

В. Л. Демченко¹, к.ф.-м.н.,
e-mail: dvaleriy1@ukr.net

М. В. Юрженко¹, к.ф.-м.н.,

В. І. Унрод², д.т.н. (УТА), доцент

¹Інститут електроварування ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11, м. Київ, 03680, Україна

²Черкаський державний технологічний університет
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

СТРУКТУРНА ОРГАНІЗАЦІЯ ТА ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ РІЗНОТИПНИХ ПОЛІЕТИЛЕНІВ ПЕ-80/ПЕ-100, СФОРМОВАНИХ ПІД ДІЄЮ СИЛЬНОГО ПОСТІЙНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ

Методами ширококутової рентгенографії, термомеханічного аналізу і механічних випробувань досліджено особливості структурної організації, термомеханічних та експлуатаційних характеристик зварного з'єднання ПЕ-80/ПЕ-100, отриманого під дією постійного магнітного поля ($B \sim 1$ Тл) та за його відсутності. Методом ширококутової рентгенографії показано, що дія поперечного постійного магнітного поля на розплав різнотипних поліетиленів у процесі їх зварювання приводить до формування орієнтованої структури зварного з'єднання, вісь текстури якого збігається з напрямком дії магнітного поля. Це проявляється в поліпшенні термомеханічних та експлуатаційних характеристик отриманих зварних з'єднань. Формування зварного з'єднання під дією поздовжнього магнітного поля призводить до погіршення його фізико-механічних характеристик, що пояснюється протидією силового поля, яке прикладається при зварюванні, впливу магнітного поля.

Ключові слова: поліетилен, зварне з'єднання, магнітне поле, структура, термомеханічні властивості, експлуатаційні характеристики.

Вступ. Розвиток сучасного полімерного матеріалознавства обумовив стрімке поширення термопластичних полімерів у різних галузях промисловості: будівельній, хімічній, медичній, радіотехнічній і електронній, харчовій тощо [1]. Такі полімери добре формуються, їх легко фарбувати, вони мають низьку густину, високу хімічну стійкість, задовільні діелектричні властивості.

При виготовленні складних конструкцій із термопластичних полімерів суттєве значення має спосіб з'єднання окремих деталей. На сьогодні серед сучасних високопродуктивних способів з'єднання елементів полімерних конструкцій одним із найбільш перспективних і розповсюджених є контактнo-теплове зварювання, здатне забезпечити значну надійність і довготривалість виробу [2].

У процесі формування зварного з'єднання відбувається ціла низка фізико-хімічних перетворень полімерів: змінюється текучість розплаву, відбувається орієнтаційна кристалізація, перекристалізація, рекристалізація і, навіть, часткова деструкція тощо, вна-

слідок чого формується структура зварного з'єднання. Якщо враховувати складність цих процесів, зрозуміло, що отримати зварне з'єднання із структурою, повністю ідентичною вихідному матеріалу, практично неможливо. Тому фізико-механічні характеристики зварних з'єднань завжди відмінні від аналогічних характеристик вихідного полімерного матеріалу [3].

Нині провідні закордонні вчені й науковці України продовжують пошуки способів підвищення якості зварних з'єднань термопластичних полімерів і поліпшення їх експлуатаційних характеристик.

Для поліпшення структури та фізико-механічних характеристик зварного з'єднання при зварюванні різними способами (зварювання нагрітим інструментом, ультразвукове зварювання і т.д.) є перспективним застосування магнітного поля. Такий інноваційний підхід – використання впливу постійного магнітного поля на процес зварювання термопластичних полімерів – дає змогу отримувати полімерні з'єднання з поліпшеними структу-

рою та фізико-механічними показниками внаслідок орієнтації та більш щільної упаковки елементів структури зварного з'єднання [4]. Автори роботи [4,5] досліджували вплив магнітного поля на надмолекулярну структуру зварних з'єднань на основі поліпропілену. Методом рентгеноструктурного аналізу показано, що при магнітній модифікації зварного з'єднання ($B > 1,2$ Тл) в ньому виявлено кристали тільки α -модифікації поліпропілену, а термодинамічно нестабільні модифікації β і γ відсутні. Було показано, що магнітна модифікація полімеру в процесі ультразвукового зварювання суттєво підвищує якість зварного з'єднання і його міцнісні характеристики.

