

TEODORA SIKORA, KRYSZYNA WIECZOREK-CIUROWA\*,  
RYSZARD MOSZUMAŃSKI\*\*, WITOLD PIEKOSZEWSKI\*\*\*

## ASPEKTY TRIBOLOGICZNE NOWYCH KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH Z NANOMIKRONAPEŁNIACZAMI METALICZNO-CERAMICZNYMI WYTWORZONYMI MECHANOCHEMICZNIE

### TRIBOLOGICAL ASPECTS OF NOVEL POLYMER MATRIX COMPOSITES REINFORCED BY METAL-CERAMIC NANOMICROPOWDERS SYNTHESIZED VIA MECHANICAL TREATMENT

#### Streszczenie

Prezentowane są wyniki rozpoznawczych badań właściwości tribologicznych kompozytów polimerowych z mechanochemicznie wytworzonymi nanomikronapełniaczami metaliczno-ceramicznymi. Materiały te mogą mieć zastosowanie w konstrukcjach ruchomych współpracujących ciernie bądź ślizgowo w hamulcach i łożyskach. Reagentem były tlenki Cu(II), Ni(II) i krzemek żelaza. Wytypowano jako materiał na łożyska kompozyt o składzie (%): żywica formaldehydowa (45) –  $\text{Cu}^0/\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  (55), a materiał o właściwościach ciernych kompozyt żywica epoksydowa (14) z napełniaczem  $\text{Ni}^0/\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{SiO}_2$  (86), a także  $\text{Cu}^0/\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  (86).

*Słowa kluczowe: kompozyty, mechanochemiczna synteza, właściwości ślizgowe, właściwości cierne, współczynnik tarcia, intensywność zużywania*

#### Abstract

Preliminary tribological studies of polymer matrix composites reinforced with metal-ceramic micronanopowders are presented. They can be used as components of brake systems, clutches and bearings. As reagents Cu(II), Ni(II) oxides and  $\text{Fe}_3\text{Si}$  were used. The best results of friction coefficient achieved two epoxy matrix composites reinforced with  $\text{Ni}^0/\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{SiO}_2$  (86%) and  $\text{Cu}^0/\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  (86%), respectively. As a sliding material phenol-formaldehyde matrix composite with  $\text{Cu}^0/\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  (55%) filler was chosen.

*Keywords: composites, mechanochemical synthesis, tribological properties, friction coefficient, wear intensity*

\* Mgr inż. Teodora Sikora, prof. dr hab. Krystyna Wieczorek-Ciurowa, Instytut Chemii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

\*\* Dr inż. Ryszard Moszumański, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

\*\*\* Dr hab. inż. Witold Piekoszewski, Zakład Tribologii, Instytut Technologii Eksploatacji, Państwowy Instytut Badawczy, Radom.

## 1. Wstęp

Wzrastające zapotrzebowanie na wysokowytrzymałe materiały konstrukcyjne wymusza poszukiwania nowych układów spełniających takie wymagania. Zakres stosowania tradycyjnych materiałów, takich jak metale i ich stopy, polimery (termoplastyczne, termoutwardzalne, elastomery) czy materiały ceramiczne jest ograniczony. Obecnie obserwuje się dynamiczny rozwój technologii wytwarzania materiałów zaawansowanych, w tym kompozytowych. Takie materiały charakteryzują się synergizmem właściwości każdego z komponentów. Umożliwia to otrzymanie produktów o niskiej masie właściwej, zdolnych do przenoszenia dużych obciążeń i pracy w ekstremalnych warunkach [1, 2]. Powyższe cechy muszą spełniać m. in. materiały konstrukcyjne dla przemysłu lotniczego, samochodowego czy stoczniowego.

Materiały kompozytowe można klasyfikować, uwzględniając rodzaj materiału osnowy i/lub materiału wzmacniającego. Funkcję osnowy pełnić mogą zarówno metale (grupa MMC, *Metal Matrix Composites*) [3], materiały ceramiczne (CMC, *Ceramic Matrix Composites*) [4], jak i polimery (PMC, *Polymer Matrix Composites*) [5].

