

**Jerzy MYALSKI**

Politechnika Śląska, Katowice

## **POLIMEROWE MATERIAŁY ŚLIZGOWE DO PRACY W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE**

### **Słowa kluczowe**

Węgiel szklisty, żywice fenolowo-formaldehydowe, kompozyty ślizgowe, współczynnik tarcia, badania tribologiczne w temperaturze podwyższonej, mechanizmy zużycia.

### **Streszczenie**

W pracy przedstawione zostały wyniki badań właściwości tribologicznych kompozytów z osnową polimerową przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze. Jako materiał modyfikujący właściwości został wykorzystany węgiel szklisty oraz dodatki tradycyjnie stosowane w materiałach ślizgowych takie jak grafit i mosiądz.

Wyniki badań termograwimetrycznych wykazały, że po modyfikacji żywicy węglem szklistym uzyskano znaczne zmniejszenie ubytku masy kompozytów. Badania właściwości tribologicznych prowadzone w temperaturze 20, 100, 180 i 260°C wykazały, że wartość współczynnika tarcia i zużycia jest stosunkowo mała – około 0,12–0,18. Zastosowanie jako podstawowego składnika modyfikującego węgla szklistego zapewniło uzyskanie kompozytu ślizgowego charakteryzującego się korzystnymi właściwościami tribologicznymi. Cząstki węgla szklistego ograniczają zużywanie jak i procesy destrukcji temperaturowej. Modyfikacja z zastosowaniem węgla szklistego pozwala na uzyskanie kompozytów ślizgowych do pracy w podwyższonej temperaturze i przy dużych prędkościach

poślizgu i obciążeniach, przekraczających znacznie warunki pracy niemodyfikowanych materiałów polimerowych.

## 1. Wprowadzenie

Na tribologiczną przydatność tworzyw sztucznych w węzłach tarcia mają wpływ właściwości mechaniczne, cieplne, ślizgowe. Właściwości cieplne tworzyw sztucznych stanowią największe ograniczenie biorąc pod uwagę możliwość zastosowania tych materiałów w węzłach tarcia [1, 2]. Słabe przewodnictwo cieplne i niska temperatura przejścia w stan plastyczny polimerów powodują, że ciepło generowane tarcie prowadzi do znacznego wzrostu temperatury w obszarze tarcia. Skutkuje to procesami płynięcia plastycznego, a nawet destrukcją termiczną polimeru. Modyfikacja różnego rodzaju napełniaczami, włóknami zbrojącymi może przyczynić się do wyeliminowania lub ograniczenia tych niekorzystnych procesów zachodzących w polimerze. Pozwala to uzyskać polimerowy kompozyt o oczekiwanych właściwościach wytrzymałościowych i tribologicznych poprzez wybór komponentów o określonych cechach fizyko-mechanicznych [3, 4].

W pracy starano się określić możliwość zwiększenia temperatury pracy materiału polimerowego poprzez zastosowanie niewykorzystywanego dotychczas komponentu, jakim jest węgiel o strukturze amorficznej (węgiel szklisty – WS). Jego właściwości: duża twardość, odporność termiczna, dobre przewodnictwo cieplne, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej i odporność na szoki termiczne [5–7] mogą przyczynić się do zwiększenia odporności termicznej materiału osnowy polimerowej i zapewnić oczekiwane właściwości tribologiczne. Węgiel szklisty miał zapewnić stabilność współczynnika tarcia w temperaturze podwyższonej, a także spowodować wzrost odporności na zużycie i podwyższenie wytrzymałości mechanicznej okładziny, co zostało potwierdzone między innymi w pracach [8, 9].