Аналіз літературних джерел [7-10] показав, що на сьогодні відсутні відомості про контактно-теплове зварювання полімерних матеріалів під дією сильного постійного магнітного поля. Технологія зварювання полімерних матеріалів під дією постійного магнітного поля (з використанням неодимових магнітів) може бути використана у виробництві при з'єднанні виробів із термопластичних полімерів, зокрема труб невеликого діаметра, листів і деталей конструкцій, які виготовлені з пластмас.

У зв'язку з цим у цій роботі автори ставили за мету здійснити комплексне дослідження структурної організації, термомеханічних та експлуатаційних властивостей зварних з'єднань різнотипних поліетиленів ПЕ-80/ПЕ-100, сформованих під дією сильного постійного магнітного поля.

Експериментальна частина. Для виконання зварювальних робіт під дією постійного поперечного та поздовжнього до осі зварювання матеріалів магнітного поля (рис. 1) використовували модельні об'єкти – полімерні матеріали, виготовлені з двох марок технічного поліетилену високої густини (ПЕВГ) з різною мінімальною довготривалою міцністю (МДМ) за 50 років при 20 °С, а саме ПЕ-80 (ММ_{біомодальна} 300000 г/моль, густина 0,953 г/см³, МДМ 8 МПа) і ПЕ-100 (ММ_{біомодальна} 300000 г/моль, густина 0,960 г/см³, МДМ 10 МПа), згідно з ДСТУ Б В.2.7-73.

Експериментальні зварювальні роботи модельних об'єктів ПЕ-80/ПЕ-100 з поперечними перерізами 8×8 мм та 8×25 мм проводили традиційним способом зварювання нагрітим інструментом «встик» при температурі нагрітого інструменту 200 °С та тиску осадження 0,2 МПа протягом 60 с. Технологічна пауза – 3 с. Час охолодження під тиском становив 6 хв. Зварювання та охолодження модельних об'єктів до температури навколишнього середовища проводили безпосередньо під дією поперечного та поздовжнього магнітного поля та за його відсутності. Джерелом постійного магнітного поля були два неодимові магніти. Відстань між ними регулювали таким чином, щоб індукція магнітного поля становила 1 Тл.

Зразки зі зварного з'єднання завтовшки 1 мм для дослідження структури вирізали, як показано на рис. 2.

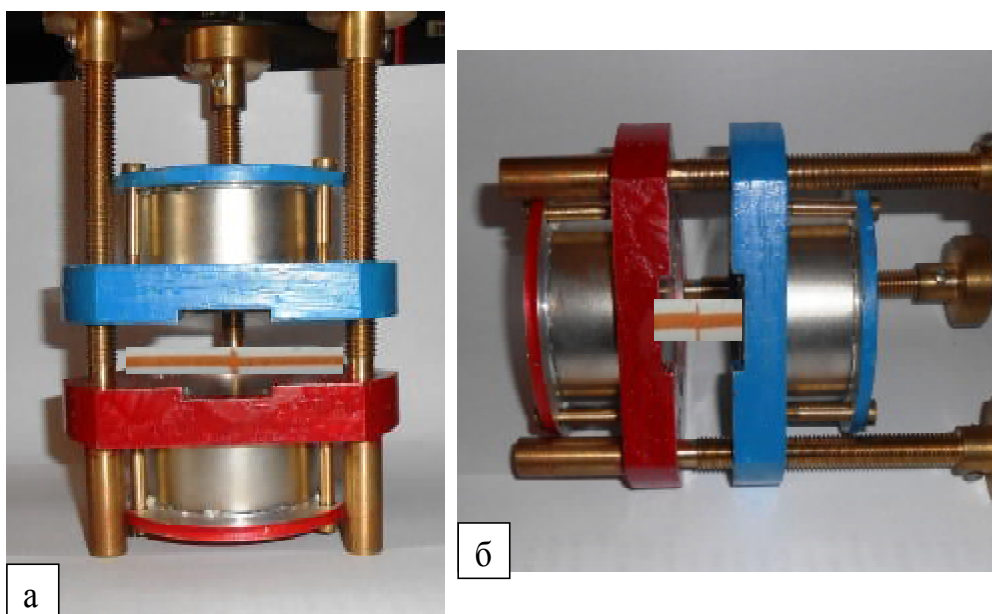


Рис. 1. Поперечне (а) та поздовжнє (б) магнітне поле

Особливості структурної організації поліетиленів марок ПЕ-80 та ПЕ-100 та зварного з'єднання на їх основі ПЕ-80/ПЕ-100, отриманого під дією магнітного поля та за його відсутності вивчали методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП) на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана «на проходження» первинного пучка випромінювання крізь досліджуваний зразок.

