

Воздействие на износ различных нано-порошков (NanoVit) в эпоксидной смоле

Резюме

Представляется влияние различных нано-смесей порошка (графит, графит/SiO₂, графит/SiO₂/Al₂O₃) на характер износа эпоксидной смолы. Содержание наполнителя варьировалось при этом соответственно.

Abstract

The influence of different mixtures of nanopowders (graphite, graphite/SiO₂, graphite/SiO₂/Al₂O₃) on the wear performance of epoxy resin is shown in this paper. The filler content was va-ried.

1. Вступление

Полимеры все больше применяются для сокращения трения для продуктов, которые подвержены трибологической нагрузке, как втулки подшипника, зубчатые колеса или фольгирования. При этом эпоксидная смола (ЕС) отличаются высокой стабильностью под действием температуры, а также твердостью и жесткостью. Особенно при высоких температурах применения и при вызывающих коррозию условиях ЕС часто превосходит Thermoplasten. Разумеется, они сравнимы с металлом и керамикой в грузоподъемности и тепловой устойчивости. Чтобы превосходить эти недостатки и расширять вместе с тем область применения, к механическим средствам усиления и внутренним смазочным материалам примешивают полимеры.

- Грузоподъемность и теплостойкость могут улучшаться с добавкой жестких частиц или волокна. Дополнительно эти способы усиления повышают также теплопроводность, что ведет к уменьшению температур при трении.
- Самосмазывающиеся дополнительные материалы, как PTFE или графит, сокращают коэффициент трения. Вследствие этого уменьшаются срезающая нагрузка поверхности и часто износ.

В последнее время нано-наполнители используются все больше как усиление для трибонагруженных пар трения. Преимущества по отношению к классическим микрозаполнителям это возможность производить очень тонкие фольгирования и микромеханические компоненты. При этом обычно не доходит до перебора и уменьшения предела прочности, как это часто происходит при микроскопических заполнениях.

Множество публикаций описывает выгодное влияние нескольких нано-заполнителей (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, Si₃N₄ и других) на трибологические качества ЕС. Комбинация нано-заполнителей и смазочных материалов по микрошкале и материалов усиления даёт дополнительные положительные эффекты, как показывают несколько новых исследований.

В этом докладе рассматривается систематическая оптимизация износа эпоксидной смолы с наполнением графита, Nano-SiO₂ и Nano-Al₂O₃, а также их комбинации и вариации общей массы наполнителя. Дополнительно проводились испытания на растяжение и на деформацию от удара.

2. Детали экспериментов

2.1 Производство смеси

Производились смеси ЕС и различных нано-дополнений в разных нано-концентрациях.

При использованной смоле речь идет о Bisphenol-A-EP-Harz (EEW 171). Как термокомпонент находил применение Albidur HE 600 (AEW 174) и то и другое производство фирмы наноресурсов АО, Geesthacht. При нано-заполнителях речь идет о NanoVit - смеси из обработанного плазмой графита, модифицированного кремния (SiO_2), а также оксида алюминия (Al_2O_3), которые были предоставлены в распоряжение фирмой MSH. Как дополнение к маслам, NanoVit под давлением и температурой сокращает износ и трение образованием примыкающего к поверхности, эластичного даже регулирующегося слоя на поверхностях трения.

Чтобы понимать влияние отдельных компонентов на трибологические качества в эпоксидной смоле лучше, ЕС наполнялась как графитом, так и смесью из графита и SiO_2 , а также смеси NanoVit из графита и SiO_2 и Al_2O_3 . Эти дополнения смешивались с эпоксидной смолой в соотношении 2% (2% веса от общей доли по отношению к весу смолы) и разбавлялись вслед за этим на различные концентрации. Таким образом производили смеси от 0,05% до 0,2% нано-частиц в готовом составе и утверждали согласно техническим данным производителя. С этими пробами устанавливалось оптимальное нано-содержание заполнителя (минимальная норма износа).

Для производства смеси нано-порошок смешивался сначала в SpeedMixer™ DAC 150 FVZ фирмы Hauschild с базовой смолой. Он работает по принципу двойной асимметричной центрифуги. На диске вращения укреплен под углом стрел, которая может удерживать емкость с материалом проб. В то время как диск вращается с частотой оборотов до 3500 мин^{-1} , емкость вращается в противоположном направлении. При этой максимальной частоте вращения 3500 мин^{-1} смешивается 3 минуты.



SpeedMixer™ DAC 150 FVZ
фирмы Hauschild



Процессор ультразвука UP 400S (400W)
фирмы доктора Хилшера

Чтобы получить лучшую диспергацию частиц, диспергировался под действием ультразвука. Для этого использовался процессор ультразвука UP 400S (400 Вт мощности) фирмы доктора Хилшера, с 7 мм титановым излучателем. Из-за нагрева смолы во время обработки ультразвуком, смешивание проходило периодически с интервалом в одну минуту при полной амплитуде. Эффективный срок воздействия ультразвуком составлял 10 минут.

Чтобы устранить воздух, который смешивался во время процесса в рабочую смесь смолы, смесь эвакуировалась на 10 минут.

Эти смеси разбавлялись базовой смолой в соответствующих концентрациях от 0,05% до 0,2% и смешивались снова в SpeedMixer с ультразвуком. Затем обрабатывались в калильщике. Смесь смешивалась под вакуумом посредством магнитического движения.

Так подготовленные смеси наливались из емкостей в произведенные для этого силиконовые формы. Последующее отверждение происходило в печи при условиях показанных в таблице 1.

