

УДК 678.067:539.538

 Вишняков Л.Р.¹, Морозова В.Н.¹, Мороз В.П.¹, Варченко В.Т.¹, Бычков А.С.², Андреев А.В.³
¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Украина, г. Киев

²Государственный научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины. Украина, г. Киев

³Государственное предприятие «АНТОНОВ». Украина, г. Киев

ПОЛИМЕРНЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ КОМПОЗИТЫ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ ПОРОШКОВЫХ ОТХОДОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕПЛАСТИКОВ

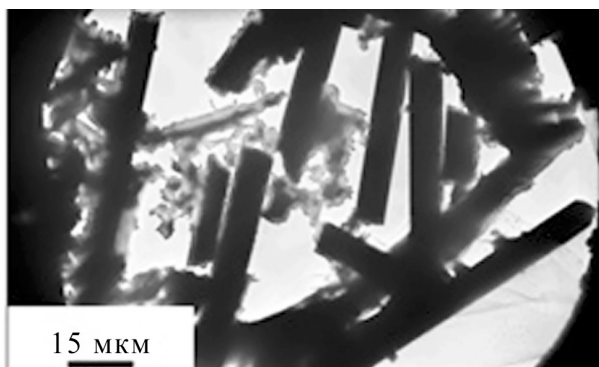
Рассмотрена возможность утилизации дисперсных отходов механической обработки конструктивных углепластиков путем их использования в качестве наполнителя износостойких «вторичных» композитов с эпоксидной матрицей. Такой наполнитель при концентрации 18 мас.% позволяет композиту работать в паре трения со сталью при скорости скольжения 0,5 м/с и нагрузке до 6 МПа, а в водной среде – при скорости 0,5 м/с и нагрузке 8 МПа. Перспектива промышленной утилизации дисперсных отходов композитов связана с необходимостью их сбора и классификации по виду углеродных волокон.

Ключевые слова: углепластики; отходы; утилизация; износостойкость; «вторичный» композит.

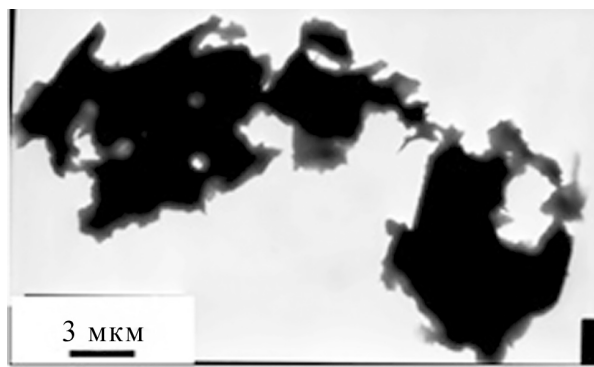
Введение

В мировом производстве самолетов, автомобилей и ветроэлектрогенераторов накоплен большой опыт использования полимерных композитов (углепластиков). Так, в самолетостроении из полимерных композитов (ПКМ) изготавливают закрылки, мотогондолы, элероны, зализы, створки шасси, рули высоты и другие конструкции. Американский «Боинг» и европейский «Аэрбас» вплотную приблизились к 60% использования углепластика в конструкциях своих самолетов. Украинский «Антонов» применяет в новых изделиях до 22% углепластика. Одновременно с расширением производственных мощностей весьма острой стала проблема использования отходов механической обработки деталей из конструктивных углепластиков.

Следует отметить, что практически все детали из эпоксиуглепластика на операциях, предшествующих сборке, подвергаются размерной механической обработке (главным образом, фрезерованию и сверлению) для обеспечения требуемых по чертежам размеров. При этом существенное количество материала, входящего в технологические припуски, отверстия, окна при механической обработке углепластика превращаются в стружку. Так как углеродные волокна (УВ) и эпоксидная матрица ПКМ являются хрупкими материалами, такая стружка образует дисперсные фрагменты различной формы. В этих отходах имеются отрезки целых и расколотых УВ (черного цвета) и на их поверхности – остатки твердого эпоксидного связующего (светлые поля) (рис.1).