Rodzaj napełniacza użytego jako wzmocnienie osnowy decyduje w głównej mierze o właściwościach użytkowych kompozytu. Najczęściej w tym celu stosuje się włókna (m.in. aramidowe, szklane, stalowe) bądź cząstki nieorganiczne (m.in. mika, tuf bazaltowy, proszki metali). Zastosowanie proszku jako zbrojenia kompozytu zwiększa jego wytrzymałość i umożliwia przenoszenie większych obciążeń [6].

Dla materiałów o zastosowaniach tribologicznych jako napełniacze stosuje się nieorganiczne proszki otrzymywane różnorodnymi technikami: metodą zol-żel [7], metodą impregnacji [8] czy przy użyciu plazmy [9]. Istnieją również inne proekologiczne techniki wytwarzania napełniaczy, np. wykorzystujące wysokoenergetyczne mielenie reagentów [10]. Metody mechanochemiczne, oparte na zamianie energii mechanicznej w chemiczną w ciele stałym, odgrywają coraz większą rolę w zakresie wytwarzania nanomateriałów wpisując się w nurt *zielonej chemii* [11–14]. Mechaniczna aktywacja materiałów pozwala na uzyskanie produktów czasem niemożliwych do wytworzenia innymi metodami bądź których uzyskanie jest energochłonne i długotrwałe. Otrzymywanie proszków kompozytowych na drodze wysokoenergetycznego mielenia pozwala na uzyskanie produktów o oczekiwanych właściwościach, możliwych do wykorzystania w dalszych etapach produkcji kompozytów typu metal-ceramika-polimer [15, 16].

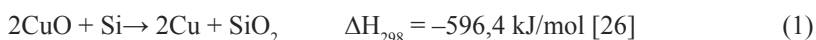
Doniesienia literaturowe wskazują na bezpośredni wpływ rodzaju cząstek wzmacniających i ich rozdrobnienia na takie właściwości jak m.in.: przewodnictwo elektryczne i cieplne, wytrzymałość, palność i właściwości optyczne materiału [17–20]. Dowiedziono, iż znaczący wpływ na sztywność i twardość kompozytu ma wielkość cząstek napełniacza [21, 22]. Kompozyty umacniane takim materiałem spełniają wymagania stawiane wobec materiałów dla przemysłu motoryzacyjnego [23–25].

Celem prezentowanych badań jest wytworzenie kompozytów o osnowie polimerowej z napełniaczami metaliczno-ceramicznymi o założonych właściwościach tribologicznych.

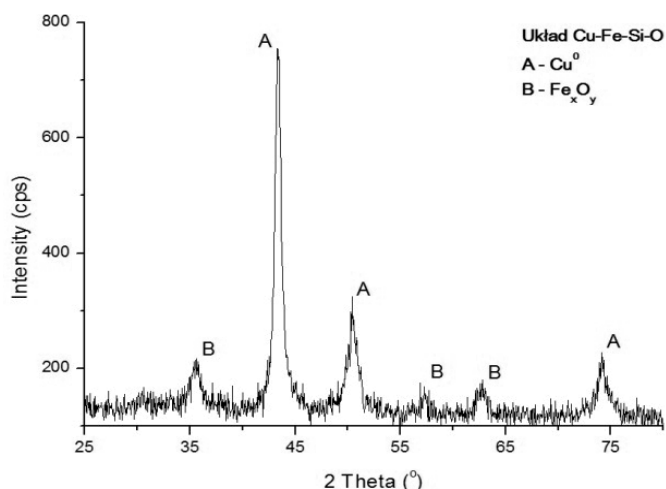
## 2. Metodyka badań

### 2.1. Synteza proszków kompozytowych

Mechanochemicznej obróbce podano dwa układy związków, CuO z Fe<sub>3</sub>Si i NiO z Fe<sub>3</sub>Si, w celu wytworzenia proszku kompozytowego typu metal-ceramika. Dla układu zawierającego tlenek miedzi proces tworzenia proszku kompozytowego przebiegał w oparciu reakcje redox:



Działanie redukujące zarówno Fe jak i Si w krzemku żelaza zostały potwierdzone wynikami analizy fazowej. Dyfraktogramy rentgenowskie wykonane dla produktów mielenia wskazują na utworzenie faz ceramicznych (np. Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) jak również faz międzymetalicznych (Ni<sub>3</sub>Fe) oraz metalicznych, np. Cu<sup>0</sup> (rys. 1).



