



МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 621.762.2

С.А. КОВАЛЕВА

старший научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов¹
E-mail: sveta_kovaleva@tut.by

В.И. ЖОРНИК, д-р техн. наук, доц.

заведующий лабораторией наноструктурных и сверхтвердых материалов¹
E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

Т.Ф. ГРИГОРЬЕВА, д-р хим. наук

ведущий научный сотрудник лаборатории химического материаловедения²

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 04.10.2018.

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ «СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН — КОМПОЗИТ В₄С/W»

Приведены результаты экспериментальных исследований структурных превращений порошковой смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена и 80 масс.% (45,5 об.%) наноструктурного композита В₄С/W в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице, полученные методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии. Показано, что в процессе механоактивации (МА) формируются полимерные композиционные частицы чешуйчатой формы размером 160–400 мкм с равномерным распределением в них включений карбида бора и вольфрама размером 1–5 мкм и 0,1–0,2 мкм соответственно, при этом окислительной деструкции полимера не наблюдается. Основными результатами взаимодействия полимерной матрицы и дисперсных порошков наполнителя при МА являются процессы разрыва внутримолекулярных связей, сшивки молекул полимера, а также механического диспергирования частиц.

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

Введение. В настоящее время широкое применение радиоэлектронных приборов и устройств для контроля за технологическими процессами в поле интенсивных радиационных воздействий требует эффективной радиационной защиты оборудования и персонала. Наиболее сложной задачей для материаловедения в этой области является защита от гамма-, рентгеновского и нейтронного излучения, что обусловлено как их высокой проникающей способностью, так и генерированием при облучении в веществе совокупности излучений различной природы. Традиционно для таких защитных материалов используют элементы с большими атомными массами (свинец, воль-

фрам), а эффективная защита сопровождается сравнительно большой массой изделий и значительной толщиной защитных элементов. Оптимизация сочетания массогабаритных показателей и защитных свойств материала обуславливает интерес к разработке покрытий и материалов на основе наполненных полимеров с повышенной радиационной стойкостью, легких, экономичных и гибких, наполненных компонентами с высоким уровнем поглощения радиационного излучения [1].

Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимеров определяются атомным, молекулярным, надмолекулярным строением вещества. основополагающую роль

в их структурообразовании играют фазовое состояние компонентов, характер межфазной поверхности, степень дисперсности наполнителя и характер взаимодействия на границе между частицами наполнителя и полимерной средой, что в значительной мере определяет распределение частиц наполнителя в матрице и прочность их удержания в матричном материале [2]. При этом неравномерное распределение наполнителя по объему материала может приводить к относительно высоким выходам характеристического и рассеянного излучения от металлического наполнителя [3].

Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и наполнителей в виде соединений бора и тяжелых металлов (вольфрама) являются перспективными для эффективной защиты от нейтронного и рентгеновского излучений. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен благодаря высоким значениям молекулярной массы (до 10^6 г/моль) обладает рядом достоинств, в том числе хорошими антифрикционными характеристиками, химической инертностью, морозостойкостью, а также способностью замедлять быстрые нейтроны. Основными технологическими трудностями в получении наполненных полимеров являются: введение порошков наполнителя в матрицу, их равномерное распределение по объему композита и обеспечение высокой адгезионной прочности на границе раздела «полимер — наполнитель». С уменьшением размеров дисперсных частиц когезионная прочность композита «полимер — наполнитель» улучшаются. Однако введение наноразмерных наполнителей затруднено из-за технологических особенностей, обусловленных агломерацией наночастиц, плохой их смачиваемостью материалом матрицы из-за активного адсорбирования на поверхности различного рода пленок. Низкий показатель текучести расплава СВМПЭ, обусловленный его высокой молекулярной массой, накладывает ограничения на получение материалов экструзией и литьем.

Перспективным в данном случае является метод, базирующийся на технологии твердофазного деформационного смешения. Одним из эффективных приемов в таких технологиях является интенсивная механическая обработка, проводимая в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах [4].

В условиях интенсивных ударно-сдвиговых деформаций в материалах реализуются процессы пластического деформирования, диспергирования и перемешивания, которые приводят к формированию композитных структур. Механическая активация полимера может приводить к его модифицированию за счет изменения надмолекулярной структуры и молекулярного строения (процессов разрыва внутримолекулярных связей и процессов сшивки) [5].

