

БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.В. Жариков¹, Н.А. Чайников², И.А. Анкудимова³

*Кафедры: «Экономика и управление» (1),
«Полимерное машиностроение» (2),
«Химия» (3), ТГТУ*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: безотходная технология; вибровращательная мельница; высоконаполненный металлополимерный композитный материал; донорно-акцепторное взаимодействие; комплексные соединения; металлические порошки алюминия и чугуна; свойства металлополимерного материала; «третье тело»; эпоксидные смолы.

Аннотация: Разработана безотходная технология получения высоконаполненных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и металлического наполнителя. Данная технология позволила получить композитный материал с более прочными химическими связями («третье тело») и новыми физико-механическими свойствами.

В настоящее время при проектировании различных конструкций аппаратов, машин и приборов многие инженеры-конструкторы используют полимерные конструкционные материалы, которые в отличие от металлов являются более дешевыми и технологически выгодными при производстве деталей из них. Многие механические, физические и химические характеристики полимеров полностью не исследованы до настоящего времени, что сужает область их применения.

Появившиеся композитные материалы, разработанные в течение последних 30-40 лет, существенно отличаются от простых полимеров. Они обладают повышенными прочностными характеристиками, их структура достаточно стабильна в агрессивных средах по сравнению с металлами, они способны работать при трении со смазочным материалом или без него (самосмазывающиеся). Область применения таких материалов: машиностроение, станкостроение, полимерная промышленность, химическая промышленность, приборостроение, фармацевтика, легкая промышленность, сельское хозяйство и т.д.

При проектировании любого композитного материала следует четко определить область его использования и основные физико-механические и химические характеристики. Для этого следует изучить отдельно свойства всех компонентов (связующее, наполнители, красители, отвердители и др.), составляющих композитный материал. Как правило, такие материалы обладают «смешанными» свойствами, заимствуя их от наполнителя и связующего. Но также следует учесть технологический фактор, который может повлиять на структуру получаемого материала и практически до неузнаваемости изменить его физико-механические и химические характеристики.

Нами была предложена технология получения высоконаполненных композиционных металлополимерных материалов на основе эпоксидного связующего и

металлического наполнителя (порошки алюминия и чугуна). Первоначальной задачей являлось получение композитного материала с равномерно распределенным наполнителем в связующей матрице. Для этого была разработана конструкция вибровращательной мельницы периодического действия, где в качестве мелющих тел использовались стальные шары. В данной конструкции был реализован принцип двойного воздействия на композитную матрицу. Барабан мельницы был установлен на вибрирующую плиту с возможностью вращения вокруг собственной оси. Данное конструктивное решение позволило максимально эффективно использовать рабочее пространство шаровой мельницы (исключить возникновение «застойных» зон), усилить воздействие мелющих тел (стальных шаров) на вязкий композит, а также проводить не только простое физическое смешение компонентов, но и образовывать химические связи между ними [1].

Затем потребовалось разработать полный технологический процесс с подробным описанием всех стадий, которые начинаются от подготовки компонентов и заканчиваются получением конечного продукта – металлополимерного материала.

Представленная технология состоит из следующих операций:

- 1) подготовка сырья (отделение посторонних тел, промывка, отжиг стружки и ее обезжиривание);
- 2) измельчение металлических стружечных отходов в вибровращательной мельнице непрерывного действия;
- 3) просеивание полученного порошка с целью разделения по фракциям (крупные фракции отправляются на доизмельчение);
- 4) дозирование в определенных пропорциях наполнителя (металлический порошок), связующего (эпоксидной смолы) и отвердителя марки ПЭПА;
- 5) диспергирование данной композиции в вибровращательной мельнице периодического действия с целью получения механо-химических связей в структуре композита;
- 6) выгрузка полученной композиции (неиспользованный отвердевший материал отправляют на измельчение и потом добавляют в композицию);
- 7) прессование полученной композиции в предварительно подогретой пресс-форме с выдержкой под давлением;
- 8) извлечение изделия из пресс-формы;
- 9) складирование полученных изделий и выдержка их до полного отверждения (когда их прочностные свойства станут максимальными) [2].

