

ПОЛИМЕРНЫЕ И ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.743:539.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-6-289-35-39

А. В. Казуров, Н. А. Адаменко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДА, НАПОЛНЕННОГО БРОНЗОЙ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: av.kazurov@mail.ru

Проведены сравнительные исследования влияния давления взрывного прессования и последующего спекания на термомеханические свойства полиимида, наполненного 10 и 30 % бронзы. Давление взрывного прессования в ударном фронте составляло 0,2–0,3 ГПа и 0,4–0,5 ГПа. Установлено снижение термомеханических деформаций и повышение температур размягчения наполненного полиимида при увеличении давления взрывного прессования и последующем спекании в замкнутом объеме, что связывается с усилением адгезионного взаимодействия.

Ключевые слова: полиимид ПМ-69, дисперсная бронза, взрывное прессование, давление, спекание, термомеханические свойства

A. V. Kazurov, N. A. Adamenko

STUDY OF THE INFLUENCE OF EXPLOSIVE COMPRESSION PRESSURE ON THE STRUCTURE AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE FILLED WITH BRONZE

Volgograd State Technical University

Comparative studies of the influence of explosive pressing pressure and subsequent sintering on the thermomechanical properties of polyimide filled with 10 and 30% bronze were carried out. The explosive compaction pressure in the shock front was 0.2-0.3 GPa and 0.4-0.5 GPa. A decrease in thermomechanical deformations and an increase in softening temperatures of filled polyimide with an increase in explosive pressing pressure and subsequent sintering in a closed volume have been established, which is associated with an increase in adhesive interaction.

Keywords: polyimide PM-69, dispersed bronze, explosive pressing, pressure, sintering, thermomechanical properties

Расширение использования в узлах трения термостойкого термопластичного полиимида (ПИ), обладающего высокими механическими и антифрикционными свойствами [1], требует повышения его тепло- и износостойкости. Эту проблему частично решают введением в ПИ до 30 % об. углеродных, стеклянных или металлических дисперсных веществ, что позволяет повысить в 1,2–1,5 раза его твердость и износостойкость, однако из-за низкого адгезионного взаимодействия прочность при растяжении и ударная вязкость снижаются в 1,1–1,3 раза,

что не позволяет создавать изделия с высокой конструктивной прочностью [2–4].

Перспективным способом получения наполненных полимеров является взрывное прессование (ВП), обеспечивающее одновременно формование, активацию и консолидацию компонентов [5; 6]. Однако важно правильно выбрать интенсивность взрывного прессования порошковых полимерных смесей, так как при недостаточных параметрах адгезионное взаимодействие не усиливается, а при избыточных параметрах происходит деструкция полимера [5]. Учитывая,

что перспективным наполнителем ПИ является порошковая оловянная бронза, обеспечивающая улучшенные антифрикционные, противоизносные и коррозионностойкие свойства [1; 2; 4], то целью работы являлось изучение влияния давления взрывного прессования на структуру и термомеханические свойства полиимида, содержащего 10 и 30 % об. бронзы.

Материалы получали взрывным прессованием в цилиндрических ампулах диаметром 25 мм и высотой 150 мм порошковых смесей полиимида ПМ-69 (ГОСТ 25288–82) и порошковой бронзой ПР-БрО5Ц5С5 (ГОСТ 28377–89) с размером частиц от 14–150 мкм и содержанием 10 и 30 % об. Предварительно порошок бронзы промывали в этаноле и сушили на воздухе при комнатной температуре. Объемные пропорции в КМ обеспечивали сухим смешиванием навесок заданной массы (с точностью до 0,01 г.), взвешенных на лабораторных электронных весах *Ohaus*-123. Пористость порошковых смесей перед ВП составляла 30–40 %. Интенсивность ВП варьировали путем изменения мощности заряда взрывчатого вещества. По характеристикам заряда взрывчатого вещества и порошковой смеси с помощью методики [7] были рассчитаны давления в ударном фронте, которые составили $P_1 = 0,2–0,3$ ГПа (низкие) и $P_2 = 0,4–0,5$ ГПа (высокие). После взрывного прессования КМ спекали в электропечи *SNOL* 8,2/1100 в естественной атмосфере как в свободном состоянии, так и в обжатых ампулах (в замкнутом объеме) при температуре 390 °С с выдержкой 165 минут после чего охлаждали вместе с печью.

