

Wpływ struktury mikrowypełniaczy krzemionkowych i ich synergicznych mieszanin na właściwości elektryczne i mechaniczne kompozytów epoksydowych

Henryk Brzeziński, Lech Górecki, Agnieszka Halama, Ewa Kolańska, Joanna Warycha

1. Wstęp

Żywice epoksydowe są często stosowane jako materiał na wyroby elektrotechniczne, szczególnie na elementy konstrukcyjno-izolacyjne wyłączników wysokiego napięcia czy izolatory średnich i wysokich napięć, a także zalewy i syciwa. Wszystkie te wyroby narażone są na długotrwałe działanie prądu elektrycznego, a także sił gnących, rozciągających i uderowych oraz naprężenia mechaniczne [1–3]. Aby podnieść walory użytkowe i wytrzymałość elementów, stosuje się tworzywa wzmocniane. W takich kompozytach matrycę stanowi żywica epoksydowa, a jako wzmocnienie tradycyjnie stosuje się wypełniacze o mikronowym ziarnie. Parametry mikro- i makrokompozytów zależą w głównej mierze od właściwości matrycy i wypełniacza [4–6]. W celu dodatkowego obniżenia wewnętrznych naprężeń mechanicznych na granicy wypełniacz – matryca, można zmodyfikować klasyczne lane kompozycje epoksydowe plastyfikatorami lub modyfikować chemicznie powierzchnię minerału, by zwiększyć jego kompatybilność z żywicą [2]. W przypadku kompozycji epoksydowych najczęściej stosowanym mikrowypełniaczem jest mączka kwarcowa, przy czym jej amorficzne ziarno może być wprowadzane w postaci surowej bądź po organofilizacji, czyli powierzchniowej modyfikacji kompatybilizatorem silanowym.

Kompozyty na bazie żywic epoksydowych rozwinęły się szeroko w dziedzinie materiałów elektroizolacyjnych. Ciągłe jednak poszukuje się nowych rozwiązań materiałowych i technologicznych podnoszących wytrzymałość i walory

Streszczenie: Wyroby epoksydowe, stosowane w elektrotechnice jako elementy izolacyjne, powinny charakteryzować się wysoką wytrzymałością elektryczną i mechaniczną. Kompozycja epoksydowa po utwardzeniu nie spełnia takich wymagań. Dlatego też materiały te wypełnia się dodatkami mineralnymi, wśród których najpopularniejsze są te bazowane na tlenku krzemu.

W artykule porównano wpływ trzech mikrowypełniaczy (mączka kwarcowa, mączka bazaltowa, chelcedonit) w kompozytach z matrycą dianową na właściwości

mechaniczne (wytrzymałość na zginanie) oraz elektryczne (wytrzymałość na przebicie). Wszystkie kompozyty otrzymywano z zastosowaniem takiej samej technologii, wprowadzając 60% wag. dodatków mineralnych w postaci czystej lub równowagowej mieszaniny dwóch różnych minerałów. Dodatkowo zbadano właściwości termiczne i morfologiczne zastosowanych wypełniaczy z użyciem metod analizy termicznej i mikroskopii skaningowej.

Słowa kluczowe: kompozyty epoksydowe, mączka kwarcowa, mączka bazaltowa, chalcedonit

THE INFLUENCE OF MICRONSIZED FILLERS BASED ON SILICA AND ITS SINERGIC MIXTURES ON ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES

Abstract: Epoxy – based products applied in electrotechnical engineering as insulating elements, should be highly mechanical and electrical resistant. Neat, cured epoxy resin, however, does not reach sufficient parameters. Thus, these materials are being reinforced by addition of mineral fillers, where the most popular are based on silicon dioxide.

In the article, the influence of three micronsized fillers (silica flour, basalt flour, chalcedonite) with the epoxy matrix were

compared. All composites were prepared according to the same technology. The fillers were added in the pristine form in the amount of 60%wt, as well as mixed and incorporated in the summary amount equal 60%wt. As a basis of comparison, the values of mechanical and electrical resistance were taken. Additionally, morphological (SEM) and thermal analysis of the fillers were done.

