



**Andrzej Posmyk<sup>1\*</sup>, Henryk Wistuba<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Politechnika Śląska, Wydział Transportu, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, Poland

<sup>2</sup> Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Międzywydziałowa Pracownia Badań Strukturalnych, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, Poland

\* Corresponding author. E-mail: andrzej.posmyk@polsl.pl

Otrzymano (Received) 31.01.2008

## CERAMICZNE POWŁOKI KOMPOZYTOWE Z NANOWĘGLEM SZKLISTYM

Przedstawiono podstawy technologii wytwarzania i wybrane właściwości powłok kompozytowych z osnową ceramiczną, zawierających nanorurki węgla szklistego. Osnowę powłok stanowi wytworzona elektrolitycznie anodowa powłoka tlenkowa. Dzięki jej porowatej budowie jest możliwa synteza nanorurek węglowych w porach komórek tlenkowych. Syntezy dokonuje się poprzez wprowadzenie do porów komórki tlenkowej substancji zawierającej węgiel i karbonizację węgla. Dzięki temu uzyskuje się powłokę kompozytową składającą się z bardzo twardej, odpornej na zużycie powłoki tlenkowej, w której są regularnie rozmieszczone nanorurki węgla szklistego pełniące rolę stałego środka smarnego, zmniejszającego tarcie i zużycie. Takie powłoki mogą znaleźć zastosowanie w skojarzeniach maszyn i urządzeń pracujących w warunkach uniemożliwiających stosowanie konwencjonalnych środków smarnych, np. przemysłu elektronicznego, spożywczego i farmaceutycznego.

**Słowa kluczowe:** powłoka kompozytowa, nanorurki, węgiel szklisty, tarcie ślizgowe

## CERAMIC COMPOSITE LAYERS WITH GLASSY NANOCARBON

The producing technology principles and selected properties of composite layers with ceramic matrix including nano tubes of glassy carbon have been presented in this paper. The matrix of the layers is the electrolytic formed anodic oxide covering. Due to the porous structure of anodic oxide layer a synthesis of carbon nanotubes in the pores of oxide cells is possible. The synthesis has been conducted due to bringing of substance including carbon into the pores and its carbonisation. Result of these is a composite layer including very hard, wear resistant oxide covering in that are regular distributed glassy carbon nanotubes which serve as grease reducing friction and wear. Such layer can be used in machinery's pairings acting under conditions in which using of lubricants is not allowed, for example in electronic, food and pharmaceutical industry. The elaborated composite layer - short named AHC+GC - has been formed on machinery's part destined for non lubricated pairings. These investigated parts in form of disc have been made of aluminium alloy EN-AW-6061. As counterpart has been chosen cast iron EN-GJL-350, used for piston rings manufacturing. The investigations have been carried out on tribological tester T11 in ambient temperature and air with relative humidity 60%. To have the possibility to evaluate the investigated layer the comparative investigations of anodic hard coating (AHC) without glassy carbon nanotubes have been carried out. Friction coefficient during sliding of cast iron against AHC+GC was lower then the one in pairing cast iron/AHC.

**Keywords:** composite layer, nanotubes, glassy carbon, sliding

## WSTĘP

W maszynach i urządzeniach znajdują szerokie zastosowanie skojarzenia ślizgowe, których współpracujące powierzchnie są pokryte wytworzoną elektrolitycznie powłoką tlenkową. Powłoki te współpracują z kompozytowymi tworzywami sztucznymi w warunkach tarcia technicznie suchego i ograniczonego smarowania. Budowa i właściwości stosowanych powłok zależą w istotny sposób od technologii i parametrów procesu utleniania. Powierzchnie ślizgowe części maszyn pracujących w lekkich warunków, np. prowadnice rozsuwanych dachów pojazdów samochodowych, są pokryte powłokami wytworzonymi w elektrolitach kwasu siarkowego, natomiast powierzchnie ślizgowe części maszyn

pracujących w trudniejszych warunkach, jak np. gładzie tulei cylindrowych bezsmarowych sprężarek czy siłowników pneumatycznych, utlenia się w elektrolitach kwasu szczawiowego.

