

УДК 621.762.04 + 621.762.4.045

ЦИКЛИЧЕСКОЕ УДАРНОЕ ПРЕССОВАНИЕ ПОРОШКА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Б. С. Злобин, А. А. Штерцер, В. В. Киселев,
С. Д. Шемелин, В. А. Полубояров*, А. А. Жданок*

Конструкторско-технологический филиал Института гидродинамики
им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

* Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, Россия
E-mails: zlobin.boris@mail.ru, asterzer@mail.ru, vkiselev@ngs.ru,
s-shem@yandex.ru, sanych@solid.nsc.ru, a-zhdanok@mail.ru

Методом циклического ударного прессования получены объемные образцы из сверхвысокомолекулярного полиэтилена марки GUR 4150 с молярной массой $9,2 \cdot 10^6$ г/моль. При компактировании материал остается в твердофазном состоянии, что обеспечивает сохранение кристаллической фазы с объемной долей до 66 %. По прочностным свойствам образцы не уступают изделиям, получаемым промышленным методом горячего прессования. Показана возможность получения данным методом компактов с микро- и наноразмерными добавками.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, циклическое ударное прессование, компакт, прочностные свойства, микро- и наноразмерные добавки.

DOI: 10.15372/PMTF20170308

Введение. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), являющийся частично кристаллическим полимером, обладает уникальными физико-механическими характеристиками и находит широкое применение в современном машиностроении. Большие ударная вязкость и износостойкость, низкий коэффициент трения, стойкость в агрессивных средах и ряд других свойств позволяют создавать из этого материала детали и изделия, которые можно эксплуатировать в экстремальных условиях, когда материал подвергается интенсивному истиранию. Вследствие очень большой молярной массы СВМПЭ (порядка 10^6 г/моль) его расплав обладает высокой вязкостью. При нормальном давлении с увеличением температуры вплоть до температуры плавления СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние [1], что затрудняет получение объемных изделий из исходного порошка. Промышленные процессы изготовления таких изделий (горячее прессование, спекание, рэм-экструзия и др.) являются сложными, дорогостоящими и длительными. Получившее наибольшее распространение горячее прессование характеризуется большой длительностью технологического цикла (несколько часов) и высокой энергоемкостью [2]. В связи с этим задача разработки альтернативных технологий получения изделий из СВМПЭ является достаточно актуальной.

В [3–6] представлен достаточно полный обзор методов формования изделий из СВМПЭ и областей применения материала. Большинство методов являются статическими или квазистатическими в зависимости от скорости нагружения давлением при формовании изделий. В то же время разрабатываются подходы, основанные на динамическом воздействии на материал, в частности, перспективным считается метод быстрого спекания с последующим прессованием [3, 4].

Для компактирования полимерных гранул может использоваться ударно-волновое нагружение. Так, в работе [7] утверждается, что эффективным является взрывной способ прессования. Однако для получения изделия таким способом требуется последующее спекание. Авторами данной работы также проводились эксперименты по прессованию СВМПЭ с использованием энергии взрыва, но получить прочные и однородные по объему образцы не удалось. По-видимому, это обусловлено тем, что в течение характерного для взрывного нагружения времени воздействия высокого давления (несколько микросекунд) невозможно удалить воздух, находящийся между частицами в объеме прессуемого порошка СВМПЭ, и обеспечить завершение реакции взаимодействия молекул полимера. Тем не менее поиск эффективных динамических методов компактирования СВМПЭ представляется важным, так как эти методы позволят не только упростить технологию изготовления ряда изделий, но и улучшить их эксплуатационные свойства.

В настоящей работе для получения компактов из гранул СВМПЭ, в том числе с добавлением наночастиц, применялся метод циклического ударного прессования (ЦУП), в котором разгоняемый до большой скорости металлический ударник наносил через пуансон серию ударов по порошку, помещенному в матрицу. Опыты проводились на установке, специально спроектированной и изготовленной для брикетирования порошковых материалов. Исследовались прочностные свойства полученных образцов.

