

Paweł Skoczylas*, Zbigniew Ludyński, Mieczysław Kaczorowski

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Produkcji, ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa, Poland

*Corresponding author. E-mail: pskocz@imik.wip.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 20.02.2009

WSTĘPNE BADANIA WYTWARZANIA EKOLOGICZNEGO KOMPOZYTU ZASTĘPUJĄCEGO OŁÓW

W ciągu ostatniej dekady ołów został zaliczony do grupy 20 najbardziej toksycznych materiałów. Z tego powodu w kilku ośrodkach naukowych prowadzone są badania nad nowymi materiałami zastępującymi ołów. W artykule omówiono wstępne badania nad kompozytem polimer-proszek wolframowy. Do badań użyto handlowej żywicy (Epidian 100) i proszków wolframowych o ziarnistości 0,8, 3,2 i 50 μm . Żywica została rozpuszczona w acetonie, a następnie dodano poszczególnych proszków wolframowych, otrzymując mieszanki zawierające 2, 3 i 4% żywicy. Następnie wykonano badania prasowalności, gęstości i wytrzymałości na ściskanie otrzymanych kształtek. Przeprowadzono badania wpływu ziarnistości proszku wolframowego oraz ilości żywicy na temperaturę zeszklenia. Po prasowaniu pod ciśnieniem 100, 200, 300 i 400 MPa otrzymano kształtki o gęstości od 8,3 do 12,8 Mg/m^3 . Proszki drobne 0,8 μm okazały się nieprzydatne do wytwarzania kompozytów o gęstości zbliżonej do gęstości stopu ołowiu, tj. ok. 11,3 Mg/m^3 , nie udało się otrzymać kształtek o gęstości ołowiu nawet przy wysokich ciśnieniach podczas prób formowania. Granulaty wykonane na bazie proszku gruboziarnistego 50 μm charakteryzowały się bardzo dobrą prasowalnością. Kształtki o wymaganej gęstości można uzyskać z granulatu o składzie 97% proszku W i 3% Epidianu 100 podczas formowania pod ciśnieniem poniżej 200 MPa. Granulaty z proszkiem wolframowym o ziarnistości 3,2 μm i 3% zawartością Epidianu 100 pozwalają na otrzymanie kształtek o gęstości ok. 11,3 Mg/m^3 przy ciśnieniu 400 MPa. Przeprowadzono procesy utwardzania otrzymanych kształtek w suszarce w temperaturze 170°C. Utwardzanie istotnie polepszyło odporność kształtek kompozytowych na ściskanie. Zaproponowana metoda wytwarzania nowego materiału - zamiennika ołowiu jest właściwa do specjalnych zastosowań.

Słowa kluczowe: kompozyty, mieszanina wolfram-żywica, zjawiska cieplne, prasowanie, gęstość, wytrzymałość na ściskanie

PRELIMINARY INVESTIGATION OF MANUFACTURING ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY COMPOSITE LEAD SUBSTITUTE

Through the centuries lead found wide application in various fields of human lives. Such application can be mentioned as examples: water supply, tanks and pipes, paints bearing, coins. Lead and its alloys were used as joining components of structure. An unquestioned advantage of lead, from the point of view of its processing is relatively low melting point. Lead is widely used also now in mass manufacture of products. These are car batteries, solders in electronics, weights, core of projectiles (ammunition), etc. Recently, increasing attention has been paid to harmful influence of lead on living organism, and susceptibility of lead to become accumulated in human bodies. Lead can be introduced into an organism simultaneously with food it can be inhaled or absorbed through the skin. Lead attacks the central nervous system, kidneys, system of vessels and red blood cells. The removed of lead from the organism is a difficult process. Over the last decade lead has been included into the group of 20 most toxic substances. Following this fact, in some scientific centers around the world the research of new materials to substitute lead has been undertaken.

