

УДК 621.762.2

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО КАРБИДОМ БОРА***д-р техн. наук В.И. ЖОРНИК; С.А. КОВАЛЕВА;**д-р техн. наук М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ; акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук П.А. ВИТЯЗЬ  
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск);**д-р хим. наук Т.Ф. ГРИГОРЬЕВА**(Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск);**канд. техн. наук, доц. А.В. ДУДАН**(Полоцкий государственный университет)*

*Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии исследованы продукты механической активации порошковой смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена и микрокристаллического карбида бора ( $B_4C$ ), проведенной в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице с энергонапряженностью  $I = 1,1$  Вт/г при длительности от 5 до 25 мин. Показано, что в условиях интенсивных ударно-сдвиговых деформаций формируются полимерные композиционные частицы чешуйчатой формы размером 100...160 мкм с хаотичным распределением в них частиц карбида бора размером 1...5 мкм, при этом окислительной деструкции полимера не наблюдается. Основными возможными результатами взаимодействия полимерной матрицы и дисперсных порошков наполнителя при механической активации являются процессы сшивки при некотором вероятном уменьшении его молекулярной массы. Механическая активация способствует формированию структуры карбида бора с меньшим содержанием углерода ( $B_{6,5}C$ ).*

**Ключевые слова:** *механическая активация, микроструктура, композиты, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, карбид бора.*

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря высоким значениям молекулярной массы (до  $10^6$  г/моль) обладает рядом достоинств, в числе которых хорошие антифрикционные свойства, высокая ударпрочность, стойкость к растрескиванию под напряжением в коррозионных средах, а также при повышенной температуре стабильность размеров, стойкость к истиранию и  $\gamma$ -излучению, что делает его перспективным материалом для ряда приложений. Одним из методов, позволяющих существенно повысить как механические характеристики СВМПЭ для применения в нагруженных конструкциях, так и получить необходимые сочетания физико-механических, трибологических и теплофизических свойств для его использования в узлах трения, является дисперсное упрочнение и получение полимерных композиционных материалов [1]. Композиционные материалы на основе СВМПЭ и наполнителя в виде бора или его соединений служат эффективной защитой от нейтронного излучения. К тому же карбид бора характеризуется уникальной комбинацией свойств (низкая плотность, высокая температура плавления, термическая стабильность, высокая твердость и стойкость к истиранию и др.), которые делают его материалом для широкого диапазона применений.

Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимеров структурно чувствительны и определяются атомным, молекулярным и надмолекулярным строением вещества. При этом основополагающую роль в структурообразовании композитов играют фазовое состояние и степень дисперсности наполнителя, его распределение в матрице, межфазная поверхность и процессы взаимодействия на границе между частицами дисперсной фазы и полимерной матрицей.

Однако в силу большой длины полимерных цепей СВМПЭ имеет крайне низкий показатель текучести расплава, что не позволяет перерабатывать его традиционными для конструкционных пластиков методами, такими как литье под давлением, шнековая экструзия и др. Поиск путей повышения технологических свойств СВМПЭ без заметного снижения его механических характеристик – актуальная научно-техническая проблема. Перспективным является метод формирования композитов на основе СВМПЭ, базирующийся на технологии твердофазного деформационного смешения. Одним из эффективных способов таких технологий служит интенсивная механическая обработка, проводимая в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах.

В условиях интенсивных ударно-сдвиговых деформаций в материалах реализуются процессы пластического деформирования, диспергирования, перемешивания, которые приводят к увеличению контактных поверхностей и физико-химическим процессам взаимодействия с формированием композитных структур [2]. Уровень локальных давлений и температур, возникающих в условиях механической акти-