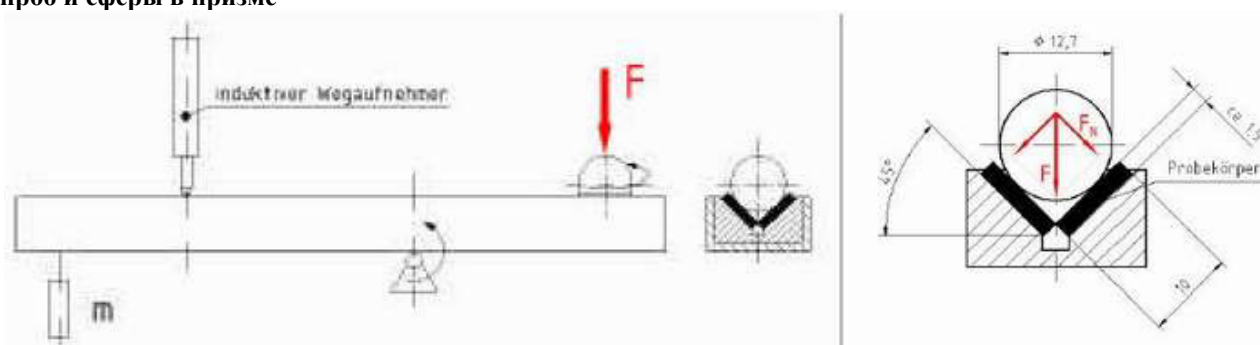
Таблица 1: Цикл затвердевания для Bisphenol-A-EP-Harz + Albidur HE 600

Время [ч]	1	1	1	4
Температура [°C]	90	120	140	160

2.2 Проведение испытания

Испытание на износ проводилось в шариково-призمو-трибометре "Tribo-data" доктора Тилльвих GmbH Werner Stehr согласно стандарта ISO 7148-2. В этом трибометре проводятся пробы однообразного скольжения. Принцип действия этого испытательного стенда, а также устройство проб и сферы в призме показано на изображении:

Эскиз принципа работы шариково-призمو-трибометра, углы отверстий призм 90° , а также устройство проб и сферы в призме



Пластинки проб клеятся во внутренние поверхности призмы, которая укреплена в конце балансиром нагрузки. Весом нажимают на призму 1/2 дюймовой сферой, которая однообразно вращается по ее вертикальному мосту. В проведенных испытаниях работали с весом 30 Н, из чего получается нормальная нагрузка 21,2 Н на пробу. Частота вращения составила 1 Гц, следовательно скорость скольжения по поверхности составила примерно 28,2 мм/с, время испытания составил 60 ч. (соответственно расстояние 6000 м). Из-за сферической геометрии контакта значение $p \cdot V$ во время испытания не постоянно, а непрерывно уменьшается. После проб диаметры износа составили примерно 2-5 мм, что соответствует контактным давлениям от 1-7 МПа. Следовательно, значение $p \cdot V$ в пробе составило максимум 0,2 МПа м/с.

Индуктивный датчик регистрировал движение балансира. Из наклона рассчитывался объем износа V . Объем износа определялся как функция скольжения L . В стационарном состоянии получалась прямая, которая имела форму функции $V = V_0 + w \cdot L$. Уклон этого вращения делился на нормальную нагрузку F_N , чтобы получить специальную норму

износа k_s :

$$k_s = \frac{w}{21,2 N}$$

Все испытания проводились при нормальных условиях (23 °С; 50% влажности воздуха). Каждая комбинация испытывалась три раза, результаты средние. Так как в наличии имеются 2 трибометра с соответственно 6 нагрузками качения, одновременно могли испытываться 12 проб (4 комбинации). Площади износа не доходили до поверхностей отливки.

Наполненные с разными нано-заполнителями пробы испытывались против X5CrNi18-10. Шероховатость и твердость контрпартнерского материала перечислены в таблице 2.

Таблица 2: Измерения шероховатости и твердости сфер

Материал	Шероховатость R_z [μм]	Твердость [HV]
X5CrNi18-10	0,31	375

Предела прочности определяли в испытании на растяжение по стандарту EN ISO 527-2 с типом проверяемого образца 1BA (длина параллельной части = 30 мм; ширина 5 мм; толщина 2 мм) на испытательной машине фирмы Instron Wolpert. Для измерения нагрузки использовался динамометрический датчик с номинальной нагрузкой 25 кН.

Непосредственная тензиметрия происходила в поперечном сечении в середине пробы.

Наряду с индуктивным датчиком рассчитывалось растяжение непосредственным измерением изменения длины проб. Изменение длины составило 25 мм, т.е. проба растягивалась вдоль самой большой главной оси с постоянной скоростью 1 мм/мин., до тех пор пока не ломалась.

Все результаты измерения получены арифметическим измерением 5-6 проб.

Для оценки вязкости на деформацию от удара проводились после Charpy (EN ISO 179) на ненасеченных образцах для испытаний. Для проверки использовался маятник с кинетической энергией движущихся частей 0,981 Нм. Пробы имели габаритный размер 80 мм x 6 мм x 5 мм. Указанная ударная вязкость определяется арифметическим измерением 5 проб.