Preliminary investigation of manufacturing composite polymer-tungsten powder were presented commercial resin (Epidian 100) and tungsten powders with grain size 0.8, 3.2, 50 μm were used. The resin were dissolved in acetone and next put in tungsten powders. Mixtures containing 2, 3, 4% of resin were fabricate. Density, porosity, compressive strength composite were examined. Influence of the size tungsten powders and content of the resin on temperature cure were determined. The density of the green compact after pressing (100, 200, 300, 400 MPa) were from 8.3 to 12.8 Mg/m^3 .

The powder size of 0.8 μm was useless to receive composite with density 11.3 Mg/m^3 . The granulate made of tungsten powder with grain size of 50 μm characterized good compressibility. This method enable to receive dense composite 11.3 Mg/m^3 containing 97% tungsten powder and 3% resin under a load 200 MPa. The granulate with tungsten powder size of 3.2 μm and 3% resin under a load 400 MPa gives parts with density of 11.3 Mg/m^3 . Compacted composite were cured at temperature 170°C. Process of cured raised compressive strength composite. It has been shown that proposed method, is a good substitute of lead for special applications can be manufactured.

Keywords: composite, mixture tungsten-epoxy, thermal phenomena, pressing, density, compressive strength

WPROWADZENIE

Przez wieki ołów był stosowany w wielu dziedzinach życia ludzi. Niewątpliwie zaletą ołowiu z punktu

widzenia jego przetwarzania i stosowania jest stosunkowo niska temperatura topnienia i wysoka gęstość.

W ostatnim czasie zwrócono jednak uwagę na szczególnie szkodliwe jego oddziaływanie na organizmy żywe. Okazało się bowiem, iż na liście sporządzanej przez American Agency for Toxic Substances and Discase ołów zajmuje drugie po arsenie, a przed rtęcią, miejsce na liście prawie 300 najbardziej toksycznych substancji zagrażających życiu i zdrowiu człowieka. Z tego względu w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie podjęto intensywne badania nad opracowaniem materiałów zastępczych w celu całkowitej eliminacji Pb z różnych dziedzin techniki. Obecnie jego ilość została ograniczona w farbach, benzynie i generalnie jest niedopuszczalna w bezpośrednim kontakcie z człowiekiem. Obecnie ołów jest stosowany głównie w akumulatorach (82%), osłonach radiacyjnych i pociskach. W 2006 roku Polska podpisała dyrektywę UE o zakazie stosowania ołowiu.

Celem niniejszej pracy jest opracowanie nowego materiału, który w perspektywie mógłby zastąpić ołów do specjalnych zastosowań. Materiał ten powinien charakteryzować się następującymi cechami:

- wysoką gęstością odpowiadającą gęstości ołowiu, tj. $11,3 \text{ Mg/m}^3$,
- nietoksycznością i nieszkodliwością dla zdrowia,
- brakiem rozpuszczalności w wodzie,
- takimi samymi jak ołów lub lepszymi właściwościami mechanicznymi,
- brakiem składników kancerogennych.

Analiza literatury wskazuje, że zdecydowana większość prac nad zamiennikiem ołowiu dotyczy materiałów kompozytowych. Jednym ze składników takich kompozytów jest zazwyczaj wolfram, jego spieki lub węgliki spiekane. Drugim składnikiem jest osnowa kompozytu, najczęściej polimerowa lub z metalu o stosunkowo niskiej temperaturze topienia. Dobór odpowiedniej ilości składników kompozytu umożliwia uzyskanie materiału o założonej gęstości, którą można zmieniać w szerokim zakresie. Zaletą wolframu jest jego nietoksyczność, bardzo duża gęstość ($19,3 \text{ Mg/m}^3$), dobre właściwości mechaniczne, również w temperaturze podwyższonej, oraz jeden z najmniejszych, wśród metali, współczynnik rozszerzalności cieplnej.