Keywords: epoxy composites, silica flour, basalt flour, chalcedonite

użytkowe gotowych wyrobów lub obniżających koszty produkcji. W artykule porównano strukturę trzech wypełniaczy kwarcowych o bardzo zbliżonym składzie chemicznym oraz ich wpływ

na parametry kompozycji epoksydowej. Wykonano również próby łączenia dwóch wybranych minerałów w matrycy epoksydowej, by sprawdzić ich synergiczne oddziaływanie.

chemiczny skał bazaltowych przedstawia się następująco: SiO_2 – 52,8%, Al_2O_3 – 17,5%, Fe_2O_3 – 10,3%, CaO – 8,59%, MgO – 4,64%, Na_2O – 3,34% oraz K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , Cr_2O_3 [10].

Poza składem mineralnym (tlenkowym) wypełniacze mogą różnić się pod względem zawartości części lotnych, tj. wilgoci, rozpuszczalników zanieczyszczeń, które mogłyby ulegać przemianom w temperaturze użytkowania i obniżać jakość wyrobów. Tę właściwość zweryfikowano na podstawie wyników analizy termicznej wykonanej w aparacie TGA Star1 METTLER TOLEDO. Zbiorcze termogramy przedstawiono na rys. 1.

Wynika z nich, że wszystkie trzy materiały są stabilne w temperaturze do 500°C , daleko przekraczającej zakres stosowania wyrobów epoksydowych, a zatem bezpieczne jako wypełniacze. Jedyny widoczny ubytek masy (krzywa TG) w ilości poniżej 1% wag. zachodzi w mączce bazaltowej w temperaturze do 150°C , co oznacza odparowanie wilgoci z powierzchni ziarna higroskopijnego. Cechę tę można wyeliminować, podając materiał dokładnemu suszeniu przed wprowadzeniem w masę żywicy. Brak dodatkowych procesów potwierdza łagodny przebieg krzywej efektów cieplnych (DSC).

Ze względu na kształt charakterystyk temperaturowych na rys. 1 i brak przemian chemicznych w kompozytach zależnych od oddziaływania żywicy z wypełniaczem, nie rejestrowano

termogramów dla kompozycji z dodatkiem mieszanek wypełniaczy.

Jednorodność, wytrzymałość mechaniczna i właściwości elektryczne kompozytu są silnie zależne od geometrii ziaren zastosowanego wypełniacza. Dodatki mineralne pochodzące z różnych źródeł, pomimo zbliżonego składu chemicznego, mogą różnić się pod względem rozmiaru i kształtu ziarna czy gładkości powierzchni. Różnice w przestrzennej budowie minerałów pokazano na mikrofotografiach SEM wykonanych w powiększeniu 20 kx w aparacie Vega II SBH. Zdjęcia zamieszczono na rys. 2. Ziarno mączki bazaltowej charakteryzuje się największą różnorodnością geometryczną, na zdjęciu widoczne są ziarna podłużne oraz brylaste nieregularne o znaczącej ostrości krawędzi i dużym rozrzucie rozmiaru. Struktura ziarna chalcedonitu jest wyraźnie odmienna. Mineral ten jest zdecydowanie bardziej jednorodny pod względem rozmiarów, krawędzie ziaren są łagodne, a kształty bardziej sferyczne. Mączka kwarcowa, mineral najbardziej komercyjny spośród badanych, prezentuje strukturę mikroskopową pośrednią pomiędzy mączką bazaltową a chalcedonitem. Ziarno o dość jednorodnym rozmiarze odznacza się pewną ostrością i łupliwością krawędzi.