Znane są też zastosowania części maszyn z powierzchniami ślizgowymi pokrytymi powłokami kompozytowymi na osnowie anodowej powłoki tlenkowej. Do powłoki tlenkowej wprowadza się substancje zmniejszające tarcie, np. metale, w wyniku czego otrzymuje się powłokę kompozytową z ceramiczną osnową typu APT+Me (powłoka tlenkowa + metal). Takie powłoki kompozytowe zmniejszają w istotny sposób intensywność tarcia i zużycia skojarzeń ślizgowych [1].

Nowszym, praktycznie nieznanym rodzajem powłok kompozytowych, ale cechującym się bardzo dobrymi właściwościami tribologicznymi są powłoki ceramiczne zawierające węgiel amorficzny. Oprócz dobrych właściwości ślizgowych powłoki te mają jeszcze inną zaletę, tj. są paramagnetykami, co w porównaniu z powłokami typu APT+Me pozwala stosować je w urządzeniach elektronicznych, np. przewodnicach głowic czytających w urządzeniach pamięci stałych. Poza tym mogą być wykorzystywane wszędzie tam, gdzie nie jest wskazana obecność substancji smarnych, tj. w skojarzeniach bezsmarowych maszyn i urządzeń przemysłu np. spożywczego i farmaceutycznego.

Podstawą wytwarzania ceramicznych powłok kompozytowych zawierających cząstki amorficznego węgla jest nanoporowata budowa powłok tlenkowych. W nanopory komórek tlenkowych wprowadza się substancje zawierające chemicznie związany węgiel, następnie przeprowadza się proces karbonizacji, w wyniku którego w porach pozostają nanocząsteczki węgla szklanego. Ilość wytworzonego węgla szklanego, a tym samym właściwości powłok kompozytowych zależą od budowy powłoki tlenkowej.

W niniejszej pracy zostaną opisane podstawy technologii wytwarzania i wybrane właściwości wytworzonych na osnowie anodowej powłoki tlenkowej powłok kompozytowych nowej generacji, tj. powłok zawierających węgiel amorficzny. Przez wytworzenie w porach powłoki tlenkowej węgla szklanego otrzymuje się powłokę kompozytową ceramika-węgiel szklisty (APT+WS), charakteryzującą się niespotykanymi w dotychczasowych rozwiązaniach właściwościami.

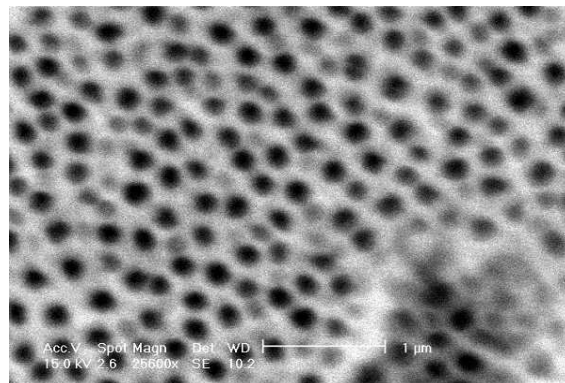
## WYTWARZANIE POWŁOK KOMPOZYTYWYCH Z NANOWĘGLEM SZKLISTYM

Jak już wspomniano we wstępie, podstawą wytwarzania powłok kompozytowych z ceramiczną osnową tlenkową jest budowa powłok tlenkowych wytwarzanych elektrolitycznie na aluminium, jego stopach i na kompozytach z osnową aluminiową. Powłoka ta składa się z dwóch warstw, tj. przylegającej bezpośrednio do pokrywanego materiału barierowej oraz porowatej, znajdującej się od strony elektrolitu. Warstwa porowata cechuje się porowatością dwojakiego rodzaju: nanoporowatością i mikroporowatością.

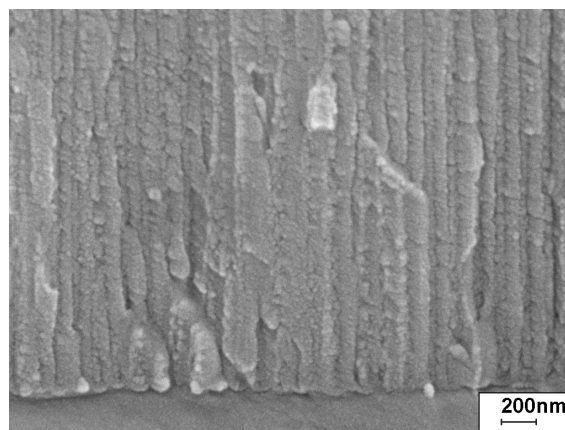
Pory w skali nano są integralną częścią powłok tlenkowych, a w skali mikro pojawiają się wskutek obecności w utlenianym materiale składników stopowych, zanieczyszczeń i wad procesu utleniania. Jeżeli powłoka tlenkowa jest wytworzona na czystym aluminium i na stopach o jednorodnej budowie, to mikroporowatość występuje bardzo rzadko i jest zjawiskiem pomijalnym. Z punktu widzenia właściwości użytkowych części maszyn i przedmiotów użytkowych istotne są nanopory i tylko te będą przedmiotem rozważań w niniejszym opracowaniu.

