

На правах рукописи



Чириков Александр Александрович

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО
ОСНОВЕ, ФОРМИРУЕМЫХ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ
ИНДУКЦИИ**

Специальность 2.6.17 – Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре – 2022

Работа выполнена в Институте проблем нефти и газа Сибирского отделения
Российской академии наук – обособленном подразделении ФГБУН
Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр»
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Соколова Марина Дмитриевна**, доктор технических наук, доцент, директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук (ИПНГ СО РАН), обособленного подразделения ФГБУН Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН», г. Якутск

Официальные оппоненты: **Панин Сергей Викторович**, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией механики полимерных композиционных материалов ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФПМ СО РАН), г. Томск

Стручкова Татьяна Семеновна, кандидат технических наук, доцент химического отделения Института естественных наук ФГБОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова (СВФУ)», г. Якутск

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ), г. Казань

Защита состоится 17 марта 2023 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.316.01 в ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, д. 27, ауд. 201/ 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольского-на-Амуре государственный университет» и на сайте https://sovet.knastu.ru/diss_defense/show/179.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета, а также на электронную почту diss.material@yandex.ru

Автореферат разослан «_____» _____ 20__ г.

Учёный секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



Проценко Александр Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является одним из самых перспективных материалов триботехнического назначения благодаря уникальному комплексу технических свойств: высокой прочности, износо-, агрессивно-, влаго-, морозостойкости, низкого коэффициента трения. СВМПЭ может применяться в таких важных отраслях промышленности как горнодобывающая, нефтегазодобывающая, химическая, строительная в качестве футеровки оборудования, в машиностроении как материал подшипников скольжения и уплотнений узлов трения.

Однако СВМПЭ из-за высокой длины макромолекул и их переплетений не переходит при нагревании в вязкотекучее состояние, что практически исключает возможность его переработки традиционными для термопластов технологиями (экструзии, литье, сварке). Обычные марки полиэтиленов при нагреве переходят в вязкотекучее состояние, что способствует активной взаимной диффузии макромолекул соединяемых деталей и образованию непрерывной кристаллической решетки по всей площади поверхности контакта после охлаждения. В СВМПЭ взаимная диффузия макромолекул происходит с очень низкой скоростью, чем и обуславливается сложность получения неразъемных соединений (НС) СВМПЭ с помощью термического воздействия, например, технологии сварки.

Получение неразъемных соединений с помощью электромагнитной индукции имеет ряд явных преимуществ: процесс осуществляется бесконтактно, нагревание происходит исключительно в зоне соединения, возможность сваривать детали со сложными формами. Однако такая технология не использовалась ранее для соединений изделий из СВМПЭ.

В настоящее время проблема соединений деталей из СВМПЭ остается нерешенной. Существующие технологии требуют улучшения и главным направлением таких исследований должно стать решение задачи получения структуры неразъемного соединения, обеспечивающего высокую степень сохранения прочности по сравнению со свариваемым материалом в монолите. При сварке термопластов, требование к качеству неразъемного соединения (сварного шва) отражено в ГОСТ 16971-71 «Швы сварных соединений из винилпласта поливинилхлоридного пластика и полиэтилена. Методы контроля качества»: для качественного соединения коэффициент сохранения прочности (K), определяемого как отношение прочности шва сварного соединения к прочности свариваемого материала, должен быть $\geq 75\%$.

Таким образом, исследования, направленные на разработку новых технологий соединения СВМПЭ с образованием качественного прочного неразъемного соединения и значительно расширяющих область применения изделий из СВМПЭ с получением габаритных и конструктивно более сложных изделий, являются актуальными.

Степень разработанности темы диссертации. К настоящему времени накоплен определенный фактический материал по исследованию и

применению СВМПЭ и его композитов. Значительный вклад в разработку, экспериментальную апробацию и внедрение в практику всё более совершенных технологий создания композитов на основе СВМПЭ внесли И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко, Ю.А. Михайлин, С.В. Панин, О.А. Адрианова, А.А. Охлопкова, Г.Е. Селютин, S. Kurtz, M.F. Diop, Z. Guo, Y.R. Gautam, S. Singh, L.M. Fang, M. Ahmad и др. Из работ П.Н. Петровой, О.В. Гоголевой, Е.С. Петуховой, Л.А. Никифорова доказано, что наполнение СВМПЭ наноразмерными и наноструктурированными соединениями является эффективным приемом повышения надежности и долговечности машин и механизмов, эксплуатируемых в регионах с холодным климатом. Однако, исследование особенностей структурообразования в неразъемных соединениях этих модифицированных наполнителями материалов не изучены.

Научно-исследовательские работы, направленные на решение проблемы получения неразъемных соединений различных деталей на основе СВМПЭ проводятся достаточно давно. Среди них наиболее технологичным и экономически целесообразным выделены технологии сварки деталей. В работах индийских исследователей Kalpesh R. Patel¹, K.G. Dave, A.R. Vijay (Индия), российских ученых И.Н. Андреевой, Е.В. Веселовской, Е.И. Наливайко, М.И. Ершова представлены различные технологии сварки с достаточно высоким качеством НС. Однако эти технологии не позволяют получать габаритные и сложные по геометрии конструкции.

Однако, несмотря на имеющийся опыт и задел по данной тематике проблема получения качественных неразъемных соединений деталей из СВМПЭ и материалов на его основе с заданными физико-механическими свойствами стыкового шва изучена недостаточно широко и полно, что подчеркивает актуальность и своевременность решаемых в диссертационной работе задач.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационного исследования является изучение особенностей структурообразования и механических свойств неразъемных соединений сверхвысокомолекулярного полиэтилена и материалов на его основе, формируемых с помощью магнитной индукции.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

1. Оценить влияние параметров режима термического воздействия электромагнитной индукцией на прочностные свойства неразъемного соединения СВМПЭ и материалов на его основе.
2. Разработать математическую модель теплового процесса в СВМПЭ при термическом воздействии электромагнитной индукцией.
3. Исследовать структурообразование в неразъемном соединении СВМПЭ и его материалов при использовании термического воздействия электромагнитной индукции.
4. Исследовать влияние модифицирующих наполнителей на прочность и структуру неразъемного соединения материалов на основе СВМПЭ, полученных термическим воздействием электромагнитной индукции.

5. Экспериментально установить рациональные параметры технологического режима получения неразъемного соединения СВМПЭ при термическом воздействии электромагнитной индукции.
6. Разработать рекомендации по применению и совершенствованию технологии получения качественных неразъемных соединений СВМПЭ и материалов на его основе с помощью электромагнитной индукции.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности структурообразования неразъемного соединения СВМПЭ и материалов на его основе при термическом воздействии электромагнитной индукцией.
2. Взаимосвязь между структурой и физико-механическими свойствами неразъемных соединений СВМПЭ и материалов на его основе, образованных при воздействии электромагнитной индукции.
3. Технология получения качественных неразъемных соединений СВМПЭ и материалов на его основе с использованием электромагнитной индукции.
4. Рекомендации по применению и совершенствованию технологии получения качественных неразъемных соединений СВМПЭ и материалов на его основе при воздействии электромагнитной индукции.

Научная новизна.

1. Установлены закономерности физико-химических и физико-механических процессов, происходящих при формировании неразъемных соединений СВМПЭ и материалов на его основе при термическом воздействии электромагнитной индукцией, что позволило получить качественные неразъемные соединения с коэффициентом сохранения прочности соединений для СВМПЭ более 94,6%, для модифицированных материалов на его основе – более чем на 78%.
2. Выявлена связь между структурными изменениями и физико-механическими свойствами неразъемного соединения СВМПЭ при термическом воздействии магнитной индукцией. Показано, что прочность неразъемного соединения обеспечивается формированием шва со степенью кристалличности на уровне исходного СВМПЭ за счет образования сферолитоподобной структуры и уменьшении дефектов плавления при кристаллизации СВМПЭ. Протекание процессов окислительного структурирования СВМПЭ при термическом воздействии способствует усилению когезии макромолекул СВМПЭ на дублируемых поверхностях и адгезии на границе раздела фаз СВМПЭ и металлической сетки, используемой для нагрева в зоне соединения.
3. Установлено, что модифицирующие наполнители СВМПЭ играют роль зародышеобразователей для формирования развитых сферолитных структур в процессе кристаллизации СВМПЭ в результате термического воздействия магнитной индукцией и таким образом обеспечивают достаточно высокий уровень прочности, а также способствуют образованию ориентированных наноприфирилл при деформировании соединения, что является причиной улучшения его эластичности.