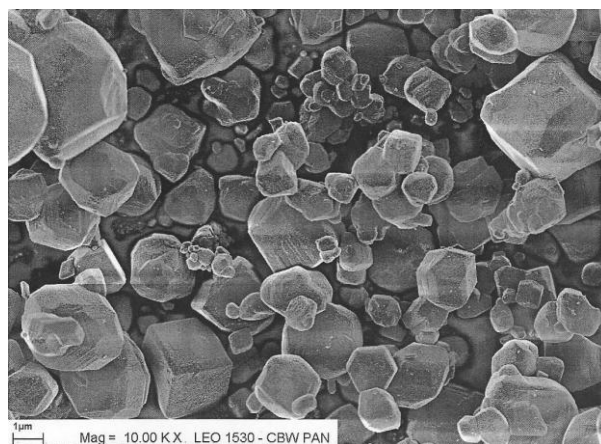
Po szerokiej analizie zagadnienia ustaliliśmy, że najlepszym rozwiązaniem jest opracowanie kompozytu zawierającego proszek wolframu oraz jako osnowę żywicę. Dobierając skład chemiczny kompozytu oraz zastosowaną technologię przetwarzania, można uzyskać materiał odpowiadający gęstości ołowiu.

Widok typowego produkcyjnego proszku wolfradowego o wielkości cząstek $3,2 \mu\text{m}$ (FSSS) przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Jako drugi składnik kompozytu zaproponowano żywicę termoutwardzalną, cechującą się przestrzennie usieciowaną budową tworzoną pod wpływem podwyższonej temperatury (żywica termoutwardzalna) lub czynników chemicznych (chemoutwardzalna).

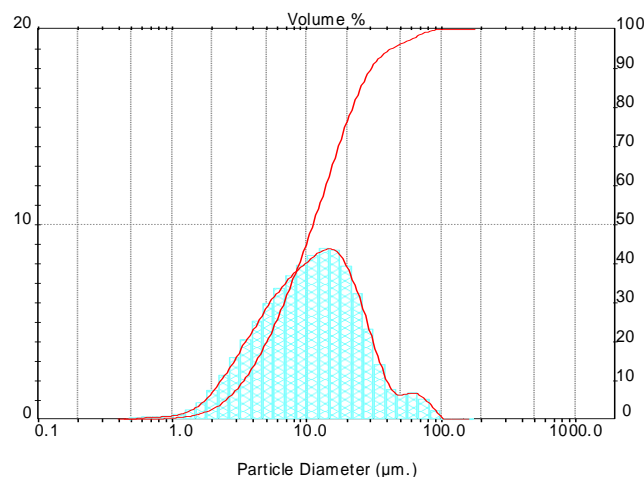
W naszych badaniach zastosowaliśmy łatwą do realizacji tematu jednoskładnikową żywicę epoksydową w postaci Epidianu 100. Epidian 100 zawiera w swoim

składzie utwardzacz w postaci dwucjanodwuamonianu. Powoduje on utwardzenie żywicy w temperaturach $140\div 160^\circ\text{C}$ (wg danych katalogowych). W temperaturze normalnej mieszankę żywicy z dwucjanodwuamonianem można przechowywać wiele miesięcy.



Rys. 1. Obraz mikroskopowy proszku wolfradowego o wielkości cząstek $3,2 \mu\text{m}$

Fig. 1. Microstructures of tungsten powder size $3.2 \mu\text{m}$



Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek proszku wolfradowego

Fig. 2. Distribution of tungsten powder

W ramach realizacji tematu powinniśmy rozwiązać trzy główne problemy:

- opracować technologię wytwarzania granulatu z kompozytu wolfram-żywica,
- opracować technologię zagęszczania granulatu, aby uzyskać gęstość odpowiadającą gęstości ołowiu,
- opracować parametry procesu utwardzania kompozytu.

Reakcje w układzie żywica epoksydowa-utwardzacz zachodzi z wydzieleniem dużej ilości ciepła, które zależy od reaktywności żywicy. Równocześnie zmieniają się właściwości fizyczne układu, następuje zwiększenie lepkości aż do utworzenia ciała stałego. Polymer z liniowego, rozpuszczalnego przekształca się w związek usieciowany przestrzennie nietopliwy i nierozpuszczalny.