Рентгеноструктурні дослідження проводили в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при $T = 20 \pm 2$ °С.

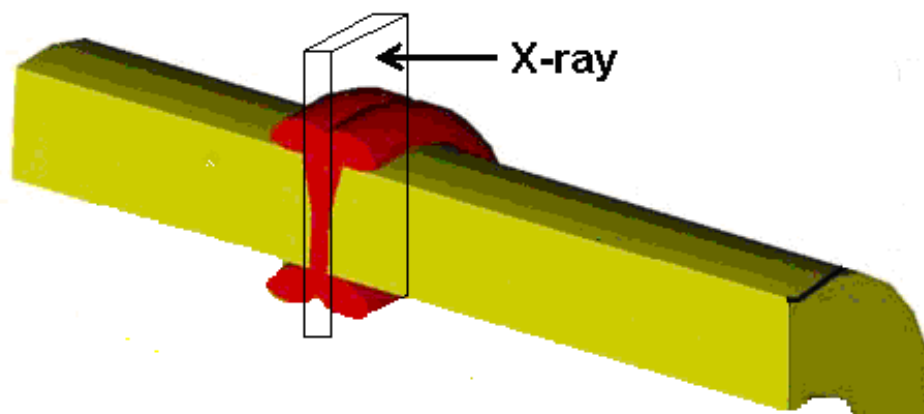


Рис. 2. Модель зварного з'єднання із поліетиленів

Використовували індентор циліндричної форми з плавленого кварцу діаметром $2,1 \pm 0,1$ мм. Встановлене навантаження індентора на зразок було 0,1 МПа. Точність вимірювання температури становила $\pm 0,01$ °С, деформації $\pm 0,01$ мкм.

Експлуатаційні характеристики досліджуваних полімерних систем вивчали шляхом механічних випробовувань у режимі одновісного розтягування згідно з вимогами ДБН В.2.5-41 зі швидкістю 50 мм/хв за нормальних умов на розривній машині FP-10 (Німеччина).

Результати досліджень та їх обговорення. Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків поліетиленів марок ПЕ-80, ПЕ-100 та зварного з'єднання ПЕ-80/ПЕ-100 показав, що всі вони мають аморфно-кристалічну структуру, на що вказує присутність дифракційних максимумів при $2\theta_{max} = 21,2, 23,6, 29,7$ та $36,7^\circ$ на фоні уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_{max} \approx 21,0^\circ$ (рис. 3).

Оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) досліджуваних полімерних систем, виконана за методом Метьюза [5, 6]:

Термомеханічну поведінку досліджуваних полімерних систем вивчали за допомогою приладу TMA Q400 EM виробництва компанії TA Instruments (США), сертифікованого згідно з міжнародним стандартом ISO 9001:2000, в атмосфері сухого повітря в режимі температурної модуляції 5 °С зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв у температурному діапазоні від 30 до 250 °С.

$$X_{кр} = Q_{кр} \cdot (Q_{кр} + Q_{ам})^{-1} \cdot 100,$$

де $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру; $Q_{кр} + Q_{ам}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1 \div 2\theta_2$), в якому проявляється аморфно-кристалічна структура полімеру, показала, що для поліетиленів ПЕ-80 та ПЕ-100 він майже однаковий і становить 56 і 57% відповідно. Аналіз дифракційних кривих індивідуальних поліетиленів ПЕ-80 та ПЕ-100 та їх зварного з'єднання ПЕ-80/ПЕ-100 показав, що при зварюванні різнотипних полімерів утворюється зварне з'єднання зі структурою, відмінною від структури індивідуальних поліетиленів. На нашу думку, при зварюванні відбувається плавлення кристалічної фази з її подальшою рекристалізацією та одночасною орієнтацією кристалітів у зварному з'єднанні під дією силового поля, яке прикладається в процесі зварювання. Про це свідчить збільшення інтенсивності дифракційного максимуму в площині (200), кутове положення $2\theta_m$ якого на дифрактограмах становить $23,6^\circ$, і зменшення інтенсивно-

сті дифракційного максимуму в площині (110), кутове положення $2\theta_m$ якого на дифрактограмах становить $21,2^\circ$.