Целью данной работы является исследование формирования микроструктуры порошков полимерных композитов СВМПЭ/ B_4C/W в условиях двухступенчатого механохимического синтеза (МХС). На первом этапе МХС получены механокомпозиты B_4C/W , на втором — композиты СВМПЭ/ B_4C/W .

Материалы и методики исследований. Композиционный порошок наполнителя B_4C/W предварительно получали механохимическим сплавлением исходных компонентов B_4C и W с массовым соотношением 50 : 50 в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с энергонапряженностью $I = 7$ Вт/г [6]. Механохимический синтез проводили в защитной атмосфере аргона с длительностью обработки 4 мин. В качестве исходных материалов в данном случае использовались порошок карбида бора B_4C со средним размером частиц 40–60 мкм и вольфрам (марки ПВТ) с размером частиц 4–6 мкм.

При изготовлении композитов состава СВМПЭ/ B_4C/W в качестве полимерной матрицы использовали порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена марки GUR 4120 производства Ticona GmbH с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ г/моль и размером частиц 100–160 мкм. Изготовление композиционных порошков при соотношении объемов СВМПЭ : $B_4C/W = 55 : 45$ осуществляли путем деформационного синтеза в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S» с водяным охлаждением в воздушной атмосфере при энергонапряженности процесса механосинтеза $I = 1,1$ Вт/г. Объем барабана 250 см³, диаметр стальных шаров 7 мм, загрузка 372 г, навеска обрабатываемого образца 40 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~600 об/мин. Длительность обработки составляла 5, 10 и 25 мин. Количество дозы переданной механической энергии D определялось длительностью обработки $D = I \cdot \tau$ (кДж/г). Длительность обработки $\tau = 5–25$ мин.

Рентгенодифракционные измерения выполнялись на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки CuK_α . Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполнены по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов L и микронапряжений ϵ) проведены с использованием «дубль-Фойгт» (double Voigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от микронапряжений ϵ — функцию Гаусса. Исследование микроструктуры и химического состава получаемых композитов проводили на сканирующем электронном микроскопе «CamScan 4» (Oxford Instruments, Англия). ИК исследования проведены с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Scientific, США)

методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение. В первую очередь, представляет интерес микроструктура полученного механокомпозита карбид бора / вольфрам. По данным рентгеновского фазового анализа ICDD PDF2 (рисунок 1) после механического сплавления при значении дозы $D = 1,68$ кДж/г полученный композит содержит вольфрам (SG Im3m (229)) с размером кристаллитов $L_W \sim 37$ нм, карбиды бора B_4C (R-3m (166)) и $B_{10}C$ (R-3m (166)) (см. рисунок 1). В результате механической обработки из-за намола в смеси появляется железо (Im-3m (229)) в количестве 4 масс.% с размером кристаллитов $L_{Fe} \sim 8$ нм и параметром решетки $a = 2,866$ Å. С учетом низкого значения микронапряжений ($e_G = 0,01\%$), твердых растворов в намоле железа не образуется. По сравнению с данными картотеки параметры тонкой структуры B_4C (№ 35-0798, $a = 5,6003$, $c = 12,086$) изменяются ($\Delta a = +0,004$ Å; $\Delta c = +0,018$ Å) (таблица), что может быть обусловлено снижением содержания углерода (~18 ат.%) [6] и увеличением микронапряжений до $e_G = 0,2949$. Размер кристаллитов составляет $L_{B_4C} \sim 46$ нм. Уровень микронапряжений существенно повышается в вольфраме ($e_G = 0,4083$), что может быть обусловлено его увеличенной дефектностью.

По данным сканирующей электронной микроскопии после 4 мин МА формируются композиционные частицы B_4C/W размером 0,5–5,0 мкм. При этом в составе композита B_4C/W присутствуют включения железа, появившиеся в результате намола из стальных размольных тел и корпуса барабана (рисунок 2). Частицы вольфрама и железа с размером соответственно 0,1–0,2 и $\leq 0,08$ мкм распределяются преимущественно по поверхности зерен карбида бора.

