

Zbigniew PAWELEC*, Jarosław MOLENDĄ*, Marek WOLSZCZAK*

WPLYW NAPEŁNIACZA METALICZNEGO NA PROCES SIECIIOWANIA KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH ORAZ KSZTAŁTOWANIE ICH WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNYCH

THE INFLUENCE OF METALLIC FILLER ON THE
CROSS-LINKING OF EPOXY COMPOSITES AND THE
FORMATION OF THEIR TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Słowa kluczowe:

kompozyt metalopolimerowy, napełniacz, zużycie tribologiczne, współczynnik tarcia, sieciowanie żywicy

Key words:

metal-polymer composite, filler, tribological wear, friction coefficient, cross-linking of epoxy composites

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań tribologicznych kompozytów chemoutwardzalnych o różnych składach jakościowych. Osnową polimerową kompozytów była żywica epoksydowa Epidian 5. Jako napełniacze kompozytów zastosowano proszki brązu, mosiądzu, miedzi i żelaza

* Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

o określonym składzie chemicznym i granulometrycznym. Kompozyty sieciowano za pomocą poliaminy alifatycznej w temperaturze pokojowej.

Charakterystyki tribologiczne różnych skojarzeń materiałowych wyznaczono na testerze T-05 typu rolka–klocek w styku rozłożonym. Rolka stalowa z warstwą chemoutwardzalnego kompozytu metalopolimerowego, usieciowanego i obrobionego mechanicznie współpracowała z przeciwpróbką wykonaną z kompozytów chemoutwardzalnych. Skojarzenia materiałowe kompozyt–kompozyt, w którym napełniaczem był proszek żelaza charakteryzuje się niewielkim współczynnikiem tarcia i wysoką odpornością na zużywanie. Wyniki badań otrzymane za pomocą spektrometrii w podczerwieni wykazały, że stopień usieciowania epoksydowej osnowy kompozytów jest uzależniony od rodzaju napełniacza metalicznego.

WPROWADZENIE

Materiały kompozytowe na osnowie tworzyw wielkocząsteczkowych znajdują coraz szersze zastosowanie jako elementy maszyn lub materiały do regeneracji łożysk poprzecznych. Do tego celu wykorzystywane są kompozyty na bazie żywic epoksydowych, z odpowiednimi napełniaczami metalicznymi i komponentami uszlachetniającymi, które są utwardzane głównie związkami aminowymi. Możliwość zastosowania tego typu kompozytów jako materiałów regeneracyjnych jest determinowana odpowiednimi parametrami wytrzymałościowymi, które uzależnione są od zastosowanych napełniaczy, mających znaczący udział ilościowy w masie wytwarzanego kompozytu [L. 1÷3]. Najczęściej stosowanymi napełniaczami w takich kompozytach są proszki metali, zawierające w swoim składzie m.in. żelazo, mangan, cynę, nikiel, chrom, a także miedź. Napełniacze te są zróżnicowane pod względem geometrycznym (są to głównie nieregularne bryły wielościennie lub kule) [L. 4÷6]. W związku z powyższym występują istotne różnice w wielkości całkowitej powierzchni kontaktu napełniacza z osnową polimerową, co w istotny sposób może wpływać na wypadkowy efekt właściwości eksploatacyjnych wytworzonego kompozytu [L. 7].

Opracowane dotychczas kompozyty metalopolimerowe współpracowały w regenerowanych węzłach tarcia z metalem. Testy tarciovo-zużywciove prowadzono wyłącznie dla skojarzeń kompozyt metalopolimerowy–brąz lub kompozyt–stal. Uzyskane rezultaty potwierdzały przydat-

ność kompozytów do regeneracji ślizgowych elementów maszyn ze względu na dużą odporność na zużywanie i małe opory ruchu. Nie prowadzono badań mających na celu zastąpienie klasycznego skojarzenia materiałowego kompozyt–metal skojarzeniem kompozyt–kompozyt.

Celem pracy było zbadanie wpływu rodzaju napełniacza metalicznego na strukturę i właściwości tribologiczne skojarzenia kompozyt–kompozyt oraz zidentyfikowanie roli napełniacza w procesie utwardzania kompozytu.

