

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРА ПОЛИМЕРМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СВМПЭ

Бойков А.А.<sup>3</sup>, Иванов С.М.<sup>1</sup>, Волков А.Е.<sup>1</sup>, Кузнецов С.А.<sup>2</sup>, Терехин П.Н.<sup>1</sup>, Чердынцев В.В.<sup>3</sup>, Горшенков М.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182, Россия*

<sup>2</sup> *Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского «МАТИ», Москва*

<sup>3</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049, Россия*

---

Полимерматричные композитные материалы обладают высокой устойчивостью к механическим и химическим воздействиям, определяемым и количеством, и свойствами материала наполнителя. Для придания композиту радиационно-защитных свойств, в качестве наполнителя использовался порошок карбида бора и нанопорошок вольфрама. С добавлением наполнителя ухудшаются механические свойства композита и увеличивается его плотность. Для эффективного практического использования композитов необходимо знание соотношения физических и радиационно-защитных свойств всех возможных составов. В работе представлены результаты физико-механических испытаний для ряда композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, представляющих весь спектр возможных составов. Представленные результаты механических испытаний позволяют оптимизировать состав композита под определенные задачи. По результатам механических испытаний вылежавшихся образцов можно судить о степени деградации материала во времени.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, СВМПЭ, композит, старение, вольфрам, карбид бора.

## MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF POLYMER MATRIX COMPOSITES BASED ON UHMWPE

Boykov A.A.<sup>3</sup>, Ivanov S.M.<sup>1</sup>, Volkov A.E.<sup>1</sup>, Terekhin P.N.<sup>1</sup>, Kuznetsov S.A.<sup>2</sup>, Tcherdyntsev V.V.<sup>3</sup>, Gorshenkov M.V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russia*

<sup>2</sup> *Russian State Technological University "MATI", Moscow, 121552, Russia*

<sup>3</sup> *National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia*

---

Polymer composite materials have high resistance to mechanical and chemical influences. These properties depend on the quantity and properties of the filler. We used boron carbide and tungsten nanopowder as a filler to obtain radiation-protective material. Mechanical properties of the composite decrease with the addition of the filler and its density increases. Knowledge of the relation of physical and radiation-protective properties of all possible compositions is required for efficient practical use of composites. The results of physical and mechanical tests represent the whole spectrum of possible compositions of composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene. The presented results of mechanical tests allow to optimize the composition of under certain tasks. According to the results of mechanical tests of layered samples can be judged on the degree of degradation of the material in time.

Key words: ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE, composite, aging, tungsten, boron carbide.

### Введение

Полимерматричные композитные материалы обладают высокой устойчивостью к механическим и химическим воздействиям [5], определяемым типом наполнителя. Использование нанопорошков тяжелых металлов в качестве наполнителя позволяет придать композиту рентгенозащитные свойства [1; 3], поэтому подобные материалы активно исследуются [2; 6]. Это позволяет рассматривать такие материалы как перспективные для изготовления средств индивидуальной радиационной защиты (СИЗ) [1].

Наличие наполнителя и его физико-химические характеристики влияют не только на

радиационные, но и на механические свойства композитов. Максимальными радиационно-защитными свойствами обладают композиты с максимальным содержанием наполнителя, однако большое количество наполнителя ухудшает механические свойства композита за счет ослабления полимерных связей [4]. Таким образом, различное количество наполнителя обеспечивает различный баланс степени защиты и механических свойств.

Одним из наиболее критичных физических свойств композитов, используемых для изготовления СИЗ, является удельный вес композита, определяющий спектр возможностей его использования. Например, использование сверхтяжелого композита для изготовления защитного костюма сделает его крайне тяжелым и неудобным в работе. Однако возможно применение подобных составов композитов при разработке защиты приборов и элементной базы роботизированных устройств.

В работе представлены механические испытания композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с различным количеством наполнителя. В качестве наполнителя использовался порошок карбида бора и нанопорошок вольфрама (W) с размером частиц 50-100 нм.

Изготовлены образцы композитов пяти различных составов. Для этих композитов проведены экспериментальные измерения рентгенозащитных и механических свойств и проведен расчет массового коэффициента ослабления.