4. Экспериментально определены и предложены рациональные технологические параметры термического воздействия СВМПЭ и материалов на его основе с помощью электромагнитной индукции для получения качественных неразъемных соединений с заданным уровнем прочностных свойств, составляющим не менее 75% от исходного материала: температура процесса 250 °С, время нагрева 30 с, давление прижима 2,3 МПа. При этом режиме коэффициент сохранения прочности СВМПЭ составляет 96,9%, для материалов на его основе – более 78%.

Практическая значимость работы.

Впервые для получения неразъемных соединений СВМПЭ и модифицированных материалов на его основе предложена и доказана эффективность использования электромагнитной индукции.

Разработанная технология дает возможность получения габаритных и конструктивно сложных изделий из СВМПЭ и материалов на его основе. Глубина термического воздействия СВМПЭ не превышает 10 мм, что значительно меньше по сравнению с другими технологиями соединения термопластов (сварка горячим воздухом, нагревательной плитой и др.) и минимизирует деформацию изделий в процессе термического воздействия.

Результаты проведенных исследований приняты к использованию в компании «Терраника» в составе деталей ходовой части вездеходов. Получено 2 акта внедрения.

Определена наиболее перспективная область применения разработанного способа соединения: футеровка оборудования и конструкций горно-, нефтегазодобывающих, химических и строительных предприятий. В рамках НОЦ мирового уровня «Север – территория устойчивого развития» подготовлены предложения для АК «АЛРОСА» (ПАО) для изготовления футеровочных плит больших габаритов на горно-обогачительных оборудованьях.

Разработано устройство для соединения деталей из СВМПЭ, защищенное патентом РФ на полезную модель №184919 «Сварка СВМПЭ с помощью электромагнитной индукции».

Связь работы с Государственными научными программами и темами. Работа выполнена в рамках:

- Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ №122011100162-9 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН грант № 13.ЦКП.21.0016;

- проекта РФФИ № 19-38-90141 Аспиранты «Структурообразование в сварном шве при сварке изделий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и его композитов методом магнитной индукции»;

- Программы деятельности Научно-образовательного центра мирового уровня «Север – территория устойчивого развития».

Методология и методы исследования. Основными методами исследования в работе являлись растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и

инфракрасная спектроскопия. Используются стандартизованные методы исследования прочностных свойств, а также методы вычислительной математики и статистической обработки данных.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием стандартных методов исследования с применением современного оборудования, прошедшего метрологическую поверку; апробацией результатов; достаточной воспроизводимостью результатов экспериментов и статистической обработкой полученных данных.

Апробация результатов. Основные результаты исследований были представлены: на Всероссийской конференции научной молодежи «ЭРЭЛ-2019» (г. Якутск, 2019 г.), II Международной конференции «Сварка в России - 2020: современное состояние и перспективы» в рамках IX Евразийского Симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях низких климатических температур (г. Якутск, 2020 г.), международной научно-практической конференции «Горнодобывающая промышленность в 21 веке: вызовы и реальность» (г. Мирный, 2021 г.), IV научно-технический семинар «Сварка и контроль качества сварных соединений» (г. Якутск, 2022 г.).

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследований, проведении экспериментальных исследований и их анализе, подготовке публикации и формировании выводов по работе.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 8 публикациях, из них 4 статьи опубликованы в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 2 статьи – в журналах, включенных в базы данных цитирования *Web of Science* и *Scopus*, в одном патенте РФ и в научных трудах конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 144 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 170 использованных источников, 5 приложений, содержит 9 таблиц и 53 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, определены цель и задачи, которые необходимо решить для ее достижения, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы; положения, выносимые на защиту; показана связь с государственными научными программами.

В первой главе на основе литературных источников проведен обзор по СВМПЭ, включающий синтез, молекулярное строение, морфологию, свойства, способы модификации для улучшения эксплуатационных свойств, особенности переработки, а также перспективы применения СВМПЭ. Проведен анализ известных технологий получения НС, структуры и свойства НС термопластичных полимеров, в том числе СВМПЭ и композитов на его основе. По проведенному анализу выполнена постановка задач исследований.

Во второй главе представлены характеристики объектов, методы исследования, сведения о выбранной технологии соединения образцов

СВМПЭ с помощью электромагнитной индукции и разработанной математической модели теплового процесса в СВМПЭ при температурном воздействии электромагнитной индукцией.

В качестве исследуемого материала использовали СВМПЭ марки GUR-4150 с молекулярной массой $\sim 9,2$ млн. В качестве наполнителей применяли углеродные волокна (УВ) марки «Белум» (ОАО «Светлогорск Химволоконо», Беларусь), поверхность которых модифицирована слоем фторорганических соединений, диаметр волокон 7-10 мкм, длина волокон 50-500 мкм; базальтовые волокна (БВ) производства ООО «Завод базальтовых материалов» (г. Покровск РС (Я)), диаметр 8-10 мкм, средняя длина волокон - 30-90 мкм; природный молотый каолинит Намцырского месторождения Республики Саха (Якутия).

Физико-механические свойства определяли на испытательной разрывной машине «UTS-20K» (Германия) по ГОСТ Р 55142-2012 и ГОСТ 11262-2017. Качество неразъемных соединений оценивали по ГОСТ 16971-71.

Триботехнические характеристики (коэффициент трения, скорость массового изнашивания) были исследованы на универсальной машине трения ИИ-5018 по Р 50-54-107-88. Схема трения палец – диск, при удельном давлении 200 Н и скорости скольжения 0,5 м/с. Время испытания 3 ч.

Анализ структуры композитов осуществляли на оптическом микроскопе «NEOPHOT 2» (Zeiss, Германия), растровых электронных микроскопах (РЭМ) «Jeol JSM-7800F» (Tokyo Boeki Ltd, Япония) и «LEO EVO 50» (Zeiss, Германия); термодинамические параметры определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Германия); ИК-спектроскопические исследования проводили на приборе 7000 FT-IR фирмы «Varian» (США). Исследование фазового состава образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 на CuK_α -излучении.

Образцы соединяли между собой нагреванием с помощью электромагнитной индукции, технология защищена Патентом РФ №184919. Отличительной особенностью разработанной технологии получения НС, является то, что нагревание происходит исключительно в зоне стыка образцов, где находится ферромагнетик, что минимизирует деформацию изделия в объеме (рисунок 1).

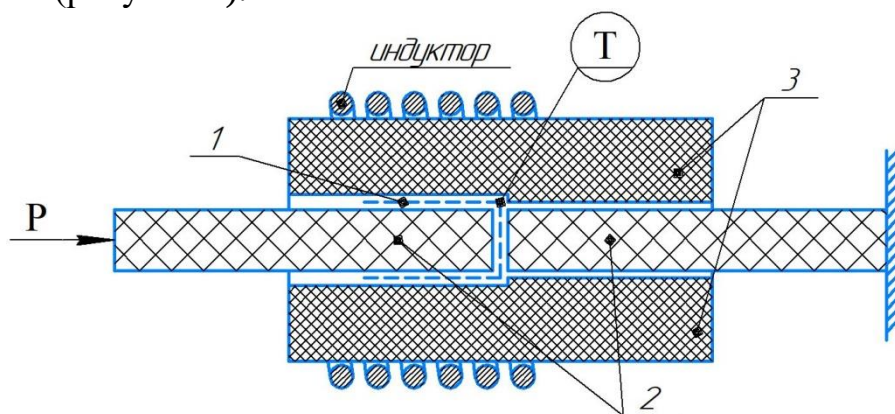


Рисунок 1 – Схема соединения образцов СВМПЭ.

