

Nghiên cứu chế tạo mác vật liệu composit nền cao su, ứng dụng trong gia công các chi tiết cao su làm việc trong điều kiện khắc nghiệt

Võ Hoàng Phương*, Nguyễn Thị Hương, Nguyễn Văn Đồng

Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học Công nghệ quân sự.

*Email: vophuong71@gmail.com

Nhận bài: 24/2/2023; Hoàn thiện: 28/4/2023; Chấp nhận đăng: 12/12/2023; Xuất bản: 25/12/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.92.2023.55-62>

TÓM TẮT

Hỗn hợp cao su mác CS 3012(2).VN được nghiên cứu chế tạo trên cơ sở vật liệu composite nền cao su butadien nitril hydro hóa (HNBR), graphite và các chất phụ gia khác. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra mác vật liệu này có các tính chất cơ lý đặc trưng, đặc biệt là khả năng chịu mài mòn trong điều kiện làm việc khắc nghiệt. Trên cơ sở kết quả thu được, đã gia công chế tạo gioăng pitton bình tích áp thủy khí IIIA của tàu ngầm đạt các yêu cầu kỹ thuật đặt ra, góp phần nâng cao tính chủ động trong việc nghiên cứu chế tạo vật tư kỹ thuật sử dụng trong bảo dưỡng, sửa chữa vũ khí trang bị kỹ thuật (VKTBKT) mới của quân đội.

Từ khóa: Vật liệu cao su composite; Cao su HNBR; Graphite.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu composite nền cao su được sử dụng rộng rãi để làm gioăng kín cho trục, van, pitton với các tính chất kỹ thuật đặc trưng như độ bền và khả năng làm kín, đặc biệt là khả năng làm kín trong điều kiện động và vẫn đáp ứng được các ứng dụng yêu cầu về tính chất ma sát tốt (khả năng chống mài mòn cao và hệ số ma sát thấp).

Hỗn hợp cao su mác IRP-3012 theo TY 38 005924-2002 được chế tạo trên cơ sở cao su butadien nitril (NBR) có khả năng chịu nhiệt, chịu dầu, chịu mài mòn, đã được ứng dụng trong sản xuất các chi tiết cao su kỹ thuật trong các lĩnh vực công nghệ khác nhau. Tuy nhiên, do yêu cầu đòi hỏi ngày càng cao về các tính năng kỹ thuật và sử dụng thực tế, cho thấy xuất hiện sự suy giảm chất lượng dẫn đến lão hóa, biến dạng kéo, nén giảm, gây ảnh hưởng đến tính năng của thiết bị. Nguyên nhân là do chất lượng các loại cao su chưa đảm bảo trong lĩnh vực sử dụng mới, với yêu cầu khắc nghiệt cao hơn (như SKN-18, SKN-26 và SKN-40); chất độn cacbon chưa đảm bảo được cho chỉ tiêu về độ mài mòn của cao su chế tạo gioăng piston, đồng thời, khả năng chịu nhiệt và khả năng chống mài mòn của các hỗn hợp cao su trên cơ sở NBR không cao, nên không phù hợp để sử dụng cho các thiết bị mới được phát triển trong lĩnh vực hàng không, hàng hải và dầu khí [1]. Vì vậy, việc nghiên cứu chế tạo mác hỗn hợp cao su mới, trên cơ sở cao su có chất lượng cao hơn để khắc phục những hạn chế trên, có ý nghĩa thực tiễn và cấp thiết. Trong nghiên cứu này, cao su HNBR được chọn làm polymer nền, vì có các tính năng kỹ thuật đáp ứng được các ứng dụng về khả năng chịu nhiệt, chịu dầu, chống rách, chống mài mòn và độ dai tổng thể mà các loại cao su khác không có [3, 5]. Graphite thuộc loại chất bôi trơn rắn được sử dụng làm chất độn với mục đích giảm ma sát và mài mòn để ứng dụng trong chế tạo gioăng đệm làm kín làm việc trong điều kiện động [4].