## 2. Materiały do badań

Do wytworzenia próbek wykorzystano jako osnowę rezolową żywicę fenolowo-formaldehydową F110, jako składniki napełniające wykorzystano węgiel szklisty, grafit i mosiądz. Zastosowane komponenty miały postać proszku o wielkości ziaren 40–60  $\mu\text{m}$ . Ilość wprowadzonego węgla szklistego i węgla szklistego z różnymi dodatkowymi napełniaczami stanowiła 50% udziału masyowego kompozytu. Skład i oznaczenie badanych materiałów zawiera tabela 1. Po wymieszaniu komponentów z żywicą kompozyty formowano technologią prasowania tłoczego, stosując standardowe ciśnienia prasowania około 20 MPa i temperaturę 160°C. Dla wytworzonych materiałów kompozytowych przeprowadzono badania właściwości mechanicznych. Wyniki badań właściwo-

ści mechanicznych wykazały, że wytrzymałość na zginanie i udarność zależna jest od rodzaju wprowadzonego napełniacza. Kompozyty zawierające jedynie węgiel szklisty cechowały się niską wytrzymałością na zginanie  $\sigma_g$  około 50 MPa i udarnością  $U$  około 2 kJ/m<sup>2</sup>. Poprawę udarności kompozytu uzyskano po wprowadzeniu grafitu oraz grafitu i mosiądzu. Kompozyty zawierające mosiądz i grafit charakteryzowały się największą wytrzymałością na zginanie i zadawalającą udarnością. Wytrzymałość na zginanie i udarność dla kompozytów zawierających grafit oraz grafit i mosiądz wynosiły odpowiednio  $\sigma_g$  – 60 i 70 MPa,  $U$  – 3,5 i 2,5 kJ/m<sup>2</sup>.

### 3. Metodyka badań

Z uwagi na możliwość wykorzystania kompozytów w węzłach tarcia pracujących przy dużym obciążeniu i podwyższonej temperaturze przeprowadzone zostały badania nie tylko współczynnika tarcia i zużycia, ale również badania degradacji termicznej kompozytu.

Do badań nad przebiegiem reakcji destrukcji w kompozytach fenolowo-formaldehydowych wykorzystano termoanalyzer firmy SETRAM typu GDTD 16. Pomiary przeprowadzono w atmosferze helu 50N w zakresie temperatury 20–900°C. Szybkość przepływu gazu wynosiła 0,9 l/h. Pomiary prowadzono dla próbek o masie 30 mg, jako próbkę wzorcową zastosowano proszek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zastosowano szybkość wzrostu temperatury wynoszącą 10°/min, przy czułości metody DTA –100  $\mu$ V.

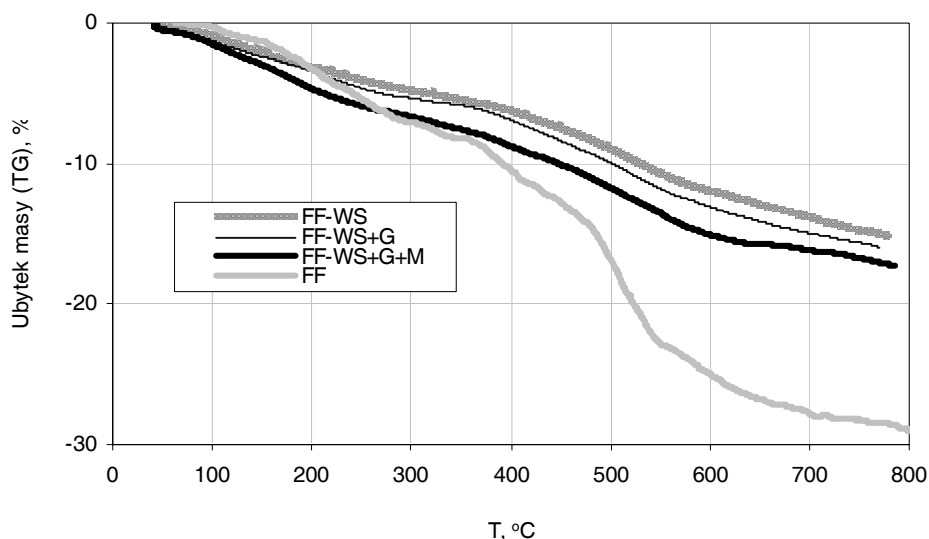
Podstawowym testem przydatności kompozytów jako materiałów ślizgowych był pomiar współczynnika tarcia w temperaturze otoczenia i temperaturze podwyższonej. Badania prowadzono dla tarcia technicznie suchego w układzie tarcza–trzcpiel (pin on disc) na stanowisku do badań tribologicznych T01 – w temperaturze otoczenia i zmodyfikowanym stanowisku do badań w temperaturze podwyższonej, T01M – w temperaturze 20, 100, 180 i 260°C. Tarczą były badane kompozyty, a przeciwpróbką trzcpiel ze stali X15CrNiSi25-21. Przed testem trzcpiel był szlifowany, a średnia wysokość chropowatości  $R_a$  wynosiła około 0,5–0,9  $\mu$ m. Badania prowadzono przy prędkości poślizgu  $v = 0,5$  m/s, obciążeniu  $Q = 35$  N, na drodze tarcia  $s = 2500$ m.