Rys. 1. Proszkowy dyfraktogram rentgenowski proszku kompozytowego metaliczno-ceramicznego otrzymanego na drodze mechanochemicznej obróbki mieszaniny CuO + Fe<sub>3</sub>Si (10 godz. mielenia)

Fig. 1. XRD pattern of CuO + Fe<sub>3</sub>Si mixture after 10h of milling

Proces mielenia prowadzono w laboratoryjnym kulowym młynie planetarnym *Pulverisette 6* (Fritsch GmbH). Naczynie i mielniki wykonane były ze stali nierdzewnej. Procesy syntezy prowadzono w atmosferze argonu w czasie 10 godzin. Wykorzystano system GTM rejestrujący ciśnienie i temperaturę gazów wewnątrz reaktora.

Produkty mielenia poddano analizie składu fazowego metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (dyfraktometr Philips X'Pert, promieniowanie CuKα, zakres kątów 2α: 10–90°, krok: 0,05).

## 2.2. Wytwarzanie materiału kompozytowego typu metal-ceramika-polimer

Osnowę kompozytu stanowiły dwa polimery z rodziny duroplastów: termoutwardzalna żywica fenolowo-formaldehydowa (PF) i chemoutwardzalna żywica epoksydowa (EP) – zastosowano Utwardzacz Z-1. Otrzymany w wyniku wysokoenergetycznego mielenia proszek kompozytowy zmieszano z żywicą w różnych proporcjach. Otrzymane układy proszek kompozytowy-żywica umieszczono w formach i pozostawiono do utwardzenia. Czas utwardzania i temperaturę tego procesu dostosowano do rodzaju użytej żywicy.

## 2.3. Badania właściwości ciernych i ślizgowych

Właściwości cierne/ślizgowe określono na podstawie wyznaczonych charakterystyk tribologicznych par trących próbka-przeciwpróbka. Testy przeprowadzono przy zadanej stałej sile docisku trzpienia do tarczy oraz jej prędkości. W trakcie biegu badawczego w sposób ciągły kontrolowana była temperatura otoczenia węzła tarcia ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ) [29].

Pomiary współczynnika tarcia i intensywności zużycia w ruchu ślizgowym ciągłym określono dla pary trącej pracującej w ruchu obrotowym, zgodnie z normą ASTM G 99 i DIN 50324. Urządzenie T-01M i schemat próby pokazano na rys. 2, odpowiednio a, b.



Rys. 2. Urządzenie T-01M typu trzpień-tarcza do badania tarcia i zużycia materiałów konstrukcyjnych w ruchu obrotowym (a), schemat próby (b) [30]

Fig. 2. Apparatus T-01M pin-disc type (a), model of sample (b) [30]

Pomiary w warunkach ciernych przeprowadzono dla pary trącej pracującej w ruchu posuwisto-zwrotnym, zgodnie z normą ASTM F 732. Tarcie i zużycie materiału kompozytowego zbadano wykorzystując urządzenie T-17 typu trzpień-tarcza. Tester T-17 i schemat próby pokazano na rys. 3, odpowiednio a, b.



Rys. 3. Tester T-17 typu trzpień-tarcza do badania tarcia i zużycia materiałów konstrukcyjnych w ruchu posuwisto-zwrotnym (a), schemat próby (b) [30]

Fig. 3. Apparatus T-17 pin-disc type (a), model of sample (b) [30]

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Przedmiotem badań było otrzymanie kompozytów o osnowie polimerowej użytecznych szczególnie dla przemysłu motoryzacyjnego. Podstawowym wymogiem w takim przypadku jest uzyskanie dobrej korelacji pomiędzy intensywnością zużycia a współczynnikiem tarcia. I tak, dla materiałów przeznaczonych na elementy ślizgowe (np. łożyska) niezbędne jest osiągnięcie jak najniższej wartości współczynnika tarcia, natomiast dla materiałów o zastosowaniach ciernych, przeznaczonych na hamulce i sprzęgła, istnieje wymóg wysokiego współczynnika tarcia (zblizonego do wartości 0,4 [31]), przy jednocześnie możliwie niskiej intensywności zużycia. Spośród badanych kompozytów wytypowano materiały o najlepszych właściwościach ciernych i ślizgowych.

