

CONSIDERATII PRIVIND MECANISMUL DE UZARE DE ALUNECARE SI EFECTULUI NANOPARTICULELOR LA COMPOZITELE POLIMERICE ARMATE CU FIBRE SCURTE(SFRP)

S.L. DRD. ING. RUS DORIN - UNIVERSITATEA TEHNICA DE CONSTRUCTII BUCURESTI; FACULTATEA UTILAJ TEHNOLOGIC

Polimerii armati cu fibre scurte (SFRP) formeaza o clasă importantă de tribo-materiale, pornind de la rezistenta specifică mare, capacitatea bună și rapida de încărcare, prelucrarea cu costuri scazute. Cu toate acestea, evoluția ulterioară este încă în curs de desfășurare, pentru a adapta proprietățile lor la condiții mult mai extreme de încărcare și pentru a explora noi domenii de aplicare pentru aceste materiale. Recent, dimensiunile nano au ajuns sa fie luate în considerare în privinta particulelor organice. S-a constatat că adăugarea unui procent mic de nanoparticule rigide in SFRP poate îmbunătăți în mod semnificativ rezistenta lor la uzare, în special in condiții de p mare - produsul p (presiune) și v (viteza)). Cu toate acestea, mecanismele detaliate ale unei astfel de îmbunătățiri nu au fost încă pe deplin înțelese.

Obiectivul studiului publicat de Li Chang si Klaus Friedrich [1] este de a realiza o înțelegere în profunzime a rolului nanoparticulelor în modificarea comportamentului la uzarea de alunecare a SFRP. Au fost investigate in special, efectele nanoparticulelor asupra mecanicii contactului si comportamentului la uzare a filmului de transfer. S-a constatat că nanoparticulele suplimentare nu contribuie direct la formarea unei performantei ridicate a filmului de transfer. Cu toate acestea, prezența nanoparticulelor în zona de contact poate reduce în mod eficient de adeziunea dintre filmul de transfer și mostra polimerica, rezultând un coeficient de frecare mai mic. In special comportamentul de rulare al nanoparticulelor poate îmbunătăți semnificativ performanța tribologica a SFRP, mai ales în condiții extreme de alunecare.

1. Stadiul actual

Compozitele polimerice speciale, cum ar fi polimerii armati cu fibre scurte (SFRP), au fost utilizati pe scară largă ca materiale pentru alunecarea uscata, în special ca o alternativa cu greutate mai mică la materialele metalice, cu avantaje atractive de auto-lubrifiere și curatare superioare. Efectul benefic asupra comportamentului tribologic al compozitelor polimerice cu fibre scurte, a fost atribuit unei capacitati reduse de arare, rupere și altor componente de uzare ne-adeziva. Mai mult decât atât, în comparație cu polimerii armati cu fibre continue, SFRP au avantajul unei procesari mai rapide si la un cost mai mic prin injecție / turnare prin compresie sau prin extrudare. Cu toate acestea, din cauza ruperii fibrelor și eșecului termic al matricei polimerice, SFRP poate suferi riscul de uzare severă sau uneori de blocare bruscă, mai ales în condiții de încărcare mare, care legate in mod normal de creșterea frecarii, precum și a temperaturii de contact. Tendințele actuale în dezvoltarea SFRP sunt de adaptare a proprietăților

lor la condițiile de încărcare și mediu mai extreme și de a explora noi domenii de aplicare pentru aceste materiale.