3.2. Charakterystyka kompozytów

W pierwszej kolejności określono wpływ wypełniaczy w czystej postaci

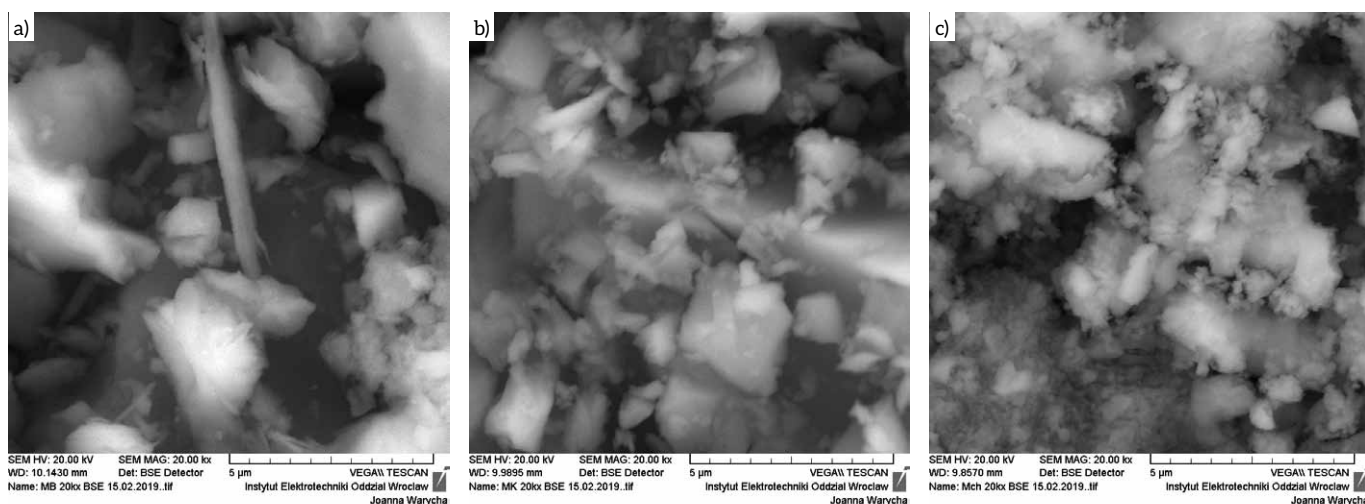
na właściwości kompozytów Mch60, Mb60 i Mk60, a następnie przeanalizowano ich synergiczne oddziaływanie w materiałach Mk30Mb30, Mk30Mch30 i Mb30Mch30. Jako główne parametry porównania przyjęto wytrzymałość mechaniczną i elektryczną. Badania wykonano w temperaturze otoczenia (23 ± 2) $^\circ\text{C}$, wilgotności względnej (26 ± 3)% i ciśnieniu atmosferycznym 1000 ± 3 hPa.

Próbę wytrzymałości mechanicznej przy zginaniu wykonano na stanowisku do badań wytrzymałościowych Instron 55R60253832, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 178:2011 [11].

Badanie doraźnej wytrzymałości elektrycznej wykonano na stanowisku do badania napięciem przemiennym o częstotliwości sieciowej w oleju, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 60243-1:2013-12 [12]. Wyniki badań zestawiono w tabeli poniżej.

4. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy wykonano kompozyty epoksydowe wypełnione 60% wag. mikrowypełniaczy krzemianowych: mączką kwarcową, mączką bazaltową i chalcedonitem oraz ich mieszaninami. Wyniki badań wytrzymałości elektrycznej i mechanicznej jednoznacznie wskazują, że chalcedonit to wypełniacz perspektywiczny i z powodzeniem mógłby zastąpić mączkę kwarcową we wzmocnionych wyrobach izolacyjnych. Mączka bazaltowa natomiast zarówno



Rys. 2. Mikrofotografie SEM 20 kx badanych minerałów: a) mączka bazaltowa MB; b) mączka kwarcowa MK; c) chalcedonit MCh

Tabela 1. Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej i elektrycznej wykonanych kompozytów