1. Методика экспериментов и применяемые материалы. По-видимому, впервые метод ЦУП был применен для получения компактов из СВМПЭ авторами работы [8], в которой он назван методом высокоскоростного прессования. Ударной обработке подвергался порошок марки GUR 4113 (производитель — компания Ticona (Германия)) с молярной массой $3,9 \cdot 10^6$ г/моль и средним размером частиц 100 мкм. Энергия одного удара составляла приблизительно 750 Дж. Эксперименты показали, что метод высокоскоростного прессования позволяет получать материал, имеющий достаточно большую прочность.

В экспериментах, описываемых в данной работе, использовалась гидропневматическая установка, спроектированная в Конструкторско-технологическом филиале Института гидродинамики СО РАН (Новосибирск) для брикетирования порошковых материалов. Сочетание пневматики и гидравлики в работе установки обеспечивает наряду с ударным воздействием постоянное давление на обрабатываемый материал с усилием, составляющим приблизительно 4 т. Установка обеспечивает частоту ударов, равную 9 с^{-1} , и энергию удара, равную 900 Дж. Схема процесса обработки порошка показана на рис. 1. Прессуемый порошок помещается в матрицу, после чего ударник через проставку наносит серию ударов по пуансону, а затем выталкиватель выводит готовый компакт из матрицы.

Обработке подвергался порошок марки GUR 4150 (изготовитель — компания Ticona) с размером частиц $120 \div 140$ мкм. Насыпная плотность порошка $\rho_0 = 0,5 \text{ г/см}^3$. Молярная масса порошка марки GUR 4150 составляет $9,2 \cdot 10^6$ г/моль, поэтому данный материал хуже поддается обработке, чем использовавшийся в экспериментах [8] порошок марки GUR 4113. Заметим также, что с увеличением молярной массы полимера уменьшается количество способов получения компакта. Для проведения экспериментов была спроектирована и изготовлена специальная штамповая оснастка. Навеска из гранул СВМПЭ помещалась в матрицу, подвергалась предварительному прессованию, нагревалась до температуры $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего проводилось ударное прессование. Время обработки

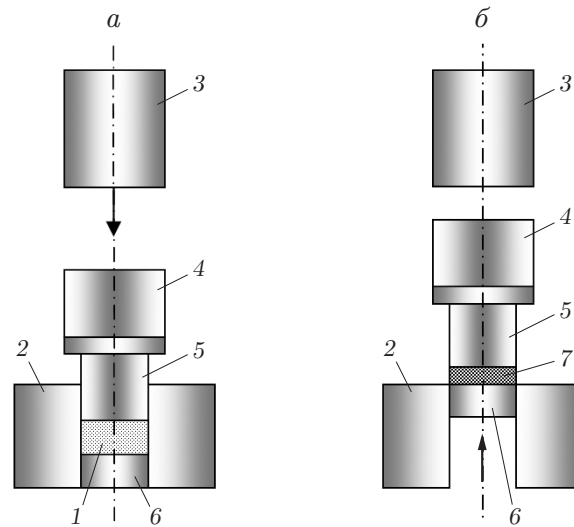


Рис. 1. Схема установки для прессования порошка СВМПЭ:

a — положение установки в процессе прессования, *б* — положение установки после окончания прессования; 1 — прессуемый порошок, 2 — матрица, 3 — ударник, 4 — проставка, 5 — пуансон грибообразной формы, 6 — выталкиватель, 7 — готовый компакт

Таблица 1

Параметры процесса ЦУП и полученных компактов

Номер компакта	t , с	W , кДж/г	d , мм	h , мм	m , г	ρ , г/см ³
1	80	33	40,6	16,1	19,5	0,94
2	120	63	40,5	12,6	15,4	0,95
3	120	49	40,6	16,2	19,7	0,94
4	120	61	40,6	13,2	15,9	0,93
5	200	55	60,5	11,0	29,4	0,93
6	200	116	60,5	5,3	14,0	0,92
7	200	19	60,0	32,2	86,0	0,95
8	200	25	60,5	23,5	63,7	0,94
9	200	25	60,3	24,3	65,8	0,95
10 (2 % TiO ₂)	200	114	40,8	11,6	14,2	0,94
11 (2 % TiO ₂)	120	51	40,2	15,8	18,9	0,94
12 (2 % SiC)	200	76	40,7	17,1	21,2	0,95
13 (2 % SiO ₂)	143	73	40,3	13,4	15,8	0,92
14 (2 % SiO ₂)	243	82	40,8	19,5	24,0	0,94
15	240	24	59,6	30,4	79,8	0,94

варьировалось в диапазоне $t = 80 \div 243$ с, в результате были получены компакты в форме дисков различной толщины h с диаметром $d \approx 40, 60$ мм. Параметры процесса ЦУП, размеры, масса m и плотность ρ полученных компактов приведены в табл. 1 (W — полная энергия ударов на единицу массы компакта).