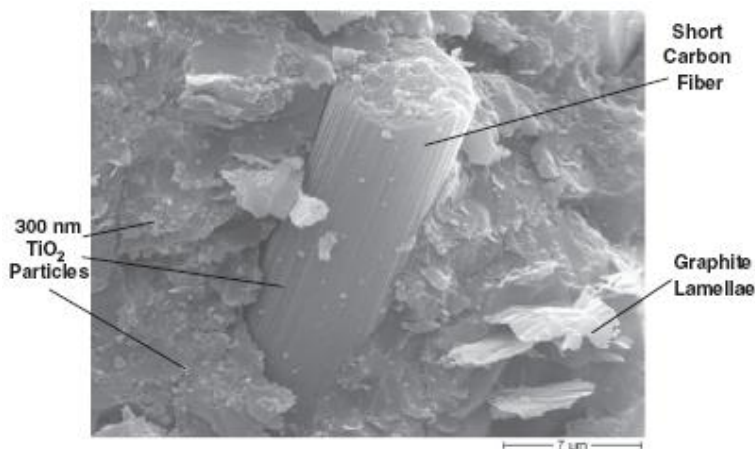
Integrarea funcțională a diferitelor umpluturi este o cale principală de a dezvolta materiale compozite de înaltă performanță, care nu poate fi realizate prin utilizarea unei singure umpluturi. Au fost făcute încercări considerabile pentru a încorpora diferite materiale suplimentare de umplutură în SFRP, în scopul de a îmbunătăți și mai mult performanțele tribologice ale acestora. În special, a fost folosită cu succes lubrifierea realizată de unele materiale, cum ar fi politetrafluoretilena (PTFE), grafitul și bisulfura de molibden (MoS_2) pentru a reduce coeficientul de frecare și viteza de uzare a SFRP. Acești lubrifianți solizi, sunt în general utili în dezvoltarea unui strat uniform de transfer pe suprafața contrapieselor metalice, care protejează fibrele de uzura abrazivă severă. Mai recent, cu explozia de materiale nanofazice, particulele anorganice cu nano-dimensiuni au ajuns, de asemenea, să fie luate în considerare. De exemplu, Cho și Bahadur [2] au raportat că un adaos de 2% în volum, de nano-CuO, ar putea spori în general, rezistența la uzare a polifenilenei sulfurate armată cu fibre scurte. Efectul benefic al nanoparticulelor a fost atribuit dezvoltării unui film de transfer uniform și subțire. Chang și Zhang [3], precum și Chang s.a., [4], au studiat sistematic efectul nano-TiO₂ asupra rasiilor epoxidice armate cu fibre scurte, în diferite condiții de încărcare. S-a constatat că adăugarea de 5% volum, de nano-TiO₂ ar putea reduce în mod semnificativ coeficientul de frecare și gradul de uzare a compozitelor epoxidice armate doar cu umpluturi tradiționale. Reducerea a fost mai pronunțată în condiții de p mare (produsul dintre p -presiune și v - viteza). A fost propus efectul de rostogolire al nanoparticulelor, pentru a explica frecarea redusă și pierderea prin uzare a nanocompozitelor. Guo s.a., [5], au utilizat suprafețe modificate cu umplutura de nano-SiO₂, pentru a spori tribo-proprietățile compozitelor epoxidice umplute cu fibre scurte de carbon. În scopul de a îmbunătăți contactul interfeței dintre nanoparticule și matricea polimerică, nanoparticulele au fost pretratate printr-o polimerizare. Din nou, nanoparticulele suplimentare (4% wt) s-au dovedit a fi utile în îmbunătățirea rezistenței la uzare și reducerea frecării SFRP. Autorii au indicat că mecanismele de îmbunătățire datorate nanoparticulelor, ar putea fi cauzate de o creștere a rezistenței matricei și proprietăților mai bune ale filmului de transfer. Aceste rezultate au arătat în mod clar că adăugarea nanoparticulelor este utilă potențial, pentru îmbunătățirea performanțelor tribologice ale SFRP, chiar și la un conținut relativ scăzut. Cu toate acestea, mecanismele de îmbunătățire folosind nanoparticule, nu au fost profund înțelese, deși primii cercetători au abordat o serie de factori semnificativi care afectează comportamentul la uzare a acestor materiale.

2. Materiale

Au fost utilizate ca matrici, două tipuri de polimeri, rasina epoxidică (EP), și poliamida 66 (PA66), iar fibrele de carbon scurte (SCF) și două lubrifianți solizi, adică grafit și PTFE, au acționat ca tribo-umpluturi convenționale. Diametrul mediu al așezării pe care se bazează PCF, a fost de 14,5 mm, cu o lungime medie a fibrei de 90 mm. Dimensiunea fulgilor de grafit și a particulelor de pulbere din PTFE, s-au ridicat la 20 și respectiv 4 mm. Au fost utilizate particule

de TiO₂ cu marime nanometrica ca umplutură suplimentara, la un continut in volum de 5%. Diametrul mediu al particulelor a fost de 300 nm (fig.1). Detaliile tehnice ale umpluturii si matricii (vezi tab.1).

