

УДК 538.971

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛЬФРАМА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА.

А.В. Смирнов, И.А. Горбачёв, И.В. Синёв
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83
smirnov-sgu@yandex.ru

Аннотация: В работе исследовано влияние состава композиционного материала вольфрам-полистирол на его микротвёрдость и термостойкость. Показано, что введение в объём полистирольной матрицы микропорошка вольфрама приводит к линейному увеличению микротвёрдости композита в диапазоне 0–3 об. %. Дальнейшее увеличение концентрации вольфрама до 30 об. %, также приводит к линейному увеличению микротвёрдости, но с меньшим наклоном. Термостойкость образцов немонотонно зависит от концентрации вольфрама и имеет максимум при 10 об. %.

Ключевые слова: металл-полимерный композит, микротвёрдость, термостойкость, термогравиметрия.

Композиционные материалы на основе полимерной матрицы с металлическими включениями со связностью 3–0 являются перспективными конструкционными и функциональными материалами [1-3]. Одним из недостатков таких материалов при использовании в качестве материалов согласующих, демпфирующих, активных и пассивных слоёв в датчиках на основе ультразвуковых преобразователей и пьезоэлектрических резонаторов является сравнительно невысокая прочность и низкая износостойкость, что значительно усложняет переход от лабораторных образцов к массовому производству. Повышение эксплуатационных свойств изделий на их основе за счёт увеличения доли наполнителя имеет значительное ограничение из-за низкой адгезионной активности полимерной матрицы. Указанные недостатки обуславливают необходимость исследования и разработки методов получения ПКМ с улучшенными физико-механическими свойствами и термостойкостью [4].

1. Методика эксперимента и образцы

В качестве материала матрицы использовался типичный аморфный термопластичный полимер – полистирол марки 500 производства ОАО «Нижекамскнефтехим», с размером гранул порядка 4 мм. Гранулы полистирола последовательно обрабатывались шарами из карбида вольфрама диаметром 10, 5 и 1 мм с помощью планетарной микромельницы Pulverisette 7 (Fritch, Германия). Обработка шарами каждого размера производилась в течение 100 циклов (1 цикл – 5 минут работы, 5 минут паузы) при скорости вращения 400 оборотов в минуту.

Продолжительность помола и паузы выбирались так, чтобы предотвратить чрезмерный нагрев размалываемого материала (температура размягчения полистирола 97 °С). Средний размер частиц после измельчения составил 3,77 мкм. На рис. 1 представлено СЭМ изображение образца полистирола и гистограмма распределения частиц по размерам.

В качестве материала наполнителя использовался вольфрам порошкообразный марки 0,9 производства Кировградского завода твёрдых сплавов, средний размер частиц составил 0,9 мкм. На рис. 2 представлена гистограмма распределения частиц по размеру и СЭМ изображение порошка вольфрама. Статистические данные получены с помощью анализатора гранулометрического состава Nanosizer ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания).

На основе порошков вольфрама и полистирола была изготовлена серия образцов различающихся концентрацией вольфрама. Для расчёта массовых и объёмных долей вольфрама плотности полистирола и вольфрама принимались равными 1,05 и 19,25 г/см³ соответственно.

Измерение масс порошков вольфрама и полистирола производилось с помощью весов EP214C (Ohaus Corporation, USA) с точностью 0,1 мг. Перемешивание порошков осуществлялось с помощью совместного помола в планетарной микро мельнице шарами диаметром 10 мм в течение 10 часов при скорости вращения 200 об/мин. В Таблице 1 представлены данные по объёмному и массовому содержанию вольфрама в образцах.

Формирование композиционного материала осуществлялось с помощью горячего прессования в вакуумной камере установки ORION-40T (VTC, Корея) при давлении 10⁻² Па. Время прессования составляло 4 часа, температура 97 °С. Полученные образцы представляли собой цилиндры диаметром 25 мм, высотой от 8 до 12 мм.