Bài viết đưa ra kết quả nghiên cứu, chế tạo hỗn hợp cao su mác CS 3012(2).VN để áp dụng gia công chế tạo gioăng pitton bình tích áp thủy khí IIIA của tàu ngầm đạt các yêu cầu kỹ thuật đặt ra, góp phần nâng cao tính chủ động trong việc nghiên cứu chế tạo vật tư kỹ thuật sử dụng trong bảo dưỡng, sửa chữa VKTBKT mới của quân đội.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất, thiết bị

2.1.1. Hoá chất

- Cao su butadien nitril hydro hóa sử dụng Therban 3446 (Lanxess - Đức) có hàm lượng nhóm acrylonitril $34 \pm 1\%$.

- Chất độn và các phụ gia: Bột graphite F (Lanxess - Đức) có kích thước hạt trung bình $4 \mu\text{m}$, độ tinh khiết $99,5\%$; Lưu huỳnh (S) (RDC S.r.l - Ý) và xúc tiến tetramethylthiuram disulfide (TMTD) (RDC S.r.l - Ý). Chất chống oxy hóa 4-(1-methyl-1-phenylethyl)-N-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenyl]aniline (AO-445) (Merck - Mỹ); than đen N330, ZnO, SiO₂ và các chất phụ gia khác sử dụng trong công nghiệp cao su (Huyndai OCI - Hàn Quốc); Axit stearic, độ tinh khiết 97% (Merck - Mỹ).

2.1.2. Thiết bị

- Thiết bị xác định tính năng cơ lý của cao su: xác định các tính chất ứng suất giãn dài khi kéo Instron 5582 (Instron - Mỹ); xác định độ cứng Shore Am KERN HBA 100-0 (Kern - Đức); xác định lượng mài mòn Acron QC - 615A (Cometech - Đài Loan).

- Thiết bị chụp ảnh hiển vi điện tử quét JSM-6510LV (Jeol - Nhật Bản).

- Thiết bị sử dụng trong gia công, chế tạo cao su: máy cán luyện 2 trục model ML-D6L13-INV-2 M (Thái Lan); máy ép AH-HYDRAULIC 1RT (Việt Nam).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu composite nền cao su HNBR

Trên cơ sở phân tích xác định bản chất, thành phần hóa học mẫu vật liệu gioăng bình tích áp thủy khí ПГА đang sử dụng, đã xác định được mác vật liệu chế tạo gioăng là IRP-3012 theo TU 38.005924-2002 của Liên Bang Nga. Tuy nhiên, để nâng cao chất lượng loại gioăng pitton này, kết hợp với các thông tin, tài liệu thu thập được, tiến hành nghiên cứu chế tạo mác vật liệu mới trên cơ sở vật liệu composite nền cao su HNBR, sử dụng graphite làm chất bôi trơn rắn để nâng cao khả năng làm việc trong điều kiện mài mòn động của gioăng. Vật liệu composite HNBR/graphite nghiên cứu, được gia công trên máy cán luyện hở cùng với các loại chất lưu hóa, phụ gia khác theo công thức pha chế đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1. Công thức pha chế chế tạo vật liệu composite nền cao su HNBR.

STT	Thành phần	Lượng sử dụng (phần khối lượng)
1	Cao su HNBR (Therban C-3446)	100
2	Axit stearic	1
3	Chất chống oxy hóa (AO 445)	1
4	ZnO	5
5	Premix S	0,5
6	Premix TMTD	1,5
Hệ chất độn khảo sát		
7	C (Than đen N330)	0 - 50
8	Bột graphite F	0 - 50

Trong công thức pha chế trên, sử dụng hệ lưu hóa lưu huỳnh để giảm thiểu ảnh hưởng của các loại hóa chất khác đến chất gia cường và tiến hành khảo sát, đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng bột graphite F đến khả năng chịu mài mòn của vật liệu composite nghiên cứu. Đặc tính lưu hóa được xác định bằng máy đo lưu hóa đĩa dao động theo tiêu chuẩn TCVN 6094:2010. Sau đó, vật

liệu composite HNBR – Graphie, được lưu hóa trong khuôn mẫu thử bằng máy ép đúc với áp suất 25 - 30 MPa ở 170 °C, thời gian lưu hóa tối ưu (T90) được xác định theo kết quả đo đặc tính lưu hóa.