Плотность (ρ) измеряли гидростатическим взвешиванием на аналитических весах *Shinko HTR-220CE* согласно ГОСТу 15139–69. Пористость определяли путем соотношения экспериментальной и теоретической плотности. Теоретическую плотность рассчитывали по правилу смеси (плотности бронзы $\rho_{бр} = 8900$ кг/м³ и ПМ-69 $\rho_{ПМ-69} = 1400$ кг/м³). Микроструктуры материалов получали с помощью оптического микроскопа (ОМ) *Olympus 61BX* в отраженном свете и атомно-силового микроскопа (АСМ) *Solver PRO* контактным методом на полированных и нетравленных шлифах. По микроструктурам определяли равномерность распределения фаз, плотность их взаимодействия и допол-

нительно контролировали их количество с помощью программного обеспечения *AnalySYS* к микроскопу *Olympus 61BX*.

Термомеханический анализ (ТМА) проводили на приборе *Netzsch 402 F3 Hyperion* по общепринятой методике [8], включающей измерение деформаций при вертикальном внедрении цилиндрического индентора диаметром 1 мм в центр образца (высотой 2 мм и диаметром 5 мм) под нагрузкой 1 Н при нагреве со скоростью 3°С/мин в потоке молекулярного азота до температуры термической деструкции полиимида – 450 °С [1], точность измерения составляла 0,125 нм. Температуры размягчения t_1 и t_2 и соответствующие им деформации (ε_1 , ε_2) определяли по характерным изгибам термомеханических кривых с помощью программного обеспечения *Proteus 61*. Приведенные термомеханические кривые являются результатом аппроксимации экспериментальных данных, полученных при испытании не менее 3 одинаковых образцов.

Установлено, что плотность наполненного ПИ достигает высоких значений даже после ВП низкими давлениями (табл. 1), что на 5–7 % ниже теоретической плотности. Увеличение давлений взрывного прессования до 0,4–0,5 ГПа приводит к предельному уплотнению прессовок с остаточной пористостью не более 2–5 %, что согласуется с микроструктурами (рис. 1, а), на которых округлые частицы бронзы равномерно распределены в полиимидной матрице, не имеющей явно выраженных пор и расслоений.

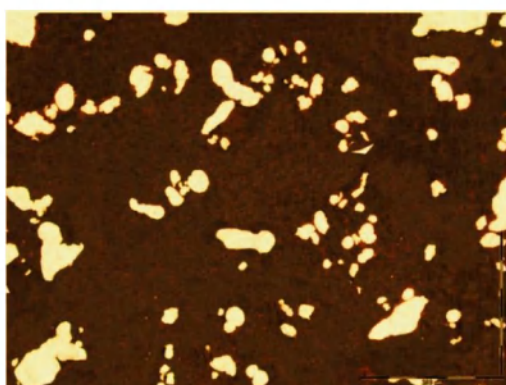
После спекания в свободном объеме (табл. 1) в зависимости от содержания металла происходит падение плотности (на 5–10 %) наполненного полиимида, полученного ВП низкими давлениями, что вероятно связано с межфазным расслоением [6] из-за большой разницы в термических коэффициентах расширения фаз, несвязанных прочным адгезионным взаимодействием. Негативные последствия теплового воздействия устраняются при спекании в условиях теплового сжатия (в замкнутом объеме), что позволяет даже снизить остаточную пористость до уровня прессовок, полученных высокими давлениями (2–5 %). Учитывая это после ВП высокими давлениями прессовки спекали только в обжатых ампулах, что обеспечивало плотный межфазный контакт (рис. 1, б).