3. Результаты и обсуждения

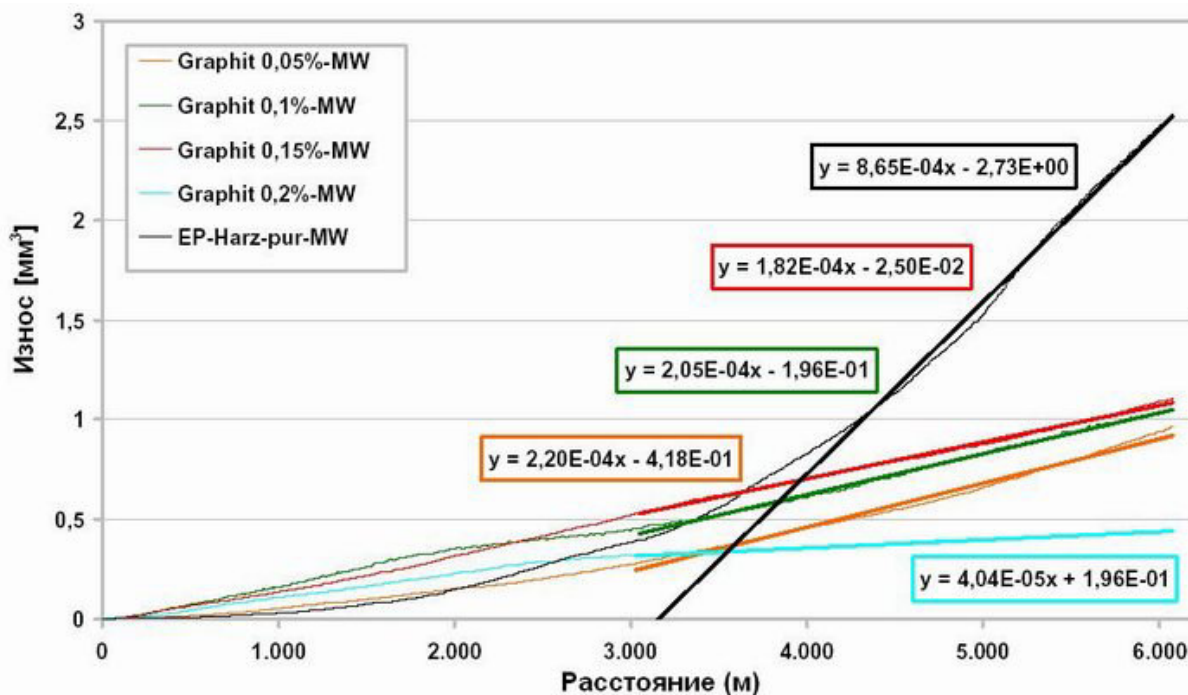
3.1 ЕС с графитом

Изображение 3 показывает диаграммы объема износа образцов с разными концентрациями графита. Представлены соответственно среднего значения, которые рассчитывались из отдельных значений в 3-х испытаниях.

В то время как прирост износа относительно равняется в начале испытания при всех составах, при чистой смоле даже ниже всего, он сильно поднимается в следующем ходе и только после более чем 4000 м скольжения достигает стационарных значений - очень высокой нормы износа. Проба с самым низким содержанием графита 0,05% ведет себя похоже. Она имеет самую низкую норму износа в начале, однако, следующий подъем значительно меньше, чем подъем чистой смолы. Пробы с 0,1% и 0,15% показывают почти с самого начала линейный характер, в то время как норма износа пробы с самой высокой

концентрацией от 0,2% уменьшается в течение испытания и достигает в стационарной области самого низкого значения из всех наполненных графитом проб.

Изображение 3. Объемы износа при трении ЕС с разными концентрациями графита против X5CrNi18-10



(нажмите для увеличения)

Таблица 3 содержит специальные нормы износа (k_s) проб ЕС с графитом, а также механические характеристики. Нормы износа устанавливались из значений износа среднего значения в стационарной области.

Таблица 3: Нормы износа, а также механические характеристики ЕС с разными концентрациями графита

ЕС с графитом	k_s 10^{-8} [мм ³ /Нм]	a_{cu} [мм ³ /Нм]	Предел прочности [МПа]	Относительное растяжение при разрыве [%]	E-modul [МПа]
0,05%	1.037	12	47,18	2,48	2.770
0,10%	967	8	54,69	3,39	2.780
0,15%	858	8	46,76	2,39	2.926
0,20%	190	9	53,71	2,52	3.019
Чистая ЕС	4.078	22	71,39	3,68	2.655

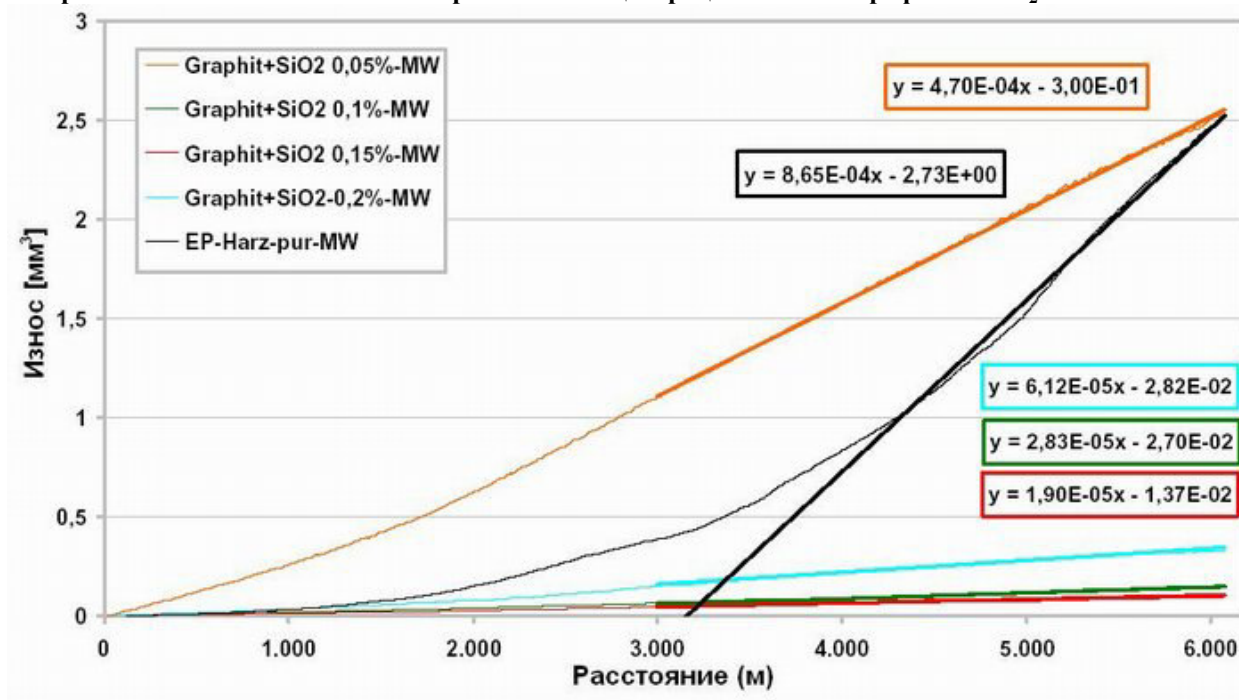
3.2 ЕС с графитом и SiO₂

Изображение 4 показывает диаграммы объема износа образцов, которые наполнены графитом и SiO₂, по сравнению с ненаполненной смолой.