2.2.2. Phương pháp xác định tính chất cơ lý kỹ thuật của vật liệu

Tính chất cơ lý kỹ thuật của vật liệu composite nền cao su HNBR được xác định theo các tiêu chuẩn hiện hành đưa ra trong bảng 2.

Bảng 2. Tiêu chuẩn xác định tính chất cơ lý, kỹ thuật của vật liệu chế tạo trên cơ sở elastome.

Số TT	Tên chỉ tiêu kỹ thuật	Phương pháp thử nghiệm
1	Độ bền kéo đứt	TCVN 4509:2020
2	Độ giãn dài khi đứt	TCVN 4509:2020
3	Độ cứng	TCVN 1595:2013
4	Lượng mài mòn Acron	TCVN 1594:1987
5	Hệ số già hóa, sau 72 giờ ở 70 °C	TCVN 2229:1977

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác lập đơn thành phần mức vật liệu composite nền cao su HNBR

3.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng graphite đến lượng mài mòn Acron và tính chất kỹ thuật của vật liệu composite nền cao su nghiên cứu

Trên cơ sở công thức pha chế chế tạo vật liệu composite nền cao su HNBR, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng graphite F trong thành phần đơn pha chế đến lượng mài mòn Acron của các mẫu vật liệu composite nền cao su nghiên cứu (bảng 3).

Bảng 3. Công thức pha chế và kết quả chế tạo vật liệu composite nền cao su HNBR.

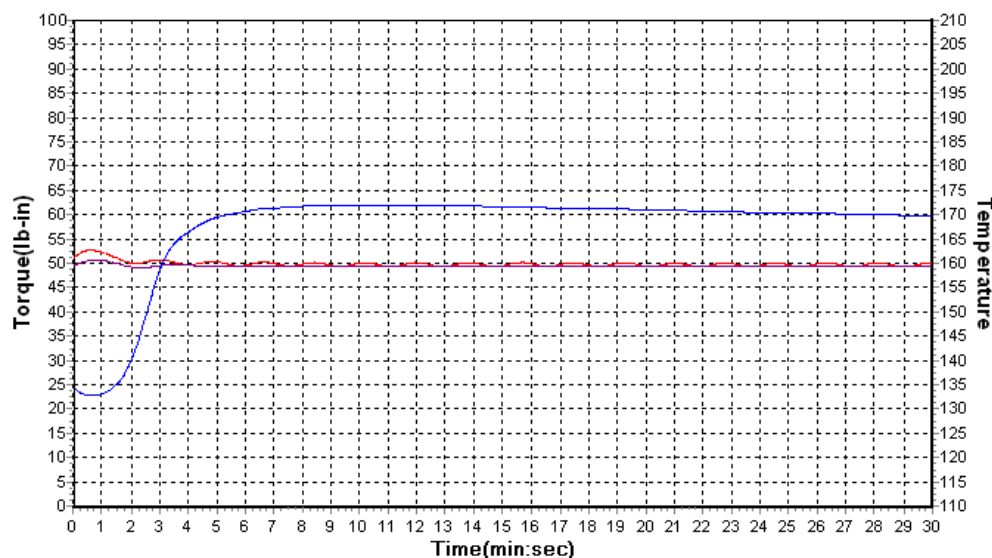
STT	Thành phần	M1	M2	M3	M4	M5
1	Cao su HNBR (Therban C-3446)	100	100	100	100	100
2	Axit stearic	1	1	1	1	1
3	Chất chống oxy hóa (AO 445)	1	1	1	1	1
4	ZnO	5	5	5	5	5
5	Premix S	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
6	Premix TMTD	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
7	C (Than đen N330)	50	40	30	10	0
8	Bột graphite F	0	10	20	40	50
	Kết quả đạt được:					
1	Lượng mài mòn Acron, cm ³ /1,61 km	0,28	0,20	0,16	0,05	0,04
2	Độ cứng, shore A	74	76	75	74	78
3	Độ bền kéo đứt, Mpa	30,2	12,4	15,5	19,0	10,5
4	Độ giãn dài khi đứt, %	1060	500	520	1370	490
5	Lưu hóa tối hảo ở 170 °C, phút	12	12	12	12	16