а)



б)

Рис. 1. Фотографии отходов механической обработки углепластика: волокна с остатками эпоксидного связующего, электронный микроскоп JEM 100-CXII:

а) фрагменты ленты УОЛ-300-1А; б) фрагменты ткани УТ-900 ЗА



Рис. 2. Схема проведения экспериментов по получению «вторичных» углепластиков

Вопрос о полезном использовании отходов механической обработки деталей из углепластика является весьма актуальным, так как в производственных цехах накапливаются большие количества дисперсных отходов, которые загрязняют окружающую среду и требуют дополнительных площадей для их хранения.

Цель настоящей работы состояла в определении возможности полезного использования отходов механической обработки углепластика при изготовлении «вторичных» ПКМ, в частности, для подшипников скольжения.

Материалы и методики эксперимента.

Главное внимание было уделено разработке износостойких материалов с изготовлением образцов «вторичных» ПКМ и определению их триботехнических характеристик. На рис. 2 приведена схема проведения экспериментов по получению износостойких «вторичных» углепластиков.

На рис. 3 показаны дисперсные отходы механической обработки углепластика на основе углерод-

ной ленты УОЛ-300-1А и ткани УТ-900 3А и эпоксидного связующего ЭДТ-69Н, после отсева порошковой фракции на сите 0,5×0,5 мм. Этот углепластик используется в основном при производстве изделий из ПКМ на ГП «АНТОНОВ». Механическая обработка деталей из углепластиков осуществлялась на фрезерном станке с числовым программным управлением марки ФП9М. При обработке использовалась фреза из быстрорежущей стали типа Р18. Режим обработки следующий: подача 300 мм/мин., число оборотов шпинделя – 1000 об/мин. Насыпной вес порошка после отсева через сито 0,5×0,5 мм составил 0,23 г/см³.

В качестве основы связующего при приготовлении образцов «вторичного» композита, как исходные материалы была использована эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель – полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Дисперсные отходы углепластика подвергали инфракрасной спектроскопии, которую осуществляли на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в области длин волн 4000–450 см⁻¹. Для измерений исследуемые порошки тщательно смешивались с порошком

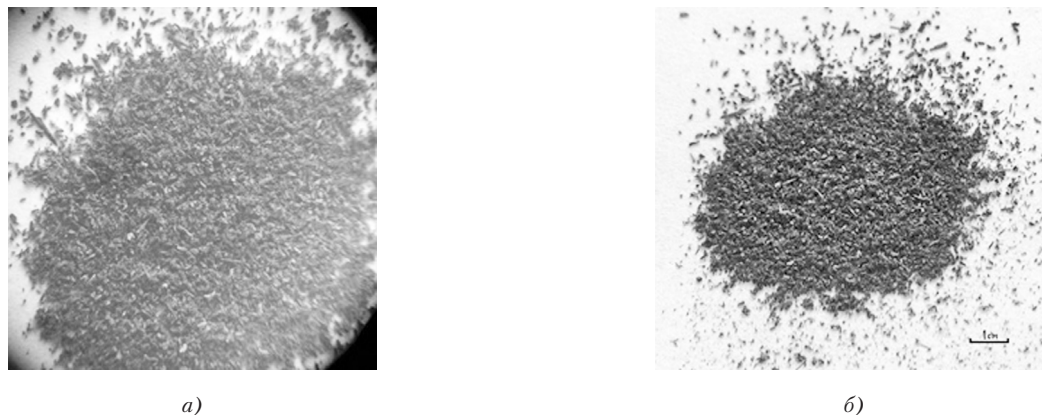


Рис. 3. Дисперсные отходы механической обработки углепластика на основе углеленты УОЛ-300-1А (а) и углеткани УТ 900 3А (б), связующее ЭДТ 69Н, сито 0,5×0,5 мм

КВг в соотношении (1:300) мг, и полученную смесь прессовали в круглые прозрачные таблетки диаметром 13 мм. ИК-спектры полос поглощения порошкового наполнителя, «вторичного» композита и эпоксидной смолы ЭД-20 – основы связующего – показаны на рис. 4.