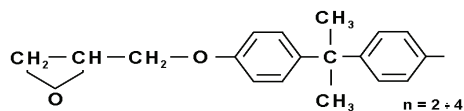
На данных стадиях технологического процесса происходит формирование структуры металлополимерного материала, что непосредственно влияет на его прочность, теплостойкость, горючесть, химическую стойкость, износостойкость, теплопроводность, электропроводность и др.

Разработанная авторами технология получения металлополимерных материалов и изделий на их основе обладает следующими преимуществами по сравнению с известными технологиями:

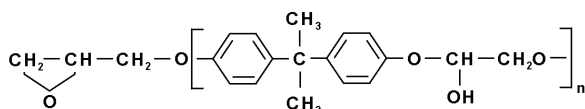
- не требует больших энергетических затрат (как в металлургическом производстве, так и при получении изделий методами порошковой металлургии);
- измельчение и процесс диспергирования проводится в специальной мельнице вибровращательного действия (простой в техническом исполнении и позволяющей быстро получать необходимое количество требуемой фракции порошка и композита);
- практически полностью исключается потеря сырья;
- процесс прессования металлополимерных композиций проводится на стандартном прессовом оборудовании, выбираемом в зависимости от размеров изделия;
- сокращается технологическое время на производство единицы изделия;
- технология является безотходной, так как изделия на основе металлополимерных материалов после того как отслужат свой срок и придут в негодность могут перерабатываться вторично по предложенной технологии.

Данный технологический процесс позволил получить композитный материал с новой структурной формой. Рассмотрим физические и химические свойства используемых нами компонентов.

В качестве основы выступают эпоксидные смолы марки ЭД-16, ЭД-20, которые в материале являются связующим.



Эпоксидная смола марки ЭД-16



Эпоксидная смола марки ЭД-20

Выбранные смолы применяются при заливке различных изделий и для создания покрытий. Они стойки к температурным воздействиям, могут работать в агрессивных средах, имеют малый коэффициент расширения при твердении и могут связывать вводимый в их структуру различный наполнитель (асбест, песок, металл), могут использоваться при пропитке. Отвердевшая смола очень прочна, и детали, изготовленные на ее основе могут работать при средних и малых нагрузках, а также в узлах трения (табл. 1).

Таблица 1

Свойства применяемых эпоксидных смол

Свойства	Эпоксидные смолы	
	ЭД-16	ЭД-20
Марка	ЭД-16	ЭД-20
ГОСТ	10587-76	10587-76
Код ОКП	25110300	25110200
Молекулярная масса	480...540	390...430
Содержание эпоксидных групп в пределах марки, %	16,0...18,0	19,9...22,0
Внешний вид	Вязкая светло-желтая жидкость	
Содержание летучих веществ, % не более	0,8	1,0
Условная вязкость по шариковому вискозиметру, с (не более при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	15...55	65
Содержание общего хлора, % не более	0,75	1,0
Условная вязкость смолы с отвердителем по шариковому вискозиметру при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (через два часа после смешения, не более)	20,0	10,0
Количество гидроокисильных групп, %	2,5...12,7	1,7...1,8

Примечание: Содержание иона хлора не более 0,007 % по ГОСТ 1583-89

Чтобы расширить эксплуатационные возможности эпоксидных смол, нами предлагается вводить в качестве наполнителя в них металлические порошки алюминия и чугуна различных фракций, получаемые из стружечных отходов металлообрабатывающего производства [3]. В этом случае повышается теплопроводность получаемых материалов, значительно повышаются прочностные характеристики деталей (в 1,5 – 2 раза), изготавливаемых из таких композиций, и снижается поверхностный коэффициент трения, например при использовании в качестве наполнителя чугунного порошка, в структуре которого содержится свободный графит. Введение наполнителей улучшает структуру материала, армируя ее, и позволяет применять такие металлополимерные материалы в качестве самостоятельных деталей, работающих под малыми и средними нагрузками.

В табл. 2 – 6 приведены характеристики наполнителей.