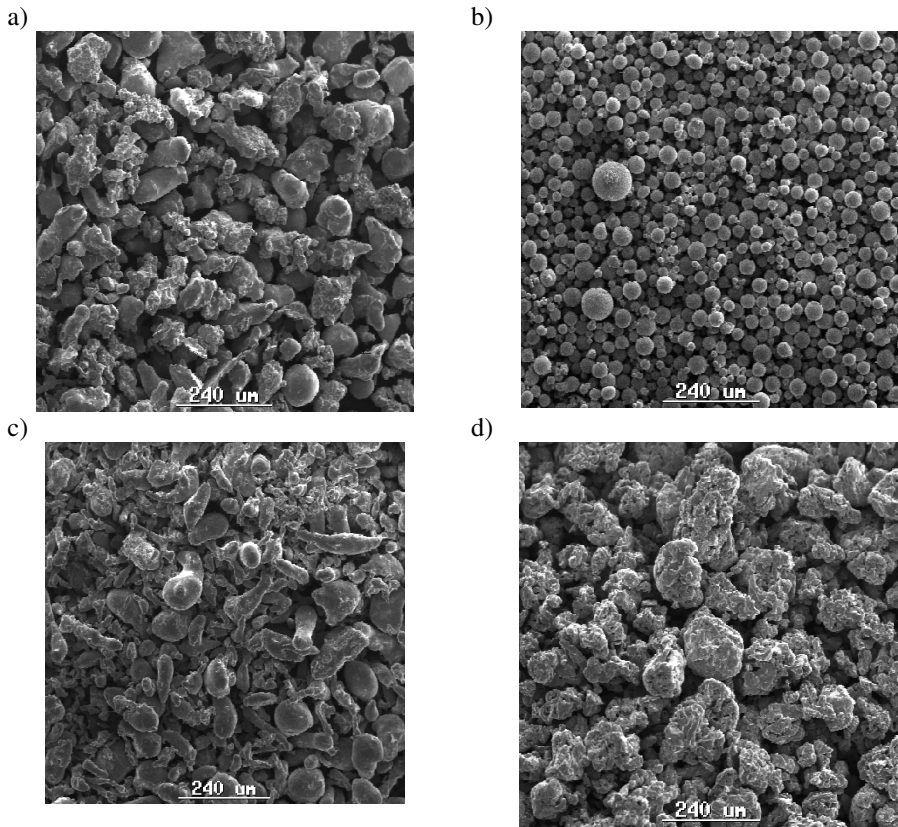
PRZEDMIOT I PROGRAM BADAŃ

Przedmiotem badań były kompozyty metalopolimerowe na osnowie chemoutwardzalnej żywicy epoksydowej, wytworzone z wykorzystaniem proszkowych napełniaczy metalicznych o zróżnicowanym składzie chemicznym i parametrach geometrycznych. Jako napełniacze kompozytów zastosowano komercyjnie dostępne proszki mosiądku, brązu, miedzi i żelaza.

Obrazy ziaren zastosowanych w eksperymencie napełniaczy przedstawiono na zdjęciach mikroskopowych zaprezentowanych na **Rys. 1**.

Na podstawie przedstawionych obrazów mikroskopowych zastosowanych proszkowych napełniaczy metalicznych można zaobserwować istotne różnice w ich kształcie ziaren i strukturze powierzchni. Proszki żelaza i miedzi mają cząstki o nieregularnym kształcie i rozwiniętej powierzchni, natomiast ziarna brązu mają regularny kulisty kształt. Kształt ziaren proszku mosiądku jest nieregularny a ich powierzchnia jest bardziej gładka i mniej rozwinięta niż np. proszku żelaza.

Kompozyty chemoutwardzalne wytwarzano za pomocą laboratoryjnego mieszalnika zetowego zapewniającego dobrą dyspersję napełniaczy w osnowie polimerowej. Osnową polimerową kompozytów była handlowa żywica epoksydowa Epidian 5, udział proszkowych napełniaczy metalicznych wynosił 70% m/m, jako komponenty zastosowano również organiczne włókna poliamidowe w postaci pulpy oraz dodatek poprawiający właściwości tribologiczne – grafit. Kompozyty sieciowano w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem handlowej poliaminy alifatycznej. Symbole przygotowanych próbek kompozytowych przedstawiono w **Tabeli 1**.