вазии, зависит от геометрических характеристик мельницы, скоростных режимов, выбора размольных тел (энергонапряженности,  $I$ ) [3] и физико-механических свойств обрабатываемого вещества. Деформационный отклик полимеров является вязкоупругим, демонстрируя характеристики как упругого твердого вещества (обратимого механического отклика), так и вязкой жидкости (необратимый механический отклик), и, следовательно, зависит не только от структуры полимера, но и от длительности воздействия. При этом некоторые молекулярные моды под действием механических напряжений могут быть более деформируемы, чем другие. Механическая активация (МА) способствует повышению реакционной способности полимера и может приводить к его модифицированию за счет изменений надмолекулярной структуры и молекулярного строения (процессов разрыва внутримолекулярных связей и процессов сшивки) [4]. Механическая обработка приводит к увеличению плотности СВМПЭ, модуля упругости и одновременно к снижению коэффициента трения и предела текучести [5]. Метод механоактивационной обработки СВМПЭ по сравнению, например, с методом горячего прессования при повышенных температурах (до 300 °С) обладает преимуществом, поскольку не требует создания специальной атмосферы для предотвращения окислительной деструкции.

Цель данной работы – исследование процессов формирования микроструктуры полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и микрокристаллических порошков карбида бора в условиях механоактивационной обработки.

**Материалы и методы исследований.** Изготовление композиционных порошков осуществлялось путем механической обработки, проводимой в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Активатор 2S (г. Новосибирск) с водяным охлаждением, в воздушной атмосфере. Объем барабана 250 см<sup>3</sup>, диаметр шаров 7 мм, загрузка шаров – 370 г, навеска обрабатываемого образца – 40 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 600 об/мин. Барабаны и шары изготовлены из стали ШХ15. Энергонапряженность процесса механической активации  $I = 1,1$  Вт/г [6].

Длительность обработки  $\tau$  составляла 5, 10 и 25 мин. Количество дозы переданной механической энергии  $D$  определялось длительностью обработки,  $D = I\tau$  (кДж/г).

Состав порошковой смеси – 20 мас.% СВМПЭ + 80 мас.% В<sub>4</sub>С.

В качестве исходного матричного материала использовался порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена марки GUR 4120 производства Ticona GmbH (Германия) с молекулярной массой  $4 \cdot 10^6$  г/моль и размером сферических частиц 100...160 мкм. В качестве наполнителя использовался порошок монокристаллического карбида бора В<sub>4</sub>С со средним размером частиц 100...160 мкм.

Рентгенодифракционные измерения порошков выполнены на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием характеристического излучения CuK $\alpha$ . Фазовый анализ проводился с применением базы рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполнялись по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм в ПО TOPAS с использованием итерационной процедуры Паули (Pawley) [7]. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов  $L$  и микронапряжений  $\epsilon$ ) проводились с использованием «дубль-Фойгт» (double Voight) методологии, в которой профили дифракции на размер кристаллитов и на микроискажения обобщенно описываются функциями Фойгта. Для разделения вкладов в уширение пиков от  $L$  использовалась функция Лоренца, от микронапряжений  $\epsilon$  – функция Гаусса.

Исследования микроструктуры и химического состава получаемых композитов проводились на сканирующем электронном микроскопе «CamScan 4» (OxfordInstruments, Англия) с микроанализатором Inca-350. ИК-исследования проводились с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (ThermoScientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза в диапазоне 4000...400 см<sup>-1</sup>.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** В результате интенсивной механической обработки смеси полимера и порошка карбида бора с длительностью от 5 до 25 мин, что соответствует значениям дозы механической энергии  $D$  от 0,33 до 1,65 кДж/г, рентгенографически регистрируемый фазовый состав образцов представлен основными кристаллическими фазами карбида бора В<sub>4</sub>С № 35-0798 (пространственная группа R3m) и В<sub>10</sub>С № 44-1206 (R3m),  $\alpha$ -Fe № 06-0696 и № 40-1995 в базе рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2. На начальной стадии механической активации (при  $D = 0,33$  кДж/г) регистрируется присутствие фазы углерода (С) (рисунок 1), которая с увеличением значений дозы закачиваемой механической энергии (до 0,66 кДж/г и более) исчезает. Механическая активация способствует фрагментации монокристаллических карбидных частиц до размера кристаллитов  $L_{В4С} = 149$  нм, однако параметры тонкой структуры изменяются незначительно:  $\Delta a = 0,003$  Å;  $\Delta c = 0,007$  Å (таблица 1), что может быть обусловлено колебаниями в содержании углерода (~ 19,3% ат. [8]).