#### 3.1. Wyniki badań tarciovych w ruchu ślizgowym ciągłym

Pomiary właściwości ślizgowych mierzono przy stałym obciążeniu wynoszącym 5 N oraz prędkości poślizgu na poziomie 0,1 m/s. Każda para trąca składała się z nieruchomego trzpień dociskanego siłą  $P$  do tarczy wykonującej ruch obrotowy, wykonanej z badanego materiału kompozytowego. Trzpień stanowiący przeciwpróbkę wykonany był z materiału prasowanego z postaci sypkiej i spiekanego, o następującym składzie chemicznym, (%m/m): Cu 88,7; Fe 1,0; Sn 10,0; C(grafit) 0,3. Wyniki pomiarów rozpoznawczych zawiera tabela 1.

Najlepsze parametry tribologiczne jako materiał na łożyska ślizgowe wykazał kompozyt z napełniaczem  $\text{Cu-Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$  (55%) i osnową polimerową, fenolowo-formaldehydową. Współczynnik tarcia  $\mu = 0,043$ , a zużycie liniowe  $z = 0,142 \mu\text{m/m}$ .

**Wyniki badań rozpoznawczych właściwości ślizgowych dla wybranych skojarzeń z elementami kompozytowymi**

| Osnowa – żywica epoksydowa (EP)                     |                       |                     |                             |
|---|-----------------------|---------------------|-----------------------------|
| Napełniacz  | Ilość napełniacza [%] | Współczynnik tarcia | Intensywność zużycia [μm/m] |
| Cu-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -SiO <sub>2</sub> | 86                    | 0,580               | 1,735                       |
|   | 80                    | 0,346               | 0,194                       |
| Ni-Ni <sub>3</sub> Fe-SiO <sub>2</sub>              | 92                    | 0,582               | 0,646                       |
|   | 86                    | 0,581               | 1,436                       |
| Osnowa – żywica fenolowo-formaldehydowa (PF)        |                       |                     |                             |
| Napełniacz  | Ilość napełniacza [%] | Współczynnik tarcia | Intensywność zużycia [μm/m] |
| Cu-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -SiO <sub>2</sub> | 55                    | 0,043               | 0,142                       |
|   | 50                    | 0,135               | 0,113                       |

Tabela 2

**Wyniki badań rozpoznawczych właściwości ciernych dla wybranych skojarzeń z elementami kompozytowymi**

| Osnowa – żywica epoksydowa (EP)                     |                       |                     |                             |
|---|-----------------------|---------------------|-----------------------------|
| Napełniacz  | Ilość napełniacza [%] | Współczynnik tarcia | Intensywność zużycia [μm/m] |
| Cu-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -SiO <sub>2</sub> | 86                    | 0,394               | 0,0044                      |
| Ni-Ni <sub>3</sub> Fe-SiO <sub>2</sub>              | 86                    | 0,462               | 0,0005                      |
| Osnowa – żywica fenolowo-formaldehydowa (PF)        |                       |                     |                             |
| Napełniacz  | Ilość napełniacza [%] | Współczynnik tarcia | Intensywność zużycia [μm/m] |
| Cu-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -SiO <sub>2</sub> | 55                    | 0,183               | 0,0025                      |
|   | 80                    | 0,187               | 0,0046                      |
| Ni-Ni <sub>3</sub> Fe-SiO <sub>2</sub>              | 80                    | 0,311               | 0,0008                      |
|   | 86                    | 0,253               | 0,0024                      |