Наполненные пробы ведут себя с самого начала почти линейно, подъем нормы износа, который существует при чистой смоле, не появляется. Норма износа в стационарной

области значительно меньше. Единственное исключение образец с концентрацией 0,05%. Там уже в начале испытания износ выше, чем при всех других пробах, кроме того ход износа несколько прогрессивнее. Тем не менее в стационарной области специальная норма износа меньше, чем норма износа чистой смолы.

Изображение 4. Объемы износа ЕС с разными концентрациями смеси графита и SiO₂



(нажмите для увеличения)

Таблица 4: Нормы износа, а также механические характеристики ЕС с разными концентрациями графита и SiO₂

ЕС с графитом	k_s 10^{-8} [мм ³ /Нм]	a_{cu} [мм ³ /Нм]	Предел прочности [МПа]	Относительное растяжение при разрыве [%]	E-modul [МПа]
0,05%	2.216	11	43,89	2,08	2.756
0,10%	133	12	71,44	4,36	2.614
0,15%	89	11	74,54	5,75	2.433
0,20%	288	10	64,47	3,26	2.795
Чистая ЕС	4.078	22	71,39	3,68	2.655

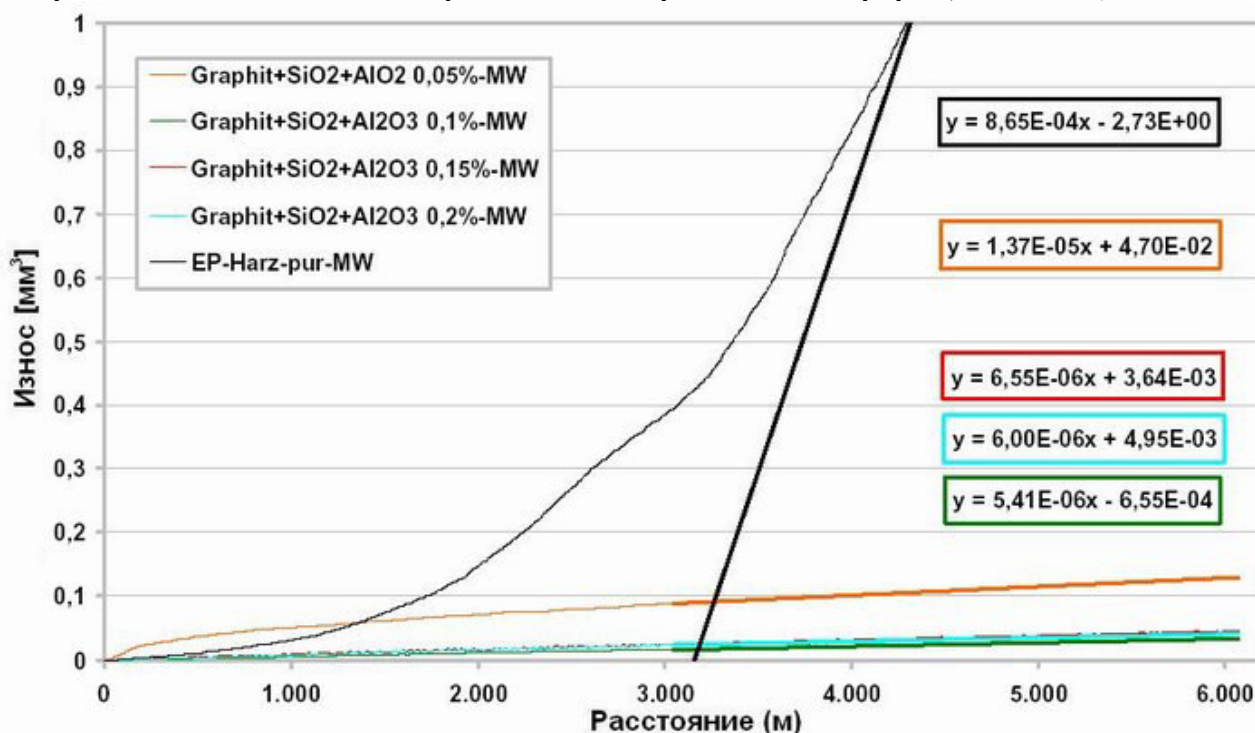
3.3 ЕС с графитом, SiO₂ и Al₂O₃ (NanoVit)

Средние значения ЕС с разными концентрациями графитом/SiO₂/Al₂O₃ представлены на изображении 5.

Снова значения смол с добавками с самого начала почти линейны с очень малым подъемом. Исключением является концентрация 0,05% NanoVit. Здесь снова относительно велик износ в начале. Однако, ход значений дегрессивен, так что примерно

после 1000 м стационарной фазы также достигается малый подъем. Все концентрации имеют значительно меньший износ, чем чистая смола.