Rys. 1. Obrazy mikroskopowe proszkowych napełniaczy metalicznych: a) miedzi, b) brązu, c) mosiądzu, d) żelaza

Fig. 1. The SEM image of powder metallic fillers: a) copper, b) bronze, c) brass, d) iron

Tabela 1. Stosowane symbole metalopolimerowych kompozytów chemoutwardzalnych poddanych badaniom

Table 1. Designation of samples of chemically setting composites used in the work

Rodzaj napełniacza	Miedź	Brąz	Mosiądz	Żelazo
Symbol próbki	KCHCu	KCHBr	KCHMo	KCHFe

Z kompozytów tych w specjalnych formach odlewano próbki, z których po usieciowaniu za pomocą obróbki skrawaniem wykonywano przeciwpróbki (klocki) do badań tarciovo-zużyciowych wg wymogów określonych dla testera T-05. Wykonane z kompozytów klocki współpracowały ze stalową rolką z nałożoną i obrobioną warstwą komercyjnego kompozytu chemoutwardzalnego DIP-1 z proszkiem żelaza.

METODYKA BADAŃ TRIBOLOGICZNYCH

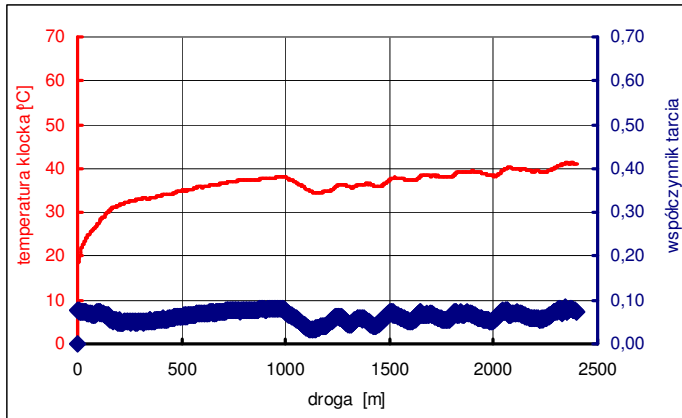
Charakterystyki tribologiczne kompozytów wyznaczono na testerze tribologicznym T-05 typu rolka–klocek, w którym modelowy węzeł tarcia jest odwzorowaniem pary czop–panew w łożysku ślizgowym. Tester ten umożliwia przeprowadzenie badań zgodnie z metodami określonymi w normie amerykańskiej ASTM D 2714. Badania tarciovo-zużyciowe prowadzono w następujących warunkach: próbka – rolki z warstwą kompozytu chemoutwardzalnego, przeciwpróbki – wykonane z kompozytów chemoutwardzalnych, środek smarowy–smar ŁT4S3, parametry pracy: ruch ciągły ślizgowy, prędkość stała w czasie trwania testu 0,3 m/s, nacisk stały w czasie trwania testu 3 i 6 MPa, droga tarcia 2500 m, styk rozłożony, mierzone parametry: siła tarcia w czasie trwania testu, temperatura klocka w czasie trwania testu, zużycie wagowe elementów węzła tarcia wyznaczone jako różnica w pomiarach ciężaru próbki i przeciwpróbki przed i po badaniu.