Nazwa	Wytrzymałość mechaniczna przy zginaniu [MPa]	Strzałka ugięcia [mm]	Doraźna wytrzymałość elektryczna [kV/mm]
Mk60	119	2,03	17,0
Mch60	124	2,02	17,7
Mb60	92	1,68	16,6
Mk30Mb30	108	1,77	16,3
Mk30Mch30	131	1,88	20,5
Mb30Mch30	105	1,93	20,3

technologicznie, jak i pod względem parametrów kompozytu nie może konkurować z właściwościami mączki kwarcowej. Dzieje się tak ze względu na różnice w budowie minerałów. Skały bazaltowe cechuje dużo wyższa różnorodność mineralna niż mączki kwarcowej czy chalcedonitu, zwłaszcza wysoka zawartość tlenu żelaza. Mączka bazaltowa odznacza się też pewną higroskopijnością, co może skutkować wprowadzeniem wilgoci w masę kompozycji żywicznej. Różnorodność geometrii poszczególnych minerałów, zwłaszcza charakter powierzchni wypełniaczy, przekłada się też na sposób łączenia z matrycą żywiczną i co za tym idzie – parametry całego kompozytu. Kompozyty o wypełnianiu mieszanym charakteryzują się odmiennymi właściwościami od tych zawierających pojedynczy wypełniacz. Materiały z udziałem 30% wag. mączki bazaltowej każdorazowo prezentują wartość wytrzymałości mechanicznej pomiędzy wartościami charakterystycznymi dla kompozytów zawierających pojedyncze wypełniacze. Oznacza to, że pod względem tego parametru, kompozyty można uszeregować następująco:

- Mk60 > Mk30Mb30 > Mb60;
- Mch60 > Mk30Mch30 > Mb60.

Dodatek chalcedonitu w kompozytach z mieszanymi wypełniaczami znacząco podwyższa wytrzymałość elektryczną w porównaniu z materiałami

zawierającymi pojedynczy minerał lub mieszaną bez udziału chalcedonitu.

Materiał, który odznacza się najlepszymi właściwościami elektrycznymi i mechanicznymi, a także technologicznymi, to kompozyt z wypełniaczem mieszanym – Mb30Mch30. Na przykładzie tego materiału zdecydowanie widać synergiczne oddziaływanie minerałów o różnej budowie przestrzennej – amorficznej mączki kwarcowej i skrytokrystalicznego chalcedonitu. Oprócz wzmocnienia mechanicznego i elektrycznego zaobserwowano tu zmniejszoną sedymentację mączki kwarcowej.


Chalcedonit zatem może być substytutem, ale też i uzupełnieniem synergicznym tradycyjnej mączki kwarcowej.

Literatura

- [1] PENCZEK P.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. WNT, Warszawa 2002.
- [2] GRUIN I.: *Materiały polimerowe*. PWN, Warszawa 2003.
- [3] FOTHERGILL J.J.C., DISSAADO L.A., NELSON J.K.: *Nanocomposite Materials for Dielectric Structures*. Conference on Electrical Ins. and Dielectric Phenomena, Jan. 2002.
- [4] NELSON J.K., HU Y.: *Nanocomposite Dielectrics – Properties and Implications*. J.Phys.D: Appl. Phys. 38 (2005).
- [5] ROY M., NELSON J.K., MACCRONE R.K., SCHANDLER L.S.: *Polymer Nanocomposite Dielectrics-The Role of the Interface*.

IEEE Trans. on Dielect. and El. Insulation, Vol. 12, Aug 2005.

- [6] NELSON J.K., HU Y.: *The Impact of Nanocomposite Formulations on Electrical Voltage Endurance*. Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics, 5–9 July 2004.
- [7] NELSON J.K., FOTHERGILL J.J.C.: *Internal Charge Behavior of Nanocomposites*. „Nanotechnology” 15/2004.
- [8] Karta Techniczna Mk1-s, Mag Kwarc 2007.
- [9] Karta Techniczna Crusil M20, Crusil, 2018.
- [10] <http://obrmelchior.eu/skala-bazaltowa/>.
- [11] PN-EN ISO 178:2011 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości przy zginaniu.
- [12] PN-EN 60243-1:2013-12 Wytrzymałość elektryczna materiałów elektroizolacyjnych – Metody badań – Część 1: Badania przy częstotliwości sieciowej.

 Henryk Brzeziński, Lech Górecki, Agnieszka Halama, Ewa Kolasieńska, Joanna Warycha; Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Elektrotechniki Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu; e-mail: e.kolasinska@iel.wroc.pl e-mail: h.brzezinski@iel.wroc.pl

reklama

reklama