Таблица 2

Физические свойства и прочностные характеристики наполнителей

Свойства	Чугун	Алюминий
Марка	СЧ-18-36	AK5M7 AK12M2MгH
ГОСТ	3882–67	
Молекулярная масса		
Внешний вид	Серый порошок	Светло-белый порошок
Плотность, г/см ³	7,0...7,1	2,75
Коэффициент теплопроводности, кал/(см·с·°C)	0,10...0,135	0,42
Коэффициент линейного расширения, °C ⁻¹	10·10 ⁶ ...12·10 ⁶	21,4·10 ⁶
Относительное удлинение, %	–	13
Твердость, НВ	170...229	80...105
Предел прочности, кг/мм ²	21	42

Таблица 3

Химический состав чугуна, %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
3,1...3,4	1,7...2,4	0,8...1,2	0,3	0,15	0,3	0,5

Таблица 4

Пределы прочности чугуна СЧ-18-36 на изгиб σ_b , разрыв σ_p , сжатие $\sigma_{сж}$ и твердости по Бринеллю НВ

σ_b , МПа	σ_p , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	НВ
18	36	70	170...229

Таблица 5

**Химический состав применяемых алюминиевых
стружечных отходов, %**

Марка	Al	Mg	Si	Mn	Cu	Ti	Ni
AK5M7	основа	0,2...0,5	4,5...6,5	0,5	6,0...8,0	–	–
AK12M2MgH	основа	0,8...1,3	11...13	0,3...0,6	1,5...3,0	0,05...0,2	0,8...1,3

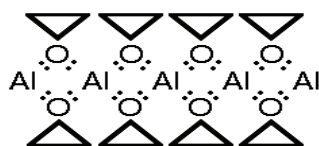
Таблица 6

Временное сопротивление и твердость по Бринелю

Марка	Временное сопротивление	НВ
AK5M7	127...167	80...90
AK12M2MgH	186	90

В процессе диспергирования в вибровращательной мельнице под воздействием мелющих тел (шаров) протекает механо-химическая реакция взаимодействия активной поверхности наполнителя, образующейся в процессе дробления частиц металла, со связующим [4]. В процессе диспергирования энергия удара мелющих тел (шаров) направлена на образование комплексных соединений, так как атом кислорода входящий в хвостовую часть полимера, имеет две неподеленные пары электронов. По этому полимер может выступать в качестве донора, а у металлов в частности алюминия (железа, содержащегося в чугунах), имеются свободные энергетические ячейки и металл может выступать в качестве акцептора. Для алюминия (а также и железа) возможно координационное число, равное четырем, поэтому возникает комплексное соединение за счет донорно-акцепторного взаимодействия [5].

За счет возникновения пространственно-устойчивой конфигурации возрастает прочность материала в целом, изменяется его структура, и наряду с адгезионными связями, присутствуют более прочные химические связи (в дальнейшем «третье тело»).



где – полимерная цепочка.

В общем виде металлополимерные системы в зависимости от доли наполнителя можно классифицировать следующим образом:

- ненасыщенная металлополимерная система (рис. 1, I, а);
- насыщенная металлополимерная система (рис. 1, I, б);
- перенасыщенная наполнителем металлополимерная система (рис. 1, I, в, г).

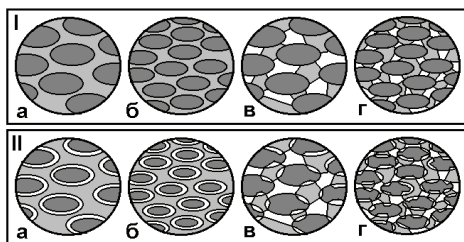


Рис. 1 Схема структуры получаемого металлополимера при различных соотношениях полимер-наполнитель и видах смешения

На рис. 1 показано схематическое изображение строения четырех разновидностей структуры металлополимерной композиции, получаемой обычным методом смешения (*a* – крупный наполнитель и обычное смешение, *б* – мелкая фракция порошка при обычном смешении со смолой, *в* – крупная фракция порошка при недостаточном количестве смолы, *г* – мелкая фракция наполнителя при нехватке смолы).

Представление о получаемой структуре металлополимерной композиции при диспергировании металлического наполнителя в смоле можно получить из рис. 1, II (*a* – крупная фракция порошка с образовавшейся прослойкой «третьего тела», *б* – мелкая фракция с образованием «третьего тела», полученная при совместном диспергировании, *в* и *г* – диспергирование крупной и мелкой фракции наполнителя в недостаточном количестве смолы).

Проведенные прочностные эксперименты позволили выявить, что материал с образовавшимся за счет химического взаимодействия связующего и наполнителя «третьим телом» прочнее и стабильнее. Были проведены исследования теплопроводности образцов металлополимерного материала и выявлено, что теплопроводность композитных материалов выше, чем у чистого полимера [6].