Оцінка ефективного розміру кристалітів (L) полімерних матеріалів, проведена за методом Шеррера [6]:

$$L = K\lambda(\beta \cos \theta_{\max})^{-1},$$

де K – стала, пов'язана з формою кристалітів (при невідомій їх формі $K = 0,9$), а β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) дифракційного максимуму, показала, що середнє значення $L \approx 7,2$ нм для ПЕ-80 і ПЕ-100 та $7,6$ нм для зварного з'єднання ПЕ-80/ПЕ-100 (для обчислень використовували дифракційні максимуми при $2\theta_{\max} = 21,2$ і $23,6^\circ$).

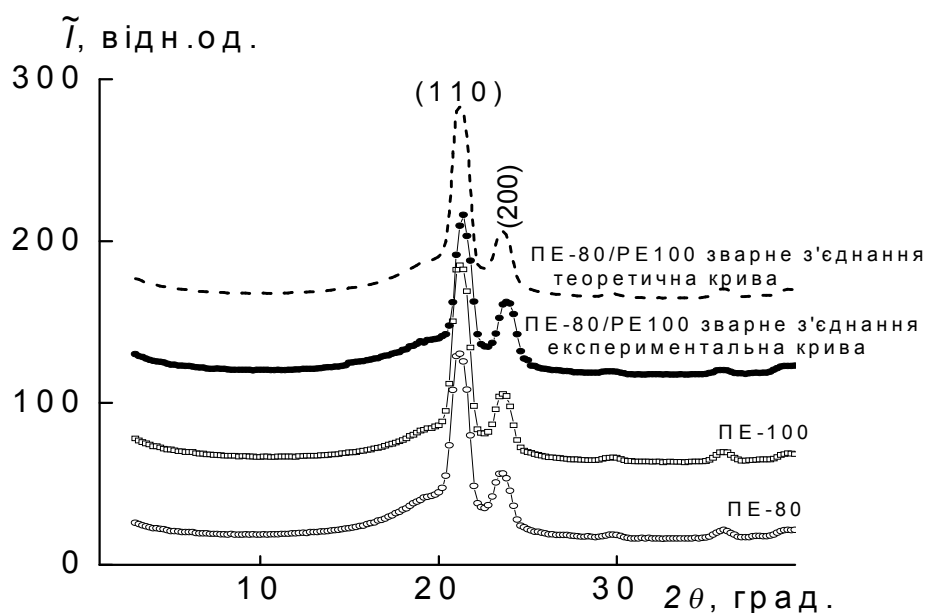


Рис. 3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ПЕ-80, ПЕ-100 та їх зварного з'єднання ПЕ-80/ПЕ-100

Для виявлення відмінностей експериментальної рентгенівської дифрактограми зразка зварного з'єднання ПЕ-80/ПЕ-100 від дифрактограми механічної суміші зразків ПЕ-80 і ПЕ-100 (при відсутності між ними взаємодії) обчислення виконували в припущенні адитивних внесків компонентів – обох марок поліетиленів – у дифракційну картину:

$$I_{ad} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де I_1, I_2 – інтенсивність ширококутового розсіювання рентгенівських променів зразків ПЕ-80 і ПЕ-100; w_1, w_2 – масові частки компонентів у системі ($w_1 + w_2 = 1$).

З порівняння експериментальної та розрахункової рентгенівських дифрактограм видно, що спостерігається прояв неадитивної

зміни експериментальної дифракційної кривої порівняно з теоретичною. Це свідчить про існування у зварному з'єднанні ПЕ-80/ПЕ-100 взаємодії між макромолекулами поліетиленів обох марок.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зварних з'єднань ПЕ-80/ПЕ-100, які були отримані за відсутності та під дією постійного магнітного поля (рис. 4) показав, що дія поперечного магнітного поля на розплавлені різномісних поліетиленів в процесі їх зварювання спричинює утворення орієнтованої структури зварного з'єднання, вісь текстури якого збігається з напрямком дії магнітного поля.