Высокая абразивная способность карбида бора способствует появлению в составе смеси нанокристаллического железа (порядка ~ 9 мас.%) с размером кристаллитов  $L_{Fe} = 21...18$  нм в результате намола от стальных размольных тел и стенок барабана. Увеличенный параметр решетки железа до  $a = 2,874$  (Å) может быть обусловлен формированием твердого раствора с углеродом, что подтверждают и высокие значения микронапряжений (1,679...1,235%).

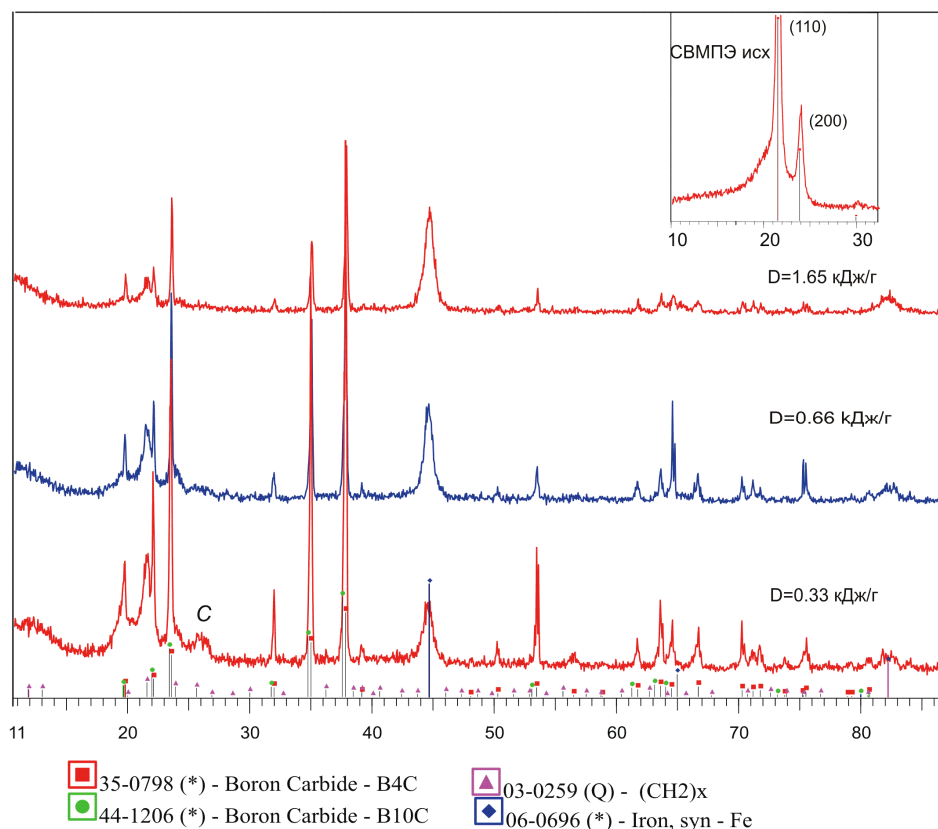


Рисунок 1. – Дифрактограммы порошков исходного СВМПЭ и композитов СВМПЭ/ $B_4C$ , полученных при различных значениях  $D$

Таблица 1. – Микроструктурные параметры фаз СВМПЭ/ $B_4C$

Фаза и ее параметры	Значения $D$ , кДж/г		
	0,33	0,66	1,65
$B_4C$			
$a$ (Å)	5,603	5,601	5,600
$c$ (Å)	12,084	12,067	12,077
$L$ (нм)	> 200	145	149
$e_G$	–	–	0,110
$\alpha Fe$			
$a$ (Å)	2,874	2,871	2,871
$L$ (нм)	21	19	18
$e_G$	1,679	1,235	1,418

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен – аморфно-кристаллический полимер, в котором в исходном состоянии кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с пространственной группой  $Pnam$  (62) с преимущественной ориентацией по плоскости (110). Интенсивность рефлекса, отвечающего данной плоскости, значительно превосходит остальные. С увеличением длительности обработки до значений  $D = 1,65$  кДж/г (при  $\tau = 25$  мин) наблюдается снижение интенсивности пиков кристаллической части (110) и (200) аморфного гало. Данный факт свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов кристаллической части полимера, что может быть обусловлено изменением конформационного состояния полимера.