### **Технология получения композитов**

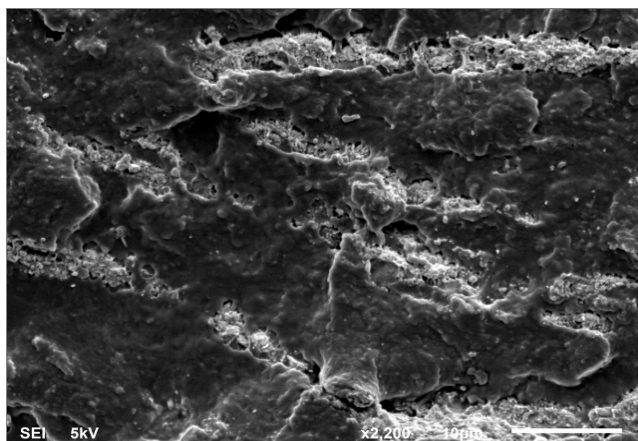
Для изготовления радиационно-защитного полимерматричного материала использовался СВМПЭ со средней молекулярной массой  $6 \cdot 10^6$  г/моль и со средним размером гранул 60 мкм. В качестве наполнителей использовались промышленный карбид бора ( $B_4C$ ) со средним размером частиц 100 мкм и нанопорошок вольфрама (W) со средним размером частиц от 60 до 80 нм. Нанопорошки вольфрама были синтезированы путем осаждения гидроксидов металлов из растворов солей с получением промежуточного продукта с последующим его восстановлением в водородной среде. В качестве исходного материала для синтеза промежуточного продукта была использована вольфрамовая кислота ( $H_2WO_4$ ).

Перед получением композита  $B_4C$  измельчали в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 5 с барабанами из хромированной стали и стальными шарами. Размер частиц карбида бора в диспергированном состоянии составлял от 0,1 до 10 мкм. Компоненты композитов были смешаны в шаровых мельницах двух типов с различной энергией, передаваемой материалу. Планетарная шаровая мельница Fritsch Pulverisette 5 с агатовыми барабанами (500 мл) с мелющими телами в виде агатовых шаров для смешивания компонентов композиционного материала и воздушным охлаждением относится к низкоэнергетической мельнице. Перемешивание в мельнице длилось в течение 1 часа с

перерывами на охлаждение (3 минуты помола – 5 минут охлаждения), скорость вращения барабанов составляла 350 об/мин, соотношение масс шары – порошок составляло 10:1 соответственно. Планетарная шаровая мельница АПФ-3 со стальными барабанами (1000 мл) с мелющими телами в виде стальных шаров марки ШХ 15 (5-9 мм в диаметре) и водным охлаждением относится к высокоэнергетической мельнице. Параметрами помола были: скорость вращения 450 об/мин, соотношение масс шары – порошок составляло 10:1 соответственно, помол в течение часа с остановками для охлаждения (5 минут помола – 5 минут охлаждения).

Смешанные композиции после размолла в шаровой мельнице прессовали в формах на нагретом прессе марки АПВМ-904 при приложенном давлении 50 МПа при температуре 160 °С. После спекания пресс-форму постепенно охлаждают до комнатной температуры при приложенном давлении. Для трибологических испытаний были получены таблетки диаметром 50 мм и толщиной 2-4 мм. Для испытаний на растяжение были получены «лопатки».

На рис. 1 представлена микрофотография скола композиционного материала. Микрофотография получена с помощью сканирующего электронного микроскопа в режиме обратного рассеяния электронов. Наличие тяжелого элемента W и В<sub>4</sub>С в свете полимерной матрицы позволило адекватно идентифицировать распределение наполнителя в полимерной матрице.