Таблица 1. Содержание порошкового наполнителя в образцах композита.

№ образца	0	1	2	3	4	5	6	7
Объёмная доля W , %	0	0,7	1,4	2,7	5,2	9,9	15,2	25
Массовая доля W , %	0	11,1	20,0	33,3	50,0	66,7	76,5	86,2

Полирование торца образцов для последующего определения микротвёрдости осуществлялось с помощью шлифовально-полировального станка TegraPol-15 (Struers, Дания), в качестве абразива использовалась алмазная суспензия зернистостью 1 мкм. Измерение микротвердости осуществлялось с помощью твердомера DuraScan 20 (Emco-Test, Австрия), при нагрузке 100 г согласно ГОСТ 2999-75.

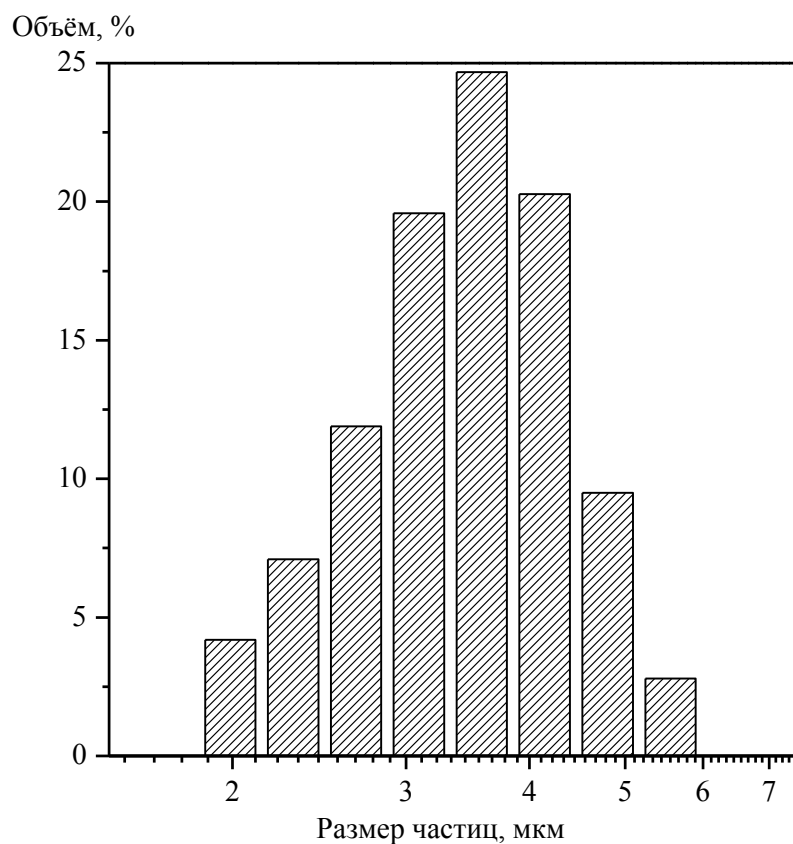
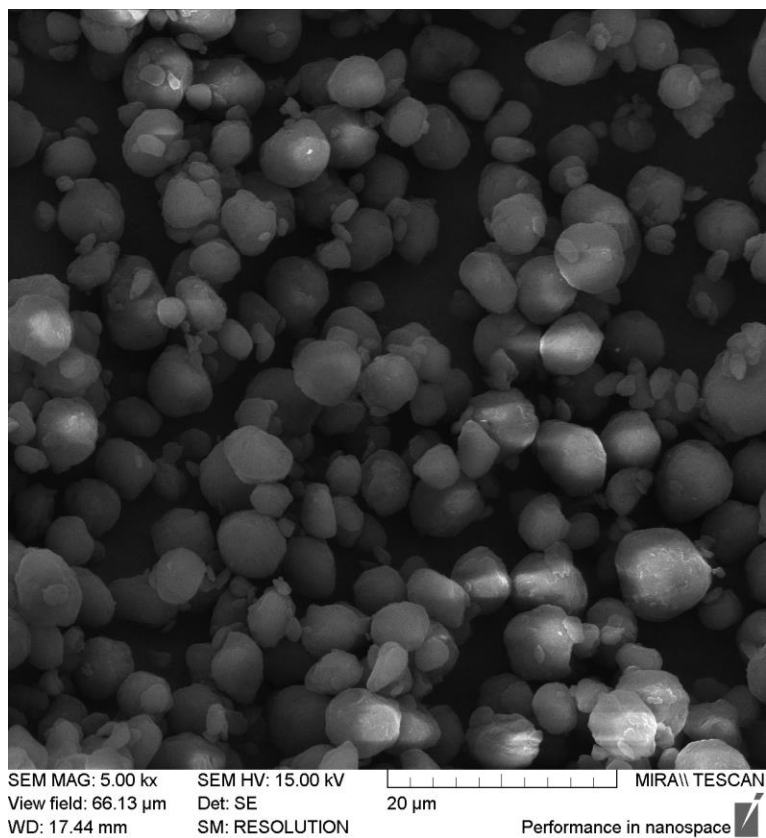