6	Trạng thái sản phẩm	Bề mặt sản phẩm nhẵn mịn, màu đen, bóng	Bề mặt sản phẩm nhẵn mịn, màu đen, xám	Bề mặt sản phẩm nhẵn mịn, màu đen, xám	Bề mặt sản phẩm nhẵn mịn, màu đen, xám	Bề mặt sản phẩm nhẵn mịn, màu đen, xám
---	---------------------	---	--	--	---	--

Bảng 3 cho thấy, hàm lượng graphite sử dụng tăng, độ bền kéo đứt và độ đàn hồi giảm, tuy nhiên, lượng mài mòn giảm, dẫn đến khả năng làm việc trong điều kiện ma sát động tăng, nên phù hợp với ứng dụng trong chế tạo gioăng pitton. Công thức pha chế theo đơn thành phần M4 đạt các yêu cầu đặt ra về tính chất cơ lý, kỹ thuật và có hiệu quả chống mài mòn cao. Vì vậy, nghiên cứu lựa chọn đơn thành phần M4 để áp dụng chế tạo gioăng định hướng sử dụng trong piston bình tích áp thủy khí. Mác vật liệu cao su theo đơn pha chế này được ký hiệu là: Hỗn hợp cao su CS3012(2).

3.1.2. Kết quả xác định tính chất lưu biến của hỗn hợp cao su CS3012(2)

Tính chất lưu biến của hỗn hợp cao su CS3012(2) được xác định qua đường cong lưu hóa cân bằng (hình 1) gồm: $M_L = 23 \text{ lb.in}$; $M_H = 62 \text{ lb.in}$; $T_{S2} = 1,26$; $t_C(90) = 4,27$. Trên đường cong lưu hóa, momen xoắn đạt giá trị cực đại ($M_H = 62 \text{ lb.in}$) sau 12 phút lưu hóa và giữ nguyên đến tới phút thử nghiệm cuối cùng. Vì vậy, có thể xác định chế độ lưu hóa tối ưu cho hỗn hợp cao su CS3012(1) là: nhiệt độ lưu hóa $170 \text{ }^\circ\text{C}$, thời gian lưu hóa: 12 phút.