Fig.1. Imagine SEM a suprafeței fracturii unei matrici compozite pe baza epoxidica, care conține fibre scurte de carbon (diametru mai mic, pe baza de PAN), fulgi de grafit și nanoparticule de TiO₂, cu marime de 300 nm .



Materiale	Compozitie					Metoda de fabricare	Densitat (g/cm ³)
	Matrice (vol %)	SCF (vol %)	Grafit (vol %)	PTFE (vol %)	Nano TiO ₂		
Compozit pe baza de epoxi, fara nanoparticule	75	15	5	5	0	Dizolvare	1,284
Compozit pe baza de epoxi, cu nanoparticule	70	15	5	5	5	Dizolvare	1,442
Compozit pe baza de PA 66, fara nanoparticule	80	15	5	0	0	Extruder cu suruburi gemene	1,209
Compozit pe baza de PA 66, cu nanoparticule	75	15	5	0	5	Extruder cu suruburi gemene	1,302

În ceea ce privește compozitele epoxidice, a fost folosită ca punct de referință o compozitie de 15% vol. SCF + 5 % vol. grafit+ 5% vol PTFE pentru compozitele SFRP convenționale, care a fost formulată drept conținutul optim în funcție de rezultate, dintr-o serie de compozite epoxidice pe bază de SCF / grafit / PTFE. Pentru compozitele PA 66, a fost folosită o compozitie de 15% vol. SCF + 5% vol. grafit, drept compozit SFRP convențional.

3. Analiza mecanismelor de uzare

Este cunoscut faptul că performanța la uzare a compozitelor SFRP, este determinată în mare măsură de proprietățile fibrelor. Acest lucru este valabil și pentru compozitele SFRP hibride armate cu umpluturi suplimentare de particule, cum ar fi materialele avute în vedere în acest studiu. Fig.5 prezintă vederi microscopice ale fibrelor expuse pe suprafețele uzate ale

compozite epoxidice pe bază de SFRP, cu și fără umplutura de nanoparticule. Se poate observa în mod clar că fibrele stau să iasă din matricea polimerică și sunt total expuse contra-pieselor. După examinarea mai multor probe, s-a constatat că înălțimea fibrelor expuse este întotdeauna în concordanță cu rugozitatea suprafeței originale a contrapiesei de oțel (care este de ~ 220 nm), indiferent de tipul matricei. Prin urmare, în timpul procesului de uzare, fibrele scurte ar trebui să efectueze cea mai mare parte din sarcină. Pentru a explora pe deplin efectul de consolidare al fibrelor scurte, este esențial să se asigure că fibrele sunt doar treptat eliminate din matricea polimerică, adică fără expulzări grave.

Fig. 3 compară suprafețele uzate ale celor două compozite pe bază de rasini epoxidice, cu și fără nanoparticule, supuse la diferite condiții de încărcare, la o viteză de alunecare de 1 m / s. Pentru compozitul fără nanoparticule, suprafața uzată este relativ netedă, cu condiția unei încărcări mici (fig.3a), ceea ce indică un proces de îndepărtare treptată a fibrelor, care apare în mod normal în secvența de subțiere a fibrei, urmată de fracturarea fibrei și eliminarea în final a fibrelor rupte. Cu toate acestea, la o creștere a presiunii de contact aplicate, are loc spargerea matricei epoxidice, în special în regiunea interfacială din jurul fibrelor (fig. 3b).