Proces utwardzania komplikuje się, jeżeli w układzie znajduje się stosunkowo duża ilość napełniacza w postaci bardzo małych cząstek proszku wolframowego, stanowiącego ok. 60% objętości kompozytu. Bezpośrednie badania procesów utwardzania, stosując metody tradycyjne używane do badania kinetyki zwykłych reakcji organicznych, napotyka na poważne trudności doświadczalne, ponieważ żywica po osiągnięciu pewnego stopnia utwardzenia staje się nierozpuszczalna, co uniemożliwia badania analityczne.

W naszych badaniach zastosowaliśmy metodę termiczną, polegającą na pomiarze wzrostu temperatury podczas procesu utwardzania żywicy.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań nad wytworzeniem kompozytów wytypowano:

1. Proszki wolframowe produkcji firmy Baildonit w Katowicach o właściwościach:
 - a) proszki bardzo drobne o ziarnistości 0,8 μm FSSS,
 - b) proszki typowe stosowane do stopów ciężkich o ziarnistości 3,2 μm FSSS,
 - c) proszki gruboziarniste o ziarnistości 50 μm FSSS.
2. Żywicę epoksydową, termoutwardzalną Epidian 100 (produkcji Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna w Nowej Sarzynie).

Do badań przygotowano mieszanki zawierające poszczególne proszki wolframu z 2, 3 i 4% wagową zawartością żywicy.

W celu ujednorodnienia mieszanki i powleczenia ziaren wolframowych żywicą Epidian wstępnie rozpuszczono w acetonie. Następnie zmieszano w proszkiem wolframu. Po odparowaniu acetonu przygotowano granulaty o wielkości cząstek 40÷80 μm .

W celu oceny zachowania się mieszanin składających się z żywicy epoksydowej i proszków wolframowych o różnej wielkości cząstek podczas utwardzania

termicznego przeprowadzono badania z użyciem kalorymetru firmy Perkin Elmer typ PYRIUS. Badania przeprowadzono na kształtkach o średnicy 4 mm i masie ok. 300 mg. Zastosowana termiczna metoda polegała na pomiarze wzrostu temperatury podczas utwardzania mieszanki.

TABELA 1. Charakterystyka proszków wolframowych użytych do badań

TABLE 1. Characteristic of tungsten powders used to research

Rodzaj proszku	Wielkość cząstek μm	Rozkład wielkości cząstek	Gęstość nasypowa g/cm^3	Powierzchnia właściwa m^2/g
WI	0,8	D (0,1) – 1,09 D (0,5) – 8,36 D (09) – 29,84	2,56	1,8669
WII	3,20	D (0,1) – 3,47 D (0,5) – 11,65 D (09) – 30,37	4,23	0,1599
WIII	< 50	nie określono	6,34	0,0652

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2 i na rysunku 3.

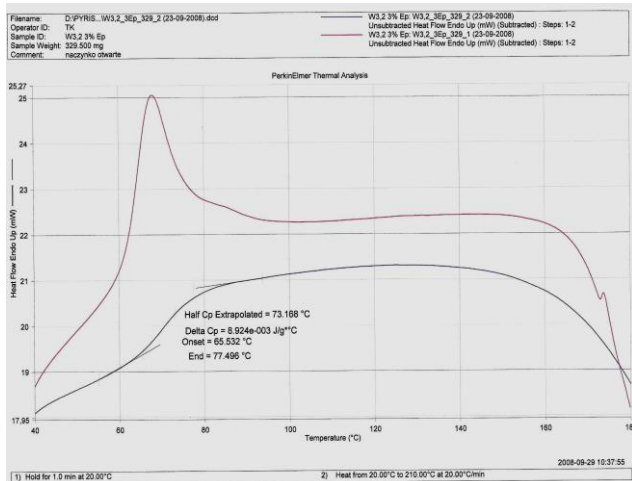
Należy zauważyć, że zarówno temperatury początku, jak i końca zeszklenia oraz ilości wydzielonego ciepła w procesie termicznego utwardzania zależą od wielkości cząstek wolframowych. Dla mieszaniny z najdrobniejszymi cząstkami wolframowymi 0,8 μm początek procesu zeszklenia zaczyna się w wyższej temperaturze, a ilość wydzielonego ciepła jest najmniejsza. Natomiast dla mieszanki z cząstkami wolframowymi najgrubszymi (ok. 50 μm) temperatura początku procesu zeszklenia jest najniższa, a ilość wydzielonego ciepła najwyższa.