Powłoka tlenkowa składa się z sześciokątnych komórek o średnicy zewnętrznej od 250 do 300 nm, w środku których są kanaliki o średnicy od 25 do 50 nm. Widok z powierzchni anodowej powłoki tlenkowej stanowiącej osnowę powłoki kompozytywnej APT+WS przedstawiono na rysunku 1a, a z przełomu na rysunku 1b.

a) SEM



b) SEM



Rys. 1. Widok powierzchni (a) i przełomu powłoki tlenkowej (b) służącej jako osnowa powłok kompozytowych APT+WS (widoczne nanopory w postaci ciemnych miejsc o kształcie zbliżonym do okręgów)

Fig. 1. Surface view (a) and fracture (b) from anodic hard coating used as matrix of composite layer AHC+GC (nano pores as dark near circle shaped dots)

Anodowe powłoki tlenkowe są od niedawna używane jako matryce do wytwarzania nanoproductów, np. nanorurek i nanodrutów stosowanych w elektronice. W następnym rozdziale zostanie opisane wytwarzanie powłok tlenkowych wraz z nanorurkami z węgla szklanego, przeznaczonych na części maszyn współpracujące w warunkach tarcia ślizgowego.

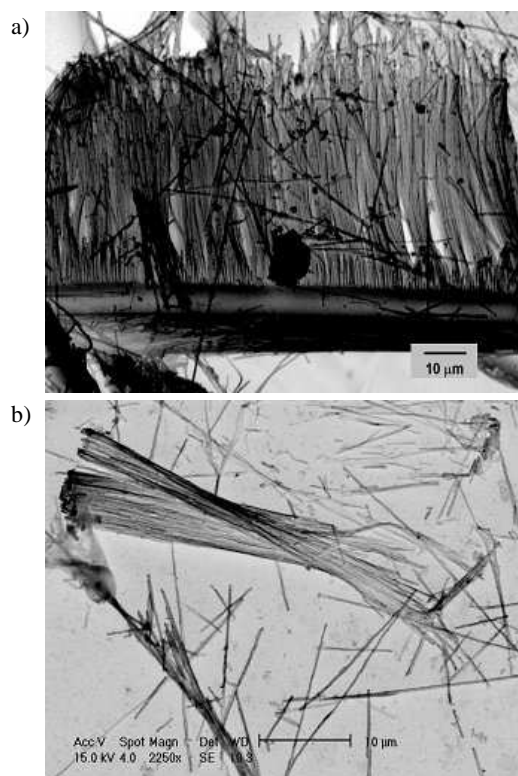
## SYNTEZA NANORUREK WĘGLOWYCH W PORACH POWŁOKI TLENKOWEJ

Syntezy nanorurek węglowych w kanałach matrycy porowatej dokonuje się przez karbonizację polimeru polialkoholu furfurylowego [2]. Istnieje kilka metod wytwarzania nanorurek węglowych. Jedną z nich jest metoda  $\alpha$ -CNTs w kanałach matrycy, polegająca na

impregnowaniu wytworzonej elektrolitycznie powłoki tlenkowej kwasem paratoluenosulfonowym (1 M roztwór w etanolu) przez 1 h, a następnie wysuszeniu w 90°C. Zaimpregnowaną powłokę tlenkową wystawia się na działanie par alkoholu furfurylowego w zakresie temp. 20÷90°C w czasie od 15 min do 24 h. Polimeryzacja osadzających się par alkoholu i późniejsza karbonizacja są przeprowadzane przez ogrzewanie zaimpregnowanej próbki w temp. do 800°C (prędkość grzania 5°C/min) w obecności argonu w czasie 1 godziny. Po schłodzeniu próbki zanurza się ją w 48% wodnym roztworze HF w celu rozpuszczenia i usunięcia tlenku glinu. Po rozpuszczeniu matrycy otrzymuje się nanorurki węglowe w postaci nierozpuszczalnej frakcji, którą przemywa się wodą i suszy w temp. 120°C [2, 3].