METODYKA BADAŃ SPEKTROMETRYCZNYCH

Badania struktury chemicznej chemoutwardzalnych kompozytów metalopolimerowych przeprowadzono za pomocą spektrofotometru FT-IR seria 6000 (prod. Jasco, Japan). W analizie identyfikacyjnej widma oscylacyjne posłużyły do określenia grup funkcyjnych bądź charakterystycznych fragmentów szkieletu węglowego. Absorbowana energia ulega przekształceniu w energię drgań cząsteczkowych i powoduje zmiany energii oscylacyjnej i rotacyjnej, co znajduje odzwierciedlenie w widmie IR badanej próbki. Wszystkie cząsteczki wykazują pewne drgania charakterystyczne, które można przypisać do określonych wiązań lub grup funkcyjnych. Widma IR uzyskiwano metodą odbiciową z użyciem kryształu diamentowego, zakres spektralny $4000\div 600\text{ cm}^{-1}$, rozdzielczość – 4 cm^{-1} . Dla widma tła oraz próbki przeprowadzono 50 skanów w punkcie. Widmo tła (zarejestrowane poza próbką badawczą) było automatycznie odejmowane od widma próbki. Interpretację uzyskanych widm prowadzono w oparciu o tablice korelacyjne oraz inne dane literaturowe.

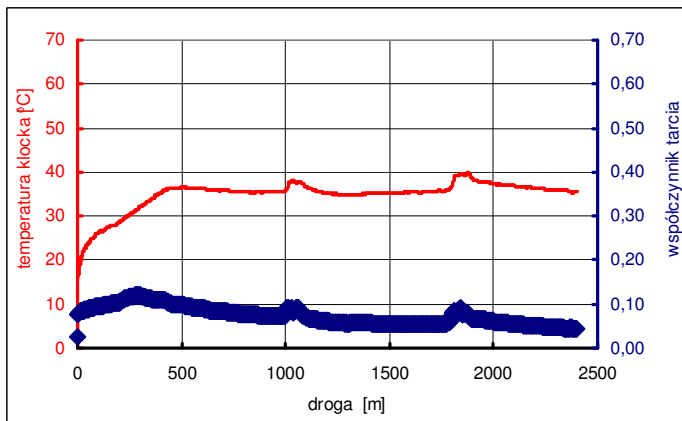
WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wyniki przeprowadzonych badań tarciovo-zużyciowych badanych skojarzeń materiałowych dla nacisków 3 MPa i prędkości $v = 0,3\text{ m/s}$ przedstawiono na **Rys. 2–5**.



Rys. 2. Przebieg zmian temperatury klocka i współczynnika tarcia dla skojarzenia kompozyt chemoutwardzalny–KCHBr

Fig. 2. Temperature of block and friction coefficient curves for chemically setting composite – KCHBr tribosystem

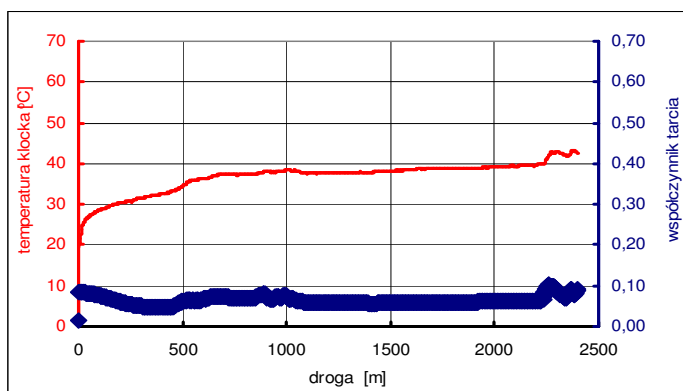


Rys. 3. Przebieg zmian temperatury klocka i współczynnika tarcia dla skojarzenia kompozyt chemoutwardzalny–KCHCu

Fig. 3. Temperature of block and friction coefficient curves for chemically setting composite – KCHCu tribosystem

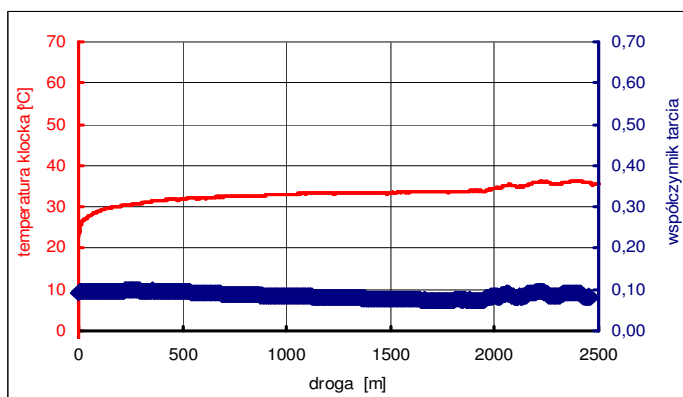
Analiza przedstawionych na **Rys. 2–5** przykładowych przebiegów zmian siły tarcia i temperatury klocka modelowego węzła tarcia pozwala zaobserwować, że mniejszymi oporami ruchu charakteryzują się skojarzenia, w których przeciwpróbki (klocki) wykonane były z kompozytów

