

Henryk Brzeziński, Lech Górecki, Agnieszka Halama, Ewa Kolasińska,
Joanna Warycha
Instytut Elektrotechniki, Wrocław

WPŁYW STRUKTURY MIKROWYPEŁNIACZY KRZEMIONKOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE I MECHANICZNE KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH

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

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 (wytrzymałości na przebicie). Kompozyty otrzymano z zastosowaniem takiej samej technologii przetwórstwa, wprowadzając 60% wag. dodatków w postaci czystej lub mieszanej. Dodatkowo, zbadano właściwości termiczne i morfologiczne zastosowanych wypełniaczy z użyciem metod: analiza termiczna i mikroskopia skaningowa.

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 micron-sized fillers (silica flour, basalt flour, chalcidonite) with the epoxy matrix were compared. All composites were prepared according to the same technology. The fillers were added 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.

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

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

1. Wstęp

Żywice epoksydowe są często stosowane jako materiał na wyroby elektrotechniczne, szczególnie elementy konstrukcyjno–izolacyjne wyłączników wysokiego napięcia, czy izolatory średnich i wysokich napięć. Wszystkie te elementy narażone są na długotrwałe działanie prądu elektrycznego, a także sił gnących, rozciągających i uderzeniowych oraz naprężenia mechaniczne [1-3]. Aby podnieść walory użytkowe i wytrzymałość tych wyrobów, stosuje się tworzywa wzmacniane. W takich kompozytach matrycę stanowi żywica epoksydowa, a jako wzmocnienie tradycyjnie stosuje się wypełniacze o mikronowym ziarnie. W celu zmniejszenia wewnętrznych naprężeń mechanicznych można zmodyfikować klasyczne lane kompozycje epoksydowe plastifikatorami lub modyfikować chemicznie powierzchnię minerału, by zwiększyć jego kompatybilność z żywicą [2].

Parametry mikro- i makrokompozytów zależą zatem w głównej mierze od właściwości matrycy i wypełniacza [4-6]. 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 użytkowe gotowych wyrobów lub obniżających koszty produkcji. W artykule przebadano i porównano strukturę trzech wypełniaczy kwarcowych o bardzo zbliżonym składzie chemicznym oraz ich wpływ na parametry kompozycji epoksydowej.

2. Materiały do badań

2.1. Surowce

Matryca polimerowa: żywica epoksydowa Epikote 828LVEL MOMENTIVE, utwardzacz bezwodnikowy Aradur HY905 HUNTSMAN i przyspieszacz aminowy E2.

Wypełniacze kwarcowe: mączka kwarcowa MK1s MagKwarc, mączka bazaltowa Kopalnie Surowców Skalnych w Bartnicy, chalcedonit M20 Crusil.

2.2. Technologia wytwarzania kompozytów

Wszystkie surowce suszono przed użyciem: wypełniacze w 100 °C, a komponenty matrycy w 70 °C w czasie 24 godzin. Żywicę i utwardzacz homogenizowano wstępnie w temperaturze 70 °C, a następnie wprowadzano wypełniacze w ilości 60% wag. przez mechaniczne mieszanie z prędkością 300 obr/min w czasie 1 godziny. Ciekłe kompozycje odpowietrzano pod obniżonym ciśnieniem przez godzinę i odlewano do form stalowych. Kompozyty sieciowano według programu temperaturowego 80 °C/24 h – 110 °C/ 4 h – 130 °C / 12 h. Wytworzone w ten sposób materiały oznaczono:

Mk60 – kompozyt zawierający 60% wag. mączki kwarcowej silanizowanej – materiał odniesienia, kompozyt stosowany w produkcji wyrobów elektroizolacyjnych.

Mb60 – kompozyt zawierający 60% wag. mączki bazaltowej – materiał eksperymentalny.

Mch60 – kompozyt zawierający 60% wag. chalcedonitu – materiał eksperymentalny.

Podczas wytwarzania kompozycji obserwowano różny wpływ wypełniaczy na lepkość matrycy. Mączka kwarcowa w widoczny sposób zagęszcza matrycę epoksydową, przy czym przetwarzanie materiału metodą odlewania jest możliwe. Po wprowadzeniu chalcedonitu do matrycy, praktycznie nie obserwuje się jej zagęszczenia, lejnosc jest doskonała. Mączka bazaltowa powoduje drastyczny wzrost lepkości kompozycji do tego stopnia, że widoczne jest zmniejszenie objętości materiału, a zalanie form bardzo trudne [7].