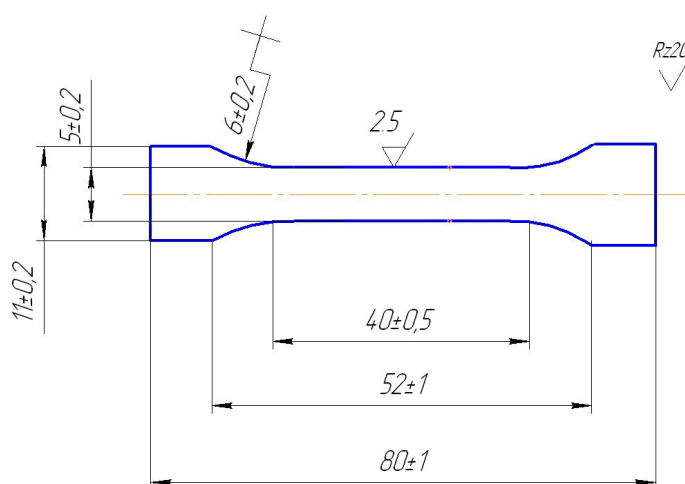
**Рис. 1.** – Сканирующая электронная микроскопия скола полимерного композита состава СВМПЭ + 18 масс.% W + 12 масс.% В<sub>4</sub>С

Как видно из микрофотографии, наполнитель распределен по матрице достаточно равномерно. Хорошее межфазное взаимодействие между полимерной матрицей и наполнителем. В материале отсутствуют видимые дефекты структуры. Полимерные частицы образуют пространственную сетку, разделенную частицами твердых наполнителей.

## Механические свойства

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 рис. 2.



**Рис. 2.** – 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 образования шейки.

На основании полученных экспериментальных диаграмм с использованием программного обеспечения TestXpert II проводился расчет пределов текучести, модуля упругости, относительного удлинения при разрыве (таблица 1).

**Таблица 1.** Механические свойства композитов на основе СВМПЭ при растяжении.

Образец	Модуль упругости, ГПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ	0,5	17,5	390
СВМПЭ 18% W+12% В <sub>4</sub> С	1,3	20,5	370
СВМПЭ 30% W+20% В <sub>4</sub> С	1,7	22	100
СВМПЭ 60% W+8% В <sub>4</sub> С	2,2	30,3	80
СВМПЭ 80% W+8% В <sub>4</sub> С	6,5	10,6	0,2

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.

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.

При содержании наполнителей 80 масс.% W и 8 масс.% В<sub>4</sub>С разрушение композита становится хрупким, без заметного удлинения. При такой концентрации порошок наполнителя практически полностью начинает покрывать полимерные порошинки (рис. 3), приводя к точечному спеканию полимера при термопрессовании. Такая структура не имеет прочности, необходимой конструкционному материалу. Таким образом, полимерные композиты с содержанием вольфрама более 80% не могут рассматриваться как перспективные конструкционные рентгенозащитные материалы.

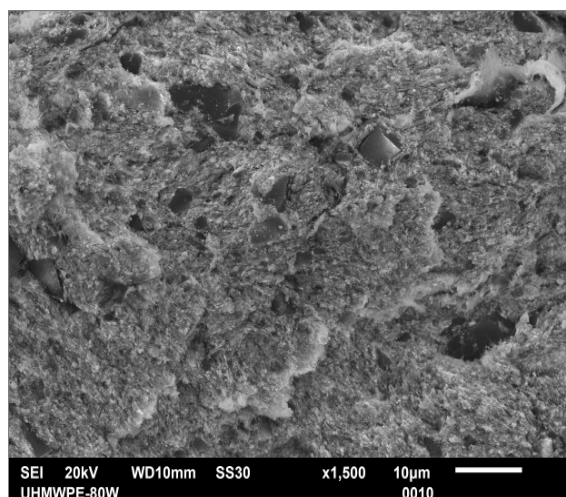


Рис. 3. – Излом композита СВМПЭ+80% W+8% В4С

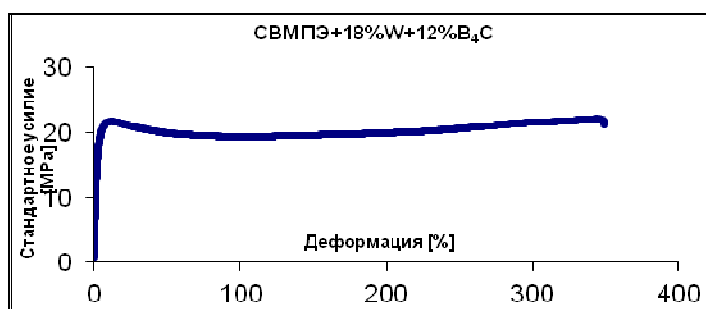
### Исследование процессов старения композита на основе СВМПЭ

Исследования процессов старения полимерматричного композита на основе СВМПЭ проводились на композиции СВМПЭ с содержанием 18 масс.% W и 12 масс.% В4С. Для этого было оставлено шесть образцов, три из которых были облучены нейтронами с энергией  $E > 0,3$  МэВ и дозой до  $10^{16}$  нейтрон/см<sup>2</sup> и три необлученных образца, которые вылеживались в течение трех месяцев. В таблице 2 представлены данные, полученные 3 дня спустя изготовления образцов, 3 месяца спустя.