Для улучшения эксплуатационных характеристик в полимеры, в частности в СВМПЭ, вводятся различные добавки [9, 10]. По мнению авторов [10], перспективным способом модификации полимеров является компактирование с использованием механически активированных порошковых смесей с добавлением наночастиц. Для проверки применимости метода ЦУП для получения компактов СВМПЭ с микро- и наноразмерными добавками проведены эксперименты, в которых прессованию подвергались смеси порошка марки GUR 4150

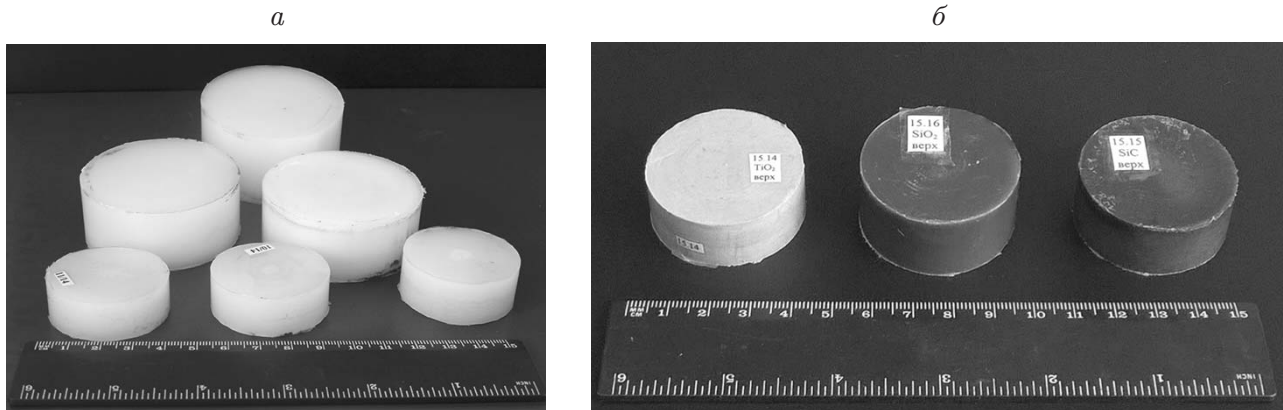


Рис. 2. Компакты в форме дисков, полученные из чистого СВМПЭ (*а*) и из СВМПЭ с добавлением наночастиц (*б*)

с порошками TiO_2 , SiO_2 и SiC с массовой долей, равной 2 %. Смеси приготавливались в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск) методом механоактивации на активаторе планетарно-центробежного типа АГО-3 с тремя барабанами объемом по 3 л, время обработки составляло 30 и 60 с. В барабаны загружались стальные шары диаметром 6 мм, массой 900 г и диаметром $12 \div 14$ мм, массой 900 г, масса обрабатываемого материала составляла 100 г. В качестве добавок использовались оксид титана марки R-FC5, наполнитель кремнеземный Росил-175 и технический карбид кремния со средними размерами частиц 0,18 мкм, 17 нм и 10 мкм соответственно. В результате обработки материалов в активаторе происходило интенсивное дробление керамических частиц и их равномерное распределение по объему смеси. Согласно [11] размер частиц после обработки находится в диапазоне от 1 нм до 10 мкм (исходный размер частиц), поэтому можно считать, что СВМПЭ содержит керамические микро- и наноразмерные частицы. Прессование смесей проводилось при температуре $T = 140$ °С, время обработки составляло $200 \div 240$ с. На рис. 2 показаны компакты, полученные методом ЦУП.