Dla mieszanki zawierającej zwiększoną do 4% ilość żywicy przesunięta jest temperatura początku zeszklenia oraz znacznie większa ilość wydzielonego ciepła.

Następnie granulaty poddano prasowaniu w formie metalowej na kształtki, stosując ciśnienie 100, 200, 300 i 400 MPa. Wpływ ciśnienia prasowania na gęstość i porowatość kształtek z proszkiem wolframowym o ziarnistości 3,2, 0,8 i 50 μm został przeprowadzony na próbkach o średnicy 8 mm i masie ok. 8 g.

TABELA 2. Wpływ ziarnistości proszku wolframowego i zawartości żywicy na temperaturę zeszklenia i ilość wydzielonego ciepła
TABLE 2. Influence of tungsten size and containing of resin on temperature cure and quantity of heat emission

Proszek wolframu		Masa próbki	Ilość Epidianu w próbce	Temperatura zeszklenia			Ilość wydzielonego ciepła	
ziarno	powierzchnia			początek	połowa	koniec	na próbkę	na m^2 powierzchni cząstki W
μm	m^2/g	mg	mg	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g $^{\circ}\text{C}$	J/g $^{\circ}\text{C}$
Czysty Epidian 100		28,9	28,9	48,100	51,785	54,888	0,409	-
Proszek wolframowy z dodatkiem 3% wag. (33% obj.) Epidianu 100								
0,8	1,866	354,7	10,64	74,022	85,008	90,404	0,005058	0,0027
3,2	0,1599	329,5	9,885	65,532	73,168	77,496	0,008924	0,0558
50,0	0,060	335,1	10,05	61,242	67,647	72,320	0,01031	0,1718
Proszek wolframowy z dodatkiem 4% wag. (40% obj.) Epidianu 100								
50,0	0,060	382,2	15,28	77,792	85,492	91,761	0,01337	0,875



Rys. 3. Przykładowy wykres przebiegu procesu zeszklenia kompozytu

Fig. 3. Approximate distributions of cure process composite

TABELA 3. Wpływ ciśnienia prasowania na gęstość i porowatość kształtek

TABLE 3. Influence pressing on density and porosity compact

Ciśnienie prasowania MPa	Gęstość teoretyczna Mg/m ³	Gęstość Mg/m ³	Porowatość %
Proszek wolframowy W3,2 μm + 2% wag. Epidianu 100			
200	14,86	10,67	28,2
300		11,48	22,7
400		12,09	18,6
W3,2 μm + 3% wag. Epidianu 100			
200	13,32	10,32	22,0
300		11,00	17,4
400		11,25	15,5
W3,2 μm + 4% wag. Epidianu 100			
100	12,08	9,80	18,8
200		9,99	17,3
300		10,13	16,0
W0,8 μm + 3% wag. Epidianu 100			
200	13,32	8,25	38,1
300		8,48	36,3
400		8,77	34,2
W50 μm + 3% wag. Epidianu 100			
200	13,32	12,27	7,8
300		12,60	5,4
400		12,82	3,8
W50 μm + 4% wag. Epidianu 100			
200	12,3	10,8	12,2
300		11,01	10,5
400		11,3	8,1

Proszki drobne ze względu na małą gęstość zasypu i bardzo złą sypkość okazały się nieprzydatne do wytwarzania kompozytów o gęstości zbliżonej do gęstości stopu Pb-Sb, tj. ok. 11,3 Mg/m³, nawet przy stosowaniu wysokich ciśnień podczas prób formowania.