Таблица 1

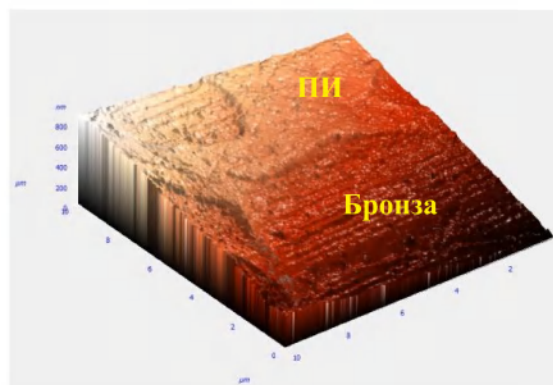
Плотность (ρ) и пористость (Π) полиимида, наполненного бронзой, полученного взрывным прессованием различными давлениями

Содержание бронзы, % об.	P , ГПа	Спекание*	ρ , кг/м ³	Π , %
10	0,2–0,3	–	2043	5
		+ (С.О.)	1940	10
		+ (З.О.)	2086	3
	0,4–0,5	–	2107	2
		+ (З.О.)	2128	1
30	0,2–0,3	–	3394	7
		+ (С.О.)	3055	16
		+ (З.О.)	3467	5
	0,4–0,5	–	3465	5
		+ (З.О.)	3504	4

* С.О. – свободный объем, З.О. – замкнутый объем



а (х 200) ОМ



б (х 7300) АСМ

Рис. 1. Микроструктуры полиимида, содержащего 10 (а) и 30 % (б) бронзы, после ВП высокими ($P=0,4-0,5$ ГПа): темное – ПИ; светлое – бронза

Термомеханические испытания образцов, полученных ВП низкими давлениями без спекания и со спеканием в свободном объеме, обнаружили схожее поведение термомеханиче-

ских кривых (рис. 2), на которых выявляются характерные перегибы при температурах (табл. 2) начала (t_1) и конца (t_2) размягчения, соответствующие изменению деформационной способ-

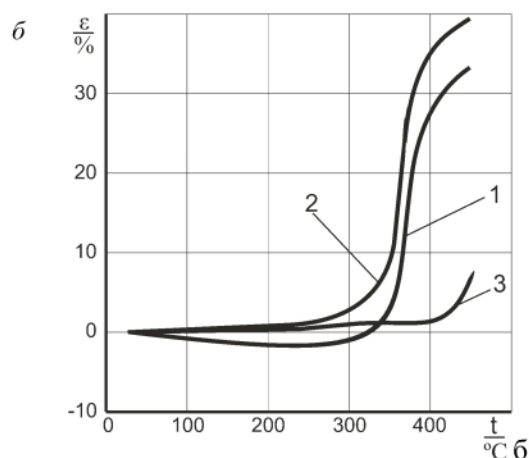
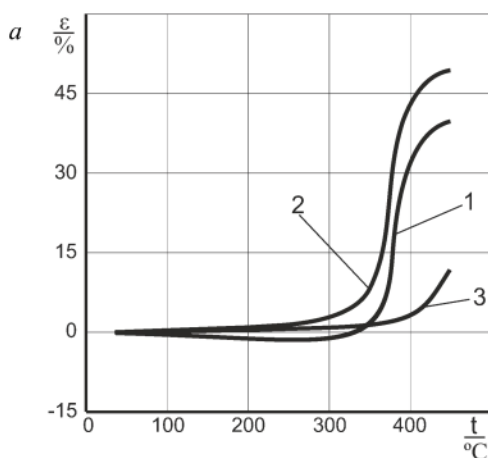


Рис. 2. Термомеханические кривые полиимида, содержащего 10 % (а) и 30 % (б) бронзы, после ВП низкими давлениями ($P = 0,2-0,3$ ГПа): 1 – без спекания; 2 – со спеканием в свободном объеме; 3 – со спеканием в замкнутом объеме

Таблица 2

Характерные температуры размягчения и соответствующие им деформации полиимида, наполненного бронзой, после взрывного прессования различными давлениями

Содержание бронзы, %	P , ГПа	Спекание*	t_1 , °C	ε_1 , %	t_2 , °C	ε_2 , %
10	0,2–0,3	–	330	-1	390	34
		С.О.	330	8	390	45
		З.О.	335	2	400	4
	0,4–0,5	З.О.	–	–	418	2
30	0,2–0,3	–	320	-1	380	28
		С.О.	315	9	380	34
		З.О.	320	1	410	3
	0,4–0,5	З.О.	–	–	420	1