Нагревательный элемент 1, который представляет собой ферромагнетик (тонкая металлическая сетка из стали марки 12Х18Н10Т), помещается между соединяемыми деталями из СВМПЭ 2, которые устанавливаются в разработанную пресс-форму 3, выполненного из материала, не влияющего на работу магнитного индуктора (политетрафторэтилена). При включении источника электромагнитной индукции индукционное поле нагревает ферромагнетик в зоне стыка соединения деталей из СВМПЭ до температуры соединения, а давление прижима P контролируется с помощью прижимного устройства. Температуру можно регулировать с помощью термопары T , помещенной вблизи зоны соединения деталей. Подъем температуры осуществляется в течение 3~7 минут. Потенциометром на блоке питания индуктора регулируется мощность и им же контролируется температура нагревания. Продолжительность выдержки при нагревании составляет 30 секунд, затем устройство индукционного излучателя отключается. Соединенные детали СВМПЭ оставляются в пресс-форме до завершения процесса кристаллизации.

В главе 2 также представлена математическая модель распределения температуры в объеме при нагревании электромагнитной индукцией, которая позволяет выделять зоны термического влияния для качественного исследования структуры материала. При моделировании использован метод конечных элементов, вычислительная программа разработана на языке программирования Python с использованием вычислительной платформы для уравнений в частных производных FEniCS. Сопоставлением расчетных и экспериментальных временных зависимостей температур в процессе нагревания установлено соответствие модели реальному тепловому процессу.

В третьей главе представлены результаты исследования структуры и физико-механические свойства неразъемного соединения СВМПЭ при термическом воздействии электромагнитной индукцией.

На рисунке 2 представлены макрофотографии соединенных образцов. При визуальном осмотре стыковых швов не выявлено внешних дефектов соединения при температурах нагрева 190, 210, 230, 250 °С. Соединения получились без наплывов, ширина шва одинакова. Для всех указанных выше температурных режимах характерна картина, представленная на рисунке 2а. Показано, что при температуре нагрева 270 °С наблюдаются хрупкие воскоподобные образования.



Рисунок 2 – Макрофотографии соединенных образцов: а – при температурах 190, 210, 230, 250 °С; б – при 270 °С

С помощью разработанной математической модели установлено, что выбранная технология соединения позволяет подвергать термическому воздействию СВМПЭ на глубину не более, чем 10 мм от сварного шва, что значительно меньше по сравнению с другими способами соединения (сварка горячим воздухом, нагревательной плитой и др.) и минимизирует деформацию изделий в процессе соединения.

Результаты исследования механических свойств соединенных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Механические свойства соединенных образцов

Материал	Температура соединения $T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{рм}}, \text{МПа}$	$\varepsilon_{\text{рр}}, \%$	$K, \%$
СВМПЭ монокристаллический	-	$26,1 \pm 1,5$	410 ± 20	-
СВМПЭ	190	$24,7 \pm 1,4$	29 ± 5	94,6
СВМПЭ	210	$25,9 \pm 1,5$	38 ± 7	99,2
СВМПЭ	230	$25,6 \pm 1,3$	169 ± 15	98,1
СВМПЭ	250	$25,3 \pm 1,5$	278 ± 12	96,9
СВМПЭ	270	$15,8 \pm 3,6$	150 ± 20	60,5

Примечание: $\sigma_{\text{рм}}$ – прочность при растяжении; $\varepsilon_{\text{рр}}$ – относительное удлинение при разрыве; K – коэффициент сохранения прочности.

Видно, что коэффициент сохранения прочности образцов при растяжении, соединенных при температурах 190, 210, 230 и 250 °С выше 94,6%. При температуре 270 °С снижение прочности значительно: значение коэффициента сохранения прочности ниже нормативного. Прежде всего это связано с тем, что в качестве материала пресс-формы использован политетрафторэтилен (ПТФЭ), который размягчается при температуре выше 260 °С, тем самым уменьшается давление прижима при нагревании. Второй причиной ухудшения прочности является то, что при таких высоких температурах у СВМПЭ начинается деструкция. Это подтверждено оптической микроскопией (рисунок 3). Видно, что повсеместно наблюдаются трещины в перегретой области материала.

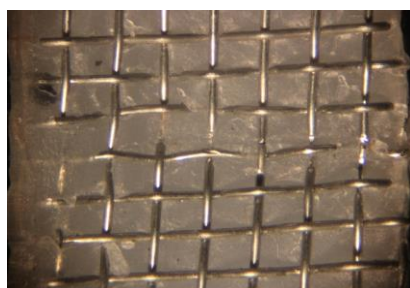


Рисунок 3 –
Макрофотография
образца,
соединенного при
температуре 270 °С
(а) и его
увеличенная часть
(б).

Из таблицы 1 видно, что при всех режимах соединения относительное удлинение образцов при разрыве снижается. Особенно значительное ухудшение этого показателя наблюдается для образцов, соединенных при температурах 190 и 210 °С – практически в 14 и 11 раз соответственно. При температурах соединения 230, 250 и 270 °С относительное удлинение снижается в 2.4, 1.5 и 2.7 раза соответственно.

Известно, что в большинстве случаев при реальных, даже экстремальных условиях эксплуатации полимерных изделий (также резинотехнических) реализуются деформации не выше 50–100%. Поэтому снижение относительного удлинения до 150% следует считать не критичным.

Структурные исследования позволили установить причины изменения механических свойств при неразъемном соединении образцов из СВМПЭ. Так, исследования сварного шва с помощью оптического микроскопа «НЕОРНОТ 2» показали (рисунок 4), что при температуре соединения 250 °С разрушение в основном произошло по полимеру СВМПЭ, это свидетельствует о прочном контакте расплавленного полимера и металлической сетки. В случае режима соединения при 190 °С, разрушение произошло по сетке из-за низкой адгезии СВМПЭ к стали и является причиной значительного снижения относительного удлинения у образцов, соединенных при температурах 190 и 210 °С.



а



б

Рисунок 4 –
Макрофотографии,
низкотемператур-
ных сколов швов
образцов из
СВМПЭ,
соединенных при:
а) 190 °С; б) 250 °С.
Увеличение $\times 20$.

Исследование соединенных образцов методом ДСК в сравнении с исходным (монокристаллическим) СВМПЭ показали, что энтальпия плавления образца (рисунок 5), полученного при 250 °С выше энтальпии плавления монокристаллического образца, что связано с увеличением скорости кристаллизации СВМПЭ.

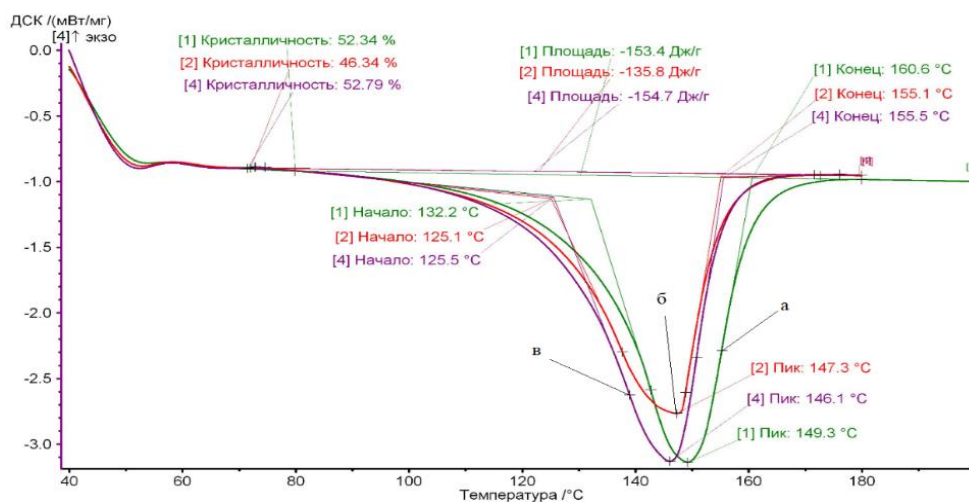


Рисунок 5 – Термограммы ДСК образцов СВМПЭ: а) монолитный; б) в зоне шва образца, соединенного при 190 °C; в) в зоне шва образца, соединенного при 250 °C.