### 3.2. Rezultaty badań tarciovych w ruchu posuwisto-zwrotnym

Ocena właściwości ciernych wybranych skojarzeń z elementami kompozytowymi została przeprowadzona przy obciążeniu wynoszącym 150 N, w ruchu posuwisto-zwrotnym. Każda para trąca składała się z nieruchomego dwustopniowego trzpienia dociskanego siłą P do tarczy wykonującej ruch posuwisto-zwrotny z zadaną częstotliwością i amplitudą, wykonanej z badanego materiału kompozytowego. Trzpień stanowiący przeciwpróbkę wykonany był z materiału pobranego z wykładziny ferrodowej klocka hamulcowego do samochodu osobo-

wego; skład chemiczny – zastrzeżony przez producenta. Wyniki pomiarów rozpoznawczych zawiera tabela 1. Wyniki pomiarów rozpoznawczych zawiera tabela 2.

Najlepsze parametry tribologiczne jako materiał cierny wykazał kompozyt z napełniaczem Ni–Ni<sub>3</sub>Fe–SiO<sub>2</sub> (86%) i osnową polimerową, epoksydową, osiągając współczynnik tarcia  $\mu = 0,462$ , a wartość zużycia  $z = 0,0005 \mu\text{m/m}$ . Ponadto na uwagę zasługuje materiał kompozytowy na bazie żywicy fenolowo-formaldehydowej z napełniaczem Ni–Ni<sub>3</sub>Fe–SiO<sub>2</sub> (80%), kwalifikujący się do wykorzystania w sprzęgłach o bardzo dużej trwałości.

### 3.3. Wyniki pomiarów zasadniczych dla kompozytów wytypowanych w pomiarach rozpoznawczych

Dla kompozytów wytypowanych w badaniach rozpoznawczych posiadających zadowalające właściwości tribologiczne przeprowadzono dodatkowe pomiary zasadnicze (3 serie pomiarowe dla każdej próbki). Wyniki zestawiono w tabeli 3. Dodatkowe badania potwierdzają wytypowane uprzednio zastosowania praktyczne badanych kompozytów.

Tabela 3

#### Wyniki badań zasadniczych dla wybranych skojarzeń z elementami kompozytowymi

| Właściwości tribologiczne | Skład kompozytu   | Współczynnik tarcia* | Intensywność zużycia* [ $\mu\text{m/m}$ ] |
|---------------------------|---|----------------------|---|
| Ślizgowe                  | Żywica PF (45%) – Cu–Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> –SiO <sub>2</sub> (55%) | 0,117±0,05           | 0,084±0,0035                              |
| Cierne                    | Żywica EP(14%) – Ni–Ni <sub>3</sub> Fe–SiO <sub>2</sub> (86%)               | 0,307±0,187          | 0,0014±0,0003                             |

\*Wartości uśrednione z serii trzech pomiarów.

## 4. Wnioski

Wyniki badań tribologicznych wytworzonych nowych kompozytów polimerowych z napełniaczami nanometaliczno-mikroceramicznymi syntezowanymi na drodze wysokoenergetycznego mielenia układów tlenków metali przejściowych z ich reduktorami (Fe, Si) zachęcają do kontynuowania rozpoczętych prac.

Napotkano na niedogodności sporządzania jednorodnej mieszanki polimer-proszek kompozytowy – trudności w uzyskaniu dobrej homogenizacji ciekłej żywicy epoksydowej z proszkiem kompozytowym. Zjawisko to utrudnia pomiary tribologiczne kompozytu oraz może wpływać na powtarzalność wyników. Z tego względu planowana jest modyfikacja procedury przygotowania kompozytów.