2. Свойства компактов. Плотность компактов определялась с точностью до $\pm 0,01$ г/см³ по измеренным массе и объему дисков, полученных из компактов в результате обработки на токарном станке. Плотность компактов из чистого СВМПЭ (см. рис. 2, *а*) составляла $\rho = 0,93 \div 0,95$ г/см³, компактов с добавлением наночастиц (см. рис. 2, *б*) — $\rho = 0,92 \div 0,95$ г/см³. Твердость по Бринеллю измерялась на твердомере 2137 ТУ (нагрузка 122,6 Н, диаметр шарика 2,5 мм). Средние значения твердости составили $\text{HB} = 66$ МПа для компактов из чистого СВМПЭ, $\text{HB} = 58$ МПа для компактов с добавлением TiC и SiC , $\text{HB} = 50$ МПа для компактов с добавлением SiO_2 .

Из компактов 1–4 диаметром $d \approx 40$ мм (см. табл. 1) изготавливались цилиндрические образцы для испытаний на растяжение (рис. 3, *а*). Длина рабочей части образцов составляла 10 мм, диаметр — 6 мм. Испытания проводились на установке ZDM-5 при постоянной скорости движения захвата 6,5 мм/мин. Это значение является минимальным для машины ZDM-5. Обычно при испытаниях материалов, имеющих предел текучести, время с момента приложения нагрузки к образцу до момента его разрушения составляет не менее 1 мин. Испытания проводились с использованием оправок, так как конструкция захватов установки не позволяет захватывать и надежно удерживать малоразмерные образцы. Форма образцов после испытаний на растяжение показана на рис. 3, *б*. Следует отметить, что после снятия нагрузки длина образца уменьшается приблизительно на 30 %. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

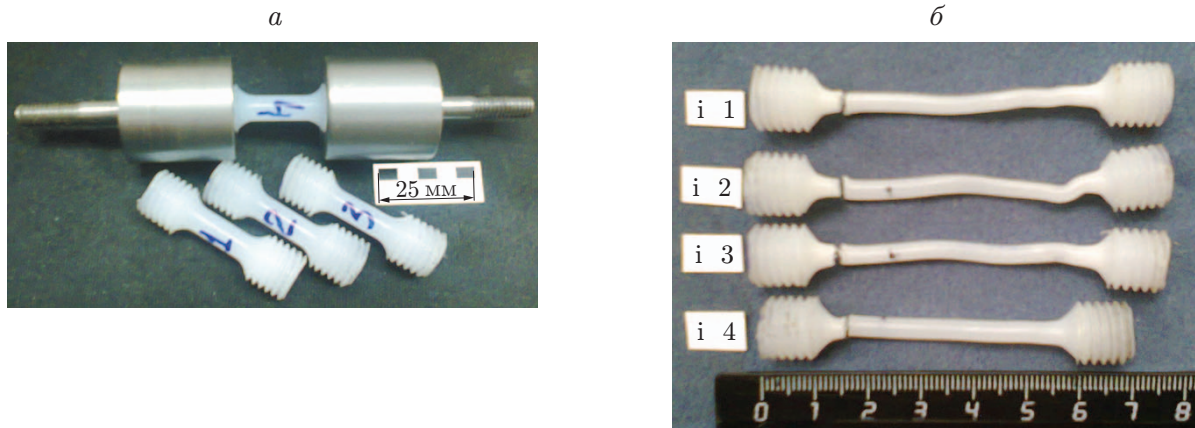


Рис. 3. Форма образцов до испытаний на растяжение (а) и после испытаний (б)

Таблица 2

Прочность на разрыв σ , относительное удлинение δ
и относительное сужение ψ образцов, изготовленных из компактов

Номер образца	σ , МПа	δ , %	ψ , %
1	44,0	340	—
2	45,3	370	—
3	44,0	355	—
4	35,9	285	—
5	22,2	195	46,3
6	20,6	94	25,1
7.1	22,1	182	41,3
7.2	22,8	192	50,6
7.3	23,8	222	51,5
7.4	13,7	9	0,9
8.1	23,4	243	53,7
8.2	27,9	299	59,7
8.3	28,7	252	52,8
8.4	23,0	12	3,3
9.1	22,3	263	50,8
9.2	24,3	229	57,1
9.3	18,6	45	200,0
9.4	17,9	49	229,0

Примечание 1. Образцы 6, 7.4, 8.4 разрушились хрупко.

Примечание 2. Образцы 9.3 и 9.4 испытывались на сжатие, для них σ — предел пропорциональности при деформировании, δ — остаточное укорочение, ψ — остаточное утолщение.