При механическом синтезе порошков наноструктурного механокомпозита B_4C/W и СВМПЭ с длительностью до 25 мин, что соответствует значению дозы $D = 1,65$ кДж/г, рентгенографически регистрируемый фазовый состав существенно не изменяется. Исходный СВМПЭ является

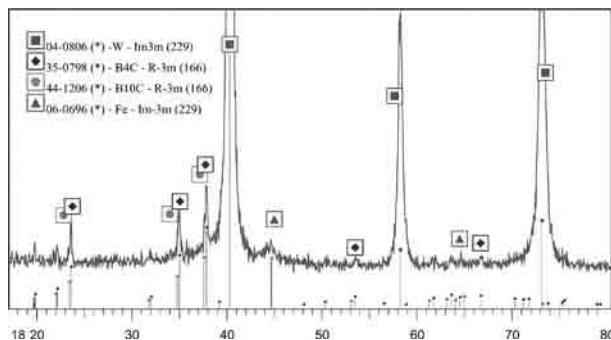
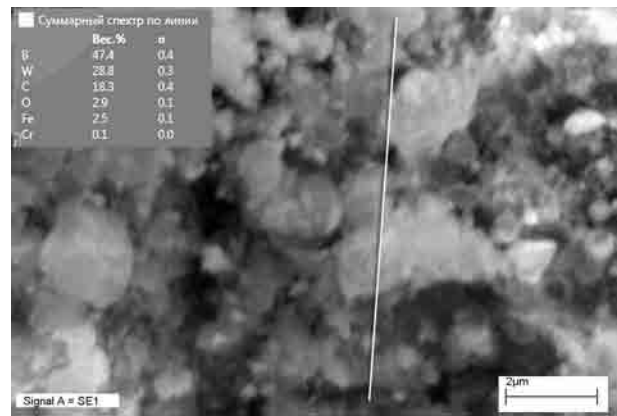
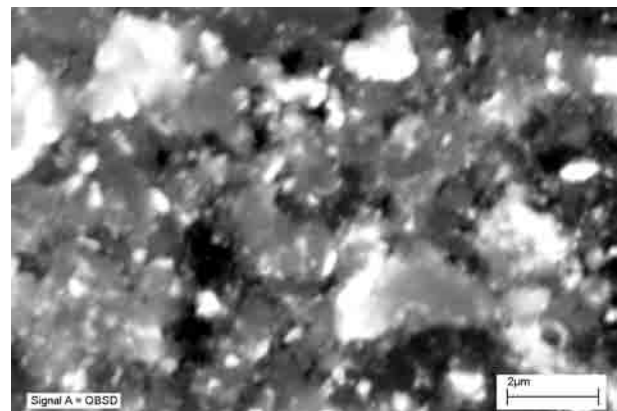


Рисунок 1 — Дифрактограмма механокомпозита B_4C/W ($D = 1,68$ кДж/г)

Figure 1 — Diffractogram of mechano-composite B_4C/W ($D = 1.68$ kJ/g)



a



b

Рисунок 2 — СЭМ — изображение композиционного порошка B_4C/W после МА при $D = 1,68$ кДж/г: a — во вторичных электронах; b — в обратно рассеянных электронах (светлые участки на изображении BSD соответствуют частицам вольфрама и железа)

Figure 2 — SEM — image of composite powder B_4C/W after mechanoactivation with $D = 1.68$ kJ/g: a — in secondary electrons; b — in back-scattered electrons (light areas in BSD image correspond to tungsten and iron particles)

аморфно-кристаллическим полимером, в котором кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с пространственной группой $Pnam$ (62). Интенсивность рефлексов СВМПЭ (№40-1995) значительно снижается уже после 5 мин МА ($D = 0,33$ кДж/г) (рисунок 3), а гало от аморфной части полимера не регистрируется. Стоит отметить, что после воздействия ударно-сдвиговых нагрузок в кристаллической структуре СВМПЭ происходит частичная трансформация орторомбической ячейки в метастабильную моноклинную.