* С.О. – свободный объем, З.О. – замкнутый объем

ности ПИ. До температур t_1 деформируемость ПИ низкая, что обуславливает минимальные деформации внедрения (не более 1–2 %) или же небольшие деформации теплового расширения (отрицательные деформации не более 1–2 %). Это связано с ограниченной подвижностью макромолекул ПИ, находящегося в стеклообразном состоянии, что препятствует внедрению индентора. При нагреве выше температуры t_1 (табл. 2) начинается размягчение полиимида, продолжающегося до температуры t_2 (табл. 2), что сопровождается резким скачком деформаций внедрения (рис. 2, кривые 1 и 2), связанным с повышением подвижности макромолекул [9] и ослаблением взаимодействия между полимером и металлом. При дальнейшем нагреве ПИ (выше t_2) рост деформаций резко замедляется, что свидетельствует о достижении предела деформируемости. Установлено, что с увеличением содержания бронзы с 10 до 30 %

после ВП низкими давлениями температуры размягчения ПИ снижаются на 10–15 °C при незначительном снижении деформируемости (в 1,2–1,3 раза), что объясняется повышением площади межфазного зацепления. Снижение температур размягчения при повышении концентрации бронзы обусловлено низким адгезионным взаимодействием между фазами, в итоге, чем больше частиц бронзы, тем происходит большее разрыхление структуры полиимида, что согласуется с повышением его пористости (табл. 1). Спекание в свободном объеме наполненного ПИ, полученного ВП низкими давлениями, способствует еще большему разрыхлению структуры (табл. 1) вследствие расслоения по межфазным границам [6], несвязанных прочным адгезионным взаимодействием, что приводит к увеличению деформаций внедрения в 1,2–1,3 раза (рис. 2, кривые 2) при равных температурах размягчения (табл. 2).

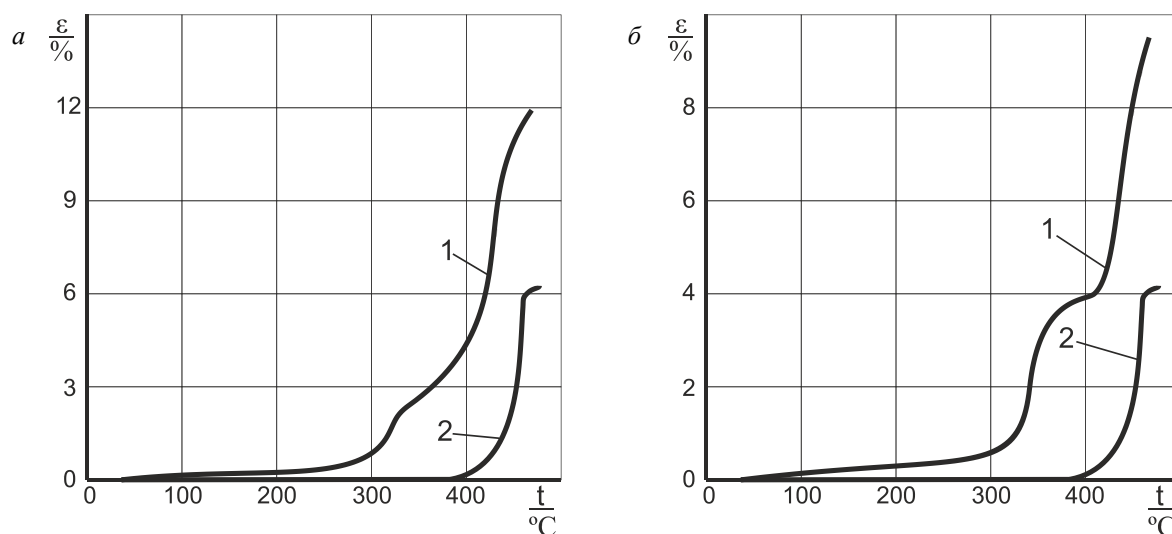


Рис. 3. Термомеханические кривые полиимида, наполненного 10 % (а) и 30 % (б) бронзы, после ВП низкими (1, $P=0,2-0,3$ ГПа) и высокими (2, $P=0,4-0,5$ ГПа) давлениями и спекания в замкнутом объеме