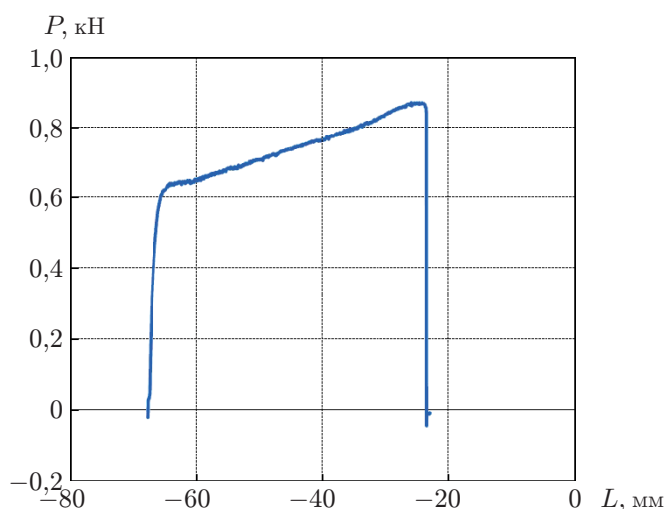


Рис. 4. Диаграмма растяжения образца 8.2

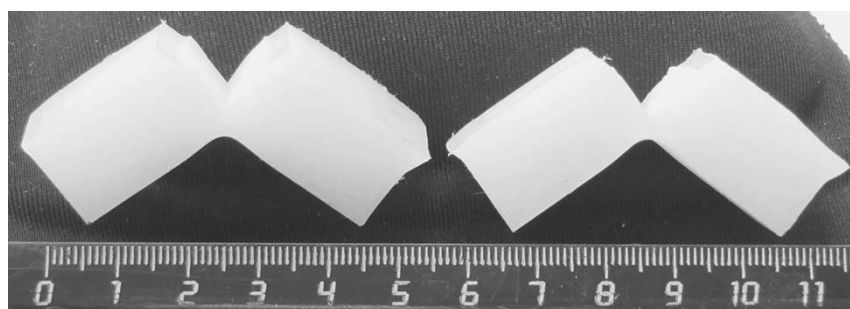


Рис. 5. Образцы после экспериментов по определению ударной вязкости

Из компактов 5–9 диаметром $d \approx 60$ мм (см. табл. 1) изготавливались плоские образцы, причем из компактов 7–9, имеющих достаточно большую толщину, изготавливалось по четыре образца, для этого компакты разрезались на четыре слоя по толщине и из каждого слоя изготавливался образец. Механические испытания проводились на сервогидравлической испытательной машине ViSS UTM-100 kN в Исследовательском комплексе центра технологического обеспечения Технопарка Новосибирского академгородка. Скорость раздвижения зажимов составляла 24 мм/мин, что является максимальной скоростью для этой машины. Следует отметить, что небольшой диаметр компактов не позволял изготовить стандартные образцы в соответствии с ГОСТ-11262-80, принятым для испытаний пластмасс на растяжение. Тем не менее полученные данные достаточно точно характеризуют свойства полученного материала. Результаты тестирования приведены в табл. 2. Образцы из компактов 7–9 пронумерованы сверху вниз. Например, образец 7.1 изготовлен из верхнего слоя компакта 7, находившегося в контакте с пуансоном, а образец 7.4 — из нижнего слоя, контактировавшего с выталкивателем (см. рис. 2). Характерная диаграмма растяжения образцов показана на рис. 4 (P — нагрузка, L — координата захвата испытательной машины).

Ударная вязкость получаемого материала определялась на маятниковом копре КМ-30. Из компакта 15 (см. табл. 1) было изготовлено два образца с размерами, рекомендуемыми ГОСТ 4647-80. Выяснилось, что образцы, полученные методом ЦУП, полностью не разрушаются (рис. 5). В случае когда энергия разрушения отнесена к площади сечения, в котором происходит разрушение, ударная вязкость равна 302 и 308 кДж/м².