Дальнейшей фрагментации частиц вольфрама и карбида бора в процессе обработки не происходит, при этом размер кристаллитов вольфрама сохраняется на уровне $L_W \sim 35$ –37 нм, а у карбида бора он возрастает до уровня $L_{B_4C} \sim 60$ –87 нм (см. таблицу). Наибольшие изменения в структуре претерпевает карбид бора. По сравнению с данными картотеки № 35-0798 параметры тонкой структуры B_4C изменяются ($\Delta a = +0,009$ Å; $\Delta c = -0,008$ Å), что может быть обусловлено

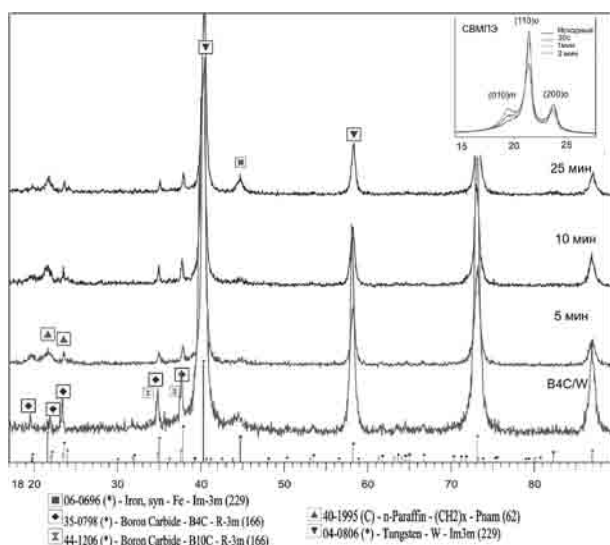


Рисунок 3 — Дифрактограммы исходных порошков СВМПЭ и В₄С/В и композитов СВМПЭ/В₄С/В с длительностью механической активации 5 мин ($D = 0,33$ кДж/г), 10 мин ($D = 0,66$ кДж/г) и 25 мин ($D = 1,65$ кДж/г)
Figure 3 — Diffractograms of UHMWPE and В₄С/В initial powders and UHMWPE/В₄С/В composites with mechanical activation duration of 5 min ($D = 0.33$ kJ/g), 10 min ($D = 0.66$ kJ/g) and 25 min ($D = 1.65$ kJ/g)

увеличением количества углерода в карбиде с 18 до 19,6 ат.%. [7]. Появившийся в композите намол железа также претерпевает превращение. Параметр a его решетки возрастает с 2,866 до 2,879 Å, что, возможно, связано с образованием твердых растворов. Количество железа в полимерном композите увеличивается до 5 масс.%. По данным фракционного анализа в смеси с наноструктурным механокомпозитом при МА уже на начальном этапе происходит формирование крупных композиционных частиц чешуйчатой формы в преимущественном диапазоне 160–400 мкм (рисунок 4). Увеличение длительности МА способствует как увеличению их количества,

так и росту их размера за счет процессов пластического деформирования и спекания.

Таблица — Микроструктурные параметры фаз механокомпозита СВМПЭ/В₄С/В
Table — Microstructural parameters of phases of UHMWPE/В₄С/В mechanocomposite

Фаза и ее параметры	Значения D , кДж/г			
	В ₄ С/В	0,33	0,66	1,65
В₄С				
- a (Å)	5,604	5,608	5,608	5,609
- c (Å)	12,104	12,099	12,079	12,078
- L (нм)	46	67	87	60
- e_G	0,2949	0,6004	0,4002	0,2778
αFe				
- a (Å)	2,866	2,879	2,874	2,873
- L (нм)	8	57	26	17
- e_G	—	0,01	0,01	1,1032
W				
- a (Å)	3,166	3,167	3,166	3,166
- L (нм)	37	37	36	35
- e_G	0,4083	0,5607	0,447	0,4398

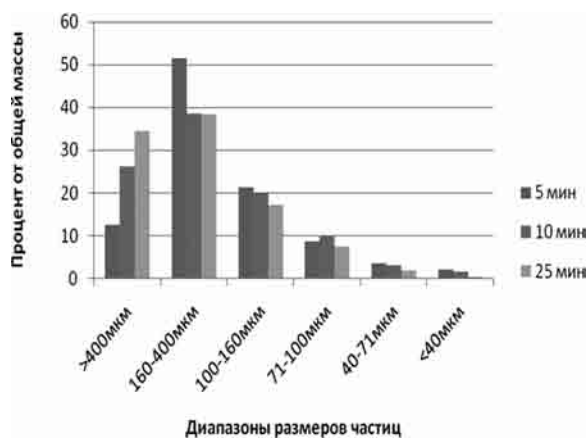


Рисунок 4 — Гистограмма распределения частиц по фракциям, полученная по данным ситового анализа
Figure 4 — Histogram of particle distribution by fractions obtained from sieve analysis