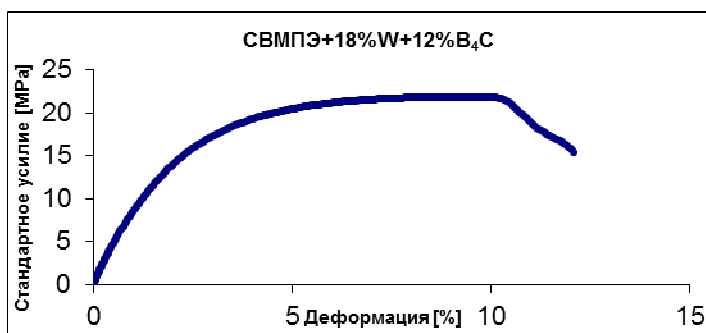
**Таблица 2.** Механические свойства композита СВМПЭ 18%W+12%В4С при растяжении

	Образец	Модуль упругости, ГПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
3 дня выдержки	Не облученный	1,3	20,5	372
	Облученный	-	-	-
3 месяца выдержки	Не облученный	1,4	19	90
	Облученный	1,7	20	12

В результате процессов старения композиционный материал охрупчивается. Это связано с коррозией материала, которая возникает из-за того, что в связи С-С проникает кислород. Также в материале СВМПЭ аморфная составляющая рекристаллизуется.



**Рис. 4.** Диаграмма растяжения композиционного материала СВМПЭ+18% W+12% В4С, 3 дня после изготовления (не облученный)



**Рис. 5.** Диаграмма растяжения композиционного материала СВМПЭ+18% W+12% В4С, 3 месяца после изготовления (облученный)

Как видно из рис. 4 и 5, процесс деформации изменился. Если изначально на диаграмме присутствует зуб текучести, то на вылежавшихся образцах он отсутствует. Это связано с внутренними напряжениями, возникающими в самом материале, поэтому материал содержит в себе в основном сосредоточенную составляющую деформации.

### **Выводы**

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% не обладают достаточными прочностными свойствами и не могут рассматриваться как перспективные конструкционные рентгенозащитные материалы.

Проведены физико-механические испытания лабораторных образцов, вылежавшихся в течение трех месяцев. Исследованы процессы старения и деградации. Установлено, что с течением времени происходит незначительное уменьшение модуля и значительное падение относительного удлинения. Показано, что материал по истечении трех месяцев обладает достаточными для эксплуатации прочностными свойствами.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК 16.513.11.3148 от 15.06.2012.*

### Список литературы

1. Артемьев В.А. Об ослаблении рентгеновского излучения ультрадисперсными средами // Письма в ЖТФ. - 1997. - Т. 23, № 6. - С. 5–9.
2. Bai J.B., Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation // Compos. A: Appl. Sci. Manuf. - 2003. - Vol. 34. - P. 689–694.
3. Fan G.H. et al. A novel radiation protection material: BaPbO<sub>3</sub>/Al composite // Materials and Design. - 2009. - Vol. 30. - P. 862–866.
4. Ivanov S.M. et al. // J. Alloys Comp. – 2013. – URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.107>.
5. Kaloshkina S.D., Tcherdyntsev V.V. Radiation-protective polymer-matrix nanostructured composites // Journal of Alloys and Compounds. - 2012. - Vol. 536. - № 25. - P. S522–S526.
6. Ounaies Z. et al. // Compos. Sci. Technol. - 2003. - Vol. 63. - P. 1637–1664.

### Рецензенты:

Калошкин С.Д., доктор физико-математических наук, директор института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Томилин И.А., доктор химических наук, профессор-консультант кафедры физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.