Дальнейшие исследования полученного материала позволили обобщить наиболее общие характеристики металлополимерных материалов, получаемых с помощью вибровращательного способа диспергирования. Данные приведены в табл. 7.

Таблица 7

Свойства высоконаполненных металлополимерных материалов получаемых вибровращательным способом

Алюминий (наполнитель)	Диановая смола (связующее)	Чугун (наполнитель)		
Свойства металлополимерных материалов, получаемых комбинированным (механо-химическим) способом				
от металла	общие	от олигомера	общие	от металла
– теплопроводность; – электропроводность; – цвет	– жесткость; – газонепроницаемость; – пластичность; – малый вес	– химическая стойкость; – хрупкость; – старение; – водонепроницаемость; – вибростойкость; – малый коэффициент расширения	– твердость – малый коэффициент трения; – пластичность; – большой вес	– антифрикционные свойства; – магнитные характеристики; – цвет

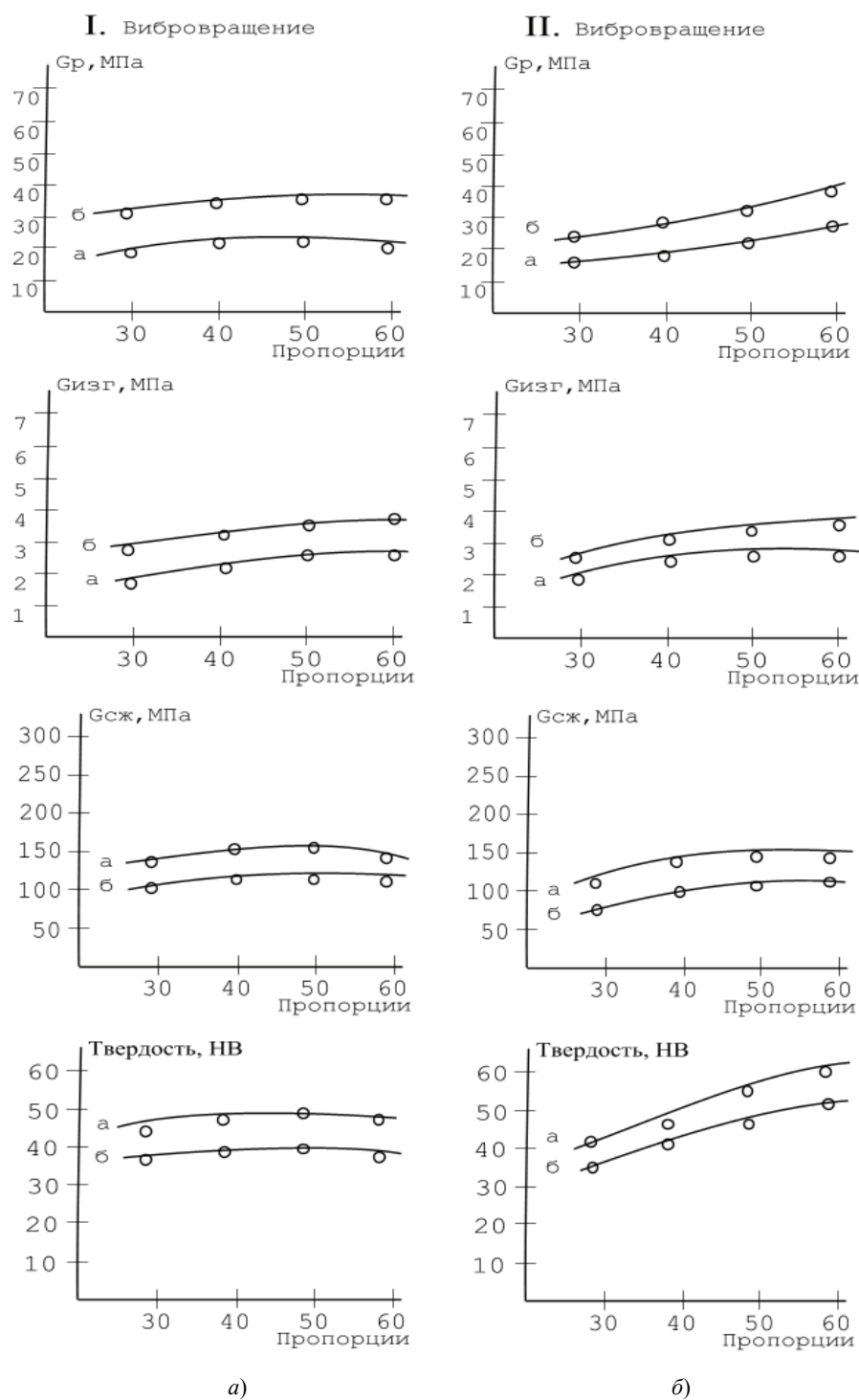


Рис. 2 Прочностные характеристики получаемых материалов в зависимости от вида и размера наполнителя (I - алюминий, II - чугун):
a – крупной фракции наполнителя (металлический порошок 400 мкм);
б – средней фракции наполнителя (металлический порошок 200 мкм);

Были получены образцы металлополимерных материалов с различным количеством наполнителя и связующей матрицы. Испытания полученных образцов металлополимерных материалов на основе чугунных и алюминиевых порошков проводились на растяжение по ГОСТу 11262–80, на сжатие по ГОСТу 4651–82, на изгиб и твердость по ГОСТу 14359–69. Каждую характеристику измеряли по 8 – 10 раз на различных образцах, поэтому приведенные на рисунках точки являются средними значениями. Это позволило выявить действительный разброс значений, который