### 4. Wyniki badań

Prowadzone badania miały na celu przede wszystkim określenie przydatności węgla szklistego jako komponentu podwyższającego właściwości termiczne żywicy fenolowo-formaldehdowej. Starano się ocenić również wpływ pozostałych napełniaczy na procesy degradacji termicznej kompozytu.

Na podstawie uzyskanych wyników badań termograwimetrycznych stwierdzono, że wprowadzenie do polimeru węgla szklistego przyczyniło się do ogra-

niczenia procesów destrukcji i stworzyło możliwość wykorzystania badanych materiałów kompozytowych z osnową fenolową nawet w wysokiej temperaturze.



Rys. 1. Ubytek masy osnowy i kompozytów zawierających węgiel szklisty i modyfikatory (TG)

Badania deriwatograficzne rozkładu termicznego materiału osnowy wykazały wieloetapowy ubytek masy zachodzący najintensywniej w temperaturze 200–350°C i 550°C. Ubytek masy osnowy do temperatury 800°C wynosił około 30% (rys.1). Dodatek węgla szklistego do żywicy fenolowo-formaldehydowej przyczynił się do ograniczenia procesu destrukcji termicznej, przy czym podobnie jak w materiale osnowy największa intensywność ubytku masy następuje w temperaturze około 200°C i w temperaturze powyżej 500°C. Z uwagi na to, że ilość materiału osnowy w kompozycie zmniejszyła się o około 50%, należałoby przypuszczać, że ubytki masy kompozytu zawierającego stabilny termicznie węgiel szklisty oraz wypełniacze powinny wynosić około 21–23%. Jednakże zmniejszenie masy kompozytów zawierających węgiel szklisty spowodowane destrukcją termiczną było niższe. W przypadku kompozytu zawierającego tylko węgiel szklisty wynosiło ono około 15%. Wprowadzenie dodatkowych wypełniaczy (grafit i mosiądz) spowodowało zwiększenie ubytku masy do ok. 20%, co może być spowodowane procesami destrukcji grafitu i mosiądzu wprowadzonego do kompozytu jako dodatkowe wypełniacze oraz zmniejszenie masowej zawartości węgla szklistego.

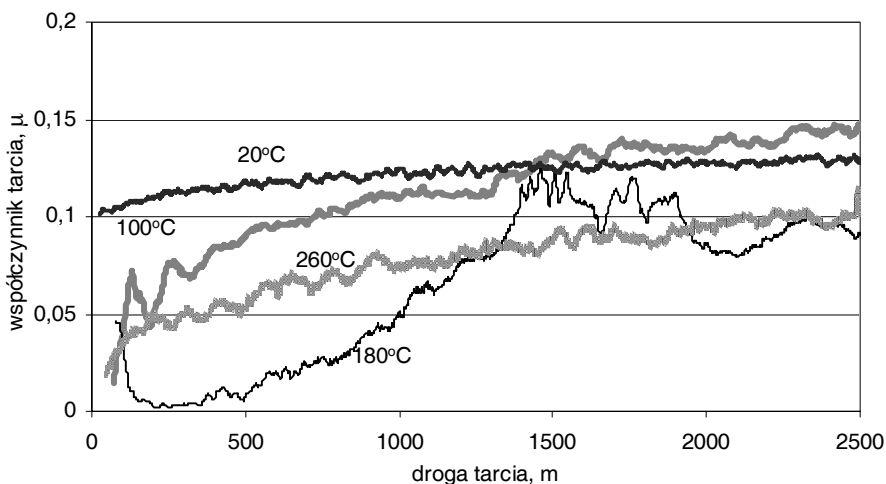
Wyniki badań tribologicznych w temperaturze otoczenia wykazały (tabela 1), że badane materiały charakteryzują się niewielką wartością współczynnika tarcia, pozwalającą zaliczyć je do grupy materiałów ślizgowych.