Рис. 1. СЭМ изображение полученного порошка полистирола, гистограмма распределения частиц по размерам.

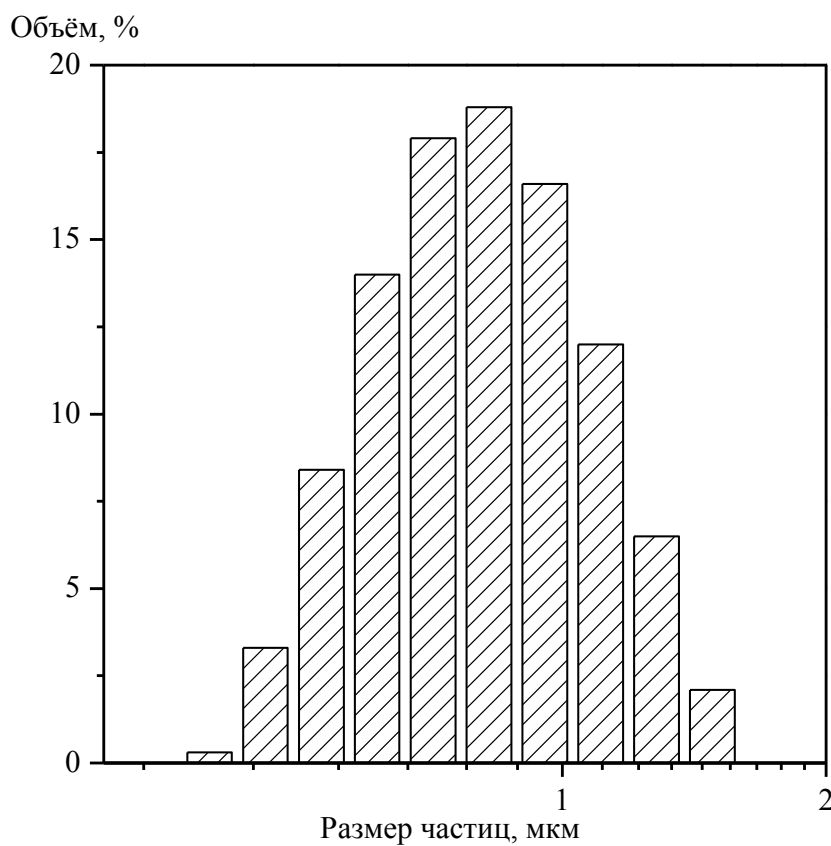
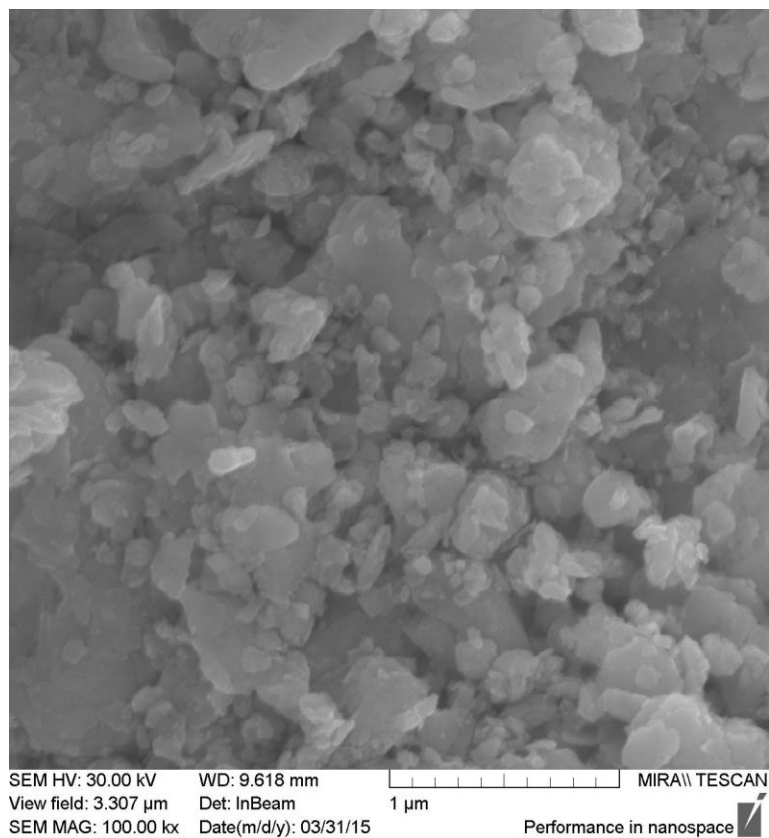