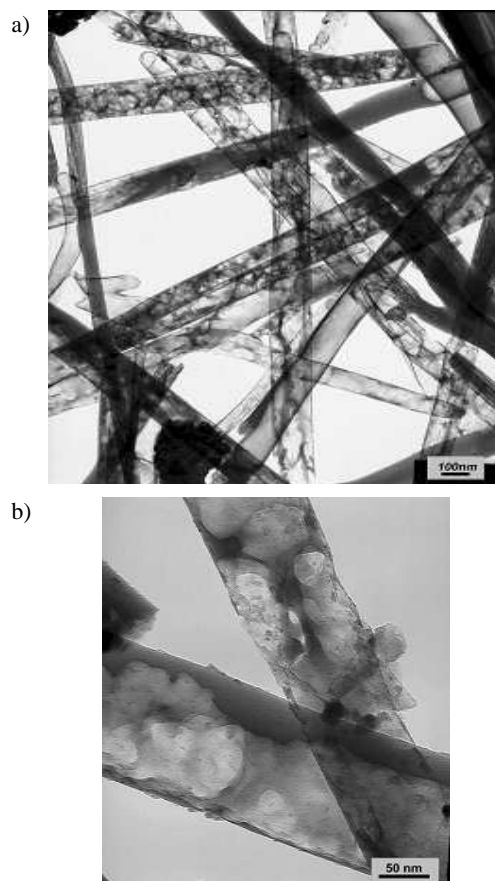
W ramach badań autorów przeprowadzono syntezę CNT metodą karbonizacji PFA w kanałach porowatej matrycy tlenkowej o grubości 50 µm, wytworzonej na stopie aluminium EN-AW-6061. W wyniku syntezy otrzymano powłokę kompozytową składającą się z bardzo twardej, odpornej na zużycie powłoki tlenkowej, zawierającej nanorurki o długości około 40÷50 µm.

W celu poznania budowy wytworzonych nanorurek rozpuszczono matrycę i otrzymano nanorurki uszeregowane w rzędach przypominających gęstą szczecinę szczotki (rys. 2). Wysoka gęstość uszeregowania rurek jest odzwierciedleniem porowatości tlenku (~10<sup>9</sup> por/cm<sup>2</sup>). Na rysunku 3 pokazano zdjęcia HRTEM struktury nanorurek węglowych.



Rys. 2. Widok połączonych filmem węglowym nanorurek węglowych po rozpuszczeniu matrycy (a) i po obcięciu (b); SEM

Fig. 2. View from nanocarbon tubes after matrix removing (a) and after separation (b); SEM



Rys. 3. Widok wytworzonych w matrycy tlenkowej nanorurek węglowych przeznaczonych do smarowania skojarzenia ślizgowego HRTEM

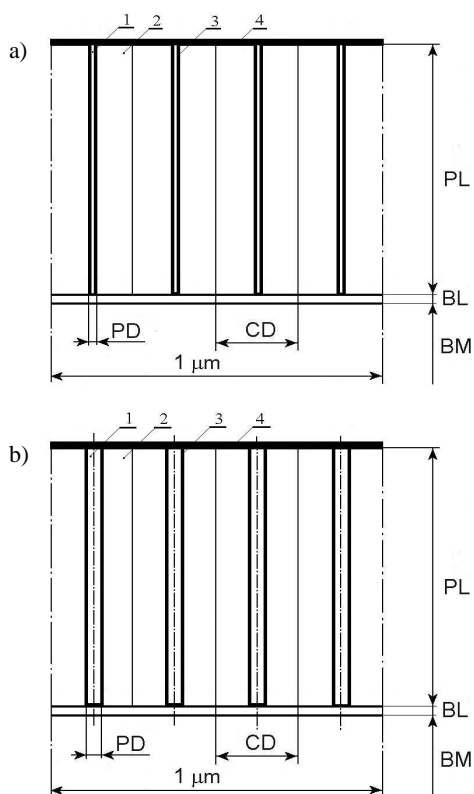
Fig. 3. View from carbon nanotubes created in oxide matrix, destined for lubrication of sliding matching HRTEM

## WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK APT+WS

Właściwości użytkowe powłok kompozytowych typu APT+WS można kształtować zarówno podczas wytwarzania powłok tlenkowych, jak i syntezy nanorurek węglowych. W trakcie utleniania można sterować parametrami procesu tak, że wytworzone powłoki mogą mieć pory o średnicy od 25 do 100 nm. Średnica poru decyduje o twardości osnowy oraz o ilości węgla szklistego pełniącego rolę środka smarowego.