chemoutwardzalnych z proszkami metali miękkich (miedzi, brązu i mosiądzu). Korzystny przebieg rejestrowanych parametrów (stabilność współczynnika tarcia, jak również temperatury w węzle tarcia w całym zakresie drogi tarcia uzyskano dla skojarzenia, w którym przeciwpróbka wykonana była z kompozytu chemoutwardzalnego z napełniaczem w postaci proszku żelaza. Skojarzenie to charakteryzuje się minimalnie większym współczynnikiem tarcia i nieznacznie niższą temperaturą węzła tarcia w stosunku do pozostałych skojarzeń kompozyt–kompozyt.



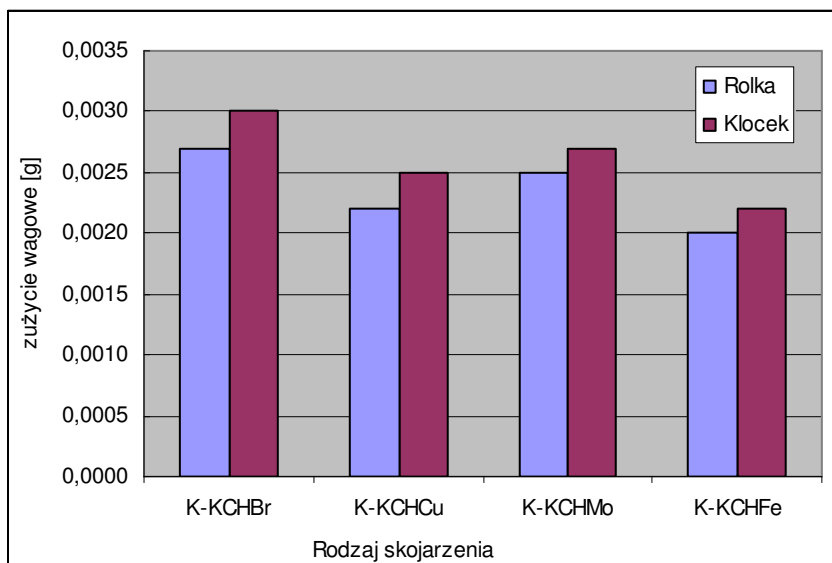
Rys. 4. Przebieg zmian temperatury klocka i współczynnika tarcia dla skojarzenia kompozyt chemoutwardzalny–KCHMo

Fig. 4. Temperature of block and friction coefficient curves for chemically setting composite – KCHMo tribosystem



Rys. 5. Przebieg zmian temperatury klocka i współczynnika tarcia dla skojarzenia kompozyt chemoutwardzalny–KCHFe

Fig. 5. Temperature of block and friction coefficient curves for chemically setting composite – KCHFe tribosystem