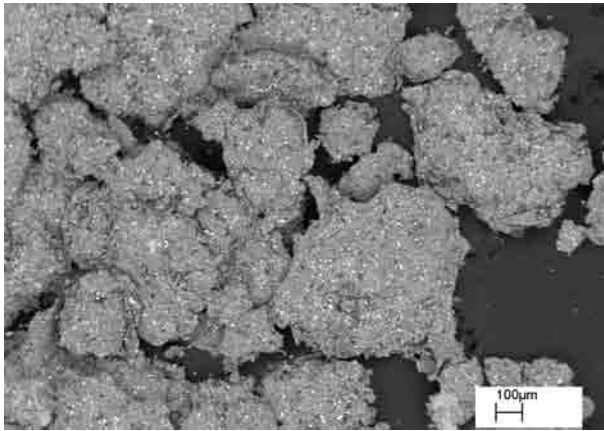
так и росту их размера за счет процессов пластического деформирования и спекания.

По данным сканирующей электронной микроскопии измельчения частиц используемого наполнителя В₄С/В при МА до 25 мин не происходит (см. рисунки 2 и 3). Частицы карбида бора сохраняют размер 1–5 мкм, а вольфрам и железо с размером частиц соответственно 0,1–0,2 и менее 0,08 мкм распределяются в матрице полимера и на поверхности карбидных частиц (рисунок 5).

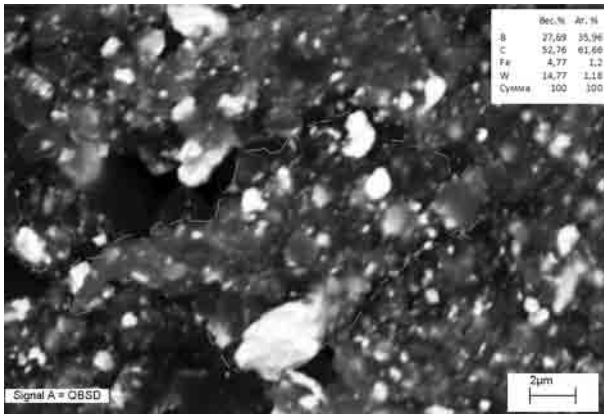
Результаты ИК-исследований химических связей в механокомпозитах В₄С/В и СВМПЭ/В₄С/В, полученных при различной длительности МА, представлены на рисунке 6.

Характерные пики карбида бора лежат в области волновых чисел 1200–700 см⁻¹ [8]. Так, основными частотами карбида бора в составе механокомпозита В₄С/В после МА являются: 1560 см⁻¹ (ν_a C-B-C), 1430 см⁻¹, 1194 (плечо) см⁻¹, 1058 (ν_a C-B₃) см⁻¹, 946 (ν_s C-B₃) см⁻¹, 866, 837 и 695 см⁻¹ (ν_1 В12) (см. рисунок 6 а). Содержание углерода в карбиде влияет на положение полос поглощения связи В-С. В условиях высоких механических напряжений, связанных с внешними нагрузками, проявляется структурная нестабильность карбида бора. Сдвиг пиков в низкочастотную область при МА обусловлен снижением количества углерода в карбиде бора и появлением фазы обогащенной бором В_{6,5}С. Полоса ~1600 см⁻¹ приписывается асимметричным валентным колебаниям ν_a C-B-C в структуре соединения В_{4,3}С, а появление полосы ~1450 см⁻¹ имеет место в более богатых бором композициях В_{6,5}С в качестве новых мод, возникающих при растяжении и изгибе связей, которые содержат атом С в центральном узле В-С-В или С-С-С [7].