Рис. 2. Микрофотография порошка вольфрама, гистограмма распределения частиц по размерам.

Исследование термостойкости производилось методом термогравиметрического анализа на приборе TGA Q500 (TA Instruments, США). Нагрев производился в потоке аргона с расходом 90 мл/мин, скорость нагрева составляла 30 °С/мин, температурный диапазон 25–950 °С

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 3 представлена зависимость плотности композита от объёмного содержания наполнителя в образцах. Плотность таблетки, сформированной из порошка полистирола, без добавления наполнителя отличалась от плотности полистирола менее чем на 1 %. Из рисунка видно, что плотность композиционного материала линейно увеличивается при увеличении объёмной доли наполнителя. Значение плотности композиционного материала, полученное с помощью экстраполяции зависимости к 100 % содержанию наполнителя равно 19,7 г/см³ и соответствует плотности вольфрама. Такая зависимость плотности композиционного материала от содержания наполнителя указывает на низкое содержание газовых включений в объёме образцов.

На рис. 4 представлена зависимость микротвёрдости металл-полимерного композиционного материала от объёмного содержания вольфрама. Увеличение содержания вольфрама приводит к линейному увеличению микротвёрдости композита в диапазоне 0–3 об. % с наклоном 2,4 HV/об. %. Дальнейшее увеличение концентрации вольфрама до 30 об. %, также сопровождается линейным увеличением микротвёрдости, но с меньшим наклоном 0,3 HV/об. %. Такой ход зависимости можно объяснить снижением упругих свойств композита при увеличении концентрации частиц вольфрама. При низких концентрациях внедрение индентора сопровождается упругой деформацией материала, что приводит к уменьшению площади отпечатка за счет релаксации упругой деформации при снятии нагрузки. Увеличение концентрации вольфрама приводит к снижению предела упругой деформации.