зависит от вида наполнителя, его распределения в связующем, скорости отверждения композита и образования внутренних напряжений при прессовании под давлением. Данный эксперимент позволил сравнить металлополимерные материалы на основе чугуна и алюминия, а также выбрать оптимальную структуру материала в зависимости от количества наполнителя и связующего. Результаты эксперимента приведены на рис. 2 [6].

На рис. 3 приведены схемы нагружения металлополимерной структуры материала. На всех схемах выделена линия нагружения образцов с различным фракционным составом металлического наполнителя. Нагружение при изгибе (рис. 3, а) более равномерно происходит в структуре, которая имеет крупные частицы наполнителя. Они дают возможность материалу оказывать сопротивление нагружению. Поэтому при создании металлополимерных материалов, работающих на изгиб, следует применять крупные наполнители, которые образуют «армирующую» сетку.

При растяжении образцов (рис. 3, б) разлом структуры у наполненных металлополимеров происходит в основном по наименее слабому компоненту (полимеру), таким образом, уменьшив прослойку связующего, можно распределить нагрузку на поверхности введенного наполнителя. Добиться такого результата с крупным наполнителем невозможно, поэтому следует использовать средние и мелкие фракции наполнителей. Прослойки связующего между ними минимальны и нагружение происходит по зернам наполнителя.

При сжатии (рис. 3, в) наилучшим образом работают образцы с введенным в них мелкодисперсным порошком. Такая структура металлополимерных материалов

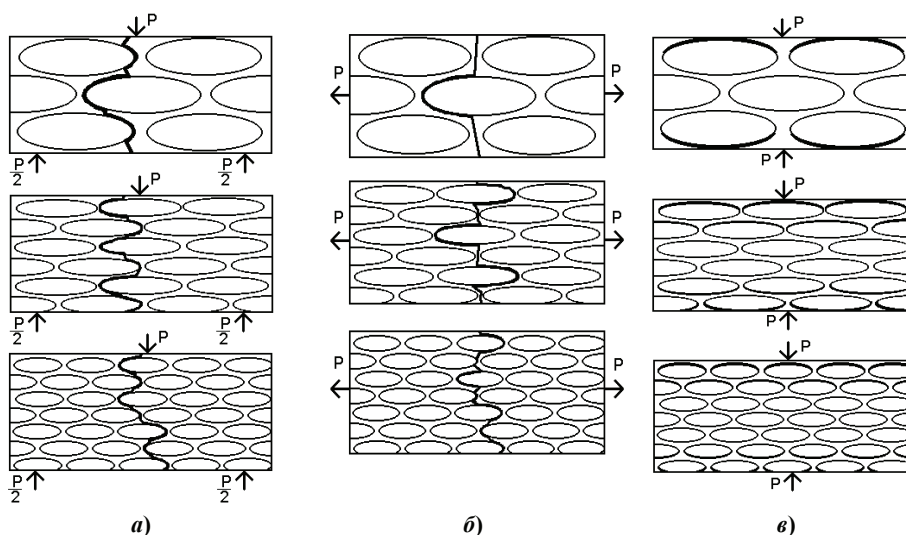


Рис. 3 Границы разлома металлополимерных материалов с наполнителем различных фракций:
а – изгиб; б – растяжение; в – сжатие