По данным фракционного анализа на начальном этапе ( $\tau = 5$  мин) механической активации происходит измельчение частиц карбида бора, что обуславливает появление фракции менее 40 мкм (рисунок 2). При этом также происходит формирование композитов с преимущественным содержанием полимера. Наблюдается высокая деформация исходных частиц полимера и образование чешуйчатых агломератов. С увеличением длительности обработки размер композиционных частиц возрастает за счет процессов пластического деформирования и спекания.

После механической активации при значении дозы  $D = 1,65$  кДж/г частицы карбида бора измельчаются до уровня 1...5 мкм, при этом они распределены хаотично, в то время как намог частиц железа равномерно распределен в матрице полимера (рисунок 3). Крупные частицы карбида (~5 мкм), в отличие от мел-

ких частиц (~ 1 мкм), имеют выраженную границу раздела с полимером, что говорит о том, что образования достаточно прочных связей между различными компонентами порошковой композиции не происходит.

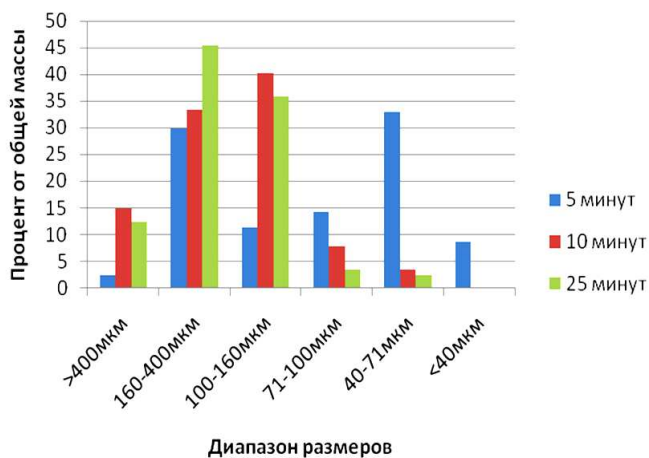


Рисунок 2. – Гистограмма распределения частиц по фракциям, полученная по данным ситового анализа

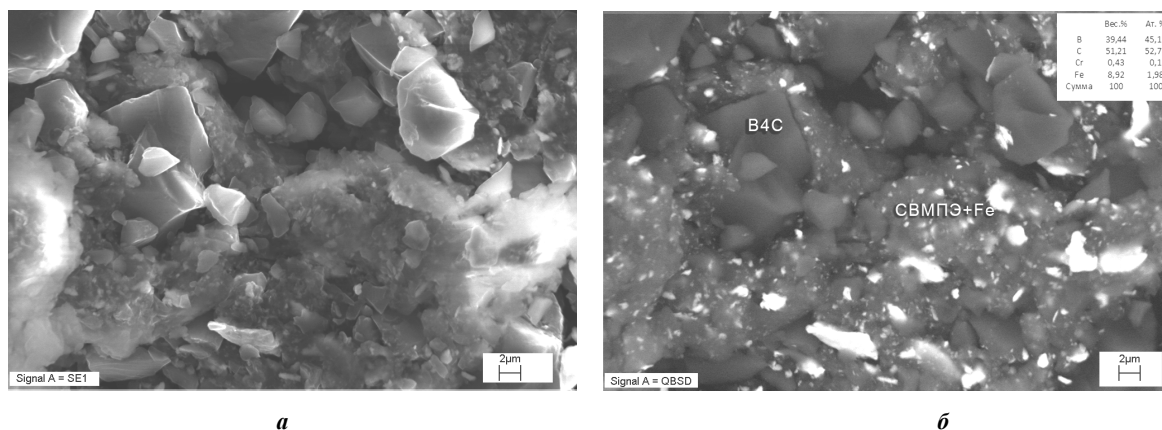


Рисунок 3. – Порошковая композиция СВМПЭ/В<sub>4</sub>С, обработанная при  $D = 1,65$  кДж/г

Результаты исследования химических связей в СВМПЭ и карбиде бора с различной длительностью МА методами ИК-спектроскопии представлены на рисунке 4.