При определении термостойкости с помощью термогравиметрического анализа определяют такую температуру, при которой начинается потеря массы образца. Для определённости начало процесса термического разложения будет оценено по температуре, при которой масса исходного материала уменьшилась на 1 % – T_1 . Также были определены температуры T_3 , T_{10} , T_{20} , T_{50} , T_{90} , потеря – 3, 10, 20, 50, 90 % массы соответственно. На рис. 5 представлена зависимость потери массы полистирола от температуры для образцов с различным содержанием наполнителя.

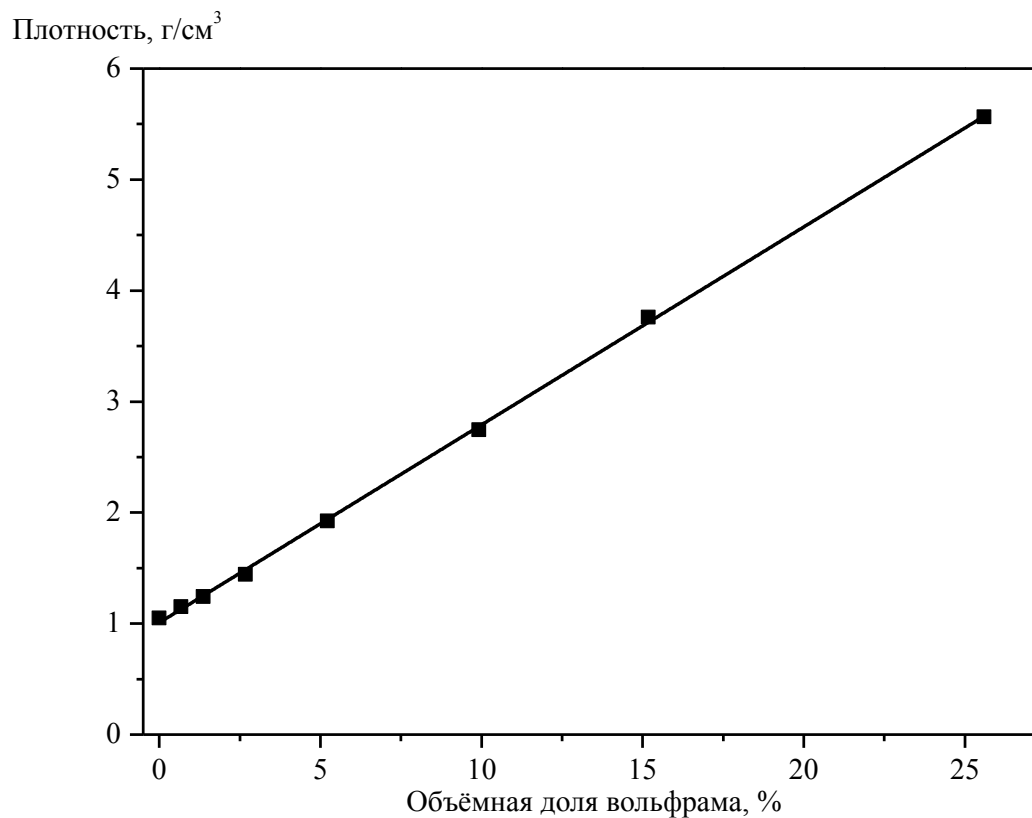


Рис. 3. Зависимость плотности композита от объёмного содержания в нём вольфрама.