Przy większych średnicach porów grubość ścianek komórek tlenkowych jest mniejsza, ponieważ wymiar zewnętrzny komórki pozostaje prawie niezmienny. Mniejsze grubości ścianek to mniejsza twardość i mniejsza odporność na zużycie powłok kompozytowych. Jednak większa średnica wewnętrzna porów pozwala wprowadzić większą ilość prekursora węgla szklistego, co poprawia warunki smarowania.

Mniejsze średnice porów zmniejszają ilość prekursora wprowadzonego do tlenku i mniejsza ilość smaru w powłoce kompozytovej, ale twardość osnowy jest większa i odporność na zużycie wzrasta. Dwa skrajne przypadki najmniejszych i największych średnic porów wypełnionych nanorurkami węglowymi przedstawiono schematycznie na rysunku 4.



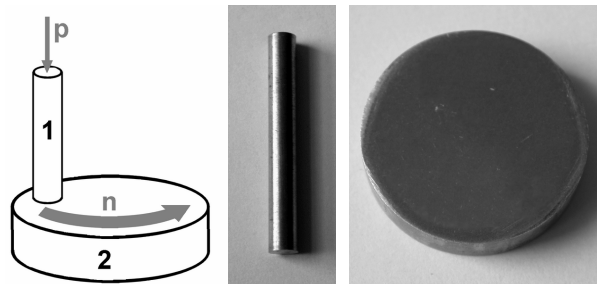
Rys. 4. Schemat czterech komórek powłoki kompozytowej APT+WS z najmniejszymi 25 nm (a) i największymi 100 nm (b) porami wypełnionymi nanorurkami węgla szklanego (1 - por wypełniony nanorurką, 2 - ścianka komórki tlenkowej, 3 - nanorurka przylegająca do porów, 4 - warstwa węgla szklanego powstałego w mikroporowatości i zagłębieniach chropowatości powierzchni tlenku, PD - średnica poru, CD - średnica komórki tlenku, BM - metal podłoża, na którym wytworzono powłokę kompozytową, BL - warstwa barierowa, PL - warstwa porowata)

Fig. 4. Schematic presentation of composite layer AHC+GC with the smallest 25 nm (a) and the greatest 100 nm (b) pore diameter filled with carbon nanotubes (1 - pore filled with nanotube, 2 - oxide cells wall, 3 - nanotube in the pore, 4 - glassy carbon layer created in mikropores and oxide's roughness depths, PD - pore diameter, CD - oxide cells diameter, BM - basic material, BL - barrier layer, PL - porous layer)

Właściwości smarne nanorurek węglowych można kształtować stopniem karbonizacji węgla znajdującego się w porach. Większy stopień karbonizacji zwiększa współczynnik tarcia.

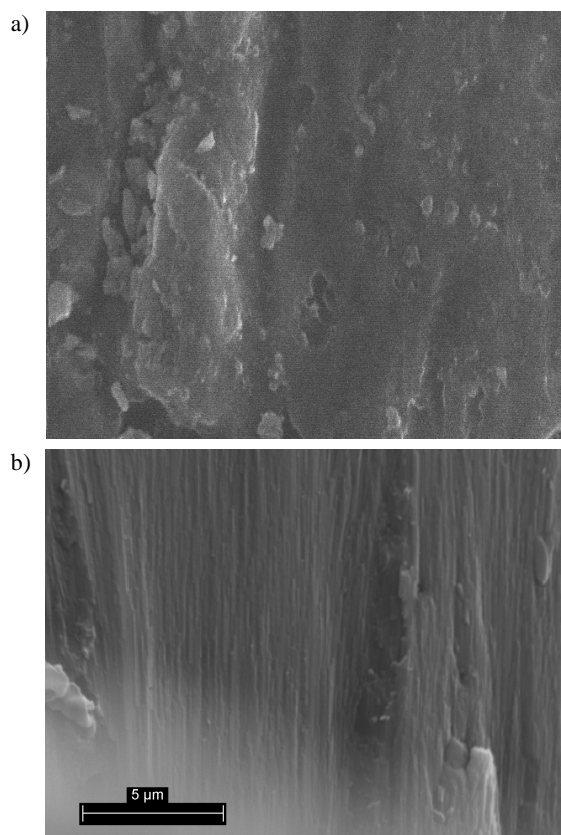
W celu sprawdzenia przydatności wytworzonych powłok kompozytowych APT+WS w budowie maszyn wykonano ich badania tribologiczne na stanowisku typu trzpień-tarcza w skojarzeniu z żeliwem EN-GJL-350 stosowanym na pierścieniu tłokowe silników spalinyowych. Schemat węzła tarcia użytego w badaniach testera przedstawiono na rysunku 5, a wybrane wyniki badań na rysunku 6 i w tabeli 1.