Таблица 3

Объемные доли кристаллической ν_c и аморфной ν_a фаз
в компактах с различной плотностью ρ

ρ , г/см ³	ν_c , %	ν_a , %
0,92	45	55
0,93	52	48
0,94	59	41
0,95	66	34

3. Обсуждение результатов. Согласно данным компании Тисона изделия из порошка марки GUR 4150, получаемые методами формования под давлением и рэм-экструзии, имеют плотность $\rho = 0,93$ г/см³, твердость НВ = 35 МПа, напряжение текучести, равное 17 МПа, и относительное удлинение $\delta > 50$ %.

Свойства объемного материала существенно зависят от доли кристаллической и аморфной фаз в его структуре. В работе [8] отмечено, что в исходных порошках СВМПЭ объемная доля кристаллической фазы обычно составляет 60–75 %, после плавления и затвердевания материала она уменьшается и обычно составляет приблизительно 50 %. По плотности ρ получаемых компактов можно оценить объемные доли кристаллической и аморфной фаз в материале. Известно, что плотность аморфной фазы $\rho_a = 0,855$ г/см³, кристаллической — $\rho_c = 0,999$ г/см³ [8]. Объемные доли кристаллической ν_c и аморфной ν_a фаз определяются по формулам $\nu_c = (\rho - \rho_a)/(\rho_c - \rho_a)$, $\nu_a = 1 - \nu_c = (\rho_c - \rho)/(\rho_c - \rho_a)$. В табл. 3 приведены значения этих параметров для полученных в опытах компактов с плотностью в диапазоне $\rho = 0,92 \div 0,95$ г/см³.

Процесс получения компакта методом ЦУП включает два этапа. На первом этапе выполняется серия ударов, приводящих к уплотнению порошка и формованию образца. При этом температура прессуемого порошка должна быть меньше температуры плавления, чтобы объемная доля кристаллической фазы материала была максимальной. При дальнейшем ударном нагружении происходит спекание частиц вследствие локального плавления порошка на поверхностях контакта. Аналогичные процессы происходят при ударно-волновом прессовании металлических и металлокерамических порошков. Локализация деформации в зоне, примыкающей к поверхностям контакта частиц, обусловлена неравномерным распределением тепловой энергии по объему. Образование связей происходит в тех областях, где имеют место проскальзывание частиц относительно друг друга и локализация выделяемой энергии [12].

Из табл. 1–3 следует, что удельной энергии прессования $W = 19$ кДж/г достаточно, чтобы получить максимальную плотность компакта $\rho = 0,95$ г/см³ с объемной долей кристаллической фазы, равной 66 % (образец 7). Максимальные прочность ($\sigma = 45,3$ МПа) и относительное удлинение ($\delta = 370$ %) имел образец 2, полученный при удельной энергии прессования $W \approx 63$ кДж/г. Дальнейшее увеличение энергии до значения $W = 116$ кДж/г приводит к резкому уменьшению прочности, пластичности и плотности получаемого материала, что свидетельствует о его перегреве вплоть до плавления и уменьшении доли кристаллической фазы в нем.

Прочность и пластичность компактов диаметром $d \approx 40$ мм значительно больше прочности и пластичности компактов диаметром $d \approx 60$ мм. Это свидетельствует о том, что на свойства получаемого материала влияет не только удельная энергия прессования W , но и акустические волны сжатия, генерируемые в прессуемом порошке при воздействии ударника. Оценим параметры этих волн на второй стадии прессования, когда компакт уплотнен и дальнейшие удары приводят к увеличению его прочности по описанному вы-

ше механизму. Масса цилиндрического стального ударника диаметром 80 мм и длиной 840 мм составляет 33 кг. При кинетической энергии ударника 900 Дж скорость его движения равна $u_1 = 7,4$ м/с. Диаметры ударника, проставки и верхней части грибообразного пуансона одинаковы.

Для проведения оценок в акустическом приближении необходимы данные о скорости звука и плотности материалов, по которым распространяются волны сжатия. Для стального ударника, проставки и пуансона примем плотность $\rho_s = 7,8$ г/см³, скорость звука $c_s = 5000$ м/с. Диаметр ударника обозначим D , диаметр нижней части пуансона и компакта — d . Для компакта выберем плотность объемного СВМПЭ $\rho = 0,93$ г/см³, модуль упругости $E = 680$ МПа, тогда скорость звука равна $c = (E_c/\rho_c)^{1/2} = 855$ м/с. С использованием теории распада разрывов, применяемой для описания соударения упругих стержней и распространения акустических волн, можно получить соотношения