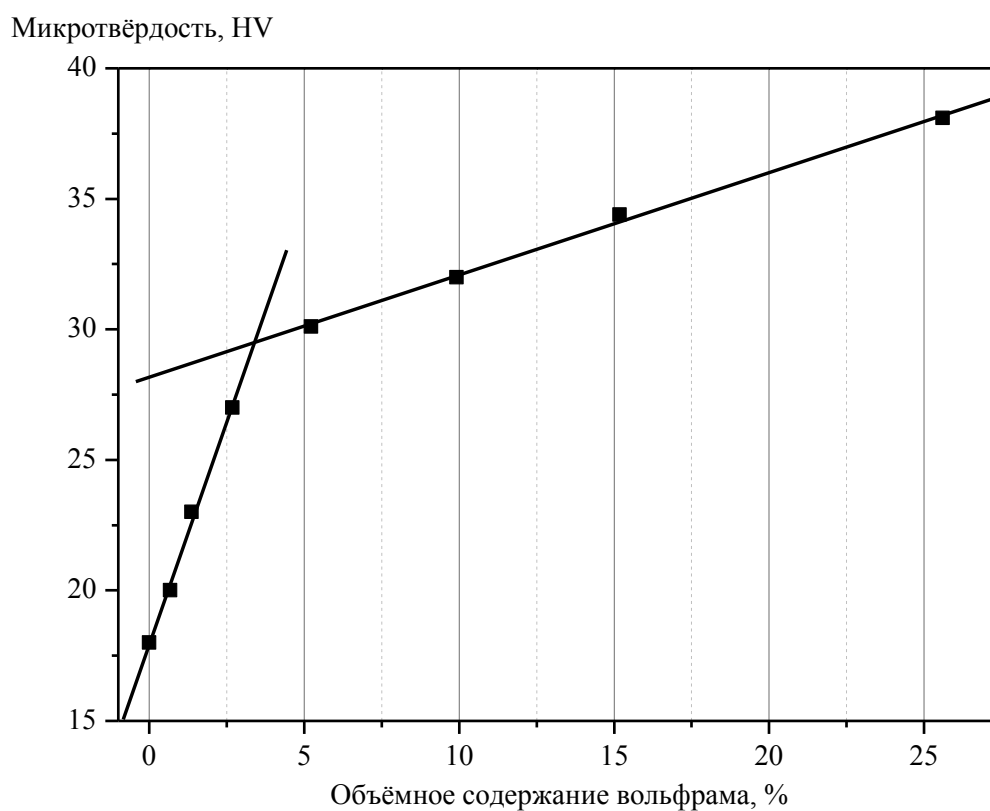


Рис. 4. Зависимость микротвёрдости металл-полимерного композита от объёмного содержания порошка вольфрама.

В Таблице 2 представлены характерные температуры. Наибольшей температурой T_1 и T_3 обладает образец № 0 – полистирол без наполнителя. Для уровня потери массы полистирола 10, 20, 50 и 90 % наиболее термостойким является образец № 5.

Для образцов 0, 1, 2 и 3 полное термическое разложение наблюдается при температуре около 750 К. Для образцов 4,5,6,7 полное термическое разложение наблюдается лишь при температуре порядка 1200 К. По мере увеличения содержания наполнителя масса стабильного до температуры 1100 К остатка также увеличивается от 1 до 5,5 массовых %. Вероятно, в ходе предварительной обработки в планетарной микромельнице между вольфрамом и полистиролом протекают механохимические реакции с формированием соединений разлагающихся при высоких температурах. [5-7].