Na fotografii skaningowej (rys. 5) przedstawiono powierzchnię powłoki kompozytowej APT+WS po współpracy ślizgowej z żeliwem. Można tam zauważyć drobne rysy wzdłuż kierunku tarcia trzpienia oraz granicę pomiędzy częścią niepracującą i biorącą udział w tarcu (lewa strona fotografii).



Rys. 5. Węzeł tarcia testera T11 użytego do badań tribologicznych (1 - trzpień z EN-GJL-350; 2 - tarcza z EN-AW-6061 pokryta powłoką kompozytową APT+WS)

Fig. 5. Friction pair of used T11-tester (1 - pin made of EN-GJL-350; 2 - disc made of EN-AW-6061 with AHC+GC-composite covering)



Rys. 6. Widok powierzchni (a) i przełomu (b) powłoki kompozytowej APT+WS po współpracy ślizgowej z żeliwem ( $p = 0,8 \text{ MPa}$ ,  $v = 1 \text{ m/s}$ )

Fig. 6. View from composite layer AHC+GC after rubbing against cast iron ( $p = 0.5 \text{ MPa}$ ,  $v = 1 \text{ m/s}$ )

TABELA 1. Współczynnik tarcia skojarzenia EN-GJL-350 /APT+WS ( $p = 0,8 \text{ MPa}$ ,  $v = 1 \text{ m/s}$ , tarcie techniczne suche, czas współpracy 30 min)

TABLE 1. Friction coefficient during sliding of EN-GJL-350 against AHC+GC ( $p = 0.8 \text{ MPa}$ ,  $v = 1 \text{ m/s}$ , friction in air, sliding time 30 min)

Czas współpracy, min	0	10	20	30
Skojarzenie				
EN-GJL-350/APT	0,22	0,18	0,20	0,25
EN-GJL-350/APT+WS	0,08	0,14	0,12	0,14

## PODSUMOWANIE

Przedstawione w tabeli 1 wartości współczynnika tarcia pokazują, że wytworzona powłoka kompozytowa z ceramiczną osnową i nanorurkami z węgla szklistego może współpracować z żeliwem w warunkach tarcia technicznie suchego, obniżając znacznie współczynnik tarcia w porównaniu z powłoką tlenkową niezawierającą węgla szklistego. Powierzchnia powłoki kompozytovej po współpracy ślizgowej wykazuje niewielkie ślady zużycia. Opracowane powłoki kompozytowe wymagają optymalizacji procesu wytwarzania w celu uzyskania dłuższej trwałości oraz sprawdzenia możliwości ich wytwarzania na innych stopach aluminium.

## Podziękowania

*Praca finansowana częściowo z grantu „Ocena właściwości tribologicznych grupy tłok-tuleja cylindrowa*

*wykonanych z materiałów kompozytowych na osnowie aluminium”.*

## LITERATURA

- [1] Posmyk A., Sliding composite coatings with a ceramic matrix fabricated by means of the co-deposition method, International Journal of Material Research, Hanser Verlag 2008.
- [2] Fuertes A.B., Template synthesis of carbon nanotubes by vapor deposition polymerization, Carbon 2002, 40, 1600-1602.
- [3] Lee J.S., Gu G.H., Kim H., Jeong K.S, Bae J., Suh J.S., Growth of carbon nanotubes on anodic aluminium oxide templates: fabrication of a tube-in-tube and linearly joined tube, Chem. Mater. 2001, 13, 2387-2391.