*Badania zostały zrealizowane w ramach projektu badawczego własnego nr N N209 148936 oraz działalności statutowej C-1/29/KWC/DS/2012-13.*

## Literatura

- [1] Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S., *Kompozyty*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, rozdz. 1, 2000.
- [2] Mishnaevsky Jr. L., *Reviews on Advanced Materials Science*, 2012, 30, 60-72.
- [3] Reddy B.S.B., Das K., Das S., *Journal of Material Science*, 2007, 42, 9366-9378.
- [4] Basu B., Kalin M., *Tribology of Ceramics and Composites. A Materials Science Perspective*, John Wiley & Sons, Inc., rozdz. 2, New Jersey, 2011.
- [5] Schlabach S., Ochs R., Hanemann T., Vinga Szabó D., *Microsystem Technologies*, 2011, 17, 183-193.
- [6] Nicolais L., Meo M., Milella E. (red.), *Composite Materials. A Vision for the Future*, Springer-Verlag London Ltd., rozdz. 6, London 2011.
- [7] Kang S., Hong S.I., Choe C.R. et al., *Polymer*, 2001, 42, 879-887.
- [8] Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E., *Journal of Composite Materials*, 2006, 40, 1511-1575.
- [9] Vollath D., *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10, 39-57.
- [10] Wieczorek-Ciurowa K. [w:] Sopicka-Lizer M. (ed.), *High-energy Ball Milling. Mechanochemical Processing of Nanopowders*, Woodhead Published Limited, rozdz. 9, Cambridge 2010.
- [11] Heegn H., Birkeneder F., Kamptner A., *Crystal Research and Technology*, 2003, 38, 7-20.
- [12] Paryjczak T., *Zielona chemia*, [w:] Bogoczek R. (red.), Materiały konferencyjne EkoChemTech'03, Wrocław 2003, 24-33.
- [13] Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K., Fela K., Gomułczak A., *Mechanochemia-„zielona chemia?”*, [w:] Bogoczek R. (red.), Materiały konferencyjne EkoChemTech'03, Wrocław 2003, 87-91.
- [14] Paryjczak T., *Problemy ekorozwoju*, 2008, 3, 34-44.
- [15] Wieczorek-Ciurowa K., Habdank-Wojewódzki T., Oleszak D., *Formation of Micronanocomposite Powders in CuO-FeSi System by Soft Mechanochemical Processing*, Materiały konferencyjne Solid State Chemistry, Praga 2010.
- [16] Wieczorek-Ciurowa K., Oleszak D., Moszumański R., Sikora T., *Mechanochemical Formation of Composite Powders to Polymer-Ceramics Materials for Tribological Application*, Materiały konferencyjne 10<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry, Pardubice 2012.
- [17] Hanemann T., Vinga Szabo D., *Materials*, 2010, 3, 3468-3517.
- [18] Tang Z.X., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., *Journal of Applied Physics*, 1991, 69, 5279-5281.
- [19] Leidner J., Woodhams R.T., *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18, 1639-1654.
- [20] Paul D.R., Robeson L.M., *Polymer*, 2008, 49, 3187-3204.
- [21] Friedrich K., Zhang Z., Schlarb A.K., *Composites Science and Technology*, 2005, 65, 2329-2343.
- [22] Karger-Kocsis J., Zhang Z., [w:] Balta Calleja J.F., Michler G. (red.), *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*, CRC Press, rozdz. 13, New York 2005.



- [23] Garces J.M. et al., *Advanced Materials*, 2000, 12, 1835-1839.
- [24] Friedrich K., Schlarb A.K., *Tribology of Polymeric Nanocomposites*, Elsevier Ltd., rozdz. 18 i 20, Oxford 2008.
- [25] Sinha S.K., Briscoe B.J., *Polymer Tribology*, Imperial College Press, rozdz. 15, London 2009.
- [26] Xi S., Zhou Wang J.X., Zhang D., *Journal of Material Science Letters*, 1996, 15, 634-635.
- [27] McCormick P.G., *Materials Transactions JIM*, 1995, 36, 161-169.
- [28] Schaffer G.B., McCormick P.G., *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21A, 2789-2794.
- [29] Szczerek M., *Metodologiczne Problemy Systematyzacji Eksperymentalnych Badań Tribologicznych*, Instytut Technologii Eksploatacji, Radom 1997.
- [30] Materiały informacyjne Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu (<http://www.tribologia.org/ptt/inst/rad/ITeE-PIB.htm> – z dnia 1.10.2012).
- [31] Rakowski W.A., *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 1983, 53, 9-12.