Анализ полученных результатов показал, что ИК-спектры Фурье «вторичного» композита содержат набор характерных полос порошка углепластика с присутствием слабых полос поглощения эпоксидной смолы. Для спектра «вторичного» композита наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области $\sim 3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных С-Н колебаний в метильных и метиленовых группах, по сравнению с ИК-спектрами порошка и смолы. Таким образом,

было установлено, что введение дисперсных наполнителей во «вторичный» композит не сопровождается их химическим взаимодействием с полимерной матрицей, характерные связи в отходах порошка полностью соответствуют связям «вторичного» композита на основе эпоксидной смолы ЭД-20, а механическая обработка не вносит дополнительных примесей в наполнитель «вторичного» композита.

Технология изготовления образца «вторичного» композита состояла в следующем. Порошок, полученный после механической обработки углепластика и просеянный через сито 0,5×0,5 мм, вводили в эпоксидную смолу и перемешивали в течение 15–20 мин. Затем в смесь добавляли отвердитель. Соотношение компонентов в составе «вторичного»

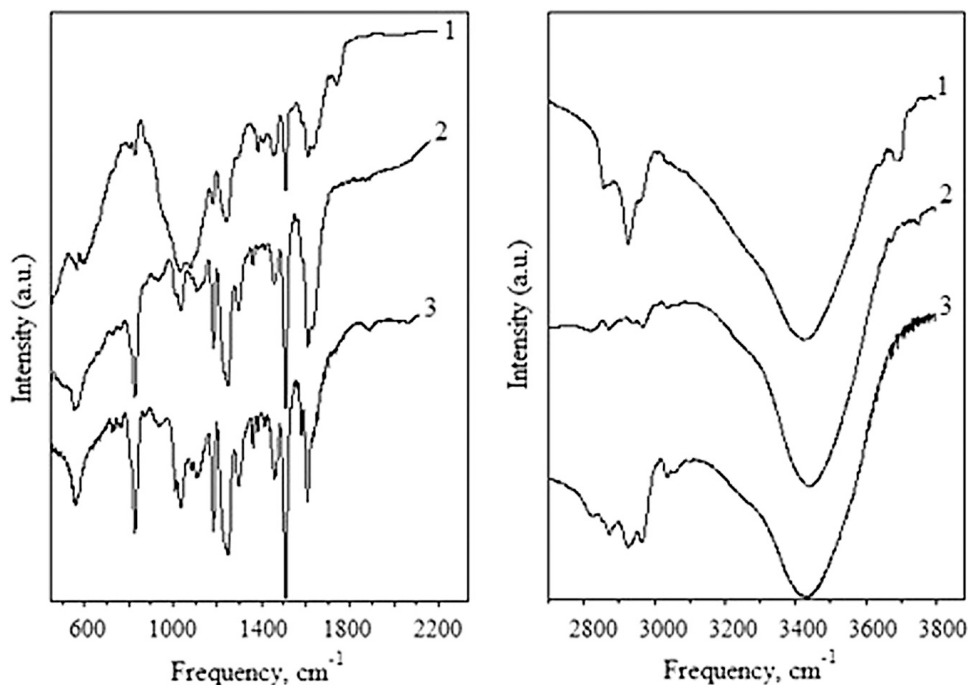


Рис. 4. ИК-спектры Фурье исходных веществ и композита:
1 – отходы углепластика; 2 – «вторичный» углепластик; 3 – эпоксидная смола ЭД-20

композита составляло (в % мас.): смола ЭД-20 — 70; ПЭПА — 12; наполнитель — 18. Полученную суспензию выливали в форму, покрытую лентой из фторопласта и проводили отверждение по обычному для смолы ЭД-20 режиму: выдержка при комнатной температуре — 24 час, при 80 °С — 1 час, при 100 °С — 1 час, при 120 °С — 2 час. Объемный вес образца «вторичного» композита составил 1,15–1,18 г/см³.

На рис. 5 показан стенд М-22 для измерения триботехнических свойств, на котором определяли износостойкость образцов «вторичных» композитов. Испытания проводились на воздухе и в водной среде при скорости скольжения V , равной 0,5 и 1,0 м/с и нагрузке P в диапазоне от 0,5 до 8,0 МПа. Материалом контртела служила сталь Ст.45 (HRC48÷55; Ra 0,32÷0,63). Схема контакта пары трения: образец (частичный вкладыш площадью трения 0,5 см²) — вал (контртело \varnothing 40 мм, ширина 10 мм).