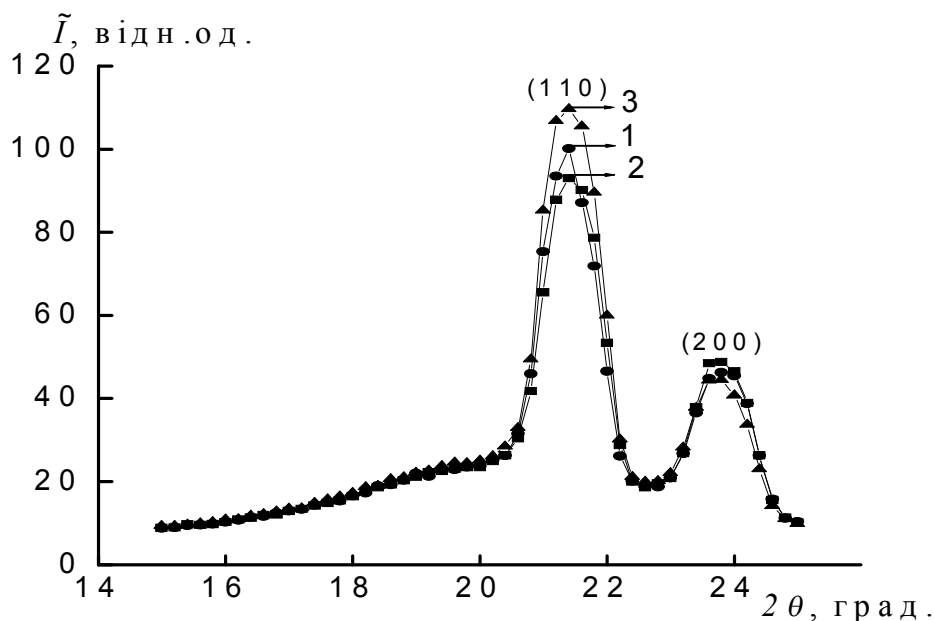


Рис. 4. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зварних з'єднань ПЕ-80/ПЕ-100, які були отримані за відсутності магнітного поля (1), під дією поперечного (2) та поздовжнього магнітного поля (3)

На це вказує зміна інтенсивності максимуму в площині (110). Це проявляється в покращенні фізико-механічних характеристик зварних з'єднань. При формуванні зварного з'єднання під дією поздовжнього магнітного поля воно протидіє силовому полю, яке накладається у процесі зварювання поліетиленів. На це вказує підвищення інтенсивності максимуму в площині (110) і проявляється у погіршенні експлуатаційних характеристик зварних з'єднань.

Поряд із вивченням впливу постійного магнітного поля на структурну організацію зварних з'єднань ПЕ-80/ПЕ-100 було вивчено дію магнітного поля на їхню термомеханічну поведінку.

З термомеханічних кривих зварного з'єднання ПЕ-80/ПЕ-100, отриманого під дію магнітного поля різних напрямів та за його відсутності (рис. 5) видно, що формування зразка під дію поздовжнього до осі зварювання постійного магнітного поля приводить до збільшення величини його термічного розширення, що може свідчити про релаксацію

внутрішніх напружень, які утворюються в процесі зварювання.

Натомість зразок зварного з'єднання, отриманий під дію поперечного до вісі зварювання постійного магнітного поля за термомеханічною поведінкою близький до зварного з'єднання, отриманого за відсутності поля.

За результатами механічних випробувань на одновісний розтяг встановлено, що міцність при розриві зварного з'єднання ПЕ-80/ПЕ-100, сформованого під дію поперечного до осі зварювання постійного магнітного поля становить 22,8 МПа, а під дію поздовжнього – 19,0 МПа, причому міцність зварного з'єднання за відсутності поля – 19,73 МПа.

Висновки. В роботі проведено комплексне дослідження структурних, термомеханічних та експлуатаційних характеристик зварних з'єднань ПЕ-80/ПЕ-100, які були отримані традиційним методом зварювання пластмас нагрітим інструментом «встик» під дію сильного постійного магнітного поля ($B \sim 1$ Тл) та за його відсутності.