Tabela 1. Właściwości tribologiczne badanych materiałów w skojarzeniu ze stalą

Oznaczenie	Ubytek masy kompozytu, g	Ubytek masy przeciwpróbki, g	Współczynnik tarcia
<b>FF-WS</b> 50%węgiel szklisty	0,005	0,0034	0,12±0,16
<b>FF-WS+G</b> 47,5%węgiel szklisty+2,5%grafit	0,001	0,0025	0,08±0,14
<b>FF-WS+G+M</b> 45%węgiel szklisty+2,5%grafit +2,5%mosiądz	0,0	0,0021	0,11±0,15

Największą wartość współczynnika tarcia uzyskano dla kompozytu zawierającego jedynie węgiel szklisty. Dodatkowa modyfikacja grafitem pozwoliła na uzyskanie najniższej wartości współczynnika tarcia. Zastosowanie mieszaniny grafitu i mosiądzu również obniżyło współczynnik tarcia w stosunku do materiału zawierającego jedynie węgiel szklisty. Podczas współpracy na drodze 2500 m zużycie wagowe, określane jako ubytek masy kompozytu, było prawie niezauważalne. Większe zużycie zarejestrowano w przypadku materiału trzpienia, ubytki masy również były niewielkie i wynosiły najwyżej 3,5 mg w przypadku współpracy z kompozytem zawierającym tylko węgiel szklisty. Grafit i mosiądz przyczyniły się do złagodzenia warunków tarcia i w konsekwencji zmniejszyły zużycie o około 30%. Było to spowodowane przemieszczeniem i osadzaniem produktów zużycia na próbce stalowej i w efekcie ograniczeniem procesów mikroskrawania. Procesy mikroskrawania zachodzą przede wszystkim w cząstkach węgla, co świadczy o tym, że w tarcu biorą udział przede wszystkim cząstki węgla szklistego i one będą odpowiedzialne za zmianę struktur warstwy wierzchniej i mechanizmy zużycia.

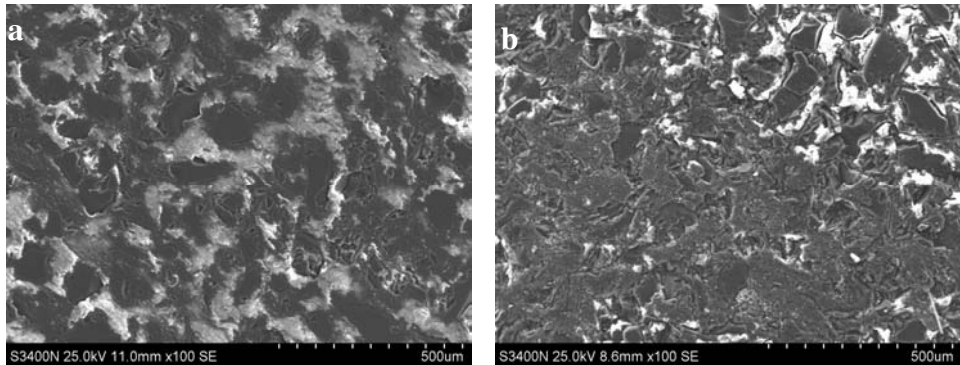
W badaniach współczynnika tarcia w podwyższonej temperaturze wykorzystano kompozyt zawierający węgiel szklisty, grafit i mosiądz. Badania prowadzono w temperaturze 100, 180 i 260°C. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 2.