Изображение 5. Объемы износа ЕС с разными концентрациями смеси графита, SiO₂ и Al₂O₃



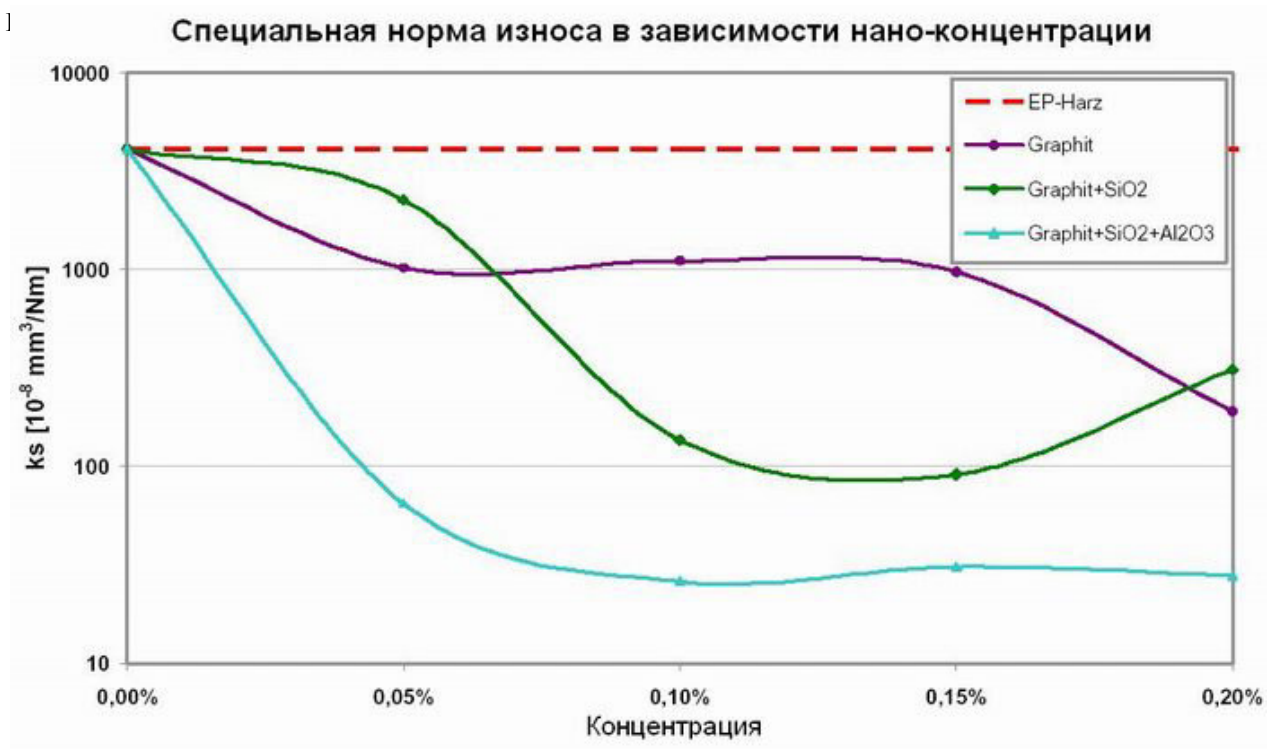
(нажмите для увеличения)

Таблица 4: Нормы износа, а также механические характеристики ЕС с разными концентрациями графита и SiO₂

ЕС с графитом	k_s 10^{-8} [мм ³ /Нм]	a_{cu} [мм ³ /Нм]	Предел прочности [МПа]	Относительное растяжение при разрыве [%]	E-modul [МПа]
0,05%	65	11	51,84	2,69	2.267
0,10%	26	13	73,61	5,58	2.136
0,15%	31	12	75,56	5,69	2.330
0,20%	28	13	57,78	2,82	3.002
Чистая ЕС	4.078	22	71,39	3,68	2.655

3.4 Противопоставления различных материалов

Следующие диаграммы поясняют зависимость качеств от содержания наполнителя и состава. На изображении 6 нанесены нормы износа проб с различными наполнителями в различных концентрациях.



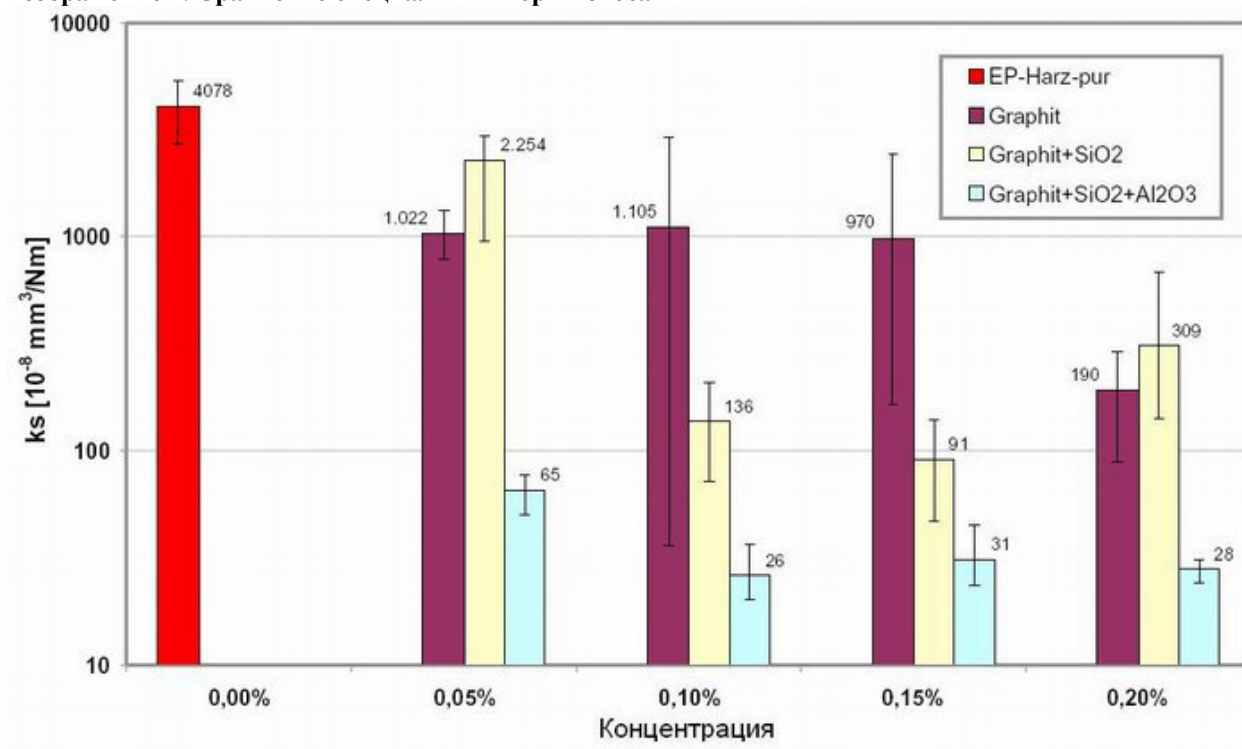
(нажмите для увеличения)