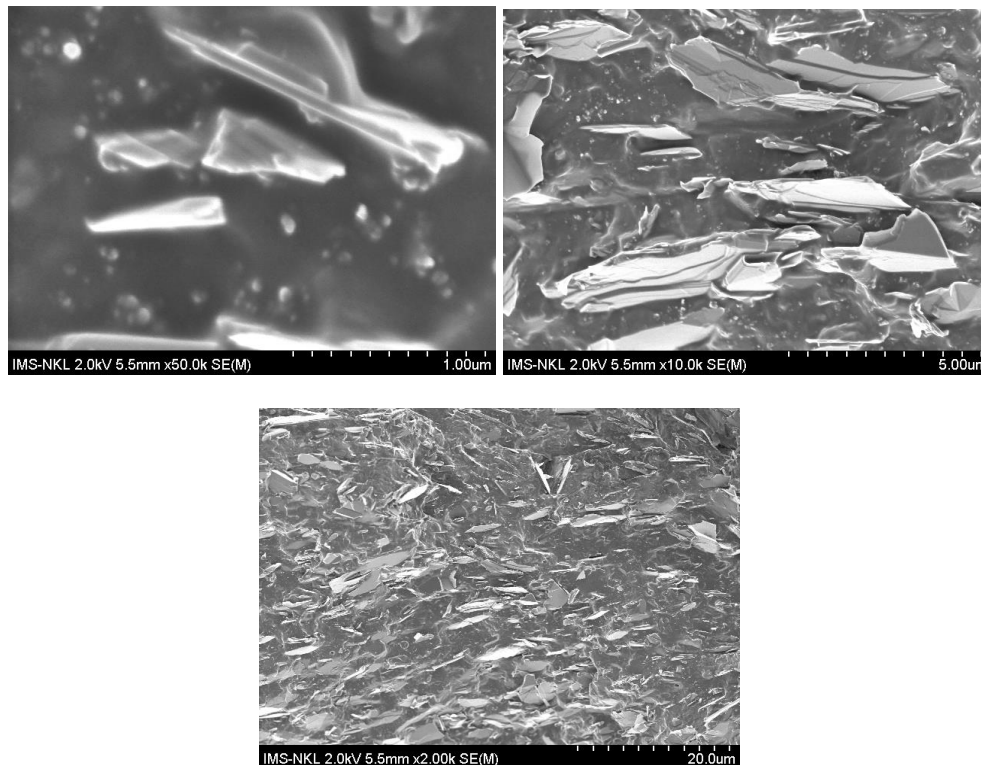
Hình 1. Đường cong lưu hóa của hỗn hợp cao su CS3012(2).

3.1.3. Cấu trúc hình thái của hỗn hợp cao su CS3012(2)

Mẫu hỗn hợp cao su CS3012(2) cao su được xử lý bằng phương pháp làm lạnh bằng ngâm trong N_2 lỏng, sau đó, quan sát mặt cắt vị trí bề gãy bằng thiết bị SEM. Hình thái phân tán của bột graphite F được chỉ ra trên hình 2 ở các độ phóng đại khác nhau.

Ảnh SEM (hình 2) cho thấy: các hạt graphite F có kích thước $4 - 25 \mu\text{m}$, phân tán tương đối đồng đều trong nền cao su HNBR.

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu, đã xác định được đơn thành phần và tính chất kỹ thuật của hỗn hợp cao su CS3012(2), sử dụng trong chế tạo gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA đưa ra trong bảng 4.



Hình 2. Ảnh SEM của hỗn hợp cao su CS3012(2) ở các độ phóng đại khác nhau.

Bảng 4. Đơn thành phần, điều kiện lưu hóa và tính chất kỹ thuật của hỗn hợp cao su CS3012(2), sử dụng trong chế tạo gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA.

I. ĐƠN THÀNH PHẦN		
STT	Nguyên liệu	Lượng sử dụng (phần khối lượng)
1	Cao su HNBR (Therban C-3446)	100
2	Axit stearic	1
3	Chất chống oxy hóa (AO 445)	1
4	ZnO	5
5	Premix S	0,5
6	Premix TMTD	1,5
7	C (Than đen N330)	10
8	Bột graphite F	40
II. ĐIỀU KIỆN LƯU HÓA		
1	Nhiệt độ, °C	170
2	Thời gian lưu hóa, phút	12
3	Áp lực ép, kg/cm ²	250 - 300

III. TÍNH CHẤT KỸ THUẬT			
	Chỉ tiêu kỹ thuật	Phương pháp xác định	Mức chất lượng
1	Ngoại quan	-	Màu đen, bóng, mịn, đồng nhất
2	Độ bền kéo đứt, kg/cm ²	TCVN 4509:2020	≥ 15 MPa
3	Độ giãn dài khi đứt, %	TCVN 4509:2020	≥ 400
4	Độ cứng, shore A	TCVN 1595-2013	65 - 75
5	Hệ số già hóa sau 72 giờ ở 70 °C	TCVN 2229-77	> 0,9
6	Lượng mài mòn Acron, cm ³ /1,61 km	TCVN 1594:1987	≤ 0,6
7	Thay đổi về thể tích khi ngâm trong dầu IRM 903 ở 23 °C, 24 giờ	TCVN 2752:2017	2 ÷ 14
8	Thay đổi về thể tích khi ngâm trong dầu IRM 902 ở 125 °C, 48 giờ	TCVN 2752:2017	-4,5 ÷ 2