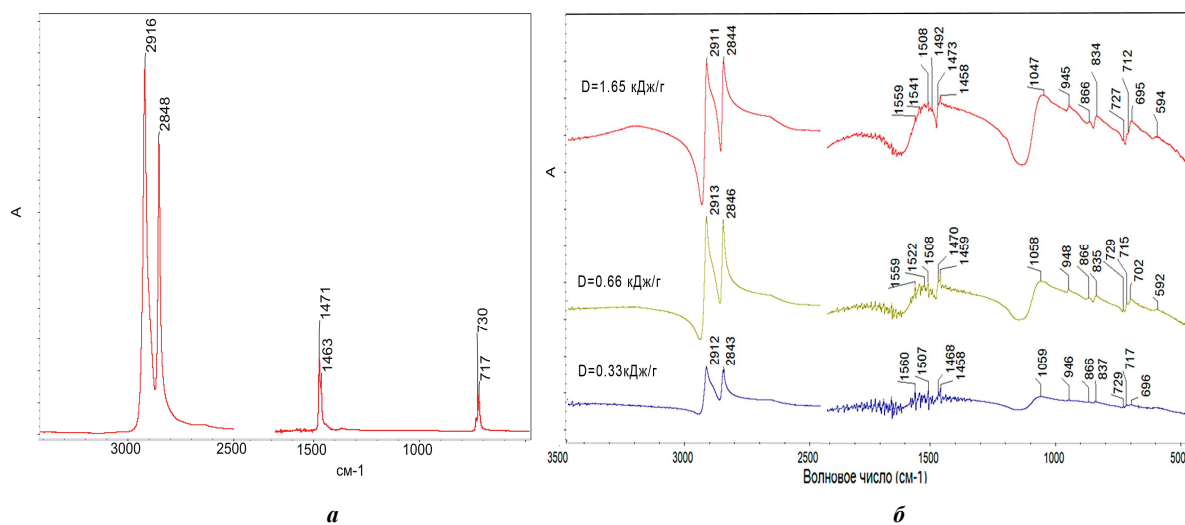


Рисунок 4. – ИК-Фурье спектры исходного порошка СВМПЭ (а) и композиционных частиц СВМПЭ/В<sub>4</sub>С (б), полученных после МА при различных значениях  $D$

На всех спектрах полученных образцов регистрируются полосы поглощения, характерные для СВМПЭ (рисунок 4, а), такие как дуплет ( $2913\text{ см}^{-1}$  и  $2846\text{ см}^{-1}$ ), отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания С–Н, дуплет ( $1468\text{ см}^{-1}$  и  $1458\text{ см}^{-1}$ ), отвечающий за деформационные колебания С–Н, и полосы кристалличности ( $730\text{ см}^{-1}$  и  $719\text{ см}^{-1}$ ), отвечающие за маятниковые колебания  $\delta\text{ CH}_2$  (рисунок 4, б). Однако их интенсивность значительно снижена уже после обработки со значением  $D = 0,33\text{ кДж/г}$ . Появляется дополнительное плечо в области  $2913\text{ см}^{-1}$  в сторону низкочастотной области. После МА при  $D = 1,65\text{ кДж/г}$  формируется плечо полосы  $730\text{ см}^{-1}$ . Исчезновение полос кристалличности полиэтилена ( $1468\text{ см}^{-1}$  и  $730\text{ см}^{-1}$ ) при этом может быть связано с нарушением конформационной регулярности макромолекул. Об аморфизации полимера может свидетельствовать и формирование диффузной полосы в диапазоне  $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ . С увеличением длительности механической активации происходит также формирование и рост диффузных полос в диапазонах  $1450\text{--}1600$  и  $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ . Полос, принадлежащих спиртам или кетонам, полос С–О и С=C, которые указывали бы на окислительную деструкцию полимера, не регистрируется.