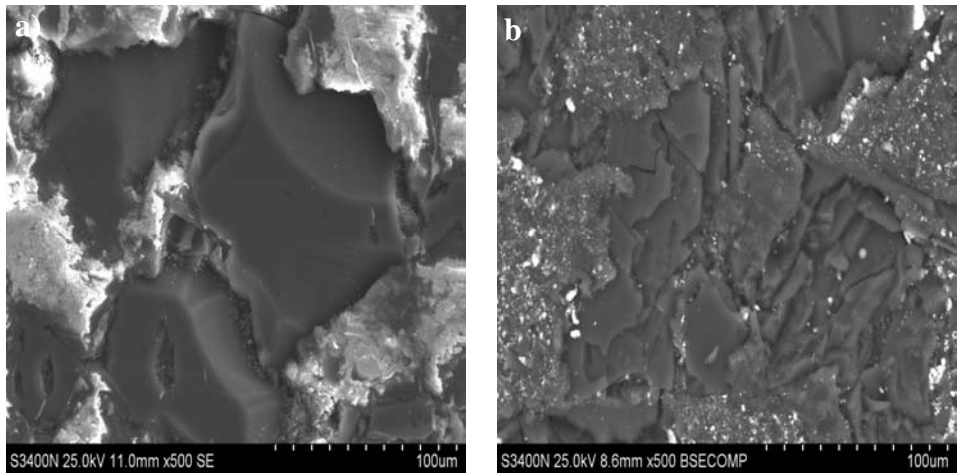
Rys. 2. Współczynnik tarcia kompozytu FF-WS+G+M zawierającego węgiel szklisty, mosiądz i grafit w podwyższonej temperaturze

Uzyskane wartości współczynnika tarcia w podwyższonej temperaturze są porównywalne z wartością współczynnika tarcia w temperaturze pokojowej. Zmiana wartości współczynnika tarcia nie jest jednak tak stabilna jak w temperaturze pokojowej. Szczególnie widać to w przypadku badań w temperaturze 180 i 260°C. Skokowe zmiany współczynnika tarcia są prawdopodobnie spowodowane tworzeniem się lokalnych szczień, kruszeniem i wrywaniem zniszczonych zarówno termicznie jak i mechanicznie cząstek napełniaczy. Analizując przebieg zmian współczynnika tarcia w podwyższonej temperaturze można zauważyć, że w temperaturze 180°C współczynnik tarcia jest bardzo mały w początkowym okresie tarcia, a stabilizuje się dopiero w końcowej drodze tarcia. Powodem takich zmian mogą być procesy związane z utwardzaniem i odszczepianiem wody z hydroksymetylowych pochodnych fenolu [10,11]. Wydzielająca się powyżej 180°C para wodna oraz niezwiązany fenol mogą stanowić warstwę pośrednią pomiędzy współpracującymi materiałami przyczyniającą się do obniżenia współczynnika tarcia w początkowym okresie współpracy. Po dostatecznie długim okresie współpracy woda odparowuje, powodując stabilizację współczynnika tarcia. Podobne efekty zachodzą w materiałach ciernych na bazie żywicy fenolowo-formaldehydowych. W badaniach dotyczących zmian współczynnika tarcia zamieszczonych w pracach [12, 13] stwierdzono również obniżenie współczynnika tarcia w temperaturze około 200°C, spowodowane procesami dosieciorwywania żywicy fenolowej i chemisorpcji żywicy na włókna umacniające materiał cierny. Zużycie badanych materiałów w temperaturze podwyższonej było również niewielkie (około 80 mg). Może to potwierdzić struktura powierzchni

po badaniach tribologicznych. Na rys. 3 przedstawiono wygląd śladu wytarcia w 180 i 260°C, uzyskany na mikroskopie skaningowym.