Сначала бросается в глаза, что все пробы с наполнителями имеют значительно меньший износ, чем чистая смола. При наполнителе NanoVit - смесь из графита, SiO₂ и Al₂O₃, она меньше при всех концентрациях около 2-х раз и также меньше, чем при всех других испытанных материалах.

Наполнение графитом улучшит защиту от износа с ростом концентрации заполнителя, в то время как смесь SiO₂ и Al₂O₃ даёт первоначально хорошую защиту от износа. Она достигает при 0,1% или 0,15% и снова слегка поднимается с ростом концентрации заполнителя, или остается почти постоянно низкой в пределах испытанной области. Такая минимизация износа типична для наносуспензий пластмасс.

Изображений 7 еще раз показывает соотношения в виде гистограммы. Там показаны также погрешности, ограничения которых самое высокое и самое низкое значение из 3 отдельных измерений. Очевидно, что пробы с самой низкой нормой износа имеют также самую низкую дисперсию.

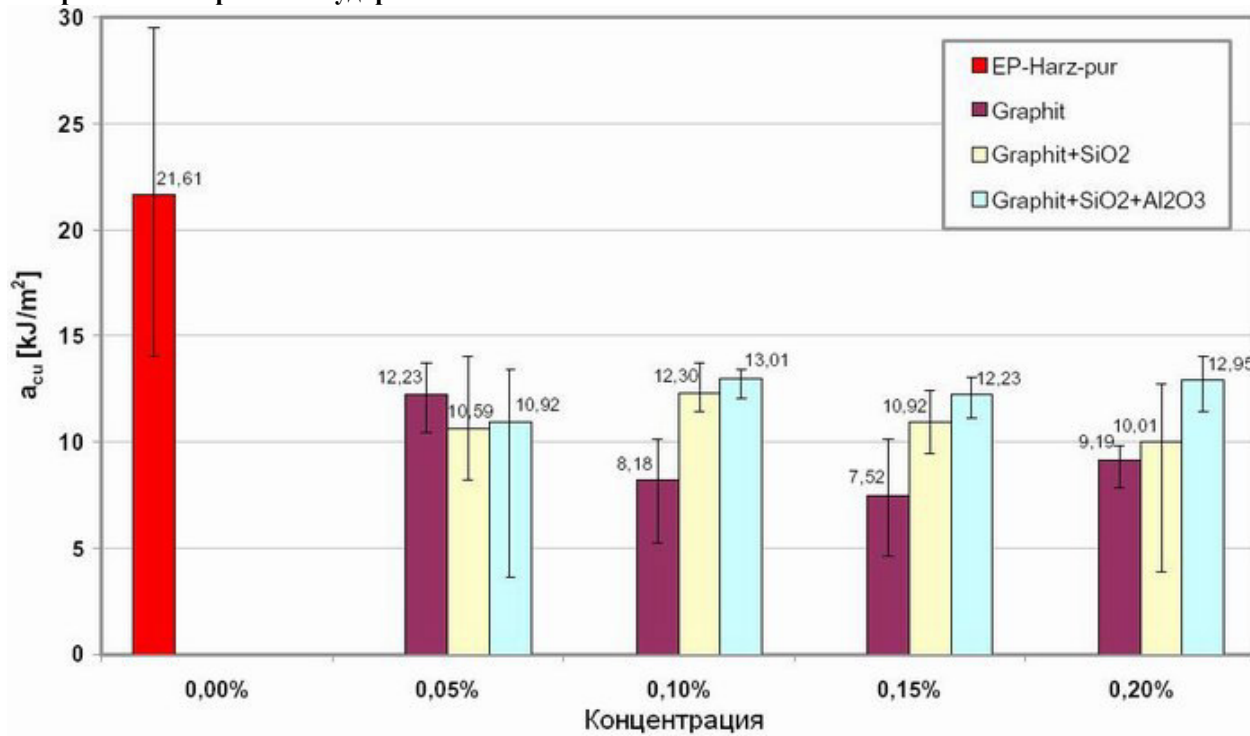
Изображение 7. Сравнение специальных норм износа



(нажмите для увеличения)

Ударные вязкости всех испытанных материалов противопоставлены на изображении 8.

Изображение 8. Сравнение ударной вязкости CHАРPY



(нажмите для увеличения)