Энтальпия плавления образца, полученного нагреванием при 190 °C ниже энтальпии плавления исходного полимера на 10%, что свидетельствует об увеличении в объеме матрицы механических напряжений и уменьшении степени кристалличности. Установлено, что степень кристалличности СВМПЭ в зоне соединения образца, полученного при 190 °C ниже степени кристалличности монолитного образца. Степень кристалличности образца, соединенного при 250 °C, практически на одном уровне со степенью кристалличности монолитного образца, что указывает о высокой степени структурирования СВМПЭ в процессе соединения, приводящей к образованию прочного соединения. Это подтверждают также результаты исследования с помощью рентгеновской дифрактометрии (рисунок 6).

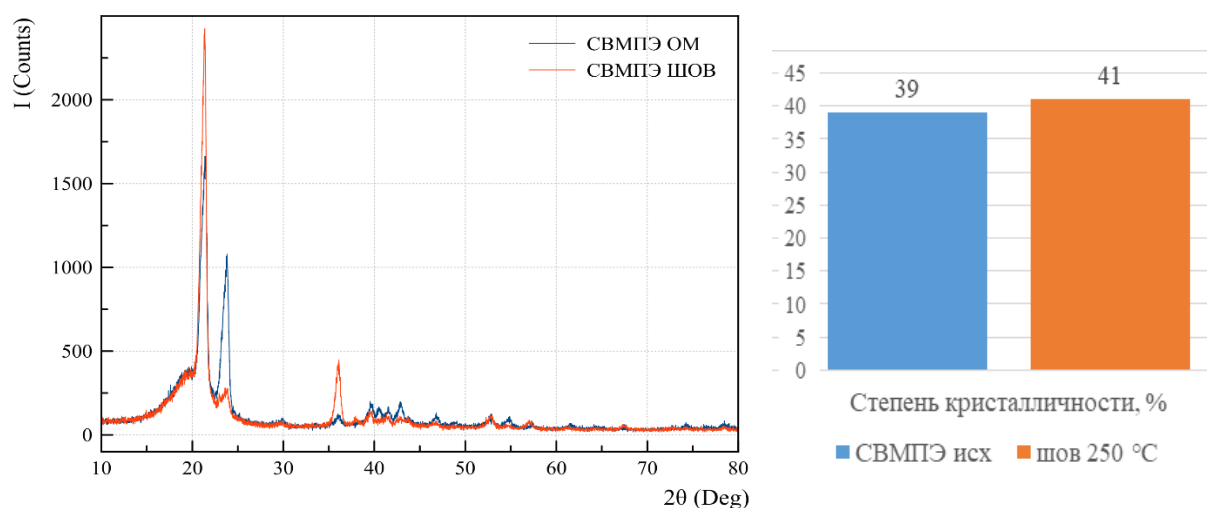


Рисунок 6 – Дифрактограммы и степень кристалличности образцов

На рисунках 7-10 представлены микрофотографии шва и околошовных зон соединенных образцов, а также исходного СВМПЭ, полученные с помощью РЭМ. Видно (рисунки 7 и 9), что при увеличении $\times 300$ в исходном материале наблюдаются структуры, которые фиксированы во всех зонах. При

дальнейшем увеличении (рисунки 8 и 10) установлено, что эти структуры являются дефектами плавления в виде пористых образований, причем в исходном материале они наиболее выражены. Таким образом, можно сделать вывод, что повторный нагрев и прессование, которые сопровождают ~~сварку~~ соединение образцов, приводят к значительному уменьшению количества и размеров дефектов плавления в зоне соединения. Это особенно заметно на микрофотографиях образцов, соединенных при 250 °С, для которых характерна более сглаженная морфология.

На рисунке 11 представлены ИК-спектры СВМПЭ в монолите и в зоне сварного шва (температура соединения 250 °С). Зарегистрированы дуплеты, характерные для полиэтилена. (2915, 2848, 1464 см^{-1}). Установлено появление пиков 1747, 1739, 1716, 1698 1647 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям карбонильных групп. Наличие пика 1630 см^{-1} свидетельствует о кратной связи $\text{C}=\text{C}$.

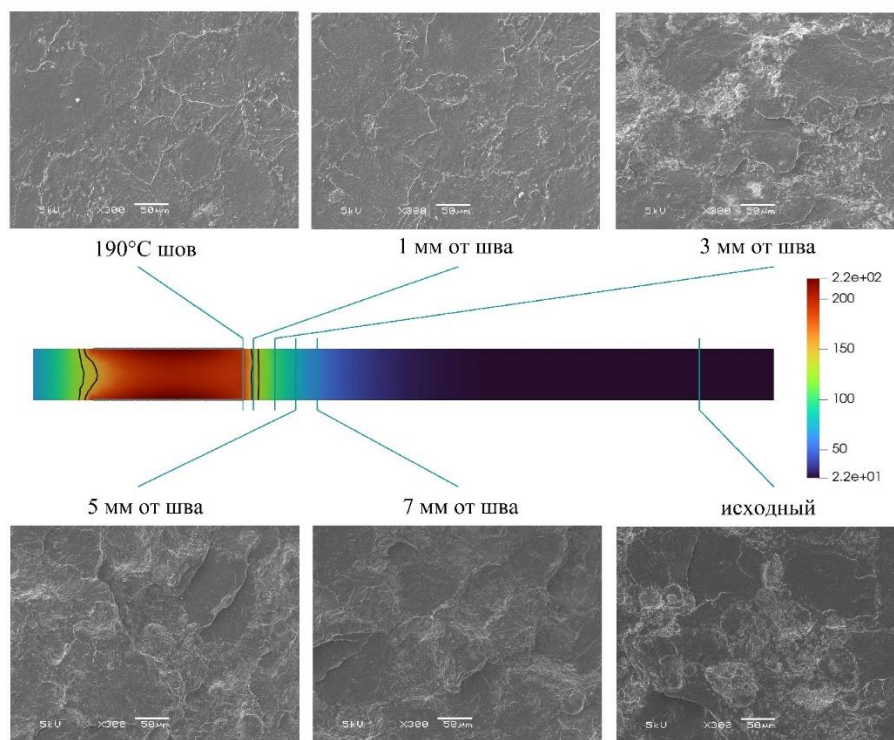


Рисунок 7 - Микрофотографии шва и околошовных зон образцов, соединенных при температуре 190 °С, а также исходного СВМПЭ, полученные с помощью РЭМ с 300-кратным увеличением.