При совместной обработке с полимером полосы поглощения сдвигаются в высокочастотную область, что соответствует увеличению содержания углерода в карбиде до стехиометрии В₄С. На всех спектрах регистрируются полосы поглощения,



a



b

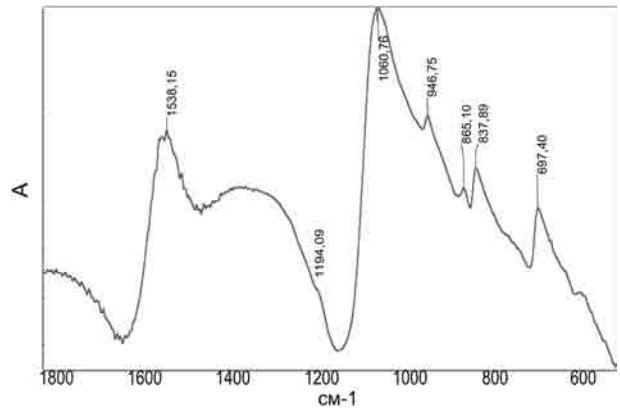
Рисунок 5 — Порошковая композиция СВМПЭ/ V_4C/W , обработанная в течение 25 минут ($D = 1,65$ кДж/г)
Figure 5 — UHMWPE/ V_4C/W powder composition processed within 25 minutes ($D = 1.65$ kJ/g)

характерные для СВМПЭ, такие, как дуплет (2913 и 2846 cm^{-1}), отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания C-H, дуплет (1468 и 1458 cm^{-1}), отвечающий за деформационные колебания C-H, и полосы кристалличности (730 и 719 cm^{-1}). Полоса поглощения при 1368 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям концевых метильных групп $-CH_3$ (см. рисунок 6 *b*).

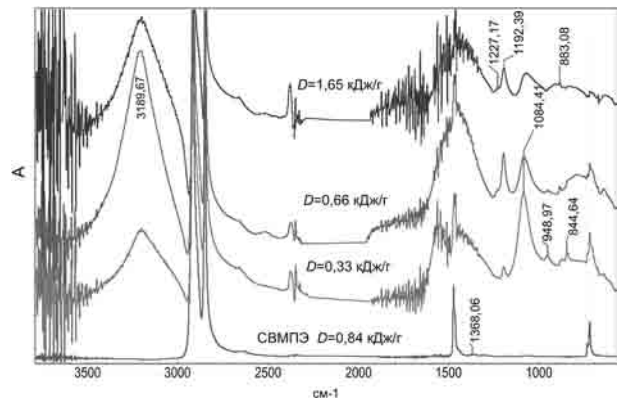
Интенсивная механическая нагрузка может способствовать разрыву молекулярных цепей СВМПЭ с образованием свободных радикалов, которые могут вступать в реакцию с кислородом из окружающей среды. В случае окисления полиэтилена на спектрах появляется полоса поглощения при 1720 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ненасыщенных карбонильных групп. Окисление СВМПЭ ведет к изменению механических свойств материала, например, снижает усталостную прочность и повышает хрупкость [9].

Однако при МА чистого порошка СВМПЭ без наполнителя с $D = 0,84$ кДж/г молекулярная структура не меняется (см. рисунок 6 *b*).

Введение дисперсного наполнителя в количестве 80 масс.% (45,5 об.%) приводит к значи-



a



b

Рисунок 6 — ИК-Фурье спектры различных материалов:
a — механокомпозит V_4C/W после МА при $D = 1,65$ кДж/г;
b — полимер СВМПЭ после МА при $D = 0,84$ кДж/г и композиционные частицы СВМПЭ/ V_4C/W , полученные после МА с различной дозой введенной энергии ($D = 0,33; 0,66; 1,65$ кДж/г)

Figure 6 — IR-Fourier spectra of various materials:
a — V_4C/W mechanocomposite after mechanoactivation with $D = 1.65$ kJ/g; *b* — UHMWPE polymer after mechanoactivation with $D = 0.84$ kJ/g and UHMWPE/ V_4C/W composite particles obtained after mechanoactivation with different dose of added energy ($D = 0.33; 0.66; 1.65$ kJ/g)

тельному снижению интенсивности и уширению полос поглощения с появлением дополнительно плеча в сторону низких частот уже после 5 мин ($D = 0,33$ кДж/г) обработки, что может быть обусловлено появлением дополнительных межмолекулярных связей в результате деформирования (образование поперечных шивок). Заметно уменьшается интенсивность полос деформационных колебаний 1468 и 1458 cm^{-1} метиленовой группы. Увеличение длительности обработки с 10 до 25 мин к исчезновению полос кристалличности полиэтилена (1468 и 719 cm^{-1}), что связано с нарушением конформационной регулярности макромолекул. Появление полос поглощения 883 и 1420 cm^{-1} после МА с длительностью 10 и 25 мин, обусловленных плоскими δ -колебаниями концевых метиленовых групп $RHC=CH_2$ [10], и рост интенсивности полос 1470 и 1368 cm^{-1} концевых групп $-CH_3$ могут свидетельствовать о разрыве молекулярных цепей и, следовательно, уменьшении молекулярной массы полимера.