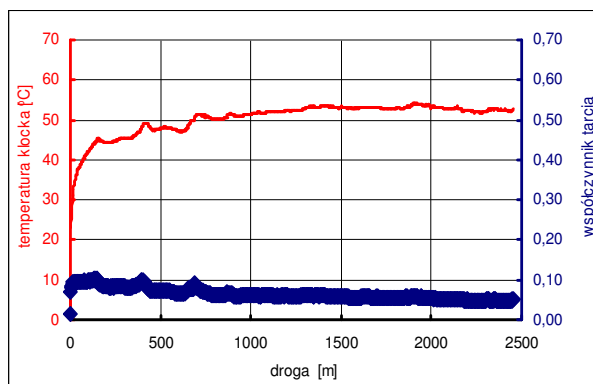


Rys. 6. Zużycie wagowe badanych skojarzeń kompozytowych

Fig. 6. Mass wear of tested composite tribosystem

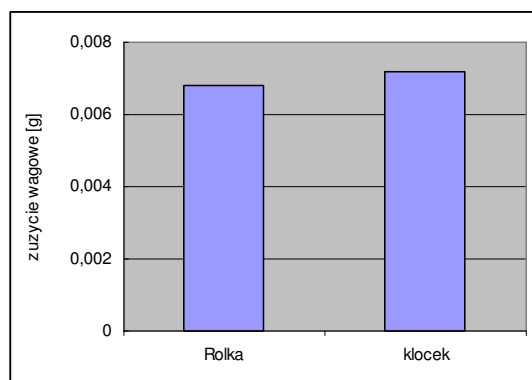
Analiza wyników badań zużycia, przedstawionych na **Rys. 6** wskazuje, że rodzaj zastosowanego napełniacza metalicznego wpływa istotnie na wielkość tego parametru. Największe zużycie przeciwpółki (klocka) zanotowano dla kompozytu, w którym napełniaczem metalicznym był proszek brązu. Efekt ten może być związany z kształtem ziaren tego napełniacza. Regularny kulisty kształt i mało rozwinięta powierzchnia nie sprzyja dostatecznemu zakotwiczeniu i dużej adhezji mechanicznej między ciekłą osnową polimerową a napełniaczem. Największą odpornością na zużywanie charakteryzuje się kompozyt z napełniaczem w postaci proszku żelaza. Zwiększona odporność tego materiału kompozytowego przy nieznacznie większych oporach ruchu wynika prawdopodobnie z tego, że cząstki tego napełniacza mają nieregularny kształt i dobrze rozwiniętą powierzchnię, co wpływa korzystnie na spójność wewnętrzną kompozytu i podnosi jego odporność na zużycie tribologiczne. Zaobserwowane różnice w odporności na zużycie kompozytów chemoutwardzalnych na tej samej osnowie polimerowej, ale z różnymi napełniaczami metalicznymi mogą wynikać bezpośrednio z właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i powierzchniowych zastosowanych napełniaczy.

Kolejny etap prac dotyczył wyznaczenia charakterystyk tarciovo-zużyciowych badanych skojarzeń kompozytowych dla zwiększonych nacisków jednostkowych 6 MPa. Pozytywne testy tribologiczne uzyskano dla skojarzenia kompozyt–kompozyt tylko dla przeciwpróbki (klocka), który był wykonany z kompozytu chemoutwardzalnego z napełniaczem w postaci proszku żelaza. Przykładowy przebieg zmian współczynnika tarcia i temperatury klocka oraz wielkość zużycia przedstawiono na **Rys. 7 i 8**.



Rys. 7. Przebieg zmian temperatury klocka i współczynnika tarcia dla skojarzenia kompozyt chemoutwardzalny–KCHFe

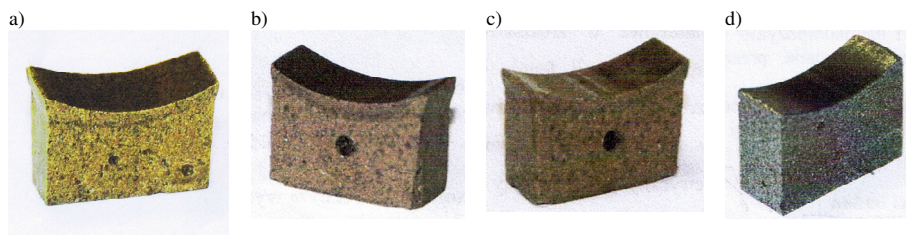
Fig. 7. Temperature of block and friction coefficient curves for chemically setting composite – KCHFe tribosystem



Rys. 8. Zużycie wagowe elementów węzła tarcia

Fig. 8. Mass wear of friction couple elements

W przypadku klocków wykonanych z materiałów kompozytowych zawierających napełniacze z metali miękkich (miedź, brąz i mosiądz) zwiększone naciski jednostkowe powodowały odkształcenie plastyczne przeciwpółki. Obrazy przeciwpółek (klocków po badaniach tribologicznych przedstawiono na **Rys. 9**. Na poniższych obrazach widać deformację próbek spowodowaną zwiększonymi naciskami w węźle tarcia (**Rys. 9a, b, c**). Odkształcenia takiego nie obserwujemy dla kompozytu chemoutwardzalnego z napełniaczem metalicznym w postaci proszku żelaza (**Rys. 9d**). Można wnioskować, że odkształcenie próbek z napełniaczami w postaci proszku brązu, miedzi i mosiądzu może być spowodowane znacznie mniejszą twardością i większą plastycznością tych metali niż żelaza.