Одновременно на спектрах регистрируются характерные полосы поглощения карбида бора, которые соответствуют В–С валентным колебаниям:  $1059\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_a\text{ C-B}_3$ ),  $946\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s\text{ C-B}_3$ ),  $866$  и  $837\text{ см}^{-1}$  [9].

Атомная структура карбида бора широко обсуждалась в литературе [10–13].

Основной структурной единицей карбида бора является 12-атомный икосаэдр, который расположен в вершинах ромбоэдрической решетки тригональной симметрии (пространственная группа  $R3m$ ) и 3-атомные линейные цепи, связывающие икосаэдры вдоль [111] ромбоэдрической оси. Различают две стабильные структурные конфигурации карбида: богатое углеродом соединение  $B_{4,3}C$  (или  $B_{12}C_3$ ) с идеализированной структурной конфигурацией ( $B_{12}$ ) ССС (где ( $B_{12}$ ) представляет собой икосаэдрические атомы и ССС обозначает атомы цепей) [10] и промежуточное соединение, богатое бором  $B_{6,5}C$  (или  $B_{13}C_2$ ), которое описывается идеализированной структурной формулой ( $B_{12}$ ) СВС, где в цепи центральный атом углерода заменяет бор. В твердом состоянии углерод имеет широкий диапазон растворимости в стабильной фазе от  $\sim 8$  до  $\sim 20$  ат.% С.

Содержание углерода в карбиде будет влиять на положение полос поглощения связи В–С, которые чувствительны к ближнему порядку. С уменьшением содержания углерода в структуре они сдвигаются в низкочастотную область, что, возможно, обусловлено искажением симметрии октаэдра карбида при повышении концентрации углеродных вакансий. Так, полоса  $\sim 1600\text{ см}^{-1}$  приписывается ассиметричным валентным колебаниям  $\nu_a\text{ C-B-C}$ , а полоса  $410\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям С–В–С в структуре соединения  $B_{6,5}C$ . Появление полос при  $380$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  имеет место в более богатых бором композициях в качестве новых мод, возникающих при растяжении и изгибе связей, которые содержат атом углерода в центральном узле В–С–В или С–С–С [12]. После механической обработки можно отметить появление ряда полос поглощения в диапазоне  $1450\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых с увеличением длительности обработки растет и смещается в низкочастотную область спектра, что обусловлено структурной нестабильностью карбида бора при высоких напряжениях, связанных с внешними нагрузками и появлением неупорядоченной фазы [12]. Можно предположить, что при механической активации микрокристаллического карбида бора и СВМПЭ происходит обеднение карбида бора углеродом.

В то же время широкая полоса в диапазоне  $1130\text{--}1458\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой также увеличивается к 25 мин МА, может быть обусловлена валентными колебаниями В–О–С, а также валентными колебаниями В–О ( $1380\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ ). Увеличение длительности обработки до значений  $D = 1,65\text{ кДж/г}$  приводит также к формированию широкой полосы поглощения в диапазоне  $3100\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует В–ОН валентным колебаниям. Поскольку деформационная обработка проводится в воздушной атмосфере, влажность которой может достигать 70%, то к образованным радикалам в результате высоких температур и давления в пятне контакта присоединяется группа ОН.

#### Заключение

В условиях интенсивной механической обработки порошковых смесей порошков СВМПЭ и карбида бора  $B_4C$  с размером частиц  $100\text{--}160\text{ мкм}$  формируются полимерные композиционные частицы чешуйчатой формы с хаотичным распределением в них частиц карбида бора размером  $1\text{--}5\text{ мкм}$  и равномерно распределенным в матрице полимера нанокристаллическим железом в количестве  $\sim 9\text{ мас.}\%$ , появившимся в результате интенсивного намола.