3.2. Ứng dụng vật liệu trong gia công chi tiết gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA

Bình tích áp thủy khí PIGA là một thiết bị có chức năng tích trữ thủy năng, duy trì áp suất và san bằng xung động chất lỏng công tác trong hệ thống thủy lực. Gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA có dạng gioăng ovan (kích thước 264 x 6,5 x 8,5 mm, thiết diện hình ovan), có tác dụng làm kín, chống ồn, chống chảy dầu, chống nước, bụi bẩn vào xilanh thủy lực, tạo áp lực sinh công, bôi trơn, làm kín trục xilanh để đảm bảo điều kiện làm việc của bình tích áp thủy khí PIGA [6, 7]. Gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA được chế tạo từ hỗn hợp cao su CS3012 (2) theo kết quả nghiên cứu trên và ký hiệu là gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA - K21-264-6,5-8,5.3012(2).VN.

3.2.1. Thiết kế, chế tạo bộ khuôn ép chế tạo gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA K21-264-6,5-8,5.3012(2).VN.

Bộ khuôn ép chế tạo gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA được gia công chế tạo bằng thép SUS430 JIS G 430 bằng máy CNC, sau đó nhiệt luyện chân không đạt độ cứng 38-42 HRC và mạ crom đến độ dày 10-15 μm để tăng độ bền của khuôn theo mô tả cụ thể trong bản vẽ thiết kế chi tiết chế tạo khuôn.

3.2.2. Chế tạo gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA - K21-264-6,5-8,5.3012(2).VN

Tiến trình công nghệ chế tạo gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA K21-264-6,5-8,5.3012(2).VN được thực hiện theo các giai đoạn cụ thể sau:

- Chuẩn bị vật tư, hóa chất và thiết bị dụng cụ.
- Cán luyện hỗn hợp cao su CS3012(2): được thực hiện theo đơn pha chế (bảng 4) nhằm mục đích chế tạo được hỗn hợp cao su có các thành phần hóa học, tính chất cơ lý, kỹ thuật phù hợp đáp ứng các yêu cầu của sản phẩm. Trong công đoạn này, cao su được sơ luyện, hỗn luyện với các thành phần nguyên vật liệu, hóa chất theo đơn pha chế trên máy cán luyện kín (hoặc luyện hở) theo các chế độ công nghệ xác định.
- Chế tạo gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA K21-264-6,5-8,5.3012(2).VN bằng phương pháp ép đúc: cắt phối hỗn hợp cao su CS3012(2) đặt vào khuôn và lưu hóa sản phẩm theo các điều kiện lưu hóa (bảng 4).
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm, bao gói, ghi nhãn: Chất lượng sản phẩm gioăng piston bình tích áp thủy khí PIGA K21-264-6,5-8,5.3012(2).VN được xác định theo các tiêu chuẩn hiện hành

Nghiên cứu khoa học công nghệ

và đạt các chỉ tiêu theo bộ chỉ tiêu kỹ thuật đã được phê duyệt và tiêu chuẩn TCQS 492:2022 ban hành đưa ra trong bảng 5.

Bảng 5. Chỉ tiêu kỹ thuật của gioăng piston bình tích áp thủy khí ПГА - K21-264-6,5-8,5.CS3012(2).VN.