На спектрах механоактивированных образцов возникают полосы 1230 см^{-1} и 1193 см^{-1} , которые указывают на образование простой эфирной связи R–O–R1. Причем с ростом длительности МА до 25 мин интенсивность полосы 1193 см^{-1} увеличивается. Стоит отметить, что данная полоса поглощения (плечо) присутствует и на спектре композита $\text{B}_4\text{C}/\text{W}$. Пик поглощения с максимумом на 1194 см^{-1} может ассоциироваться со связью B–C и характерен для образцов поликристаллического карбида бора (см. рисунок 6 а). Можно предположить, что рост интенсивности полосы 1194 см^{-1} обусловлен и измельчением кристаллитов карбида бора.

Усиление полос в диапазоне $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ и 1630 см^{-1} указывает на формирование гидроксильных OH-групп и, возможно, оксидных связей B–OH [10]. Поскольку деформационная обработка проводится в воздушной атмосфере, влажность которой может составлять до 70 %, то к образованным радикалам в результате высоких контактных давлений присоединяется OH-группа. На ИК-спектре дополнительных полос в диапазоне $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, которые указывали бы на образование продуктов окисления полимеров (например, на образование связей в кетонах), не обнаружено.

Таким образом, обработка в планетарной мельнице полимера СВМПЭ и механокомпози- тов $\text{B}_4\text{C}/\text{W}$ приводит к формированию полимерных композиционных частиц чешуйчатой формы с равномерным распределением по полимерной матрице частиц карбида бора и вольфрама размером $1\text{--}5\text{ мкм}$ и $0,1\text{--}0,2\text{ мкм}$ соответственно. Совместная МА дисперсного наполнителя и полимера способствует изменению параметров тонкой структуры карбида бора B_4C и модифицированию полимера. Основными возможными результатами их взаимодействия в условиях МА являются процессы шивки, т. е. образование в структуре поперечных связей (поперечно сшитых структур)

и деструкции полимера с уменьшением его молекулярной массы. При этом заметная окислительная деструкция полимера отсутствует.

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

Список литературы

1. Структура пленок СВМПЭ после облучения ускоренными тяжелыми ионами / Ф.С. Сенатов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 5. — Режим доступа: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=10046/> — Дата доступа: 10.09.2018.
2. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / А.А. Охлопкова [и др.] // Российский химический журнал. — 2008. — Т. LII, № 3. — С. 147–152.
3. Штейнберг, Е.М. Снижение экологической опасности радиационного облучения с использованием полимерных композиционных материалов: обзор / Е.М. Штейнберг, Л.А. Зенитова // Вестн. Казанского технологического университета. — 2012. — № 15 (8). — С. 67–71.
4. Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / А.И. Анчаров [и др.]; отв. ред. О.И. Ломовский; СО РАН, Ин-т химии твердого тела и механохимии. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. — 424 с. — (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 26).
5. Increasing wear resistance of UHMWPE by mechanical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers / S. Wannasri [et al.] // Procedia Engineering. — 2009. — No. 1. — 67–70.
6. Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа / А.Б. Борунова [и др.] // Обработка дисперсных материалов и сред: сб. — 1999. — Вып. 9. — С. 158–163.
7. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress / V. Domnich [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — 94 [11]. — Pp. 3605–3628.
8. ИК-спектроскопия карбидов бора различной стехиометрии / Е.В. Лифшиц [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. — 2004. — № 3. — С. 19–22. — (Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение).
9. Degradation of mechanical behavior in UHMWPE after natural and accelerated aging / A.A. Edidin [et al.] // Biomaterials. — 2000. — Vol. 21. — Pp. 1451–1460.
10. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант [и др.]; пер. с нем.; под ред. Э.Ф. Олейника. — М.: Химия, 1976. — 472 с.