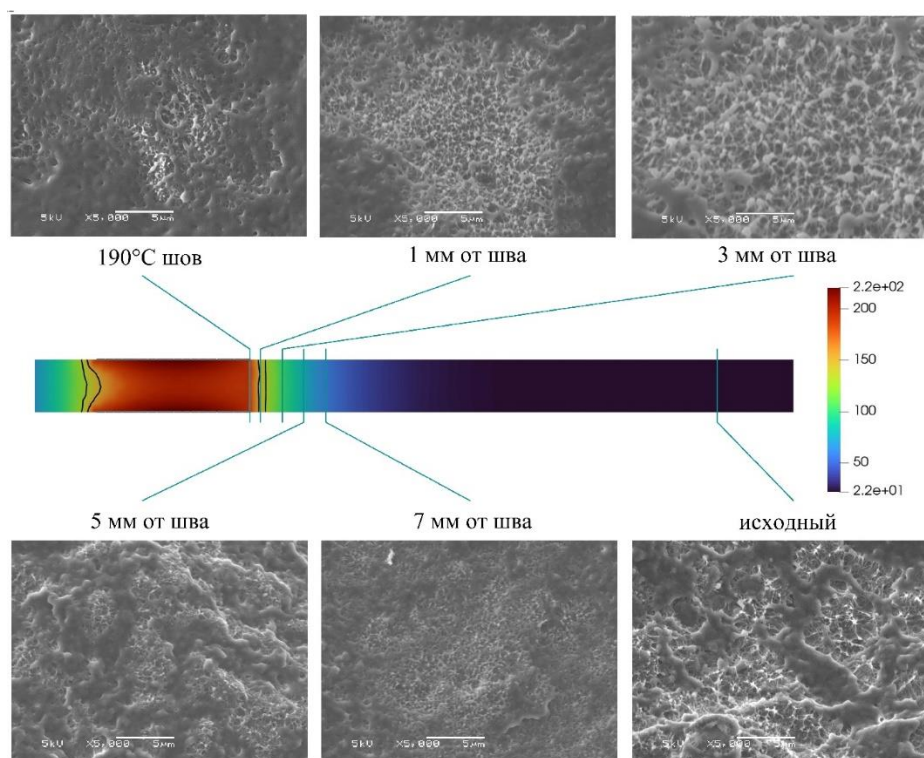


Рисунок 8 - Микрофотографии шва и околошовных зон образцов, соединенных при температуре 190 °С, а также исходного СВМПЭ, полученные с помощью РЭМ с 5000-кратным увеличением.

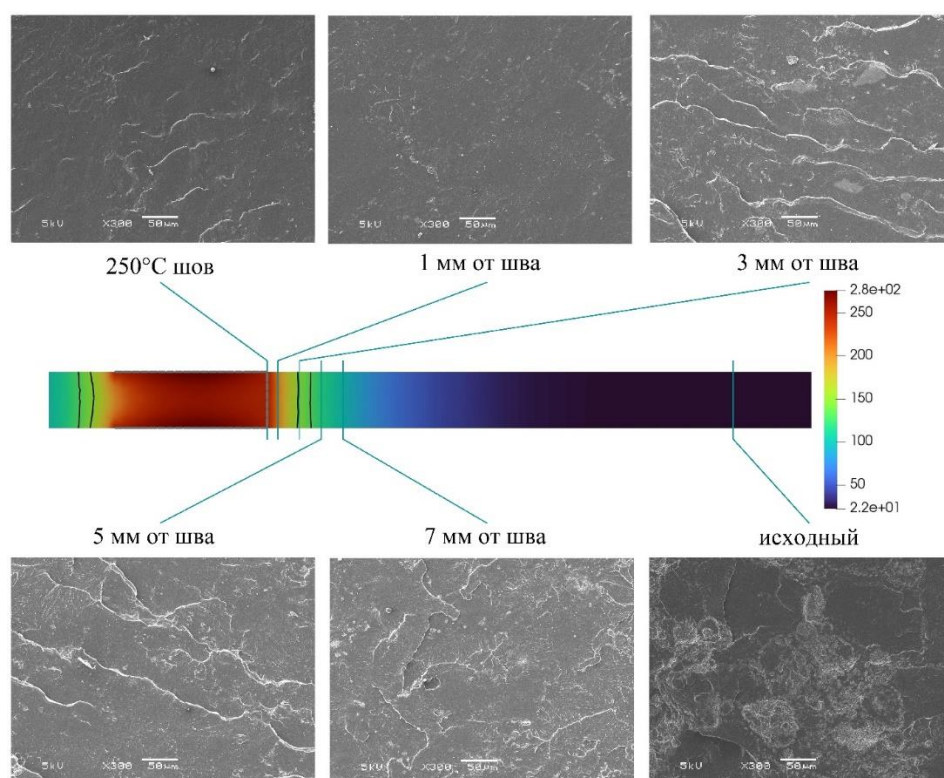


Рисунок 9 - Микрофотографии шва и околошовных зон образцов, соединенных при температуре 250 °С, а также исходного СВМПЭ, полученные с помощью РЭМ с 300-кратным увеличением.

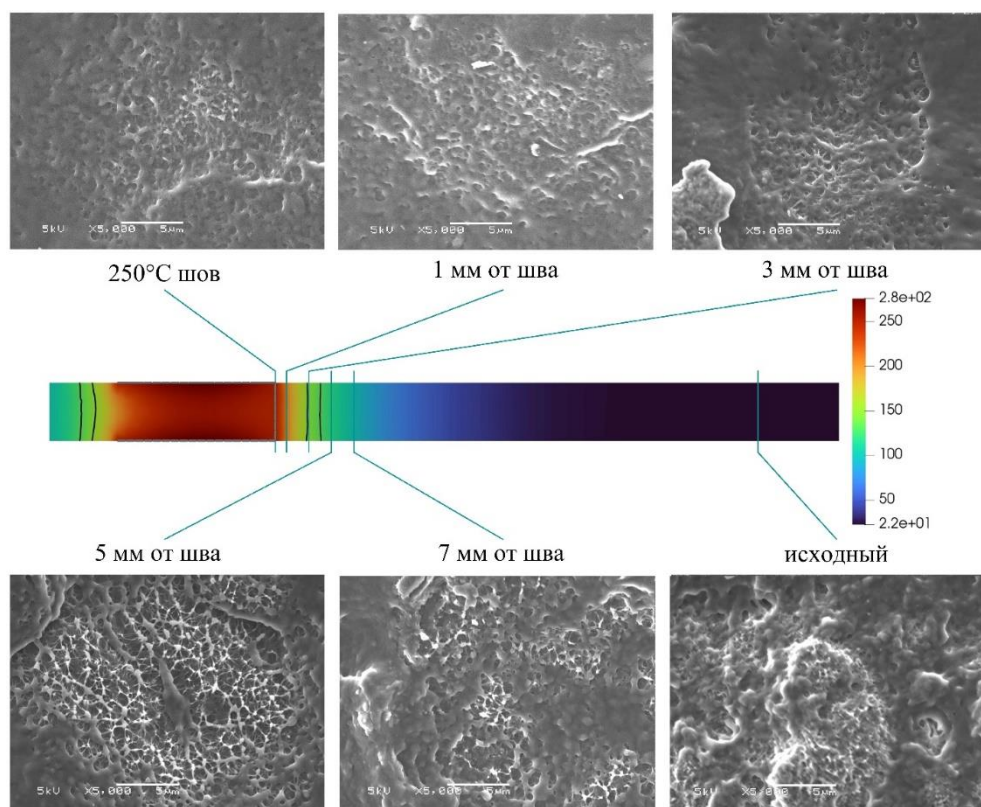


Рисунок 10 - Микрофотографии шва и околошовных зон образцов, соединенных при температуре 250 °С, а также исходного СВМПЭ, полученные с помощью РЭМ с 5000-кратным увеличением.