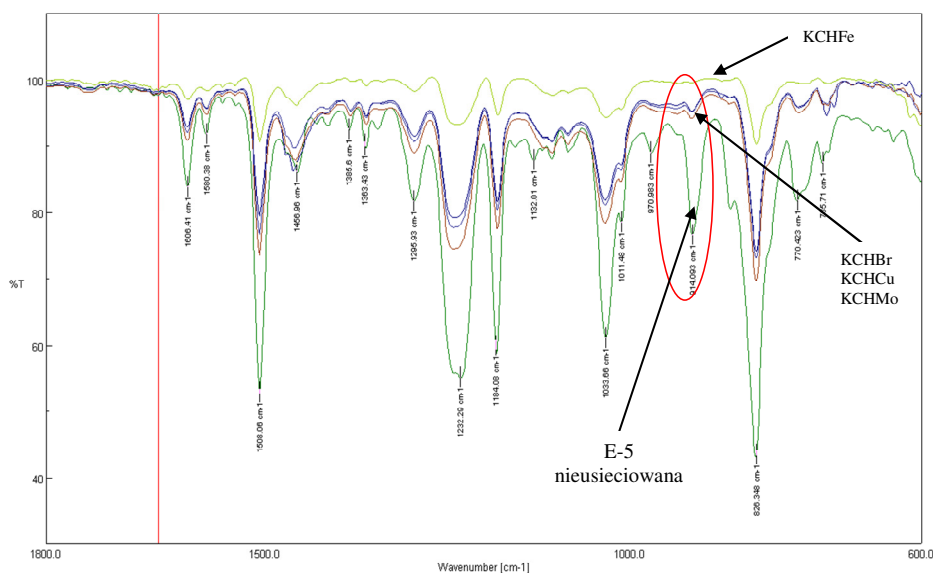
Rys. 9. Obrazy przeciwpółek (klocków) po badaniach tribologicznych wykonanych z kompozytu chemoutwardzalnego z różnymi napełniaczami metalicznymi: a) brązem, b) miedzią, c) mosiądzem, d) żelazem

Fig. 9. Images of counter specimen (blocks) after tribological tests made of chemically setting composite with different metallic fillers: a) bronze, b) copper, c) brass, d) iron

Dla zbadania czy właściwości fizykochemiczne zastosowanych napełniaczy są jedyną przyczyną odkształceń plastycznych próbek pod wpływem nacisków w węźle tarcia, wykorzystując spektrometrię w podczerwieni wykonano widma z powierzchni badanych kompozytów, które przedstawiono na **Rys. 10**. Ich analiza umożliwia identyfikację charakterystycznych dla osnowy epoksydowej ugrupowań, a intensywność pasma przy długości fali 914 cm^{-1} świadczy o stopniu usieciowania kompozytu.

Na podstawie uzyskanych widm, a dokładnie analizy pola powierzchni pasma, charakterystycznego dla pierścienia epoksydowego, tj. w zakresie ok. 914 cm^{-1} , można stwierdzić, że zastosowane napełniacze metaliczne wpływają na proces sieciowania (utwardzanie kompozytów prowadzono w jednakowych warunkach dla wszystkich badanych pró-

bek). Stwierdzono, że widmach kompozytów z napełniaczami w postaci proszków metali miękkich (brązu, miedzi i mosiądzu) występuje sygnał świadczący o niecałkowitym usieciowaniu kompozytu. Natomiast brakiem pasma dla pierścienia epoksydowego charakteryzuje się widmo kompozytu z napełniaczem w postaci proszku żelaza, co świadczy o całkowitym stopniu usieciowania kompozytu. Można więc przypuszczać, iż żelazo ułatwia proces sieciowania, co może być związane z jego ewentualnym oddziaływaniem katalitycznym. Efektywność sieciowania decyduje o strukturze wewnętrznej i właściwościach eksploatacyjnych, w tym mechanicznych i tribologicznych materiału.