3. Badania właściwości materiałów

3.1. Charakterystyka wypełniaczy

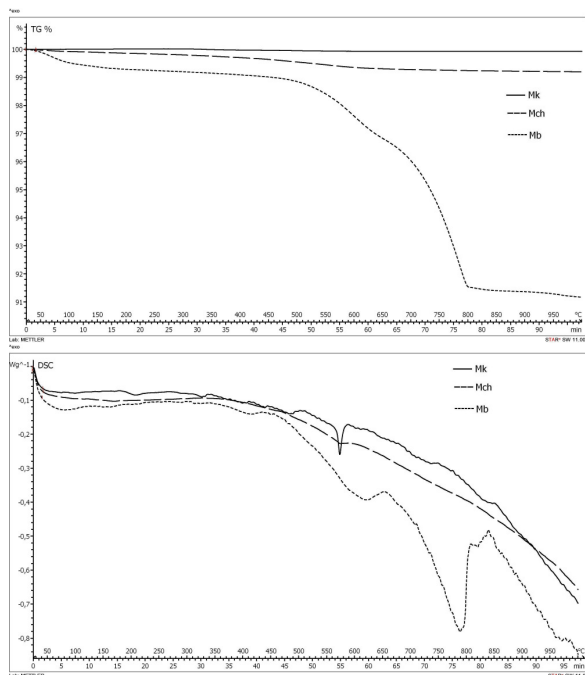
Mączka kwarcowa MK-1s produkowana przez firmę MagKwarc to produkt komercyjny, którego parametry odczytano z karty techni-

cznej: skład 99,5% SiO₂ oraz inne tlenki Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂; wielkość ziarna < 40 μm. Ziarno nieregularne o zróżnicowanym kształcie; zmodyfikowana 3-glicyloksypropylotrietoksyloksylanem przez producenta [8].

Chalcedonit M20 traktowany jako wypełniacz eksperymentalny składa się w > 98,5 % z SiO₂, a pozostałe tlenki to Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂. Powierzchnia właściwa minerału o granulacji 20 μm wynosi 6,63 m²/g [9]. Badania uziarnienia mączki bazaltowej wykonano na urządzeniu Analysette 3 Fritsch. W oznaczeniu stwierdzono największy udział procentowy frakcji o rozmiarze ziarna poniżej 43 μm (84,2%). Skład chemiczny skał bazaltowych jest bardzo zróżnicowany. Bazalty są zwykle bogate w związki MgO oraz CaO, a ubogie w SiO₂, Na₂O i K₂O. Średni skład chemiczny skał bazaltowych przedstawia się następująco SiO₂ 52,8%, Al₂O₃ 17,5%, Fe₂O₃ 10,3%, CaO 8,59%, MgO 4,64%, Na₂O 3,34% oraz K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO, Cr₂O₃ [10].

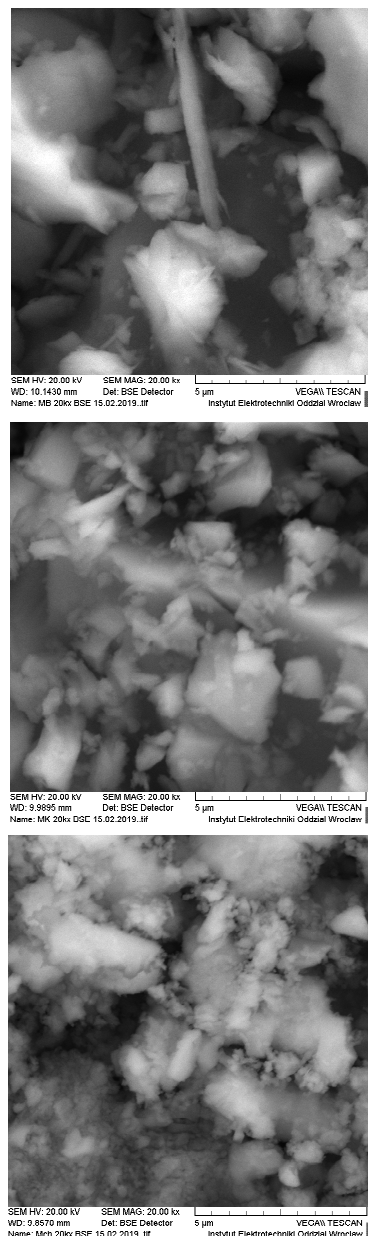
Poza składem mineralnym (tlenkowym) wypełniacze mogą różnić się pod względem zawartości części lotnych, tj. wilgoci, rozpuszczalników zanieczyszczeń, które mogłyby ulegać przemianom w temperaturze użytkowania i obniżać jakość wyrobów. Tę właściwość zweryfikowano na podstawie wyników analizy termicznej 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. Jedyne widoczne ubytki 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 poddając materiał dokładnemu suszeniu przed wprowadzeniem w masę żywicy. Brak dodatkowych procesów potwierdza łagodny przebieg krzywej efektów cieplnych (DSC).