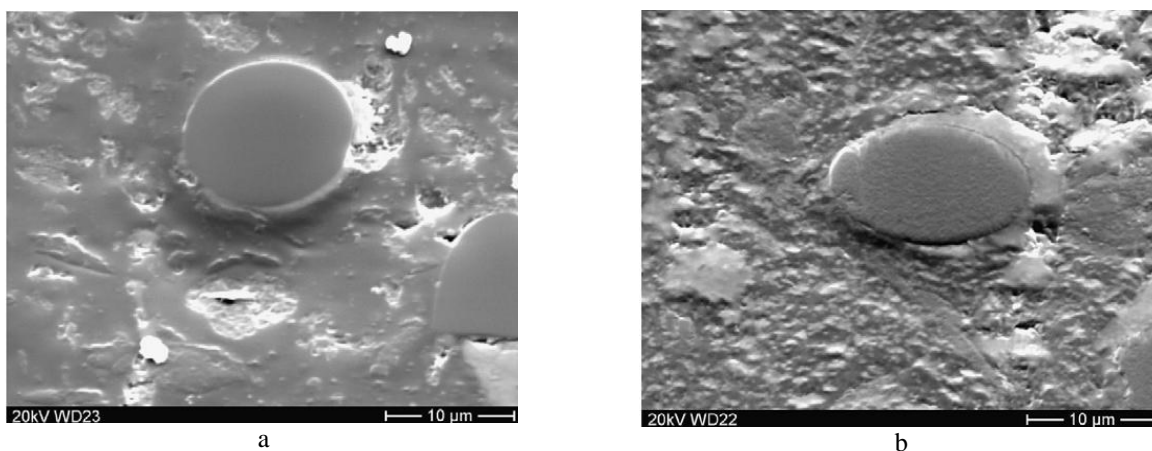


Fig. 2. Imagini SEM inclinate cu un unghi de 45° ale fibrelor scurte în suprafețele uzate ale (a) grafit + SCF + PTFE / epoxi și (b) nano-TiO₂ + grafit + SCF + PTFE / epoxi. Condiții de încărcare: presiunea normală = 1 MPa și viteză de alunecare = 1 m / s.

Fig.3 compară suprafețele uzate de celor două compozite pe bază epoxidică, cu și fără nanoparticule, supuse la diferite condiții de încărcare, la o viteză de alunecare de 1m/s. Pentru compozitul fără nanoparticule, suprafața uzată este relativ bună, cu condiția unei încărcări mici (fig. 3a), ceea ce indică un proces de îndepărtare treptată a fibrelor, care apare în mod normal cu secvența de subțiere a fibrelor, fracturare acestora și eliminarea finală a bucatilor de fibre rupte. Cu toate acestea, cu creșterea presiunii de contact aplicate, are loc spargerea matricei epoxidice, în special în regiunea interfacială din jurul fibrelor (fig.3b). Ca urmare, fibrele sunt eliminate mai ușor, deoarece sprijinul local al matricei lipsește. Particulele mari de fibre, pot reduce în continuare rezistența la uzare a compozitului din cauza unui efect de uzare abrazivă cu al treilea corp. În consecință, viteza de uzare a materialului crește progresiv. Când presiunea crește la 4MPa, specimenul s-a deteriorat prin formarea de macro-fisuri (fig.3c), care au contribuit la o

creștere suplimentară a vitezei specifice de uzare. Cu toate acestea, cu un adaos de nanoparticule situația era mult diferită. Așa cum se arată în fig.3d-f, suprafețele uzate apar mult mai netede, chiar la condițiile severe de uzare, de 12 MPa și 1 m / s. Intotdeauna, fibrele au fost eliminate treptat, contribuind pe deplin la rezistența la uzare a compozitelor.