Rys. 3. Wygląd powierzchni tarcia kompozytu FF-WS+G+M zawierającego węgiel szklisty, mosiądz i grafit po współpracy w temperaturze 180°C (a) i 260°C (b)

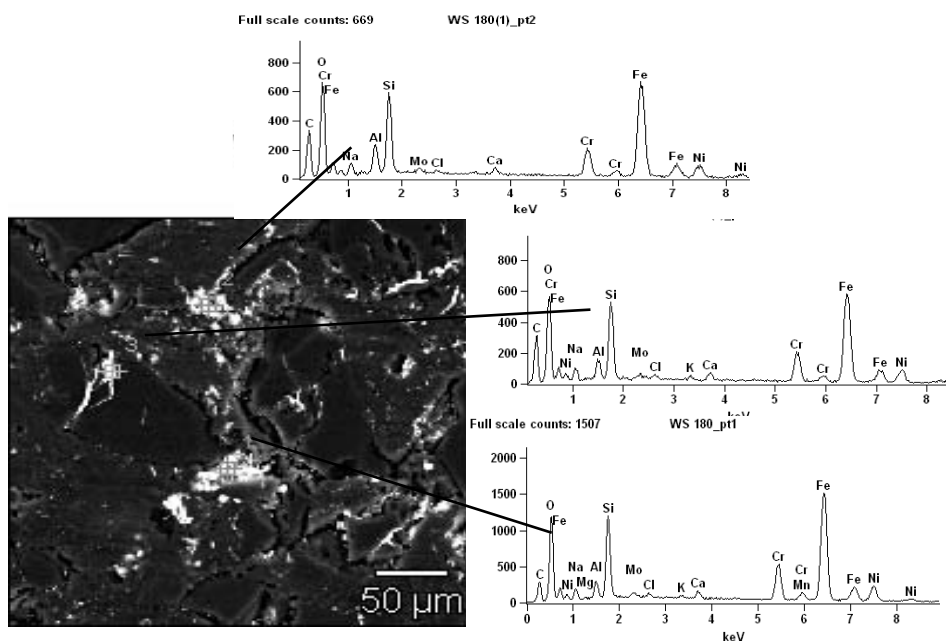


Rys. 4. Struktura powierzchni kompozytu zawierającego węgiel szklisty po badaniach współczynnika tarcia w temperaturze 180°C. Zniszczenie cząstek węgla szklistego w wyniku utraty połączenia na granicy rozdziálu: a) pęknięcie cząstek, b) pęknięcie i fragmentacja cząstek

Na obrazach topografii powierzchni można zauważyć, że w podwyższonej temperaturze następuje bardzo silna degradacja struktury kompozytu. Zniszczenia w warstwie wierzchniej najczęściej występują wokół cząstek węgla szklistego na granicy rozdziálu z osnową. Wokół cząstek pojawiają się pęknięcia i wykruszenia materiału osnowy.

Może to być spowodowane dużą pojemnością cieplną cząstek węgla szklistego. Przyczynia się to do przejmowania i kumulowania energii ciepłej powstałej podczas tarcia i ogrzewania próbki. W wyniku tego cząstki węgla szklistego osiągają wyższą w porównaniu z osnową temperaturę i powodują niszczenie granicy połączenia cząstka-osnowa na skutek degradacji termicznej materiału osnowy (rys. 4). Odsłonięte cząstki pękają (rys. 4a) lub rozwarstwiają się, w kilku równoległych płaszczyznach (rys. 4b).

Podczas tarcia stwierdzono, że produkty zużycia osadzają się na kompozycie i próbce stalowej. Świadczą o tym wyniki badań analizy rentgenowskiej przedstawione na rys. 5 dla materiału kompozytowego po badaniach w temperaturze 180°C. Produkty zużycia umiejscawiają się przede wszystkim na materiale osnowy (rys. 5, p. 2), w obszarze zniszczonej granicy rozdziału cząstka-osnowa (rys. 5, p. 1) lub w miejscu pęknięcia i rozwarstwienia cząstki (rys. 5, p. 3).