Granulaty otrzymane z proszku wolframowego o ziarnistości 3,2 μm FSSS zawierające 2 i 3% Epidianu charakteryzowały się dobrą prasowalnością i pozwalają na otrzymanie kształtek o gęstości ok. 11,3 Mg/m³.

Wymaganą gęstość uzyskano z granulatu o składzie 98% proszku W i 2% Epidianu 100 podczas formowania pod ciśnieniem poniżej 300 MPa lub 97% zawartością wolframu przy ciśnieniu 400 MPa. Kompozyty zawierające 2% Epidianu miały porowatość około 22%, a kompozyty zawierające 3% Epidianu miały porowatość względną około 15%. Ze względu na niższą porowatość i niższą cenę do dalszych badań wytypowano kompozyty zawierające 97% proszku wolframowego o ziarnistości 3,2 μm i 3% Epidianu.

Granulaty wykonane na bazie proszków gruboziarnistych (50 μm) charakteryzowały się bardzo dobrą sypkością i bardzo dobrą prasowalnością. Kształtki o wymaganej gęstości uzyskano z granulatu o składzie 97% proszku W i 3% Epidianu 100 podczas formowania pod ciśnieniem poniżej 200 MPa lub 96% zawartością proszku przy ciśnieniu 400 MPa.

Zdając sobie sprawę, że w mieszankach mogła pozostać pewna ilość nieodprowadzonego acetonu, otrzymane kształtki kompozytowe poddano procesowi utwardzania w temp. 170°C w ciągu 1 godz.

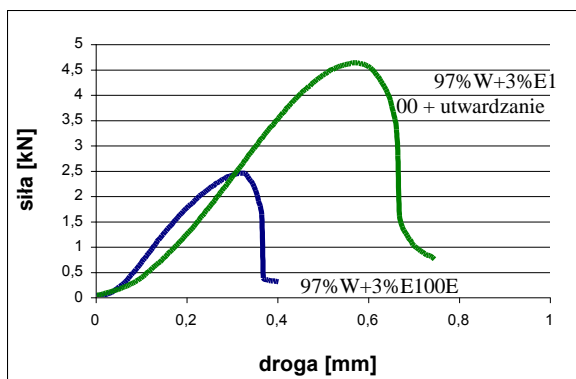
Zastosowana temperatura wygrzewania okazała się być właściwa dla mieszanek zawierających proszek wolframowy o ziarnistości 3,2 μm. Natomiast była za wysoka dla kształtek z proszkiem wolframowym o ziarnistości 50 μm, która spowodowała ich rozplynięcie.

W celu dokonania oceny własności mechanicznych na kształtkach z proszkiem wolframowym o ziarnistości 3,2 μm przed i po procesie utwardzania przeprowadzono dodatkowo badania odporności na ściskanie wzdłuż osi próbki. Pomiar przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 1115 z prędkością tawersy 1 mm/min. Jak wynika z badań zamieszczonych w tabeli 4, wytrzymałość na ściskanie rośnie ze wzrostem ciśnienia prasowania. Dla kompozytu o zawartości 2% Epidianu (bez utwardzania) wzrost ciśnienia prasowania ze 100 do 400 MPa powoduje zwiększenie wytrzymałości na ściskanie z prawie 2 do niemal 6 MPa, a więc trzykrotnie. Utwardzanie kształtek kompozytu w temperaturze 170°C powoduje zwiększenie wytrzymałości na ściskanie w odniesieniu do tych samych kształtek bez utwardzania (rys. 4).