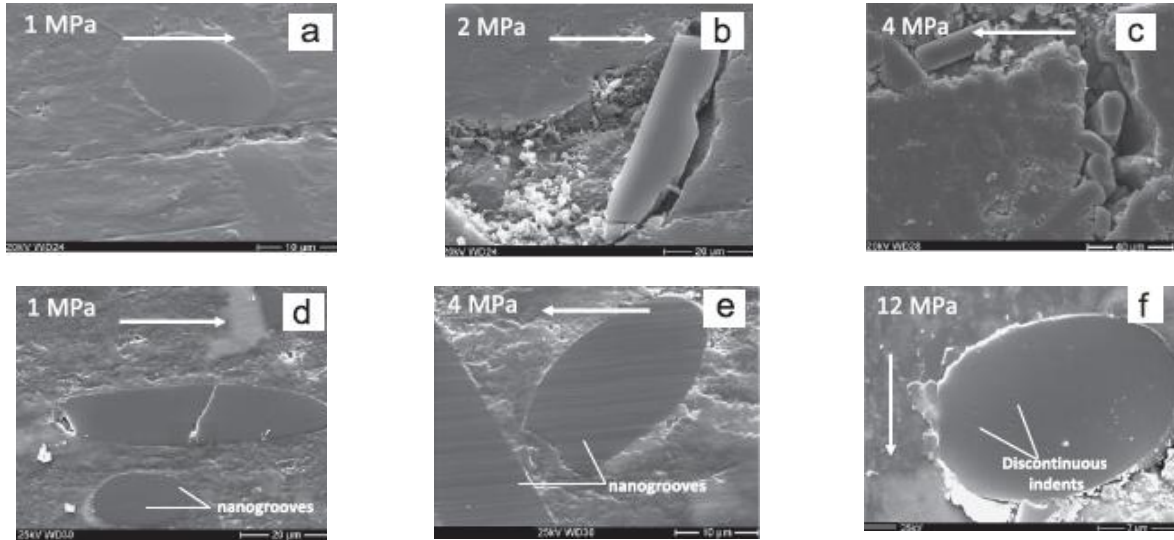


Fig. 3. Comparații ale caracteristicilor deteriorării fibrelor din suprafețele uzate ale compozitelor epoxidice, cu și fără nanoparticule suplimentare: (a), (b) și (c) sunt imagini SEM reprezentative pentru compozitele epoxi grafit + SCF + PTFE, testate la 1, 2 și respectiv 4 MPa; (e), (d) și (f) sunt imagini reprezentative SEM pentru compozitele nano-TiO₂ + grafit + SCF + PTFE, testat la 1, 4 și respectiv 12 MPa. Viteza de alunecare a rămas constantă la 1 m / s. Săgeata albă indică direcția de alunecare a contrapiesei .

Fig.4 compară suprafețele uzate ale compozitelor pe bază de PA66, cu și fără nanoparticule, testate în condiții diferite de încărcare. Îndepărtarea fibrelor în compozitul fără nanoparticule, a fost de asemenea agravată foarte mult, la creșterea presiunii aplicate. Cu toate acestea, în comparație cu sistemul epoxidic friabil, ruperea matricei în regiunile interfaciale a fost mult mai limitată datorită ductilității mai mari a matricei de poliamidă, care s-a deformat mai degrabă prin alungire, decât sa se rupe .

Cu toate acestea, din cauza înmuierii termice a matricei polimerice cauzată de încălzirea prin frecare, multe dintre fibre au fost îndepărtate la condiții de încărcare mai mari, lăsând sănturi mari pe suprafețele uzate (fig.4b). La 8 MPa, ar putea fi observate pe suprafața uzată chiar și unele caracteristici de topire (săgeata dublă) ale matricei din PA 66 (fig.4c).

Ca urmare, viteza de uzare a fost mult mai mare, deoarece fibrele de armare nu pot contribui oricât de mult la rezistența la uzare. Din nou, adăugarea de nanoparticule a dus la suprafețe de uzare mai lănete, în toate condițiile de testare (vezi fig.4d-f). În consecință, vitezele specifice de uzare ale nanocompozitelor au fost mult mai mici decât cele ale compozitelor fără nanoparticule, mai ales în condiții extreme de încărcare.

Pe baza observațiilor microscopice prezentate mai sus, fig.5 oferă o ilustrare schematică a mecanismelor de eșec în timpul uzării prin alunecare a compozitelor SFRP fără nanoparticule. Filmul continuu de transfer se formează în timpul stadiului de rodaj, fiind compus în principal