Rys. 5. Wyniki analizy rentgenowskiej produktów zużycia po współpracy ze stałą na powierzchni kompozytu zawierającego węgiel szklisty

## 5. Wnioski końcowe

Materiał węglowy (węgiel szklisty) uzyskany w procesie pirolizy przeprowadzonej w wysokiej temperaturze (powyżej 900°C), w atmosferze obojętnej będzie przydatny do wytwarzania kompozytów ślizgowych do pracy w podwyż-



szanej temperaturze i przy dużych prędkościach poślizgu i obciążeniach jako komponent ograniczający procesy destrukcji i stabilizujący właściwości mechaniczne i fizyczne w temperaturze podwyższonej. Zastosowanie węgla szklanego jako podstawowego składnika modyfikującego właściwości ślizgowe zapewnia uzyskanie kompozytu charakteryzującego się korzystnymi właściwościami trybologicznymi – niewielką wartością współczynnika tarcia oraz dużą odpornością na zużycie. Wysoka twardość i duża odporność na ścieranie węgla szklanego zmniejsza intensywność procesów zniszczenia i zużywania współpracujących z nim materiałów. Kompozyt z osnową żywicy fenolowo-formaldehydowej zawierający węgiel szklany może być przeznaczony do pracy w temperaturze podwyższonej, znacznie przekraczającej dopuszczalną temperaturę pracy żywicy fenolowo-formaldehydowej. W podwyższonej temperaturze cząstki węgla szklanego ograniczają procesy destrukcji materiału osnowy, przejmując większą część obciążenia termicznego i mechanicznego w porównaniu z osnową i tym samym są w głównej mierze odpowiedzialne za procesy tarcia i zużycia.

## Bibliografia

1. Lawrowski Z.: Bezobsługowe łożyska ślizgowe, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
2. Ziemiański K.: Zastosowanie tworzyw sztucznych w budowie maszyn. Wybrane zagadnienia, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
3. Rymuza Z.: Trybologia polimerów ślizgowych, WNT, Warszawa 1986.
4. Prot T., Sierpacka B., Szumniak J., Zawalski S.: Modyfikacja polimerów, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1999.
5. Lawrowski S: Tribologia. Tarcie, zużywanie i smarowanie, PWN, Warszawa 1993.
6. Windhorst T., Blount G.: Carbon – Carbon composites: a summary of recent developments and applications, *Materials & Design*. 1997, vol. 18, p. 11.
7. Fitzer E.: Carbon Fibres and Their Composites, Springer Verlag. 1989.
8. Myalski J.: Właściwości trybologiczne kompozytów z osnową polimerową zawierających węgiel szklany, *Problemy Eksploatacji*, 2007, nr 1, s. 87–95.
9. Myalski J., Śleziona J.: Glassy carbon particles as component to modification of tribological properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, vol. 175, s. 291.
10. Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L.: Chemia związków wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa 1974.
11. Floriańczyk Z., Pęczek S.: Chemia polimerów, Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.

12. Janecki J., Zawalski S.: Badania nad optymalizacją tworzywa na nakładki hamulców tarczowych. „Polimery”, 1976, nr 3, s. 247.
13. Janecki J.: Zużycie części samochodowych wykonanych z tworzyw sztucznych. Wyd. Kom. i Łączności, Warszawa 1982.

Recenzent:

**Dariusz BIELIŃSKI**

## **Polymer sliding materials working at elevated temperature**

### **Key words**

Carbon, phenol formaldehyde resins, sliding composites, coefficient of friction, tribological tests at elevated temperatures, wear mechanisms.

### **Summary**

The results of tribological research on polymer matrix composites working at elevated temperatures are presented in this work. The properties of composites were modified using carbon particles (glassy carbon), graphite, and brass particles. Thermogravimetical (DTA and DTG) analysis indicates that the modification of resin by glassy carbon produces a lower mass decrement of resin at temperatures up to 800°C.

Research on tribological properties at 20, 100, 180, and 260°C indicates that coefficient of friction is amount 0.12–0.18. Application of basic components of the modified properties of phenolic resin glassy carbon produce profitable tribological properties to sliding composites. Analysis of the composite surface after friction provides an estimation of the wear mechanism and forming of the surface layer during friction. The results of the investigation confirm that glassy carbon is a main component in determining the tribological properties of composites. Glassy carbon particles limited wear and the thermal destruction of the matrix. Modification using glassy carbon produces sliding composites working at an elevated temperature in extreme working conditions is superior to non-modified polymer materials.