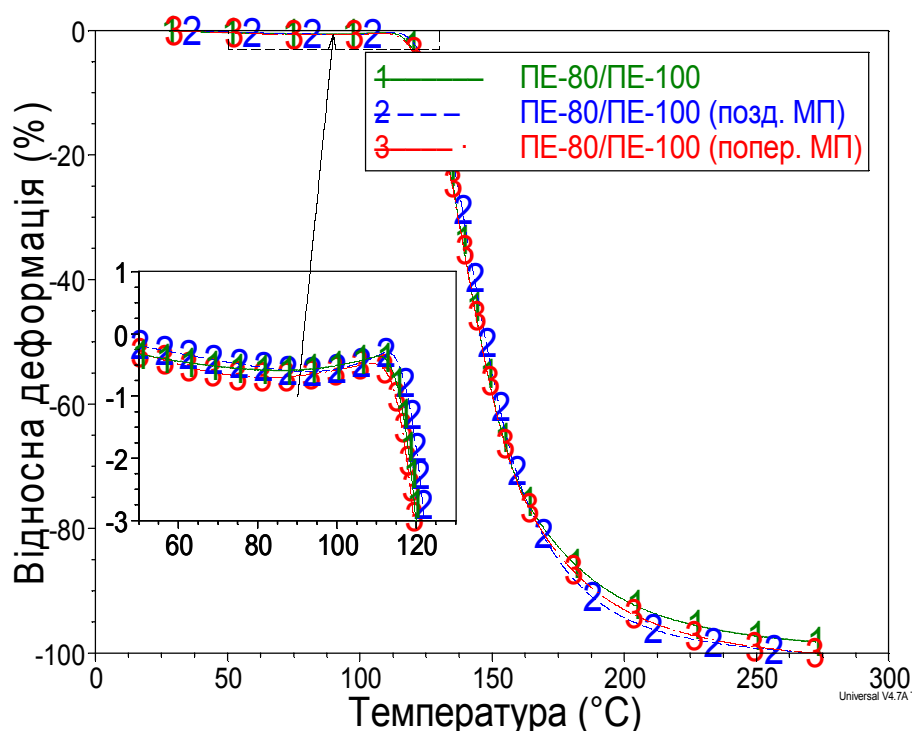


Рис. 5. Термомеханічні криві зварних з'єднань PE-80/PE-100, які були отримані за відсутності магнітного поля (1), під дією поздовжнього (2) та поперечного магнітного поля (3)

Встановлено вплив постійного магнітного поля на структуру та фізико-механічні властивості зварних з'єднань різнотипних поліетиленів у процесі їх зварювання. Показано, що дія поперечного постійного магнітного поля на розплав різнотипних поліетиленів в процесі їх зварювання приводить до утворення орієнтованої структури зварного з'єднання, вісь текстури якого збігається з напрямком дії магнітного поля, що проявляється в поліпшенні його фізико-механічних характеристик. Формування зварного з'єднання під дією поздовжнього магнітного поля приводить до погіршення його фізико-механічних характеристик, що пояснюється протидією силового поля, яке виникає при зварюванні й нівелює вплив магнітного поля. Це підтверджено механічними випробуваннями, які показали, що міцність при розриві для зварного з'єднання PE-80/PE-100, яке сформоване під дією поперечного магнітного поля становить 22,8 МПа, поздовжнього – 19,0 МПа, а за відсутності поля – 19,73 МПа.

Список літератури

1. Юхневский П. И. Строительные материалы и изделия / П. И. Юхневский, Г. Т. Широкий : учеб. пособие. – Минск : УП «Технопринт», 2004. – 476 с.
2. Структурні особливості та теплофізичні характеристики зварних з'єднань технічних поліетиленів / А. М. Гальчун, М. Г. Кораб, В. Ю. Кондратенко та ін. // Полімерний журнал. – 2015. – Т. 37, № 3. – С. 242–248.
3. Nanostructurization and thermal properties of polyethylenes' welds / A. Galchun, N. Korab, V. Kondratenko [et. al.] // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Vol. 10. – P. 138–149.
4. Термомагнітна модифікація мікрогетерогенної структури лінійного поліетилену / В. М. Костянук, Т. П. Танцюра, О. А. Хомік, Л. М. Патей // Вісник Київського університету. – 2003. – № 2. – С. 352–357. – (Серія «Фіз.-мат. науки»).
5. Штомпель В. И. Структура линейных полиуретанов / В. И. Штомпель, Ю. Ю. Керча. – К. : Наук. думка, 2008. – 248 с.