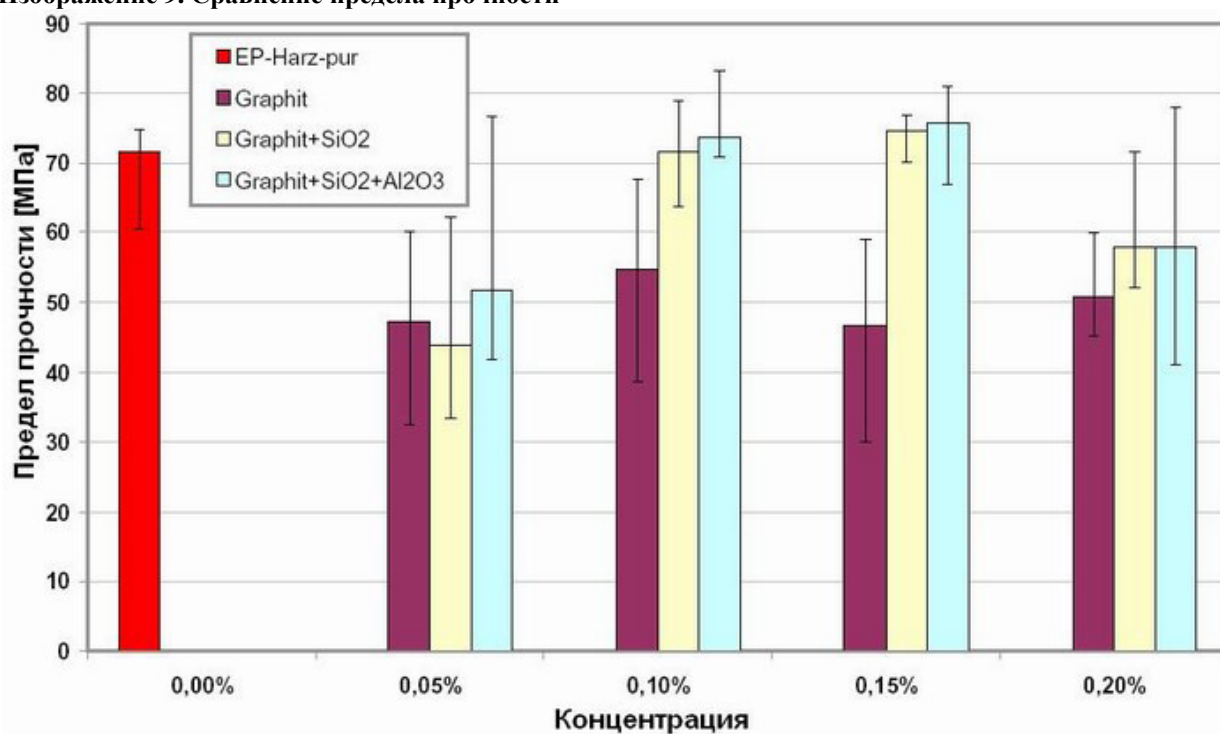
Пробы смол со всеми 3 наполнителями при концентрации от 0,1% до 0,2% имеют самые высокие ударные вязкости с самой незначительной дисперсией. У этих проб было также самое высокое сопротивление износу. Однако, вязкость смол с наполнителями меньше,

чем у чистой смолы. Различия по-разному наполненных проб незначительны, но имеют большую разницу к ненаполненной смоле. Графит имеет самое отрицательное влияние на вязкость, что отражается также в относительном удлинении при разрыве, как показано на изображении 10.

На изображении 9 сравниваются пределы прочности проб. В то время как пробы со смесями из графита и SiO_2 или графита, SiO_2 и Al_2O_3 при 0,1% и 0,15% доли заполнителя имеют предел прочности слегка больший, чем чистая смола, он уменьшается при других концентрациях. У графита здесь также самое большое влияние.

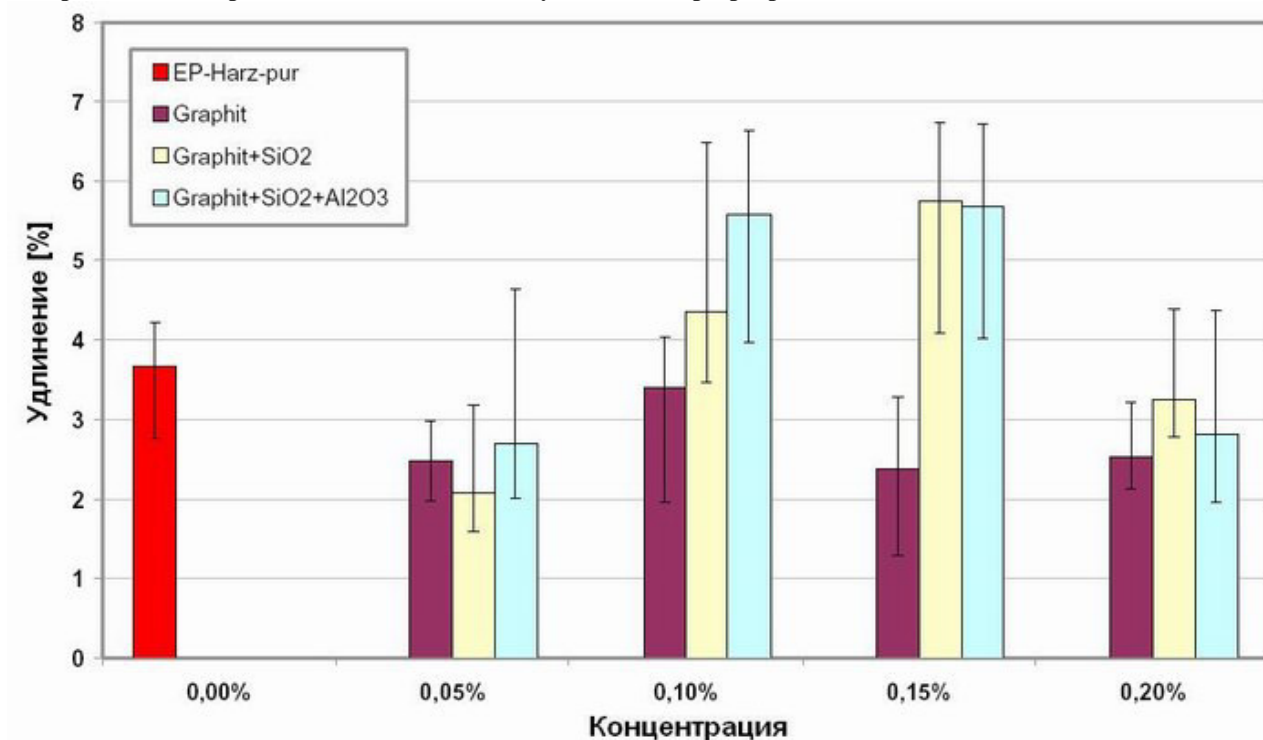
Почти идентичное изображение оказывается при сравнении относительных удлинений при разрыве на изображении 10. Значения чистой смолы превосходят здесь при концентрациях 0,1% и 0,15%, в то время как при других концентрациях и при графите нужно наблюдать спад.