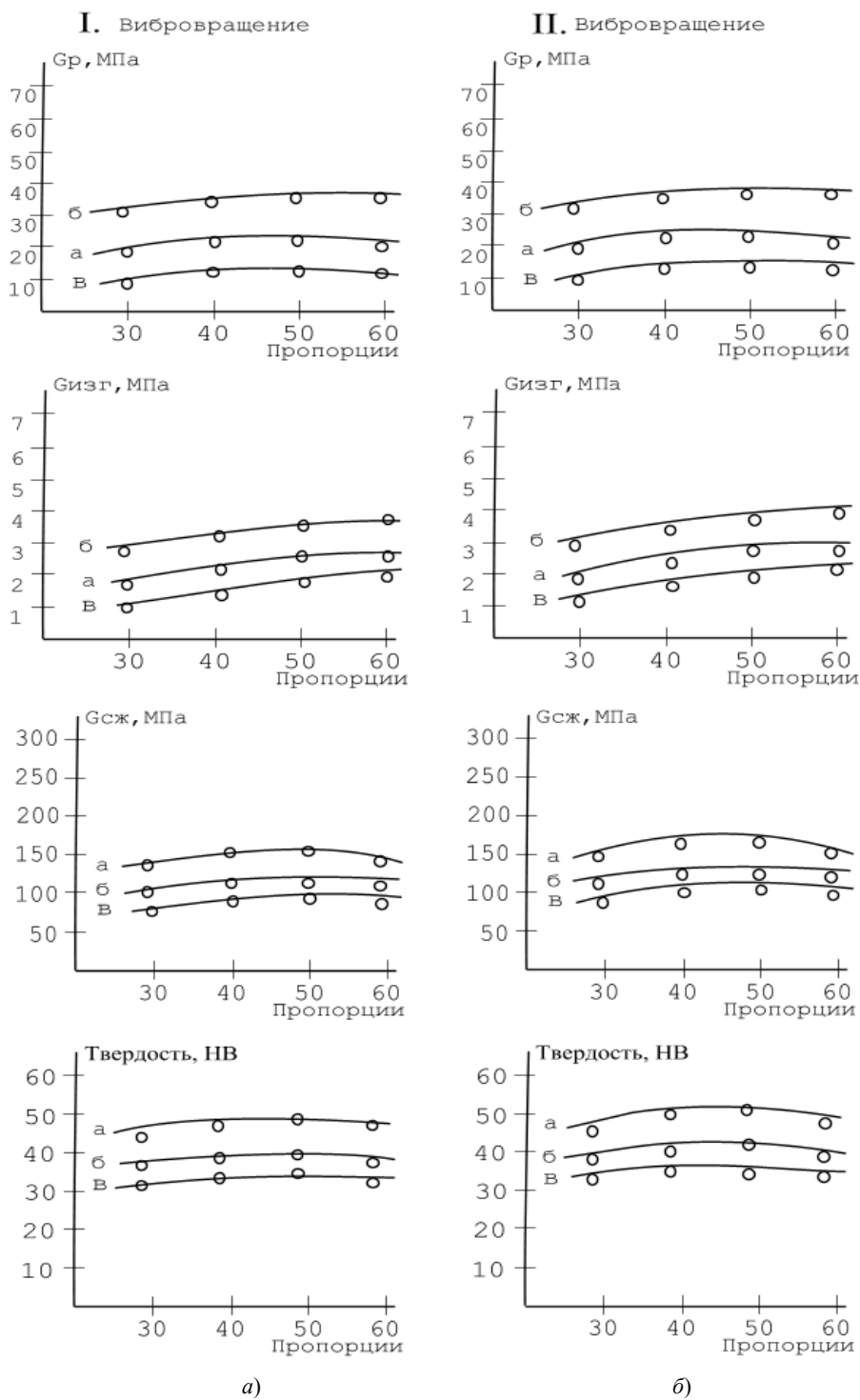


Рис. 4 Прочностные характеристики металлополимерных материалов, полученных вибровращательным способом (наполнитель алюминий):
 давления прессования: I – 3 МПа, II – 6 МПа;
 фракции: а – 100 мкм, б – 200 мкм