Механическая активация способствует формированию структуры карбида бора с меньшим содержанием углерода ( $B_{6,5}C$ ). Образований спиртов или других соединений не установлено, что косвенно указывает на отсутствие существенной окислительной деструкции полимера. Основными возможными результатами взаимодействия полимерной матрицы и дисперсных порошков наполнителя при МА являются процессы сшивки, т.е. образование в структуре поперечных связей (поперечно сшитых структур), при некотором возможном уменьшении его молекулярной массы.

Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ № T18P-187 и РФФИ № 18-53-00029 в рамках совместного проекта «БРФФИ – РФФИ-2018».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene and composite materials based on it. / V.V. Tcherdyntsev [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 586, Is. 1. – P. 443–445.
2. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / отв. ред. О.И. Ломовский. – Новосибирск : Изд-во СО РАН (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 26), 2010. – 432 с.
3. Calculation of energy intensity and temperature of mechanoactivation process in planetary ball mill by computer simulation [Text] / E.V. Shelekhov [et al.] // Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation ; Eds. T.C. Lowe and R.Z. Valiev ; Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 139–145.
4. Increasing wear resistance of UHMWPE by mechanical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers / S. Wannasri [et al.] // Procedia Engineering, 1 (2009). – P. 67–70.
5. Влияние механической активации сверхвысокомолекулярного полиэтилена на его механические и триботехнические свойства / В.Е. Панин [и др.] // Трение и износ. – 2010 (31). – № 2. – P. 13–19.
6. Iasonna, A. Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena / A. Iasonna, M. Magini // Acta Materialia. – Vol. 44 (1996), No. 3. – P. 1109–1117.
7. Balzar, B. Voight-function model in diffraction line-broadening analysis / B. Balzar // Microstructure Analysis from Diffraction ; ed. by R.L. Snyder, H.J. Bunge, and J. Fiala / International Union of Crystallography, 1999.
8. Aselage, T.L. Lattice Constants of Boron Carbide / T.L. Aselage, R.G. Tisot // J. Am. Ceram. Soc., 75 [8] 2207–12 (1992).
9. ИК-спектроскопия карбида бора различной стехиометрии / Е.В. Лифшиц [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – № 3. 19. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (85). – С. 19–22.
10. Clark, H.K. The Crystal Structure of Boron Carbide / H.K. Clark and J.L. Hoard // J. Am. Chem. Soc., 65, 2115–9 (1943).
11. Vast, N. Boron Carbides from First Principles / N. Vast, J. Sjakste, and E. Betranhandy // J. Phys. Conf. Ser., 176, 012002 (2009).
12. Kuhlmann, U. Distribution of Carbon Atoms on the Boron Carbide Structure Elements / U. Kuhlmann, H. Werheit, K.A. Schwetz // J. Alloy. Compd., 189 (1992). – P. 249–58.
13. Domnich, V. Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress / V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber // J. Am. Ceram. Soc., 94 [11] (2011). – P. 3605–3628.

Поступила 28.06.2018

**INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON STRUCTURE  
OF COMPOSITE POWDERS BASED ON ULTRAHIGH-MOLECULAR  
WEIGHT POLYETHYLENE FILLED BY BORON CARBIDE**

**V. ZHORNIK, S. KOVALEVA, M. BELOTSERKOVSKY,  
P. VITYAZ, T. GRIGORYEVA, A. DUDAN**

*The products of mechanical alloying (MA) of a powder mixture of ultrahigh-molecular weight polyethylene and microcrystalline boron carbide ( $B_4C$ ) produced in the high-energy spherical planetary mill during with an energy density  $I = 1.1$  W/g for a duration of 5 up to 25 minutes were studied by the methods of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy. It is shown that the polymeric composite particles of flake form of a size of 100...160  $\mu\text{m}$  with a chaotic distribution in them of the boron carbide particles of size of 1...5  $\mu\text{m}$  are formed during mechanical alloying. Oxidative degradation of the polymer is not observed. MA promotes the formation of a boron carbide structure with a lower carbon content ( $B_{6.5}C$ ). The main possible results of the interaction of the polymer matrix and dispersed filler powders in MA are the cross-linking processes with some possible decrease in its molecular weight.*

**Keywords:** mechanical activation, microstructure, composites, ultrahigh-molecular weight polyethylene, boron carbide.