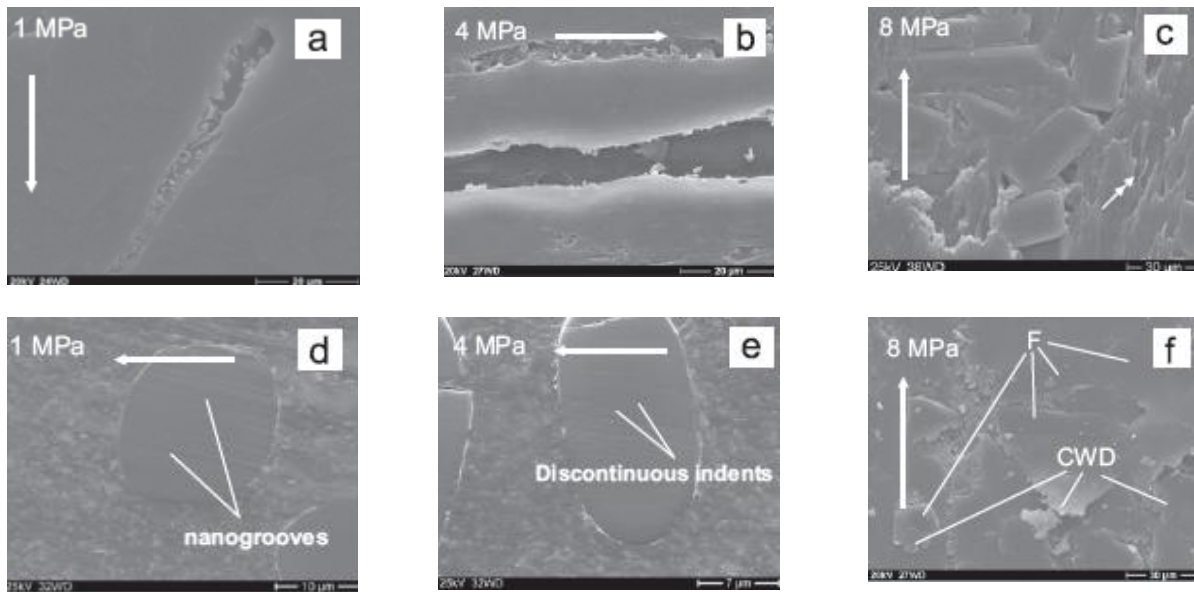


Fig. 4. Comparații ale caracteristicilor deteriorării fibrelor din suprafețele uzate ale compozitelor pe baza de PA 66, cu și fără nanoparticule suplimentare: (a), (b) și (c) sunt imagini SEM reprezentative pentru compozitele PA 66 grafit + SCF, testate la 1, 4 și respectiv 8 MPa; (e), (d) și (f) sunt imagini reprezentative SEM pentru compozitele nano-TiO₂ + grafit + SCF/ PA 66, testate la 1, 4 și respectiv 8 MPa. Viteza de alunecare a rămas constantă la 1 m / s. Literele din (f) au următoarele semnificații: F = fibre și CWD = particule de uzura compactate, îngrămadite în fața marginilor fibrelor ridicate .

din materialul matricei uzate și care poate reduce efectiv contact direct al compozitului, cu asperitățile contrafeței metalice mai dure. Cu toate acestea, fibrele uzate sunt expuse cel mai mult la sarcină normală și la forțele de forfecare rezultate în timpul procesului de uzare. Ele aluneca adesea direct împotriva contrapieseii, ceea ce duce la concentrații speciale de efort în regiunile interfaciale între fibre și matrice. Mai mult, datorită încălzirii prin frecare induse de fibre, temperatura matricei din jurul fibrelor este relativ mare.

Ca rezultat al creșterii factorului de pv, deteriorarea materialului survine în primul rând în regiunea interfacială. Mecanismele specifice de esec depind de proprietățile termo-mecanice ale matricei polimerice, de exemplu fracturile fragile care au avut loc în cazul materialelor compozite pe baza epoxi (cf. fig.3c), în cazul înmuierii / topirii termice, a fost evidentă pentru topire a fost evident pentru compozitele pe bază de PA66 (cf. fig 4c). În cazul în care matricea nu a reușit să sprijine fibrele scurte, multe fibre îndepărtate ar putea să apară și deci o creștere rapidă a vitezei de uzare a compozitului.