Изображение 9. Сравнение предела прочности



(нажмите для увеличения)

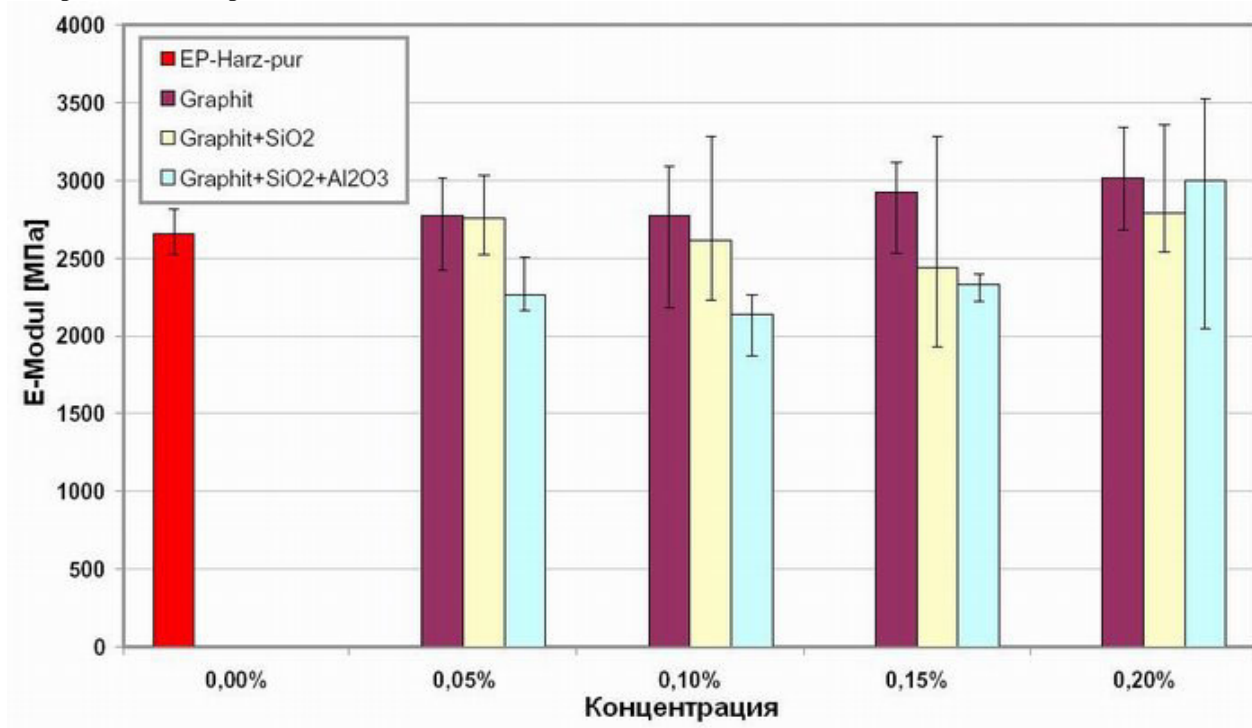
Изображение 10. Сравнение относительных удлинений при разрыве



(нажмите для увеличения)

Напротив, Е-Modul легко повышается графитом (изображение 11), в то время как другие наполнения едва ли влияют на Е-Modul, или ведут к уменьшению. Последнее случается сильнее всего при большей концентрации Al_2O_3 . Проба с 0,2% концентрацией заполнителя является исключением. Там слегка повышен Е-Modul, по сравнению с чистой смолой.

Изображение 11. Сравнение Е-Modul



(нажмите для увеличения)

4. Резюме и Заключение

Наполнение со смесями из обработанного плазмой графита, Nano-SiO₂ и Nano-Al₂O₃ (NanoVit) может уменьшить износ эпоксидной смолы значительно (до 2 раз). Самый отчетливый эффект показал наполнитель из всех 3 компонентов. Он показал минимальный износ при 0,1% концентрации. При смеси графита и SiO₂ отчетливый минимум наблюдается при 0,15%, разумеется, при более высоких нормах износа. При наполнении графитом норма износа снижается с ростом концентрации наполнителя.

Устойчивые к износу пробы показывают постоянный характер, подъем нормы износа не происходит в противоположность ненаполненной смоле. На вязкость наполнители влияют напротив отрицательно. Однако, проба с самым высоким сопротивлением износу имеет самую высокую вязкость, а также самый высокий предел прочности и относительное удлинение при разрыве по сравнению с другими наполненными пробами. При этом предел прочности слегка выше, относительное удлинение при разрыве значительно выше, чем относительное удлинение при разрыве чистой смолы. Предел прочности и относительное удлинение при разрыве других проб меньше по сравнению со значениями чистой смолы.

E-Modul наполненных проб соответствует уровню чистой смолы, причем здесь графит даёт легкое повышение, в то время как наполненные Al₂O₃ материалы при низких концентрациях ведут к уменьшению.

Износ многокомпонентных проб может улучшаться, в частности, наполнением с Al₂O₃. Чтобы понимать влияние Al₂O₃ лучше, по необходимости следует провести испытания, при которых смола наполняется только оксидом алюминия или смесями из Al₂O₃ и графита, а также комбинаций Al₂O₃ и SiO₂.

Дальнейшей оптимизации проб сверх этого можно достигнуть варьированием отношения наполнителей друг к другу. Например, нужно было бы исследовать, может ли графит в комбинации с нано-наполнителями при более высокой концентрации дальше уменьшать износ.

Не в последнюю очередь маленькие габаритные размеры наполнителей и потенциал позволяют достигать улучшенных трибологических качеств в полимерных матрицах, также интересны возможности для применения в лаковых покрытиях.