Машина трения М-22 позволяет непрерывно записывать коэффициент трения, линейный износ и температуру образца в течение всего времени (т.е. на всем пути) испытаний. Показатели этих характеристик, включая массовый износ, в зависимости от нагрузки на образец показаны в табл. 1.

Было установлено, что с увеличением нагрузки от 0,5 МПа до 6,0 МПа коэффициент трения плавно снижается с 0,62 до 0,19, а линейный износ пары трения сначала увеличивается с 4,3 мкм/км до 15,9 мкм/км, а затем уменьшается до 10,5 мкм/км. Под нагрузкой 8,0 МПа при уменьшении коэффициента трения до 0,16 линейный износ резко увеличивается до 21,7 мкм/км, хотя температура, начиная от нагрузки 2,5 МПа практически не изме-

няется и составляет 91–93 °С. Всё же из-за большого линейного износа нагрузку 8,0 МПа следует считать чрезвычайно высокой для условий эксплуатации на воздухе и поэтому необходимо ограничиться нагрузкой до 6,0 МПа.

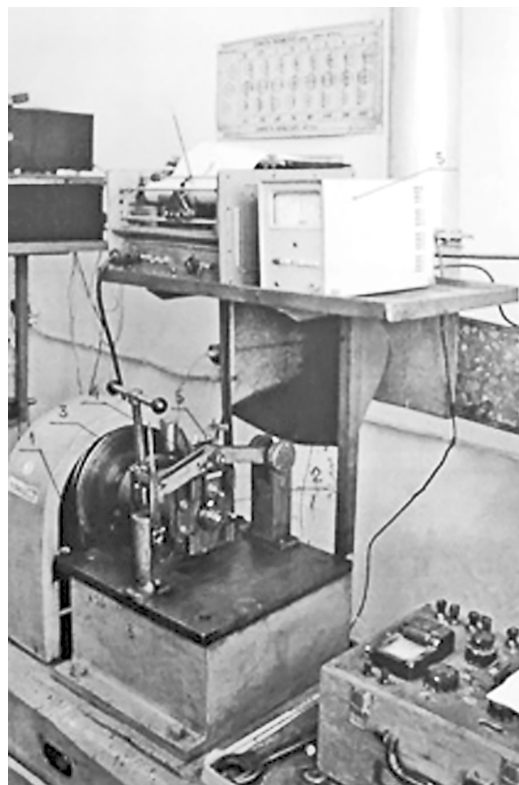


Рис. 5. Стенд М-22 для определения триботехнических свойств

Таблица 1

Триботехнические свойства «вторичного» композита на воздухе.
Скорость скольжения 0,5 м/с

Нагрузка, P (МПа)	Коэффициент трения, f	Линейный износ пары трения, I (мкм/км)	Температура образца, T °С	Массовый износ, I (мг/км)	
				Образец	Контртело
0,5	0,62	4,3	45	0,11	0,1
1,0	0,6	5,8	66	0,5	0,5
1,5	0,49	9,8	79	0,56	0,43
2,0	0,45	10,4	89	0,6	0,3
2,5	0,39	15,9	91	0,76	0,3
3,0	0,33	10,9	91	0,53	0,2
4,0	0,26	10,6	91	0,4	0,1
6,0	0,19	10,5	93	0,6	0,16
8,0	0,16	21,7	93	0,2	+0,1
100% ЭД-20					
1,0	0,51	107,7*	82	4,3	0,73

* катастрофический износ



Для сравнения в табл.1 приведены данные по свойствам образца ненаполненного эпоксидного связующего (матрицы). Как видно из этих данных под нагрузкой 1,0 МПа при коэффициенте трения 0,51 линейный износ чрезвычайно велик: он составляет 107,7 мкм/км, что подчеркивает положительную роль наполнителя для эксплуатации материала в узле трения. Именно введение углеродсодержащего наполнителя в виде дисперсных отходов углепластика существенно изменяет триботехнические показатели для возможной эксплуатации «вторичного» КМ на основе эпоксидной матрицы в положительную сторону.