În cele din urmă, materialul nu mai poate fi folosit. Pentru nanocompozite, condiția contactului cu trei corpuri a fost indusă de nanoparticulele suplimentare dintre suprafețele de contact, care sunt evidențiate de nano-canelurile / indentările pe suprafețele fibrelor (cf. fig.4). Pentru a confirma prezența nanoparticulelor în zona de contact, filmul de transfer dezvoltat de nanocompozitele epoxidice, a fost analizat prin spectrometrie WDX. Așa cum se arată , vârfurile elementelor de titan (reprezentând nano - TiO₂) pot fi clar observate în regiune uzată. Prin urmare s-a propus ca în timpul procesului de alunecare, multe dintre particulele dure care au fost incastrate în filmul polimeric de transfer de pe contrafața și au zgariat fibrele expuse. În acest fel, distanța dintre oțel și materialul compozit a fost de asemenea îmbunătățită, adică particula a acționat ca un distanțier. Aceasta, la rândul său, poate determina o reducere a adeziunii dintre suprafețele de

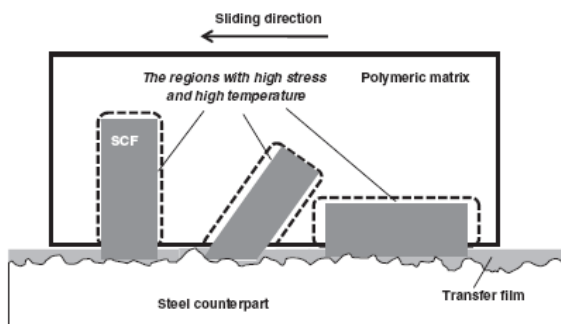


Fig.5. Ilustrare schematică a mecanismului de eșec pentru uzura de alunecare a compozitelor SFRP fără nanoparticule (pentru o mai bună ilustrare: diametrul fibrei este prea mic în comparație cu rugozitatea contrapieseii de oțel). În timpul procesului de uzare împotriva contrapieseii, fibrele scurte sunt supuse celei mai mari încărcări și uzari. În acest caz, matricea polimerică din regiunea interfacială din jurul fibrelor suportă cele mai mari eforturi și temperaturi. Odată cu creșterea p_v , se produce eșecul termo-mecanic al materialului în această regiune, datorită frecării și încălzirii ridicate. Ca urmare, fibrele vor fi eliminate mai ușor, asociat cu o creștere progresivă a vitezei de uzare a compozitelor.

contact. Prin urmare, coeficientul de frecare al nanocompozitelor a fost întotdeauna mai mic decât cel al compozitelor fără nanoparticule. Mai mult decât atât, dacă nanoparticulele au fost libere să se miște, ele tind să fie dispersate uniform pe filmul de transfer în timpul procesului de uzare, ceea ce ar duce la un efort de contact mult mai uniform între suprafețele de contact, și astfel la minimizarea concentrării de efort asupra fibrelor individuale. Ca urmare, eșecul termic al matricei polimerice în regiunea interfacială dintre SCF / matrice a fost evitat, și a avut loc un proces gradual de eliminare a fibre scurte. Aceasta a asigurat faptul că viteza de uzare a nanocompozitelor a fost mai mică, chiar și în condiții extreme de încărcare. În secțiunea următoare, este analizat în continuare, rolul nanoparticulelor în modificarea comportamentului la uzare a SFRP, în funcție de modul de contact ilustrat în fig.5

4. Despre filmul de transfer

Cu utilizarea lubrifianților solizi, adică grafit și PTFE, transferul continuu de filme are loc de obicei în timpul de alunecării tuturor compozitelor, cu și fără nanoparticule, pe contrapieseile din oțel. Cu toate acestea, este dificilă studiarea cantitativă a proprietăților de uzare a filmelor de transfer în urma testelor de uzare, deoarece comportamentul lor la uzare este determinat de condițiile reale de contact, în special de creșterea temperaturii la interfață. Filmul de transfer este format treptat din resturile de uzura, sub o anumită presiune de compactare. Aceasta a fost asociată cu o creștere a coeficientului de frecare din cauza creșterii ariei reale de contact, și astfel a unei forțe adezive mai mari. Cu toate acestea, pentru nanocompozite, nanoparticulele din particulele de uzură, au fost colectate de asemenea, și distribuite pe suprafața contrapieseii, în stadiul de rodaj. Prin urmare, frecare a fost redusă după un timp (încă din perioada de rodaj),