Rys. 1. Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej i elektrycznej wykonanych kompozytów

Jednorodność, wytrzymałość mechaniczna i właściwości elektryczne kompozytu, są silnie zależne od geometrii ziaren zastosowanego wypełniacza. Dodatki mineralne pochodzące z różnych złóż, 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 k 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. Minerale ten jest zdecydowanie bardziej jednorodny pod względem rozmiarów, krawędzie ziaren są łagodne, a kształty bardziej sferyczne. Mączka kwarcowa, minerał 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.



Rys. 2. Mikrofotografie SEM 20 kx badanych minerałów. W kolejności (pionowo) mączka bazaltowa MB, mączka kwarcowa MK, chalcedonit MCh

3.2. Charakterystyka kompozytów

Kompozyty Mch60, Mb60 porównano z Mk60, a jako główne parametry przyjęto wytrzymałość mechaniczną i elektryczną. Badania wykonano w temperaturze otoczenia (23 ± 2)°C i wilgotności względnej (26 ± 3)% i ciśnieniu atmosferycznym 1000 ± 3 hPa.

Próby 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.

Tab. 1. Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej i elektrycznej wykonanych kompozytów

Nazwa	Wytrzymałość mechaniczna przy zginaniu [MPa]	Strzałka ugięcia [mm]	Doraźna wytrzymałość elektryczna [kV/mm]
EMs60	119	2,03	17,0
ECh60	124	2,02	17,7
EB60	92	1,68	16,6

4. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy wykonano kompozyty epoksydowe wypełnione 60% wag mikro-wypełniaczy krzemianowych: mączką kwarcową, mączką bazaltową i chaledonitem. Wyniki badań wytrzymałości elektrycznej i mechanicznej jednoznacznie wskazują, że chaledonit to wypełniacz perspektywiczny i z powodzeniem mógłby zastąpić mączkę kwarcową we wzmocnionych wyrobach izolacyjnych. Mączka bazaltowa natomiast zarówno 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 chaledonitu, zwłaszcza wysoka zawartość tlenku 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.

5. Literatura

- [1]. P. Penczek „Chemia i Technologia Żywic Epoksydowych” *WNT 2002*, (rozdz. 1.1.-1.3., 3.2., 6.1., 8, 9).
- [2]. I. Gruin „Materiały Polimerowe”, *PWN 2003*, rozdz.2. Podstawy Nauki o Polimerach, 3. Dodatki Specjalne i Modyfikatory.
- [3]. J.J.C. Fothergill, L.A. Dissaado, J.K. Nelson “Nanocomposite Materials for Dielectric Structures” *Conference on Electrical Ins. and Dielectric Phenomena*, Jan. 2002.
- [4]. J.K. Nelson, Y. Hu “Nanocomposite Dielectrics-Properties and Implications” *J.Phys.D: Appl. Phys.* 38 (2005), s.213-222.
- [5]. M. Roy, J.K. Nelson, R.K. MacCrone, L.S. Schandler “Polymer Nanocomposite Dielectrics-The Role of the Interface” *IEEE Trans. on Dielect. and El. Insulation*, Vol.12, Aug 2005, s.629-643.
- [6]. J. K. Nelson, Y. Hu “The Impact of Nanocomposite Formulations on Electrical Voltage Endurance”, *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics* Vol. 2, Issue , 5-9 July 2004 s.832 - 835.
- [7]. J.K. Nelson, J.J.C. Fothergill “Internal Charge Behavior of Nanocomposites” *Nanotechnology* 15 (2004), s.586-595.
- [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.

Autorzy

Instytut Elektrotechniki Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61 50-369 Wrocław

e.kolasinska@iel.wroc.pl

h.brzezinski@iel.wroc.pl