Сравнительные испытания «вторичного» композита в водной среде при скорости 0,5 м/с показаны в табл. 2. Установлено, что водная смазка существенно уменьшает коэффициент трения: $f = 0,24$ при нагрузке 1,0 МПа и $f = 0,20$ при нагрузках 5,0 и 6,0 МПа, линейный износ пары

трения также снижается: 4,5 мкм/км при нагрузке 1,0 МПа и 3,3 мкм/км при нагрузке 5,0 МПа. В водной среде даже нагрузка на образец 8,0 МПа обеспечивает коэффициент трения 0,18 при линейном износе 15,5 мкм/км и массовом износе 1,1 мг/км.

Важное значение имеет сравнение триботехнических свойств «вторичного» композита при различных скоростях: 0,5 м/с и 1,0 м/с в диапазоне рабочих нагрузок от 1,0 до 6,0 МПа. Таблица проведенных при нагрузке от 1,0 МПа до 6,0 МПа испытаний представлена в табл. 3.

Установлено, что увеличение скорости скольжения до 1,0 м/с при рабочей нагрузке на образец 5,0 МПа практически не увеличивая коэффициент трения 0,17–0,18, в три раза увеличивает линейный износ «вторичного» композита — с 6,4 до 18,1 мкм/км. Поэтому предпочтительной скоростью эксплуатации подшипников из «вторичного» композита является скорость $V = 0,5$ м/с.

Таблица 2

Триботехнические свойства «вторичного» композита в водной среде.
Скорость скольжения 0,5 м/с

Нагрузка, P (МПа)	Коэффициент трения, f	Линейный износ пары трения, I (мкм/км)	Массовый износ, I (мг/км)	
			Образец	Контргело
1,0	0,24	4,5	0,56	0,41
2,0	0,16	4	0,29	0,38
3,0	0,14	3,5	0,26	0,2
4,0	0,19	3,4	0,8	0,9
5,0	0,2	3,3	0,7	0,8
6,0	0,2	4,9	0,8	0,85
7,0	0,19	10,8	0,94	1,1
8,0	0,18	15,5	1,1	1,5

Таблица 3

Триботехнические свойства «вторичного» композита на воздухе
при скорости скольжения 1 м/с

Нагрузка, P (МПа)	Коэффициент трения, f	Линейный износ пары трения, I (мкм/км)	Температура образца, T °С	Массовый износ, I (мг/км)	
				Образец	Контргело
1,0	0,37	29,3	70	2,9	0,1
2,0	0,29	25,3	92	2,0	0,2
3,0	0,2	21,9	100	1,7	0,36
4,0	0,18	19,7	110	1,8	0,4
5,0	0,17	18,1	115	1,3	0,2
6,0	0,18	31,2	120	4,2	0,3

Обсуждение полученных результатов

На основе полученных экспериментальных данных при испытании «вторичных» композитов, как материалов трения, можно провести некоторые сравнительные наблюдения, связанные с разработкой износостойких карбопластиков. Этой группе ПКМ были посвящены ряд фундаментальных работ, среди которых отметим труды отечественных ученых [1, 2], а также работы материаловедов из С-Петербурга [3, 4].

В этих работах было отмечено, что главной функциональной добавкой для антифрикционных карбопластиков были УВ, которые отличаются своими трибологическими характеристиками. Всесторонние исследования антифрикционных карбопластиков показали, что лучшие свойства такие материалы проявляют в условиях водной среды при скоростях скольжения 0,5 м/с и контактных давлениях до 100,0 МПа [3]. Если сравнить эти материалы с полученными нами «вторичными» композитами, можно отметить, что наполнение эпоксидного связующего порошками отходов механической обработки конструкционных углепластиков приближает наши материалы к выше названным. Безусловно, «вторичные» композиты требуют совершенствования состава и структуры прежде всего для увеличения ресурса эксплуатации, чему должны быть посвящены отдельные исследования, где особое внимание необходимо уделить как применению высокоизносостойких эпоксидных полимеров (матриц) в качестве основы связующего «вторичных» ПКМ, например, дихлортетраглициламина [3] так и, главным образом, выбору отходов УВ в углепластике. В условиях трения на поверхности frictionного контакта происходят такие процессы: диспергирование отходов УВ на более мелкие фрагменты, пространственная ориентация турбостратных кристаллитов, наномодификация структуры УВ [4]. Тип армирующей фазы в конструктивном углепластике играет весьма существенную роль в повышении износостойкости «вторичных» композитов. Установлено, что для антифрикционных карбопластиков оптимальной температурой обработки УВ является

1200–1500 °С [3], а при более высокой температуре (до 2800 °С) износостойкость антифрикционных ПКМ снижается, вследствие увеличения размеров кристаллитов и снижения доли аморфного углерода в волокне.