Rys. 10. Widma IR badanych materiałów kompozytowych

Fig. 10. IR spectra of tested composites

PODSUMOWANIE

Na podstawie otrzymanych wyników badań można wnioskować, że czynnikami, wpływającym na właściwości tribologiczne kompozytów metalopolimerowych jest rodzaj i właściwości napełniacza metalicznego. Kompozyty z takimi napełniaczami, jak: miedź, brąz i mosiądz charakteryzują się zwiększoną elastycznością i mniejszą odpornością na występu-

jące w węzle tarcia naciski jednostkowe. Kompozyt z proszkiem żelaza, którego cząstki mają nieregularny kształt i rozwiniętą powierzchnię charakteryzuje się dobrymi właściwościami tribologicznymi, stosunkowo małym współczynnikiem tarcia i wysoką odpornością na zużycie. Dodatkowo napełniacz ten wpływa pozytywnie na proces utwardzania i strukturę usieciowanego kompozytu metalopolimerowego, co wykazano na podstawie analizy widma IR (intensywność pasma przy 914 cm^{-1}). Uzyskane wyniki badań spektrometrycznych wskazują, że rodzaj napełniacza metalicznego kompozytu na osnowie żywicy epoksydowej wpływa nie tylko na właściwości mechaniczne i tribologiczne, ale także na proces i stopień usieciowania osnowy, który decyduje o strukturze i właściwościach eksploatacyjnych kompozytów na bazie polimerów utwardzalnych.

Praca realizowana w ramach projektu badawczego własnego nr NN 508367435.

LITERATURA

1. Zieliński J.: Blendy i kompozyty polimerowe. *Polimery*, 2002, 5, 305–309.
2. Sikora J.: Tworzywa epoksydowe jako materiały tribologiczne. Wybrane problemy tribologii. PWN, Warszawa 1990.
3. Janecki J., Dasiewicz J, Pawelec Z.: Wpływ składu chemicznego i granulometrycznego wybranych proszków Fe na właściwości użytkowe kompozytu. *Tribologia*, 2000, 3, 351–363.
4. Capanidis D., Wieleba W., Ziemiański K.: Polimerowe łożyska ślizgowe z tworzyw termoplastycznych. *Poradnik Tribologii i Tribotechniki*. *Tribologia*, 1995, 6.
5. Gunor A.: Mechanical properties of iron powder filled high density polyethylene composites. *Materials and Design*, 2007, 28, 1027–1030.
6. Blom P.D., Baikerikar K.G., Andereg J.W., Sheares V.: Fabrication and wear resistance of Al.-Cu-Fe quasieristal – epoxy composite materials. *Materials and Engineering A* 360 (230), 46–57.
7. Pawelec Z., Wolszczak M., Molenda J., Wrona M.: Wpływ parametrów geometrycznych napełniaczy metalicznych na właściwości wytrzymałościowe kompozytów na bazie żywicy chemoutwardzalnej. *Problemy Eksploatacji* 4/2008, s. 239–249.

Recenzent:
Jacek PRZEPIÓRKA

Summary

The paper presents tribological tests results of chemically setting composites with different qualitative compositions. The polymer matrix of composites was epoxy resin Epidian 5. Powders of bronze, brass, copper, and iron with a specific chemical composition and grain size were used as composite fillers. Composites were cross-linked with aliphatic polyamines at room temperature.

T-05 black-on-ring tester measured the tribological characteristics of different material junctions in conformal contact. A steel roller coated by cross-linking and machined to the desired size chemically setting metal-polymer composite was cooperating with a chemically setting composite based counter specimen. The composite – composite conjunction with iron powder filler shows a low friction coefficient and high resistance to wear. The results obtained by infrared spectroscopy showed that the degree of cross-linking of epoxy matrix composites depends on the type of metallic filler.