6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. – М. : Физматгиз, 1961. – 604 с.
7. Perret R. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren / R. Perret, W. Ruland // *Kolloid Z. – Z. Polymere*. – 1971. – B. 247. – S. 835–843.
8. Porod G. General theory / G. Porod // *Small-angle x-ray scattering* / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. – London : Acad. Press, 1982. – P. 17–51.
9. Menczel J. D. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications / J. D. Menczel, B. R. Prime (eds.). – New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 2009. – 698 p.
10. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law / W. Ruland // *J. Appl. Cryst.* – 1971. – Vol. 4, No 1. – P. 70–73.
3. Galchun A., Korab N., Kondratenko V. et al. (2015). Nanostructurization and thermal properties of polyethylenes' welds. *Nanoscale Research Letters*, (10), pp. 138–149.
4. Kostyanyuk, V. M., Tantsyura, T. P., Homik, O. A. and Patei, L. M. (2003) Thermomagnetic modification of microheterogeneous structure of linear polyethylene. *Visnyk Kyivskoho universytetu*, (2), pp. 352–357 [in Ukrainian].
5. Shtompel, V. I. and Kercha Yu. Yu. (2008) The structure of linear polyurethanes. Kiev: Nauk. dumka, 248 p. [in Russian].
6. Гин'е, А. (1961). X-ray diffraction of crystals. Theory and practice. Moscow: Fizmatgiz, 604 p [in Russian].
7. Perret, R., Ruland, W. (1971) Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren. *Kolloid Z. – Z. Polymere*, B. 247, S. 835–843.
8. Porod, G. (1982) General theory. In: O. Glatter, O. Kratky (eds.) *Small-angle x-ray scattering*. London: Acad. Press, pp. 17–51.
9. Menczel, J. D. and Prime, B. R. (eds.) (2009) *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 698 p.
10. Ruland, W. (1971) Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law. *J. Appl. Cryst.*, 4 (1), pp. 70–73.

References

1. Yuhnevskiy, P. I. and Shirokiy, G.T. (2004) *Building materials and products*. Minsk : UP "Tehnoprint", 476 p. [in Russian].
2. Galchun, A. M., Korab, M. H., Kondratenko, V. Yu. et al. (2015). Structural features and thermal characteristics of welded joints of technical polyethylenes. *Polimernyy zhurnal*, 37 (3), pp. 242–248 [in Ukrainian].

V. L. Demchenko¹, Ph.D.,

e-mail: dvaleriy@ukr.net

M. V. Iurzhenko¹, Ph.D.

V. I. Unrod², D.Sc., associate professor

¹E. O. Paton Electric Welding Institute of NAS of Ukraine,
Kazimir Malevych str., 11, Kyiv, 03680, Ukraine

²Cherkasy State Technological University,
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

STRUCTURAL ORGANIZATION AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF WELDED JOINTS OF DIFFERENT TYPES OF POLYETHYLENE PE-80/PE-100 FORMED UNDER EFFECT OF A STRONG CONSTANT MAGNETIC FIELD

Two types of high-density polyethylene (HDPE), namely PE-80 and PE-100, have been used for welding experiments and further investigations of welded joints' structure, thermomechanical and performance properties. Samples with dimensions of 8×8 and 8×25 mm have been welded by heated tool at 200°C and 0,2 MPa of upset pressure applied for 60 sec. Cooling time under pressure was 6 mi-

notes. After that the joints have been cooled down to the room temperature without pressure applied. Welding of polyethylene has been performed under magnetic field and in the absence of this field.

Structural peculiarities, thermomechanical and performance properties of PE-80/PE-100 weld joint received with and without effect of constant magnetic field ($B \sim 1$ T) have been investigated. Using the wide-angle X-ray diffraction method it has been shown that the effect of perpendicular constant magnetic field on the melts of different-type polyethylene specimens during their welding causes the formation of aligned structure, where the axis of texture has the same direction with magnetic field. This also causes the improvement of the weld's thermomechanical and mechanical properties. The formation of the welded joint under the effect of parallel magnetic field leads to the deterioration of its physical-mechanical characteristics, because of reaction of the force field, that is applied during welding, to the effect of magnetic field.

Keywords: polyethylene, weld, magnetic field, structure, thermomechanical properties, performance.

Рецензенти: В. І. Штомпель, д.х.н., професор,
В. А. Ващенко, д.т.н., професор