В качестве примера для подтверждения влияния вида УВ на триботехнические свойства «вторичного» композита приведем зависимость показателей процесса сухого трения для материала с наполнителем из отходов высокомолекулярных УВ. Образцы аналогичного состава на основе связующего ЭД-20 с 18 мас.% наполнителя – отходов волокон ТС42S-24К, производство республики Тайвань, которые изготавливали по аналогичной технологии, были испытаны на машине трения М-22. Как видно из рис. 6, износостойкость этого материала оказалась существенно ниже, чем у базового. Это можно объяснить влиянием использованного высокомолекулярного углеродного наполнителя, который обладает повышенной абразивностью из-за более низкой доли аморфного углерода в УВ.

Указанные результаты сравнительных испытаний подтвердили, что для создания «вторичных» композитов с повышенной износостойкостью следует провести ряд обязательных мероприятий, включающих выбор типа отходов, их дисперсно-

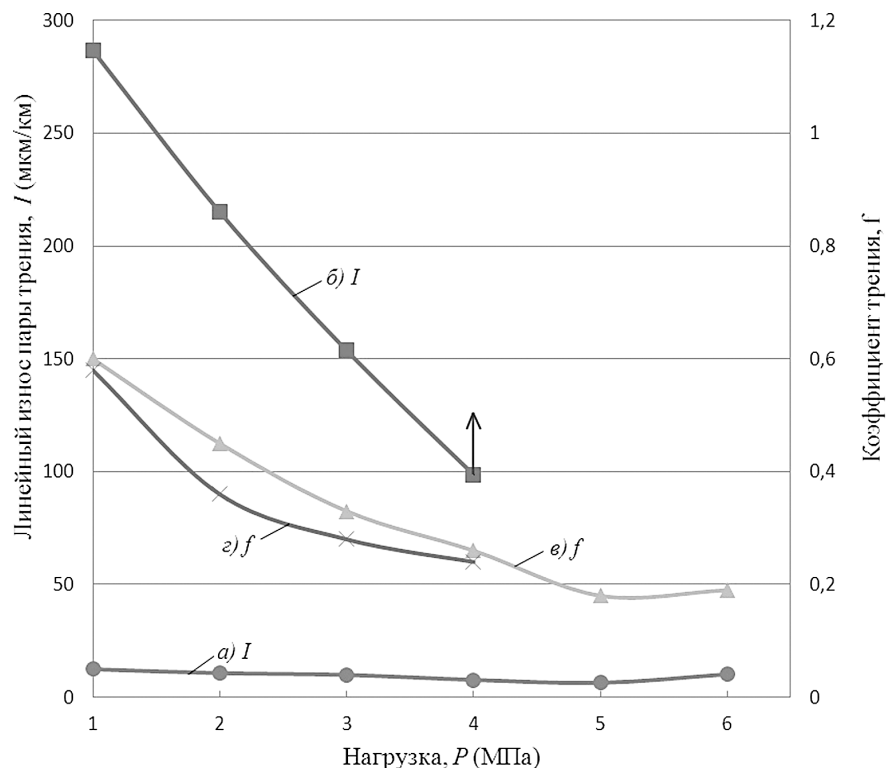


Рис. 6. Триботехнические свойства «вторичных» композитов ЭД-20 – 18% наполнителя на воздухе при скорости 0,5 м/с. Наполнитель – отходы механической обработки эпоксидуглепластика на основе:

$a), e)$ – углероды ЭЛУР-ПА; $b), z)$ – углеволокон ТС 42S-24К

сти и объемной доли, выбор полимерного связующего с повышенными антифрикционными свойствами, использование дисперсных добавок — твердых смазок, а также разработка рациональной технологии.