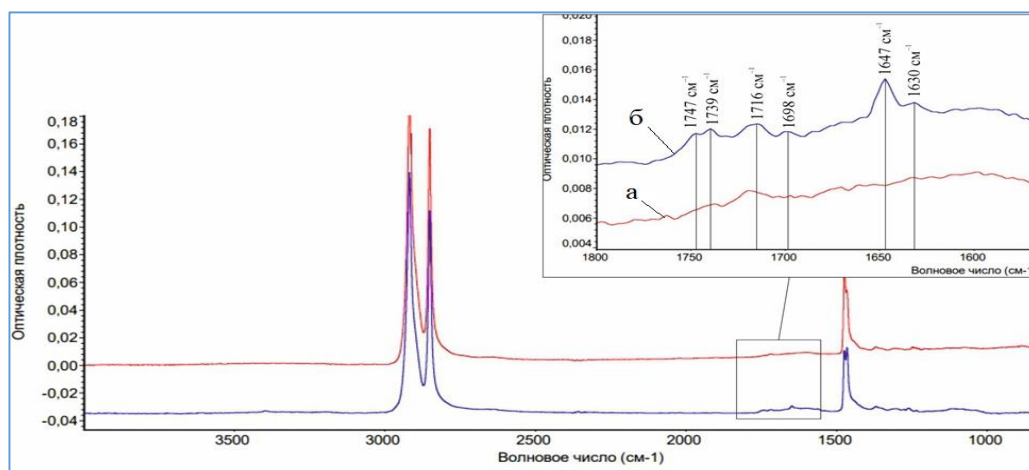
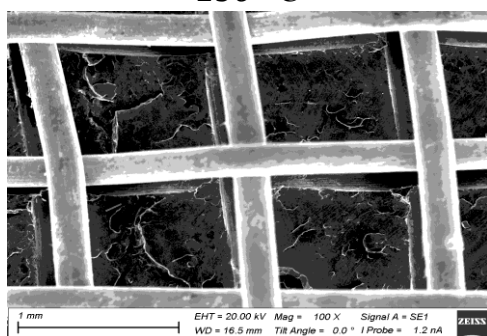


Рисунок 11 - ИК-спектры исходного СВМПЭ (а) и образца, соединенного при 250 °С в зоне шва (б).

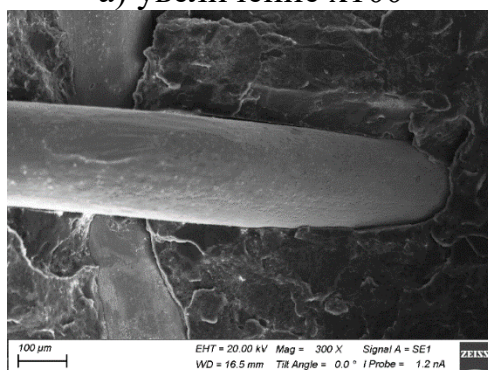
Появление на поверхности СВМПЭ пиков, соответствующих окисленным группам, является экспериментальным подтверждением участия кислорода в процессе нагревания, что усиливает когезию (межмолекулярное взаимодействие макромолекул СВМПЭ) на дублируемых поверхностях и повышает адгезию на границе раздела фаз СВМПЭ – металл за счет образования новых химических связей.

Исследования адгезионного взаимодействия СВМПЭ и металлической сетки с помощью РЭМ подтверждают результаты оптической микроскопии. На микрофотографиях образца, соединенного при 250 °С (рисунок 12 б, г) выявлены зоны сцепления фрагментов сетки в объеме материала матрицы и наслоения матрицы на металлическую сетку. В образце, соединенном при 190 °С (рисунок 12 а, в), наблюдается полный отрыв металлической сетки от полимерной матрицы, что свидетельствует об отсутствии адгезии между ними. При режиме нагревания 250 °С (рисунок 12 е) наблюдаются четко оформленные сферолитоподобные элементы надмолекулярной структуры, которые, как предполагается, и обеспечивают лучшие прочностные характеристики СВМПЭ в зоне соединения. Выраженных сферолитов при температуре нагревания 190 °С не наблюдается.

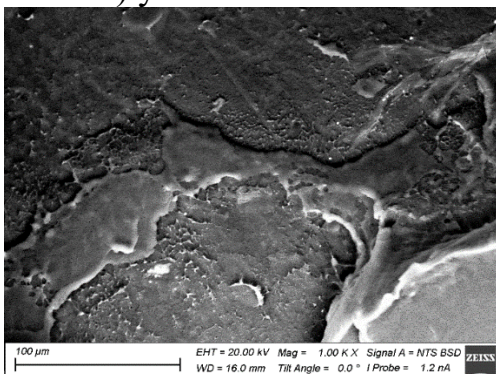
190 °С



а) увеличение x100

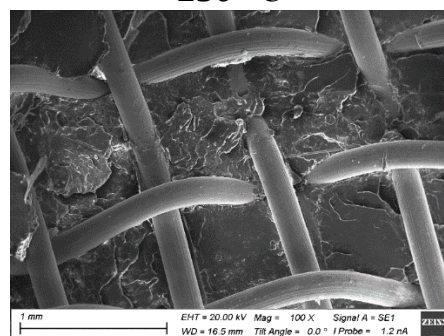


в) увеличение x300

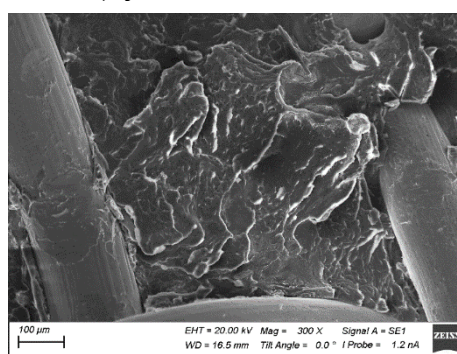


д) увеличение x1000

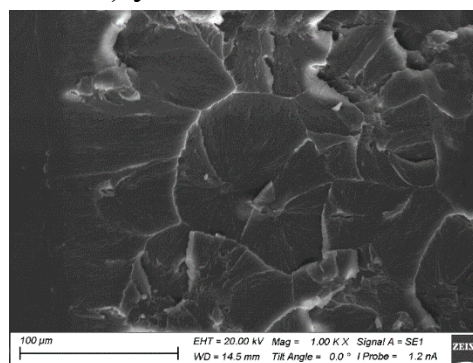
250 °С



б) увеличение x100



г) увеличение x300



е) увеличение x1000

Рисунок 12 - Микрофотографии РЭМ швов образцов СВМПЭ, соединенных при 190 °С: а), в), д); 250 °С: б), г), е).

Таким образом, определен рациональный технологический режим неразъемного соединения СВМПЭ с помощью электромагнитной индукции: температура 250 °С, время нагрева 30 сек, давление прижима 2,3 МПа, обеспечивающий высокое качество соединения ($K=96,9\%$).

В четвертой главе представлены результаты влияния термического воздействия электромагнитной индукцией на физико-механические свойства и структуру модифицированных материалов (композитов) на основе СВМПЭ. В качестве объектов исследования выбраны композиты, которые разработаны или разрабатываются в Институте проблем нефти и газа СО РАН. Для исследований влияния разработанной технологии соединения выбраны материалы на основе СВМПЭ с модифицирующими наполнителями – каолинитом, углеродными (УВ) и базальтовыми волокнами (БВ). Больше внимание уделено композитам, модифицированным углеродными волокнами «Белум», так как автор представляемой работы принимал участие в их создании.

Физико-механические и триботехнические характеристики модифицированного СВМПЭ в зависимости от концентрации УВ приведены в таблице 2. Видно, что модификация привела к повышению относительного удлинения при сохранении прочности, а также к снижению скорости массового изнашивания до 3,5 раз.

Установлено снижение коэффициента трения композитов по сравнению с исходным полимером. Однако наблюдается тенденция повышения значений коэффициента трения при повышении концентрации УВ, что связано с увеличением количества УВ на поверхности трения. Снижение скорости массового изнашивания имеет колебательный характер в зависимости от концентрации наполнителя в полимерной матрице, что, скорее всего, связано с неравномерным распределением частиц УВ в полимерной матрице.

Таблица 2 – Физико-механические и триботехнические характеристики композитов на основе СВМПЭ и углеродных волокон

Композит	ε_p , %	σ_{pm} , МПа	I , мг/ч	f
СВМПЭ (Gur-4150)	280	36	0,53	0,30
СВМПЭ + 1 мас.% УВ «Белум»	305	33,3	0,16	0,16
СВМПЭ + 2 мас.% УВ «Белум»	310	35,0	0,15	0,20
СВМПЭ + 3 мас.% УВ «Белум»	300	32,8	0,19	0,23
СВМПЭ + 5 мас.% УВ «Белум»	290	36,0	0,16	0,27
СВМПЭ + 10 мас.% УВ «Белум»	260	35,0	0,20	0,27

Примечание: σ_{pm} – прочность при растяжении; ε_{pp} – относительное удлинение при разрыве; I – скорость массового изнашивания, f – коэффициент трения.