KOVALEVA Svetlana A.

Senior Researcher of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials¹
E-mail: sveta_kovaleva@tut.by

ZHORNIK Viktor I., D. Sc. in Eng., Assoc. Prof.

Head of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials¹
E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

GRIGORIEVA Tatyana F., D. Sc. in Chem.

Leading Researcher of the Laboratory of Chemical Materials Science²

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

MECHANICAL ACTIVATION OF THE POWDER MIXTURE OF “ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE — COMPOSITE B₄C/W”

The article presents the results of the experimental studies of the structural transformations of a powder mixture of ultra-high molecular weight polyethylene and 80 wt.% (45 vol.%) of the nanostructured composite B₄C/W treated in a high-energy ball planetary mill that are studied by the methods of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Fourier-IR spectroscopy. It is shown that the polymer composite particles of a flaky shape and the size of 160–400 μm with a uniform distribution in them of boron carbide and tungsten particles with the size of 1–5 μm and 0.1–0.2 μm respectively are formed during the process of mechanical activation (MA), while the oxidative destruction of polymer is not detected. The main results of the interaction of the polymer matrix and dispersed filler powders with MA are the processes of breaking of intramolecular bonds, cross-linking of polymer molecules, as well as mechanical dispersion of particles.

Keywords: mechanical activation, microstructure, composites, ultra-high molecular weight polyethylene, boron carbide, tungsten

References

1. Senatov F.S., Senatova S.I., Gorshenkov M.V., Cherdyn-tsev V.V. Struktura plenok SVMPE posle oblucheniya uskorennymi tyazhelymi ionami [Structure of UHMWPE films after irradiation with heavy ions]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2013, no. 5. Available at: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=10046>.
2. Okhlopkova A.A., Petrova P.N., Popov S.N., Sleptsova S.A. Polimernyye kompozitsionnyye materialy tribotekhnicheskogo naznacheniya na osnove politetrafluoretilena [Polymer composite materials of tribotechnical purpose based on polytetrafluoroethylene]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian chemical journal], 2008, vol. 52, no. 3, pp. 147–152.
3. Shteynberk E.M., Zenitova L.A. Snizhenie ekologicheskoy opasnosti radiatsionnogo oblucheniya s ispolzovaniem polimernyykh kompozitsionnykh materialov. Obzor [Reducing the environmental risk of radiation exposure using polymer composite materials. Review]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2012, no. 15(8), pp. 67–71.
4. Ancharov A.I., et. al. *Mekhanokompozity — prekursorsy dlya sozdaniya materialov s novymi svoystvami* [Mechanocomposites — precursors for creating materials with new properties]. Novosibirsk, Izdatelstvo SO RAN Publ., 2010. 424 p.
5. Wannasri S., Panina S.V., Ivanova L.R., Kornienko L.A., Piriayona S. Increasing wear resistance of UHMWPE by mechanical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers. *Procedia Engineering*, 2009, no. 1, pp. 67–70.
6. Borunova A.B., Zhernovenkova Yu.V., Streletskiy A.N., Portnoy V.K. Opredelenie energonapryazhennosti mekhanooaktivatorov razlichnogo tipa [Determination of the energy intensity of different types of mechanical activators]. *Obrabotka dispersnykh materialov i sred* [Processing of dispersed materials and media], 1999, issue 9, pp. 158–163.
7. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, no. 94(11), pp. 3605–3628.
8. Lifshits E.V., Shevyakova E.P., Ostapenko I.T., Bereznyak E.P., Saenko L.A. IK-spektroskopiya karbidov bora razlichnoy stekhiometrii [IR-spectroscopy of the different stoichiometry boron carbides]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie* [Problems of atomic science and technology. Series: Physics of radiation effect and radiation materials science], 2004, no. 3(85), pp. 19–22.
9. Edidin A.A., Jewett C.W., Kwarteng K., Kalinowski A., Kurtz S.M. Degradation of mechanical behavior in UHMWPE after natural and accelerated aging. *Biomaterials*, 2000, vol. 21, pp. 1451–1460.
10. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. *Ultra-rotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*. Berlin, Akademie Publ., 1972.