Тем не менее, уже на данном этапе исследований было установлено, что «вторичный» износостойкий композит, в принципе, может реализовать себя как материал трения, что является весьма важным для использования отходов механической обработки конструкционных углепластиков. Ближайшая перспектива развития утилизации подобных отходов предполагает организацию сбора и классификации отходов механической обработки углепластиков. По нашему мнению, в основу такой классификации, прежде всего, необходимо положить разделение по свойствам УВ, используемых в конструкционных углепластиках (например, высокопрочные или высокомодульные), т.е. для предлагаемого использования важным является степень графитизации УВ, которая в большой мере определяет характеристики износостойкости наполнителя, а значит — и «вторичного» композита.

Выводы

1. По результатам триботехнических испытаний можно сделать вывод, что «вторичный» композит с использованием наполнителя в виде отходов механической обработки конструкционных углепластиков может работать в условиях сухого трения при малых скоростях скольжения.

2. Эксперименты по введению в зону трения водной среды показывают достаточную износос-

стойкость материала и предполагают одной из главных областей практического применения подшипники водоперекачивающих насосов в судостроении и агрегаты механизации сельского хозяйства.

3. Перспектива дальнейшего использования отходов механической обработки конструкционных углепластиков в промышленности требует организации их сбора и классификации по видам используемых углеродных волокон.

4. Исследование «вторичных» износостойких композитов могут быть положены в основу дальнейших работ по созданию антифрикционных материалов для различных областей техники.

Литература

- [1] Сиренко Г.А. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А.Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д.Герасимов, В.З.Никонов. — К.: Техніка, 1978. — 244 с.
- [2] Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. К.: Техніка, 1985. — 196 с.
- [3] Бахарева В.Е. Антифрикционные углепластики для узлов трения скольжения / В.Е. Бахарева, Г.И. Николаев, А.С.Орыщенко // Вопросы материаловедения. — 2012. — №4. — С. 15-33.
- [4] Бахарева В.Е. Модификация химического состава и степени гетерогенности полимерной матрицы и углеродных армирующих материалов с целью оптимизации триботехнических характеристик антифрикционных углепластиков / В.Е.Бахарева, А.В. Анисимов, В.В.Рыбин // Вопросы материаловедения. — 2009. — № 3 (59). — С. 217-228.

Vishnyakov L. R.¹, Morozova V. N.¹, Moroz V. P.¹, Varchenko V. T.¹, Bichkov A. S.², Andreev A. V.³

¹Frantsevich Institute for Problems in Materials Science of NAS of Ukraine. Ukraine, Kiev

²State Research and Criminalist Expertise Center of MIA of Ukraine. Ukraine, Kiev

³ANTONOV, State-owned Enterprise. Ukraine, Kyiv

POLYMER WEARRESISTANT COMPOSITES WITH FILLERS FROM POWDER WASTE OF MECHANICAL TREATMENT OF CARBON FIBER PLASTICS

An opportunity have been considered in reusing fine particles of waste produced during mechanical treatment of engineering carbon fiber plastics for their use as fillers for wear resistant «second» composites with epoxy matrix. Such a filler, while being in 18 wt.% concentration, allows the composite to work in a friction pair on steel with a velocity slide of 0,5 m/sec and a loading of up to 6 MPa, and in water medium — at a velocity of 0,5 m/sec and loading 8 MPa. The need to reuse fine particles of composite waste in commercial scale has arose from the requirement of its collection and classification as per type of each carbon fibers.

Keywords: carbon fiber plastics; waste; reusing; wear resistance; «second» composites.

References

- [1] Sirenko G.A. Anti-frictional heat resistant polymers /, V.P. Sviderskiy, V.D.Gerasimov, V.Z. Nikonov. — K.: Technica, 1978. — 244 p.
- [2] Sirenko G.A. Anti-frictional carbon fiber plastics. K.: Technica, 1985. — 196 p.
- [3] Bakhareva V.E. Anti-frictional carbon fiber plastics for slip friction assemblies applications / V.E. Bakhareva, G.I. Nikolaev, A.S. Orischenko // Voprosy materialovedeniya (Materials science topics). — 2012. — No.4. — P. 15-33.
- [4] Bakhareva V.E. Modification of the chemical composition and heterogenic degree of polymer matrix and carbon reinforcing materials in order to optimize wear/friction characteristics of anti-frictional carbon fiber plastics/ V.E. Bakhareva, A.V. Anicimov // Voprosy materialovedeniya (Materials science topics). — 2009. — № 3 (59). — P. 217-228.