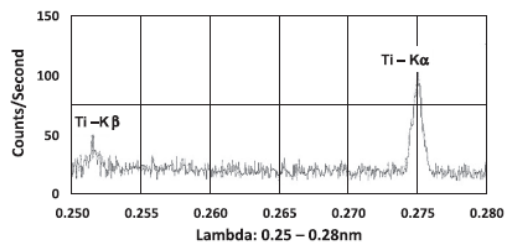


Fig.6. Analiza WDX a $Ti-K_{\alpha}$ și $Ti-K_{\beta}$ pe contrapieseia de oțel acoperită cu film de transfer. Zona de scanare: $100 \times 100 \text{ m}^2$. Stiftul polimeric: nano- TiO_2 + grafit + SCF + PTFE / epoxi. Condiții de încărcare: = presiunea de 1 MPa și viteza de alunecare normal = 1 m / s .

odată ce a fost prezenta o anumită cantitate de nanoparticule în zona de contact, ca urmare a efectului contactului cu trei corpuri. Pentru comparație, procesele de uzare ale materialelor au fost date în cifre de variația adancimii uzurii. Datorită efectului de dilatare termică, în mod normal nu ar trebui utilizate modificările inițiale ale adancimii pentru calcularea exactă a vitezei de uzare.

5. Concluzii

Performanța tribologica a SFRP ar putea fi îmbunătățita remarcabil prin utilizarea nanoparticulelor ca umplutura suplimentara. A fost propus un mecanism de uzare abrazivă usoara cu al treilea corp, ca urmare a prezenței nanoparticulelor dure în regiunea de contact. Cu toate acestea, problema contactului cu cel de-al treilea corp este foarte complexă și depinde de multe variabile, inclusiv de caracteristici cum ar fi dimensiunea particulelor, duritatea, forma și proprietățile contrapiesei, cum ar fi topografia suprafeței, condițiile de încărcare și lubrifiere. Prezența a multor factori, astfel și a interacțiunilor dintre ei, face foarte dificila o caracterizare completă a rolurilor acestor factori în frecare și uzare.

Cu toate acestea, performantele tribologice ale SFRP pot fi ameliorate semnificativ prin folosirea nanoparticulelor, din cauza capacitatii lor de a reduce frecarea, mai ales în condiții de încărcare extreme. Avantajele produse de nanoparticulele suplimentare pot fi atribuite în special, următoarelor efecte:

1. Aderența dintre suprafețele de contact a fost redusă prin prezența nanoparticulelor, datorită creșterii distanței dintre oțel și materialului compozit, adică particulele au acționat ca niste distanțiere.

2. Concentrarea de efort pe fibrele individuale, a fost minimizată cu ajutorul nanoparticulelor dispersate în zona de contact, care a protejatat prin urmare matricea polimerică în regiunile interfaciale de eșecul termo-mecanic. Acest lucru a dus în cele din urmă la procesul de eliminare treptată a fibrelor scurte și la o rezistență ridicată la uzare a compozitelor.

3. capacitatea de rulare a nanoparticule ar putea restrânge în mod semnificativ creșterea forței de frecare, mai ales în condiții extreme de încărcare. Ca rezultat, uzura specifică a nanocompozitelor a rămas stabilă, chiar și în condiții de p_v relativ ridicat, adică limitarea produsului p_v al nanocompozitelor a fost îmbunătățită în mod vizibil.

BIBLIOGRAFIE

1. Li Chang, Klaus Friedrich. Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of short fiber –reinforced polymer composites: A critical discussion of wear mechanisms. *Tribology International* 43 (2010) 2355-2364
2. Cho MH, Bahadur S. Study of the tribological synergistic effects in CuO-filled and fiber-reinforced polyphenylenesulfide composites. *Wear* 2005; 258: 835–45.
3. Chang L, Zhang Z. Tribological properties of epoxy nanocomposites: II. A combinative effect of short carbon fiber and nano-TiO₂. *Wear* 2006; 206: 869–78
4. Chang L, Zhang Z, Breidt C, Friedrich K. Tribologica lproperties of epoxy nanocomposites: I. Enhancement of the wear resistance by nano-TiO₂ particles. *Wear* 2005; 258 :141–8.
5. Guo Q, Rong MZ, Jia GL, Lau KT, Zhang MQ. Sliding wearperformance of nano- SiO₂ / short carbon fiber / epoxy hybrid composites. *Wear* 2009; 266:658–65.