Считается, что при малой концентрации наполнителя в полимерных композитах граничные слои удаленных друг от друга частиц наполнителя не представляют собой топологически выделенной в объеме композита

самостоятельной фазы, способной оказывать влияние на его свойства. При этом повышение относительного удлинения композитов при малом наполнении (1-3 мас.% УВ) предположительно может указывать на то, что частицы УВ располагаются преимущественно в аморфных областях по границам надмолекулярных образований СВМПЭ. При таком концентрировании наполнителя может также изменяться конформационный набор проходных цепей макромолекул СВМПЭ, влияя тем самым на их молекулярную подвижность и деформационные свойства.

С повышением степени наполнения отдельные частицы в композите сближаются, и их граничные слои начинают взаимодействовать между собой, образуя в зазорах между частицами пленочную структуру матрицы, которая характеризуется повышенной прочностью по сравнению со структурой в объеме за счет ориентационной упорядоченности и повышенной кристалличности.

Также такой характер изменения скорости массового изнашивания связан с концентрированием частиц наполнителя на поверхности трения. При этом частицы твердого наполнителя выступая над поверхностью трения воспринимают на себя большую часть общей нагрузки, а гидрофобное фторорганическое покрытие на поверхности УВ должно способствовать усилению взаимодействия УВ с матрицей СВМПЭ, препятствуя течению поверхностного слоя СВМПЭ и достаточно сильному удерживанию УВ на поверхности СВМПЭ при трении.

Таким образом, на основании проведенных исследований показана перспективность использования углеродных волокон марки «Белум» в качестве армирующего наполнителя СВМПЭ с целью получения новых составов композитов с высокими триботехническими характеристиками, предназначенные для эксплуатации в условиях ограниченной смазки или сухого трения. Лучший комплекс свойств получен при наполнении 5 мас.% УВ.

Неразъемное соединение композитных образцов проводили при температуре 250 °С, времени нагрева 30 сек, давлении прижима 2,3 МПа, Внешний вид образцов представлен на рисунке 13. Видно, что образцы не имеют внешних дефектов.

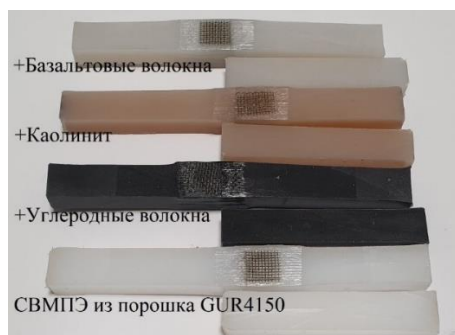


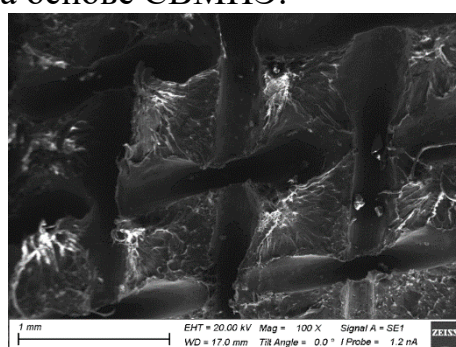
Рисунок 13 – Фотографии соединенных образцов из модифицированного СВМПЭ.

В таблице 3 представлены механические характеристики соединенных композитных образцов на основе модифицированного СВМПЭ.

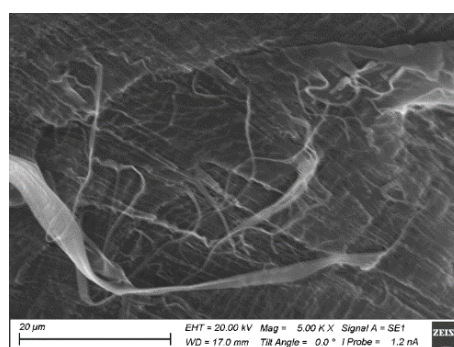
Таблица 3 – Физико-механические свойства композитных образцов, соединенных при 250 °С

Материал	σ_{pm} , МПа	ε_{pp} , %	K , %
СВМПЭ монолитный	26,1±1,5	410±20	-
СВМПЭ	25,3±1,5	278±12	96,9
СВМПЭ + 5мас. % БВ	20,4±1,5	408±23	78,1
СВМПЭ + 5мас. % каолинит	20,4±1,5	413±18	78,1
СВМПЭ + 5мас. % УВ	20,6±1,9	336±35	78,9

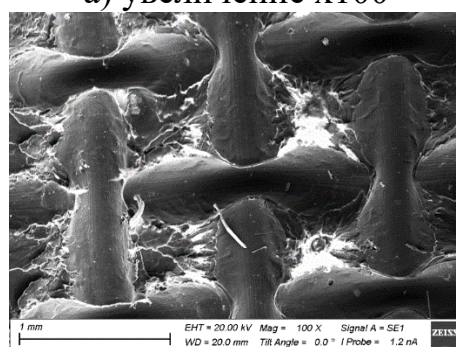
На рисунке 14 приведены микрофотографии зоны разрыва композитных образцов на основе СВМПЭ.



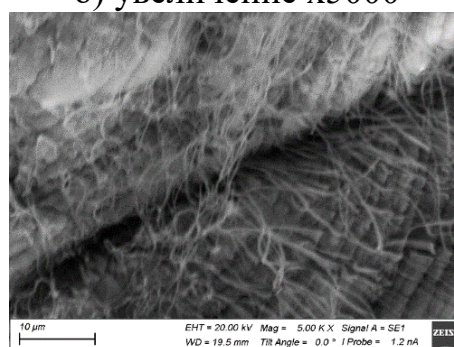
а) увеличение x100



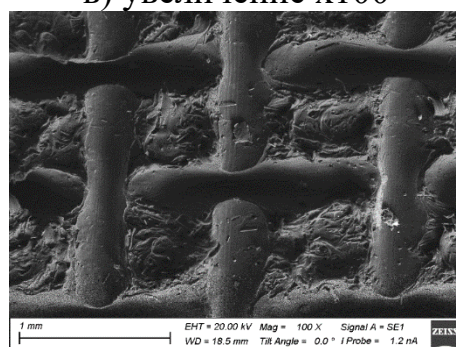
б) увеличение x5000



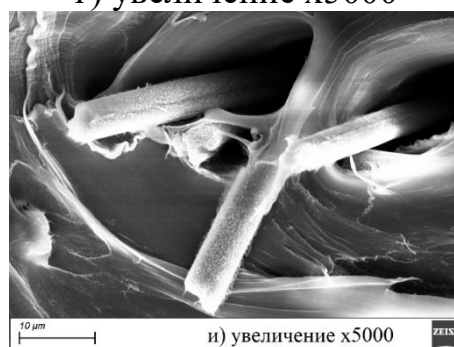
в) увеличение x100



г) увеличение x5000



д) увеличение x100



е) увеличение x5000

Рисунок 14 – Микрофотографии РЭМ мест разрыва соединений композитных образцов на основе СВМПЭ, модифицированных: а,б – 5 мас. % базальтового волокна; в, г – 5 мас. % каолинита; д, е – 5 мас. % углеродного волокна марки «Белум»

«СВМПЭ – металл», «модификатор – металл». Из этих структур выделяется граница раздела фаз «модификатор – металл», так как все остальные, как показали ранее проведенные исследования, не приводят к снижению прочности. Рисунки 14 д-е подтверждают это предположение: видно, что разрушение композита в сварном шве происходит за счет разрушения волокон по сетке.