Спекание в замкнутом объеме (рис. 2, кривые 3) приводит к значительному снижению деформаций внедрения (до 9 раз) и повышению конечной температуры размягчения (t_2) на 10–20 °С (табл. 2), выше которой только начинается активное деформирование, при этом переход при t_1 практически исчезает. Это свидетельствует об улучшении адгезионного взаимодействия и монолитизации ПИ, вследствие значительного всестороннего теплового сжатия.

Увеличение давления взрывного прессования (до $P=0,4–0,5$ ГПа) при спекании в замкнутом объеме (рис. 3, табл. 2) приводит к существенному снижению деформаций внедрения (в 2–3 раза) и повышению конечной температуры размягчения t_2 (на 10–18 °С), после которой начинается деформирование полимера, при полном нивелировании температуры t_1 (рис. 3), что свидетельствует о повышении теплостойкости наполненного ПИ. При этом с увеличением концентрации бронзы с 10 до 30 % деформации снижаются в 1,5 раза, а температура t_2 практически не изменяется (табл. 2).

Повышение теплостойкости наполненного полиимида при интенсификации ВП связано с существенным усилением адгезионного взаимодействия за счет ударно-волновой активации компонентов, которое не только обеспечивает прочную связь между полимером и металлом, в результате чего частицы бронзы играют роль узлов сетки, как в терморектах, препятствуя перемещению макромолекул, но и способствует самоармированию полимера, в результате чего повышается его жесткость и твердость, а также снижается текучесть [9].

Выводы

Установлено, что увеличение давлений взрывного прессования с $P = 0,2–0,3$ ГПа до $P = 0,4–0,5$ ГПа приводит к резкому повышению теплостойкости полиимида, наполненного

бронзой, что является следствием усиления адгезионного взаимодействия и самоармирования полимера, в результате чего частицы бронзы играют роль узлов сетки, как в терморектах, препятствуя перемещению макромолекул. Повышение теплостойкости наполненного полиимида увеличивает несущую способность подшипников скольжения, изготовленных из него.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб. : Профессия, 2006. – 624 с.
2. Трение и модифицирование материалов трибосистем : учеб. пособие / Ю. К. Машков [и др.] ; РАН, Ин-т сенсорн. микроэлектроники. – М. : Наука, 2000. – 279 с.
3. Jia, J. H. A comparative investigation of the friction and wear behavior of polyimide composites under dry sliding and water-lubricated condition / J. H. Jia et [all] // Materials Science and Engineering A. – 2003. – Vol. 356. – P. 48–53.
4. Bogle, K. A. Growth of copper and gold nanoparticles on a polyimide surface / K. A. Bogle, S. D. Dhole, V. N. Bhoraskar // Radiation Effects & Defects in Solids. – 2007. – Vol. 162. – № 3–4. – P. 259–265.
5. Адаменко, Н. А. Влияние взрывной обработки на теплофизические свойства меднофторопластовых композиционных материалов / Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, Д. В. Проничев, И. В. Сергеев // Конструкции из композиционных материалов. – 2010. – № 4. – С. 28–36.
6. Адаменко, Н. А. Исследование структурообразования в политетрафторэтилене, наполненном алюминием, после взрывного прессования / Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, Д. В. Савин, Г. В. Агафонова // Материаловедение. – 2021. – № 4. – С. 26–32.
7. Рогозин, В. Д. К расчету параметров взрывного прессования порошка в цилиндрической ампуле / В. Д. Рогозин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 23 (150) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»; вып. 10). – С. 52–54.
8. Тейтельбаум, Б. Я. Термомеханический анализ полимеров / Б. Я. Тейтельбаум. – М. : Химия, 1979. – 234 с.
9. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – Издание четвертое, переработанное и дополненное. – М. : Научный мир, 2007. – 546 с.