$$u_2 = u_1/2, \quad \sigma_2 = \rho_s c_s u_2; \quad (1)$$

$$u_3 = 2u_2/(1 + d^2/D^2), \quad \sigma_3 = \rho_s c_s u_3; \quad (2)$$

$$u = 2u_3/(1 + \rho c/(\rho_s c_s)), \quad \sigma = \rho c u, \quad (3)$$

где u_1 — скорость ударника; u_2 , u_3 , u , σ_2 , σ_3 , σ — массовые скорости и напряжения за фронтом волны сжатия в проставке, нижней части пуансона и компакте соответственно. Подставляя в (1) значение $u_1 = 7,4$ м/с, получаем $u_2 = 3,7$ м/с, $\sigma_2 = 144$ МПа. В экспериментах использовались пуансоны диаметром $d = 40, 60$ мм. Из (2), (3) при $d = 40$ мм получаем $u = 11,6$ м/с, $\sigma = 9,2$ МПа, при $d = 60$ мм — $u = 9,2$ м/с, $\sigma = 7,3$ МПа.

Таким образом, при получении компактов диаметром $d = 40$ мм амплитуда волны сжатия, генерируемой в СВМПЭ, в 1,26 раза больше, чем при получении компактов диаметром $d = 60$ мм. Этим объясняется большая прочность компактов, имеющих меньший диаметр.

Циклическое ударное прессование является эффективным и конкурентоспособным методом изготовления изделий небольших размеров (штулок, прокладок, сопел и др.).

Заключение. Проведенные исследования показали, что циклическое ударное прессование является эффективным методом получения материала из порошка СВМПЭ марки GUR 4150, имеющего большую молярную массу ($9,2 \cdot 10^6$ г/моль). Этот метод позволяет также получать компакты с микро- и наноразмерными добавками из смесей, подготовленных методом механоактивации. Прочность получаемого материала на разрыв достигает 45,3 МПа при относительном удлинении 370 %, плотность составляет 0,95 г/см³, что соответствует объемной доле кристаллической фазы, равной 66 %. Большая объемная доля кристаллической фазы свидетельствует о том, что компакты формируются в твердофазном состоянии и локальное плавление может происходить лишь в области контакта частиц при периодическом воздействии волн сжатия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Селютин Г. Е., Гаврилов Ю. Ю., Воскресенская Е. Н. и др. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18, № 3. С. 375–388.
2. Шапкин К. В., Иванов С. А., Завражин Д. О. и др. Твердофазная обработка давлением полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Перспектив. материалы. 2011. № 11. С. 455–461.
3. Михайлин Ю. А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Полимер. материалы. 2003. № 3. С. 18–21.

4. Михайлин Ю. А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Полимер. материалы. 2003. № 4. С. 24–27. Продолж. Начало: № 3.
5. Михайлин Ю. А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Полимер. материалы. 2003. № 6. С. 22–24. Продолж. Начало: № 3, 4.
6. Михайлин Ю. А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Полимер. материалы. 2003. № 7. С. 16–19. Окончание. Начало: № 3, 4, 6.
7. Адаменко Н. А., Трыков Ю. П., Фетисов А. В. Полимерные и металлополимерные материалы, получаемые взрывной обработкой // Перспектив. материалы. 2004. № 3. С. 63–68.
8. Jauffres D., Lame O., Vigier G., Dore F. Microstructural origin physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction // Polymer. 2007. V. 48, iss. 21. P. 6374–6383.
9. Гоголева О. В., Петрова П. Н., Попов С. Н., Охлопкова А. А. Износостойкие композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и базальтовых волокон // Трение и износ. 2015. Т. 36, № 4. С. 394–399.
10. Полубояров В. А., Коротаева З. А., Паули И. А. и др. Модифицирование полимеров нанодисперсными керамическими частицами // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22, № 4. С. 401–407.
11. Полубояров В. А. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах / В. А. Полубояров, О. В. Андриюшкова, И. А. Паули, З. А. Коротаева. Новосибирск: Новосиб. гос. техн. ун-т, 2011.
12. Нестеренко В. Ф. Импульсное нагружение гетерогенных материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992.

*Поступила в редакцию 11/V 2016 г.,
в окончательном варианте — 7/VII 2016 г.*