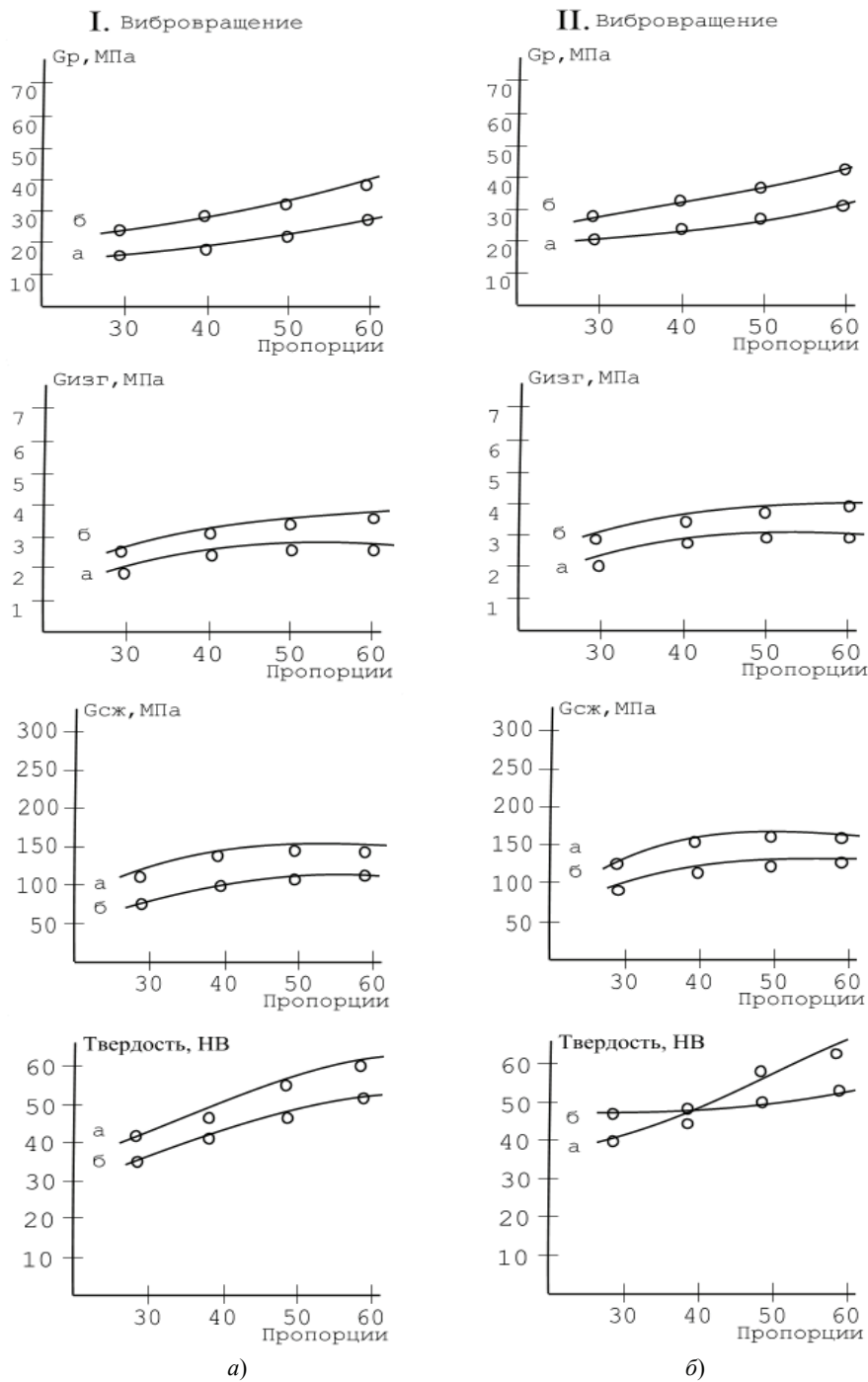


Рис. 5 Прочностные характеристики металлополимерных материалов, полученных вибровращательным способом (наполнитель чугун):
 давления прессования: I – 3 МПа; II – 6 МПа; фракции: а – 100 мкм; б – 200 мкм

является наиболее наполненной, и при воздействии на нее сил нагружения она работает единым монолитным слоем. Введенные крупные зерна наполнителя при сжатии начинают двигаться относительно друг друга и при этом разрушают свя-

зывающий их слой полимера. Так же следует отметить, что поверхность распределения нагрузки у материалов с мелкодисперсным наполнителем больше, чем у металлополимеров с крупным наполнителем.