В таблице 4 представлены результаты рентгенографических исследований композитов на основе СВМПЭ. Видно, что степень кристалличности в зоне соединения выше для всех исследованных материалов.

Таким образом, как и в случае с СВМПЭ без модификаторов, повторный нагрев материала приводит к некоторому повышению степени кристалличности и является одной из причин достаточно высокого сохранения прочности материала в зоне соединения.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что во всех спектрах отсутствуют пики, характерные для карбонильных групп. Это свидетельствует о том, что модифицирование предотвращает (ингибирует) окислительные реакции до и после соединения в отличие от картины, наблюдаемой для СВМПЭ без модификаторов. Так как образование таких групп способствует лучшему взаимодействию на границах раздела фаз «СВМПЭ – металл», то результаты, полученные с помощью ИК-спектроскопии также объясняют меньшую прочность соединения для модифицированных материалов по сравнению с прочностью ненаполненного СВМПЭ.

Таблица 4 – Степень кристалличности образцов

Образец	Степень кристалличности, %	
	в монолите	в зоне шва
Исходный СВМПЭ	39	41
СВМПЭ + 5мас. % БВ	33	36
СВМПЭ + 5мас. % каолинит	34	42
СВМПЭ + 5мас. % УВ	40	40

В пятой главе определены основные области применения разработанного способа соединения. По результатам представленных исследований сформировано предложение в АК «АЛРОСА» (ПАО) для использования разработанной технологии для футеровки технологического оборудования при транспортировке алмазонасной руды (бункера, кузова самосвалов).

Технология получения неразъемных соединений внедрена в компании ООО «Глобал Терраника» для изготовления деталей ходовой части вездехода «Terranica DREAMTRACK» с получением двух актов о внедрении. Применение такой технологии позволило использовать для изготовления рычага подвески промышленные листы СВМПЭ с меньшей толщиной и более

высокого качества. При этом, стальная сетка, играющая роль нагревательного элемента при термическом воздействии, при эксплуатации изделия служит также армирующим элементом. Использование такой технологии при обрезаивании катков позволяет повысить мягкость хода и снизить уровень шума вездехода.

Предложены пути усовершенствования разработанной технологии для получения неразъемного соединения материалов на основе СВМПЭ с помощью электромагнитной индукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решена научно-практическая задача по установлению закономерностей формирования структуры и свойств неразъемного соединения из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и материалов на его основе, получаемых в условиях термического воздействия электромагнитной индукцией:

1. Разработана технология соединения деталей СВМПЭ с помощью электромагнитной индукции. Установлено, что рациональным режимом для СВМПЭ марки GUR 4150 является термическое воздействие электромагнитной индукцией при температуре 250 °С, времени нагрева 30 с при давлении 2,3 МПа. Показано, что при этом режиме сохранение прочности сварного шва для СВМПЭ составляет 96,9%, для его композитов – более чем 78%.
2. Методами ДСК и рентгеновской дифрактометрии показано, что степени кристалличности монолитного СВМПЭ и сварного шва, полученного при выбранном рациональном режиме, практически одинаковы, что является причиной образования прочного соединения.
3. Методами ИК-спектроскопии и РЭМ установлено, что при термическом воздействии электромагнитной индукцией в СВМПЭ протекают процессы окислительного структурирования, которые приводят к повышению когезии СВМПЭ на дублируемых поверхностях и адгезии на границе раздела фаз «СВМПЭ – металлическая сетка».
4. С помощью разработанной математической модели показано, что локализация термического воздействия электромагнитной индукцией происходит на глубину материала СВМПЭ не более чем на 10 мм от сварного шва, что значительно меньше по сравнению с другими способами (сварка горячим воздухом, нагревательной плитой и др.) и минимизирует деформацию изделий в процессе соединения. Кроме того, в результате соединения образцов наблюдается снижение количества, размеров и уменьшение дефектов плавления в виде пористых образований в зоне соединения.
5. Показано, что коэффициент сохранения прочности соединений при термическом воздействии с помощью электромагнитной индукции на СВМПЭ, модифицированного каолином, углеродными и базальтовыми волокнами, ниже у композитов, чем у немодифицированного СВМПЭ. Выявлено, что причиной этого является ингибирование окислительных

процессов в присутствии выбранных модификаторов и, как следствие, снижение когезии СВМПЭ на дублируемых поверхностях и адгезии на границе раздела фаз «СВМПЭ – металлическая сетка»

6. Показано, что в процессе пластической деформации модифицированных материалов на основе СВМПЭ присутствуют ориентированные по направлению разрыва нанофибриллы СВМПЭ, что объясняет сохранность эластичности образцов по показателю относительного удлинения при разрыве.

7. Определены основные области применения разработанной технологии получения неразъемного соединения. По результатам представленных исследований сформировано предложение в АК «АЛРОСА» (ПАО). Разработанная технология соединения внедрена в компании ООО «Глобал Терраника» для изготовления деталей ходовой части вездехода «Terranica DREAMTRACK», получено 2 акта внедрения. Предложены пути усовершенствования разработанной технологии получения неразъемного соединения с помощью электромагнитной индукции для соединения различных изделий и использования стальной сетки как армирующего элемента.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Колесова Е.С. Разработка композитов триботехнического назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Е.С. Колесова, О.В. Гоголева, П.Н. Петрова, М.А. Маркова, **А.А. Чириков** // Материаловедение. – 2020. – № 9. – С. 34-37.

2. Соколова М.Д. Технологические приемы совершенствования композитов со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом для арктического применения / М.Д. Соколова, П.Н. Петрова, О.В. Гоголева, Н.В. Шадрин, М.Л. Давыдова, **А.А. Чириков** // Химическая технология. – 2021. – Т. 22(10). – С. 458-464.

3. Соколова М.Д. Сварка сверхвысокомолекулярного полиэтилена и его композита для повышения герметизации футеровочных покрытий / М.Д. Соколова, **А.А. Чириков**, О.В. Гоголева, И.В. Зырянов // Вопросы материаловедения. – 2022. – №2(110). – С. 102-110.

4. **Чириков А.А.** Изучение структурообразования в сварном шве при сварке сверхвысокомолекулярного полиэтилена с применением технологии магнитной индукции / **А.А. Чириков**, М.Д. Соколова, О.В. Гоголева, А.Л. Федоров // Сварка и диагностика. – 2021. – № 4. – С. 36-39.

Публикации в зарубежных и переводных рецензируемых изданиях (Web of Science, Scopus):

5. Kolesova E.S. Developing triboengineering composites based on ultra-high molecular weight polyethylene / E.S. Kolesova, O.V. Gogoleva, P.N. Petrova,

M.A. Markova, **A.A. Chirikov** // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – Vol. 12(4). – P. 885-888.

6. **Chirikov A.A.** Development of method for welding of ultra-high molecular weight polyethylene by electromagnetic induction / **A.A. Chirikov**, M.D. Sokolova, O.V. Gogoleva // Procedia Structural Integrity. 9. Сер. "9th Eurasian Symposium on the Problems of Strength and Resource in low Climatic Temperatures, EURASTRENCOLD 2020". – 2020. – P. 23-27.

Патенты:

7. Патент на полезную модель RU 184919 U1 от 14.11.2018 г. Заявка № 2018121879 от 13.06.2018 г. Шадрин Н.В., **Чириков А.А.**, Федоров А.Л., Антоев К.П., Соколова М.Д. Устройство для сварки сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Статьи в сборниках трудов конференций и прочих изданиях:

8. Соколова М.Д. Сварка сверхвысокомолекулярного полиэтилена и его композитов для повышения герметизации футеровочных покрытий / М.Д. Соколова, **А.А. Чириков**, О.В. Гоголева, И.В. Зырянов // В книге: Горнодобывающая промышленность в 21 веке: вызовы и реальность. Сборник тезисов докладов международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию института "Якутнипроалмаз" АК "АЛРОСА". – Мирный, 2021. – С. 155-156.