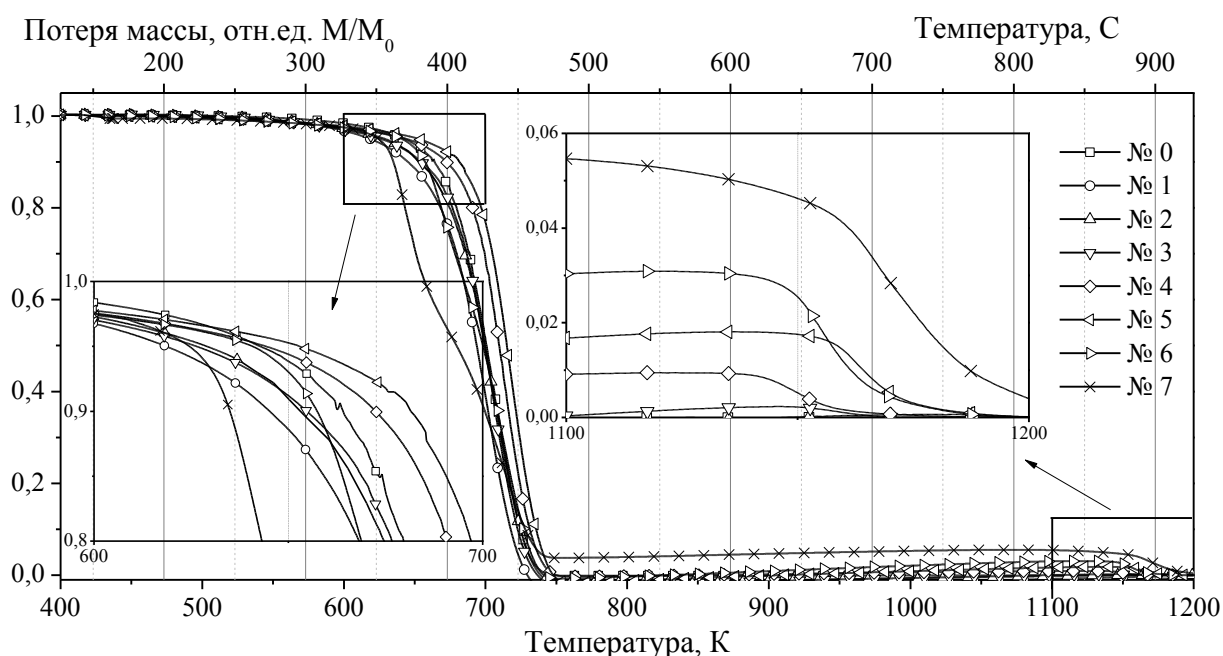


Рис. 5. Результаты термогравиметрии. Зависимость относительной потери массы полистирола от температуры нагрева.

Таблица 2. Характерные температуры начала потери массы образцов.

№ образца	0	1	2	3	4	5	6	7
$T_1, ^\circ\text{C}$	581	552	555	554	547	548	534	527
$T_3, ^\circ\text{C}$	624	596	604	600	613	619	610	609
$T_{10}, ^\circ\text{C}$	663	644	646	654	672	682	657	654
$T_{20}, ^\circ\text{C}$	679	668	674	676	690	696	668	643
$T_{50}, ^\circ\text{C}$	700	693	699	699	709	715	698	679
$T_{90}, ^\circ\text{C}$	724	717	724	722	731	735	726	727

Таким образом, микротвердость композиционного материала монотонно возрастает с увеличением содержания металлического наполнителя, термостойкость имеет максимум при 10 об. %. Введение 30 об. % наполнителя приводит к увеличению микротвердости в 2 раза до значения HV 38.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (СП-677.2015.4) и гранта № 13-08-00678-а Российского фонда фундаментальных исследований.

Библиографический список:

1. Polymer Nanocomposites / ed. by Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006. – 613 p.
2. **Михайлин, Ю.А.** Специальные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – М.: НОТ, 2009. – 660 с.
3. **Смирнов, А.В.** Акустические свойства композита 0–3 на основе вольфрама и полистирола / А.В. Смирнов, И.В. Синёв, А.М. Шихабудинов // Журнал радиоэлектроники. – 2012. – № 12. – 16 с. <http://jre.cplire.ru/alt/dec12/17/text.pdf>
4. **Kuznetsova, I.E.** Characterization of mechanical and electrical properties of nanocomposites / I.E. Kuznetsova, B.D. Zaitsev, A.M. Shikhabudinov // Polymer Composites; ed. by S. Thomas et al. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. – V. 2. – Ch. 7. – P. 163-184.
5. **Ремпель, А.А.** Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – Вып. 5. – С. 474-500.
6. **Болдырев, В.В.** Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – Вып. 3. – С. 203-216.
7. **Бутягин, П.Ю.** Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – Вып. 12. – С. 1031-1043.