Следующей немаловажной технологической характеристикой, влияющей на прочность получаемого металлополимерного материала, является давление прессования, которое формирует плотность структуры и ее однородность (происходит выдавливание пузырьков воздуха из композита). Переизбыток давления прессования может привести к возникновению внутренних напряжений в материале, что снизит его прочность и повысит хрупкость. Недостаточное давление приведет к неоднородности структуры, т.е. в материале могут остаться пузырьки воздуха, которые после отверждения станут концентраторами напряжений. Поэтому сложно было выбрать оптимальное давление, требуемое для прессования полученных металлополимерных композиций.

Из анализа рис. 4 и 5 можно сделать выводы, что с повышением давления прессования прочность образцов возрастает незначительно (3...8 %), но материал, полученный при высоких давлениях прессования, имеет более плотно упакованную структуру (повышается твердость). Это положительно сказывается на теплопроводности, электропроводности и магнитных свойствах данных композитных материалов.

Список литературы

1. Патент 2147931 С1, 7 В 02 С 17/06, 17/14, №98108314/03. Вибровращательная шаровая мельница // Чайников Н.А., Мозжухин А.Б., Жариков В.В., 28.04.1998. Оpubл. 27.04.2000. Бюл. №12.
2. Металлополимерные материалы и изделия. / Под ред. В.А. Белого. – М.: Химия, 1979. – 310 с.
3. Патент 1778914 А3, В 02 С 13/04 Способ получения порошка из металлической стружки // Чайников Н.А., Клинков А.С. Мозжухин А.Б., Хрущев С.П. №2090313. Заяв. №94041256 от 11.11.94.
4. Разработка теории и экспериментальные исследования методов получения металлополимерных порошковых композиций и изготовление из них деталей химического машиностроения. Закл. отчет о НИР/ ТГТУ. Рук. Н.А. Чайников № ГР 01970007891. Инв.№02.99.0003299. – Тамбов, 1998. – 125 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1983. – С. 563-587.
6. Жариков В.В. Технологический процесс и оборудование получения композиционных металлополимерных материалов. Автореф. дис. канд. техн. наук, – Тамбов, ТГТУ, 2000.

Non-Waste Technology of Highly-filled Metal Polymer Composite Materials Production

V.V. Zharikov¹, N.A. Chainikov², I.A. Ankudimova³

*Departments: "Economics and Management" (1),
"Polymer Engineering" (2),
"Chemistry" (3), TSTU*

Key words and phrases: highly filled metal-polymer composite material; vibrating-rotating mill; epoxy resins; metal powder of aluminum and pig iron; donor-acceptor interaction; metal-polymer material property.

Abstract: Non-waste technology of obtaining highly filled composite materials on the basis of epoxy binder and metal filler is developed. The given technology allowed obtaining of composite material with stronger chemical bonds (“the third body”) and new physical mechanical properties.

Abfallfreie Technologie der Herstellung der vollgefüllten metallpolymerischen Kompositstoffe

Zusammenfassung: Es ist die abfallfreie Technologie des Erhaltens der vollgefüllten Kompositionsstoffe aufgrund des Epoxidbindemittels und des Metallfüllstoffes entwickelt. Diese Technologie hat erlaubt, der Kompositstoff mit den stärkeren chemischen Verbindungen („dritter Körper“) und den neuen physikalisch-mechanischen Eigenschaften zu bekommen.

Technologie sans déchets de la production des matériaux composites métallopolymères à remplissage élevé

Résumé: Est élaborée la technologie sans déchets de l’obtention des matériaux composites à remplissage élevé à la base du liant d’époxide et du matériau métallique de remplissage. La technologie donnée a permis de recevoir le matériel composite avec des liens chimiques plus rigides (“troisième corps”) et avec de nouvelles propriétés physiques et mécaniques.
