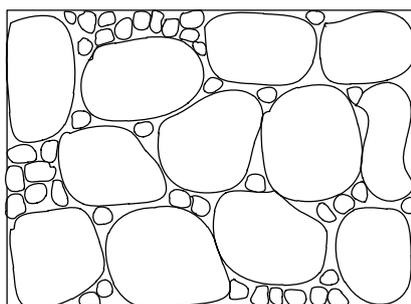


Рис. 9. Характер изменения структуры компакта с содержанием масс 70 % СВМПЭ – 30 %  $Al_2O_3$

но возможным, исходя из геометрических соображений. В связи с этим при расчетах было принято в качестве необходимого условия получения плотного компакта  $V_p = N_f \cdot V_f$ .

Приведенные выше зависимости позволили предварительно рассчитать количество добавок  $Al_2O_3$ , необходимое для получения прессовок с наибольшей плотностью упаковки. При размерах частиц  $d_m = 70$  мкм;  $d_f = 7$  мкм необходимая концентрация добавок  $Al_2O_3$  в состав смеси составила  $V_f = 0,30$  или 30 % масс.

В экспериментальной части для проверки теоретических прогнозов по моделям соотношения СВМПЭ и оксида алюминия в композите были изучены образцы с различным содержанием масс %: 1) 20 % СВМПЭ – 80 %  $Al_2O_3$ ; 2) 50 % СВМПЭ – 50 %  $Al_2O_3$ ; 3) 70 % СВМПЭ – 30 %  $Al_2O_3$ .

Зависимость относительной плотности прессовок СВМПЭ, модифицированных оксидом алюминия, от времени выдержки приведена на рис. 8. Можно предположить, что 30 минут времени выдержки под давлением 7 МПа при одновременном нагреве до 200 °С являются достаточными для получения требуемой плотности компакта для образцов с содержанием масс 70 % СВМПЭ – 30 %  $Al_2O_3$ .

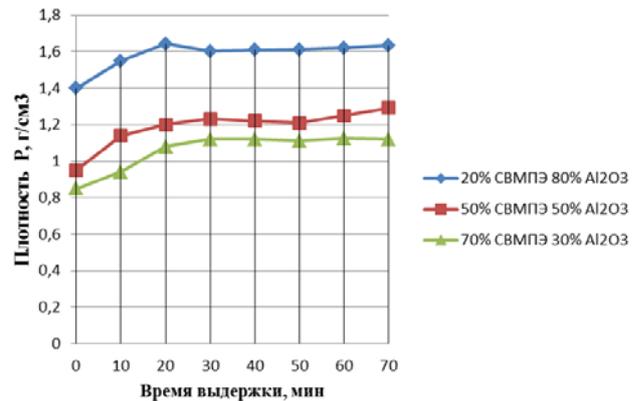


Рис. 8. Зависимость относительной плотности прессовок СВМПЭ, модифицированных оксидом алюминия, от времени выдержки

Эволюция микроструктуры композиции, позволяющей обеспечивать максимальную плотность, исходя из расчетных значений, полученных в теоретической части, и данных исследований, может быть реализована при концентрации  $V_f$  в составе смеси около 30 % масс (рис. 9).

Сочетание требуемых технологических режимов давления прессования, температур и времени позволяет сформировать достаточно однородную беспористую структуру материала с плотностью 1,63 г/см<sup>3</sup>, удовлетворительными показателями твердости по Бринеллю 360 НВ и требованием по ударной вязкости, соответствующей DIN EN ISO 179-2 > 100 мДж/мм<sup>2</sup>.

Данные, полученные в ходе исследований, свидетельствуют о необходимости применения при изготовлении изделий ступенчатого поэтапного температурно-временного режима нагрева и постепенного плавного охлажде-

ния после формования для предотвращения образования остаточных температурных напряжений (деформаций), микротрещин.

Применение СВМПЭ может стать основой для создания новых композиционных материалов на полимерной основе с армирующими элементами различного назначения и химического состава: волокон Вискерса, включений в виде частиц, например, керамики, в том числе наноструктурированных фрагментов в виде отдельных элементов или направленных структур.

Y. I. Gordeev, A. K. Abkaryan, O. V. Kovalevskaya

## PROSPECTIVE COMPOSITE MATERIALS BASED ON ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE MODIFIED WITH ULTRAFINE POWDERS OF ALUMINUM OXIDE

*In the article the authors present results of calculations methods and experimental investigation of formation of microstructure and properties of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWE), which is modified with ceramics Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stock of different dispersivity and method of obtaining.*

*Keywords: powders, ultra high molecular weight polyethylene, ceramics, sintering, pressing, composite.*

© Гордеев Ю. И., Абкарян А. К., Ковалевская О. В., 2011

УДК 629.78.054:621.396.018

В. Н. Жариков, А. В. Пичкалев

## НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

*Рассмотрены перспективы применения некоторых стандартов магистрально-модульных систем для реализации аппаратно-программных средств испытаний. Показана необходимость освоения новых магистрально-модульных стандартов.*

*Ключевые слова: магистрально-модульные системы, PXI, VXI, стоимость и срок.*

В настоящее время существует множество подходов, позволяющих производить разработку систем контроля и испытаний. В каждом конкретном случае при новой разработке приходится учитывать ресурсы, которыми располагает предприятие, определять потребное для разработки время и искать пути снижения затрат. Как правило, не всегда удается на базе одной организации создать оптимальные условия для осуществления всех видов работ, и особенно при отработке нестандартных решений, влекущих за собой исследовательскую деятельность.

Особенно актуальным моментом при разработке нового изделия или модернизации существующего является выбор надежной, доступной и производительной элементной базы, надежных современных связанных интерфейсов. С выходом нового изделия в свет, разработчик не расстается с результатом своего творческого труда. Постоянно приходится отслеживать возможности улучшить какие-либо показатели или расширить функциональные возможности изделия.

Стремительный темп усложнения и изменения объектов контроля требуют от производителя максимально ускорить процесс разработки новых систем контроля и испытаний и снизить трудоемкость коррекций. Необходимо сокращать сроки и затраты этапа конструкторских работ. Помочь в этом может модульная технология [1].

Однако в настоящее время новые модульные стандарты появляются и исчезают достаточно быстро. Стоит проблема выбора перспективного модульного стандарта, который не только не перестанет поддерживаться через несколько лет, но и будет продолжать развиваться.

В качестве примера рассмотрим стандарты VXI и PXI. В 1999 г. на ряде предприятий космической отрасли в качестве базового магистрально-модульного стандарта для реализации аппаратно-программных средств испытаний был принят международный стандарт VXI (рис. 1). К тому моменту (1994–1997 гг.) мировой рынок электронной аппаратуры согласно маркетинговым опросам крупнейших производителей фирмой Venture