TT	Tên chỉ tiêu kỹ thuật	Đơn vị	Mức chất lượng	Sai số phép đo
1	Ngoại quan		Màu đen, bóng, mịn, đồng nhất	-
2	Kích thước	mm		
	- Đường kính ngoài		264	2,5
	- Đường kính thiết diện hình ovan		6,5 x 8,5	0,1
3	Độ bền kéo đứt, không nhỏ hơn	MPa	15	0,01
4	Độ giãn dài khi đứt, không nhỏ hơn	%	400	0,01
5	Độ cứng	Shore A	65 ÷ 75	0,1
6	Hệ số già hóa sau 72 giờ ở 70 °C, không nhỏ hơn	-	0,9	0,01
7	Lượng mài mòn Acron, không lớn hơn	cm ³ /1,61 km	0,6	0,01
8	Thay đổi về thể tích khi ngâm trong dầu IRM 903 ở 23 °C, 24 giờ	%	2 ÷ 14	0,1
9	Thay đổi về thể tích khi ngâm trong dầu IRM 902 ở 125 °C, 48 giờ	%	-4,5 ÷ 2	0,1

4. KẾT LUẬN

Qua các kết quả nghiên cứu, khảo sát đã chế tạo được hỗn hợp cao su mác C3012(2).VN và áp dụng gia công chế tạo gioăng piston bình tích áp thủy khí ПГА của tàu ngầm đạt các yêu cầu kỹ thuật đặt ra, đặc biệt là tính chất chịu mài mòn, khả năng làm việc trong điều kiện động, môi trường dầu thủy lực và áp suất cao của bình tích áp thủy khí ПГА. Nghiên cứu này, góp phần nâng cao tính chủ động trong việc nghiên cứu chế tạo vật tư tiêu hao có các tính năng kỹ thuật tương đương các sản phẩm cùng loại của nước ngoài để sử dụng trong bảo dưỡng, sửa chữa VKTBKT mới, đáp ứng yêu cầu nhiệm vụ bảo đảm kỹ thuật của đơn vị.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện với kinh phí của đề tài cấp Bộ Quốc phòng thuộc Chương trình KHCN cấp BQP “Nghiên cứu khai thác, làm chủ và BDKT cho VKTBKT công nghệ cao”, mã số KC-KT.17/20.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Whelan and K.S. Lee. “Developments in rubber technology - 4”. Vol 2, 3. Elsevier applied science London and New York. (1987).
- [2]. Robert Keller, “Practical guide to Hydrogenated Nitrile butadiene rubber technology”. Smithers Rapra Technology Ltd, (2012).
- [3]. A. A. И. Малышев, А. С. Помогайбо, “Анализ резин”, Москва, издательство (Химия), (1977).
- [4]. D.W. Liu, X.S. Du1 and Y.Z. Meng, “Preparation of NBR/Expanded Graphite Nanocomposites by Simple Mixing”, Polymers & Polymer Composites, Vol. 13, No. 8, (2005).
- [5]. Yue Guan, Ling-Xin Zhang, Li-Qun Zhang, Yong-Lai Lu, “Study on ablative properties and

mechanisms of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) composites containing different fillers", Polymer Degradation and Stability 96, 808-817, (2011).

[6]. ТУ 38 005924-2002. "Смеси резиновые специальные". Технические условия.

[7]. Đề tài cấp Bộ Quốc phòng, Chương trình KC-KT "Nghiên cứu chế tạo một số vật tư tiêu hao cấp thiết sử dụng trên tàu ngầm Kilo 636", Mã số: KC-KT.17/20; Thời gian: 10/2020 – 10/2022.

ABSTRACT

Research on rubber matrix composite material for the application of fabrication details rubber working in hard conditions

Rubber matrix composites material of grade CS 3012(2).VN is researched and manufactured based on hydrogenated butadiene nitrile rubber (HNBR), graphite and other additives. Research results have shown that this material has characteristic physical and mechanical properties, especially its ability to withstand wear in harsh working conditions. On the basis of the obtained results, the submarine's piston seal of pneumo-hydraulic accumulator has been processed to meet the set technical requirements, contributing to improving the initiative in the research and manufacture of technical materials used in the maintenance and repair of new technical equipment of the army.

Keywords: Rubber matrix composites; Grade CS 3012(2).VN; Hydrogenated butadiene nitrile rubber.