TABELA 4. Wpływ ciśnienia prasowania i utwardzania na wytrzymałość na ściskanie

TABLE 4. Influence pressing and curing on compressive strength

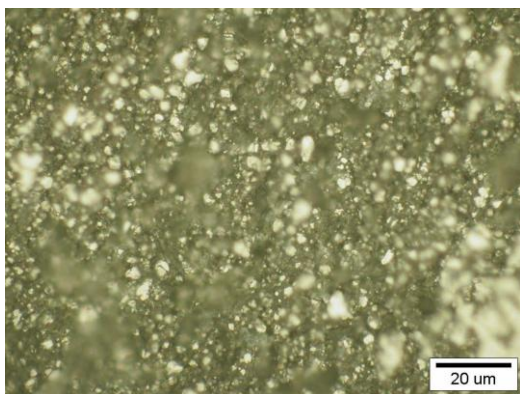
Ciśnienie prasowania kształtki MPa	Wytrzymałość na ściskanie, MPa			
	Zawartość Epidianu 100, % wag.			
	2		3	
	Prasowane	Utwardzone	Prasowane	Utwardzone
100	1,76	2,22	2,40	4,10
200	2,10	3,8	3,64	11,14
300	4,10	6,30	4,84	9,24
400	5,88	4,18	6,00	8,52



Rys. 4. Wytrzymałość na ścislenie kształtek o składzie 97% W (3,2 μm) + 3% Epidianu 100 przed i po procesie utwardzania ($T_u = 170^\circ\text{C}$)

Fig. 4. Compressive strength of composite samples 97% W (3.2 μm) + 3% Epidian 100 before and after cure ($T_u = 170^\circ\text{C}$)

Wykonano również badania strukturalne z pomocą mikroskopu optycznego, których celem była ocena jednorodności rozkładu proszku wolframowego. Ze względu na specyfikę próbki zawierającej twarde cząstki proszku wolframowego, umieszczone w znacznie bardziej miękkiej osnowie z żywicy termoutwardzalnej, uzyskanie idealnie gładkiej powierzchni zgładu było praktycznie niemożliwe. Z tego też powodu zdjęcie wykonano przy wyostrzeniu obrazu na różne elementy mikrostruktury. Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcie mikrostruktury kształtki otrzymanej z proszku wolframowego o ziarnistości 3,2 μm z 3% zawartością Epidianu 100, po procesie utwardzania w 170°C przez 1 h.



Rys. 5. Mikrostruktura kształtki kompozytowej

Fig. 5. Microstructure of composite sample

Widoczne jaśniejsze punkty to cząstki proszku wolframowego w szarej osnowie żywicy. Otrzymane kształtki charakteryzują się jednorodnością rozkładu cząstek wolframowych, aczkolwiek w pewnych obszarach kształtki można zauważyć większe aglomeraty wielkości rzędu 200 μm .

WNIOSKI

1. Wstępne badania potwierdzają możliwość opracowania technologii wytwarzania ekologicznego kompozytu mogącego zastąpić w niektórych zastosowaniach ołów.
2. Ze względu na stosunkowo długi czas odparowania z żywicy acetonu i w związku z tym zastosowania wyższych temperatur utwardzania żywicy (170°C) do dalszych badań należy stosować typowy produkcyjny proszek wolframowy o wielkości cząstek ok. 3,2 μm .
3. Zmieniając ilość zastosowanej żywicy (2, 3 lub 4%) oraz stosując różne ciśnienia prasowania (100÷400 MPa), można w prosty sposób otrzymywać ekologiczne kompozyty o różnej gęstości.
4. Ekologiczne kompozyty odznaczają się 15÷25% porowatością oraz wyższą od stopu ołowiu wytrzymałością, co w pewnych zastosowaniach może być ich zaletą.

Podziękowanie

Autorzy wyrażają podziękowanie prof. drowi hab. inż. Andrzejowi Książczakowi za pomoc w realizacji pracy.

LITERATURA

- [1] Stolarz S., Rutkowski W., Wolfram i molibden, PWT, 19.
- [2] Czub P., Boricza-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., Chemia i technologia żywic epoksydowych, WNT, Warszawa 2002.
- [3] Brojer Z., Żywice epoksydowe, WNT, Warszawa 1972.