

Dymitry Capanidis

**MECHANIZM TARCIA I ZUŻYWANIA
WIELOSKŁADNIKOWYCH KOMPOZYTÓW
NA OSNOWIE POLIOKSYMETYLENU**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2013

Recenzenci

Stanisław KRAWIEC
Witold PIEKOSZEWSKI

Opracowanie redakcyjne i korekta

Hanna JUREK

Projekt okładki

Marcin ZAWADZKI

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl

ISBN 978-83-7493-824-2

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 1108/2013.

SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych oznaczeń	5
1. Wprowadzenie	7
2. Wybrane zagadnienia tribologii materiałów polimerowych	11
2.1. Rola kompozytów polimerowych jako materiałów ślizgowych	11
2.1.1. Metody modyfikacji właściwości materiałów polimerowych	12
2.1.2. Tworzenie polimerowych kompozytów ślizgowych	13
2.1.3. Rodzaje stosowanych napelnaczy	15
2.1.4. Oddziaływania między wybranymi napelnaczami	16
2.2. Wybrane procesy tarcia i zużywania kompozytów polimerowych	17
2.2.1. Rola adhezji w tarcu materiałów polimerowych	18
2.2.2. Tarcie statyczne i kinetyczne materiałów polimerowych	20
2.2.3. Tarciove przenoszenie materiału w parach polimer-metal	24
2.2.4. Wpływ warunków procesu tarcia na właściwości tribologiczne	29
2.2.5. Wpływ wybranych napelnaczy na właściwości tribologiczne	42
2.2.6. Ślizgowe nanokompozyty polimerowe	53
3. Charakterystyka POM i jego kompozytów	57
3.1. Definicja polioksymetyleny	57
3.2. Asortyment podstawowych gatunków POM	58
3.3. Wpływ budowy POM na jego własności	59
3.3.1. Budowa chemiczna POM	59
3.3.2. Struktura II-rzędowa	62
3.3.3. Struktura III-rzędowa	63
3.3.4. Struktura nadcząsteczkowa POM a jego własności mechaniczne	65
3.4. Wybrane własności i właściwości POM	67
3.5. Najważniejsze zalety i wady POM	69
3.6. Właściwości tribologiczne niemodyfikowanego POM	70
3.6.1. Wpływ parametrów ruchowych na właściwości tribologiczne POM	72
3.6.2. Zmiany struktury warstwy wierzchniej POM w procesie tarcia	75
3.6.3. Procesy zachodzące podczas tarcia niemodyfikowanego POM	78
3.6.4. Degradacja POM w procesie tarcia	80
3.7. Kompozyty POM jako materiały ślizgowe	82
3.7.1. Wpływ napelnaczy na właściwości tribologiczne POM	82
3.7.2. Właściwości tribologiczne ślizgowych kompozytów POM	83
4. Problematyka badawcza	99
4.1. Problematyka badań	99
4.2. Hipoteza badań	100
4.3. Cel badań	104
5. Metodyka i zakres badań tribologicznych	107
5.1. Plany eksperymentu	107
5.1.1. Plan sympleksowy	107
5.1.2. Plan rotalny	111

5.1.3. Opracowanie wyników badań.....	112
5.1.4. Optymalizacja wyników badań.....	114
5.2. Urządzenie badawcze.....	116
5.3. Elementy badanych par ciernych.....	117
5.4. Tribologiczne badania porównawcze kompozytów POM.....	118
5.4.1. Założenia do porównawczych badań tribologicznych.....	118
6. Badane kompozyty ślizgowe na osnowie POM.....	121
6.1. Składniki tworzonych kompozytów.....	121
6.2. Określenie składów tworzonych kompozytów.....	122
6.3. Technologiczne warunki wytwarzania kompozytów.....	126
7. Badania tribologiczne kompozytów POM.....	127
7.1. Analiza Wyniki tribologicznych badań porównawczych.....	127
7.1.1. Wyniki I etapu badań.....	130
7.1.2. Wyniki II etapu badań.....	136
7.1.3. Wyniki III etapu badań.....	141
7.2. Wybór optymalnych składów kompozytów ślizgowych.....	146
7.3. Tribologiczne badania ruchowe najlepszego kompozytu POM.....	149
7.3.1. Cel ruchowych badań tribologicznych.....	150
7.3.2. Założenia do ruchowych badań tribologicznych.....	150
7.3.3. Plan rotalny eksperymentu.....	151
7.3.4. Postać funkcji regresji.....	152
7.3.5. Wyniki ruchowych badań tribologicznych.....	153
7.3.6. Charakterystyki tribologiczne badanego kompozytu.....	153
7.3.7. Optymalne warunki tarcia badanego kompozytu.....	158
8. Badania fizykochemiczne kompozytów POM.....	161
8.1. Gęstość kompozytów.....	161
8.2. Badania krystalograficzne.....	164
8.3. Badania mikrokalorymetryczne.....	173
8.4. Badania mikroskopowe.....	179
8.4.1. POM niemodyfikowany.....	180
8.4.2. Kompozyty dwuskładnikowe.....	182
8.4.3. Kompozyty trójskładnikowe.....	190
8.4.4. Kompozyt czteroskładnikowy.....	207
9. Mechanizm tarcia i zużycia badanych kompozytów.....	219
10. Podsumowanie i wnioski.....	221
Literatura.....	229

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- α – wartość promienia gwiazdowego w planie rotalnym eksperymentu, a także poziom istotności w analizie statystycznej wyników badań
- b_k – k -ty współczynnik funkcji regresji
- \mathbf{b} – wektor współczynników funkcji regresji
- β_k – k -ty rzeczywisty współczynnik funkcji regresji
- D – wielkość krystalitu
- ΔH – entalpia topnienia (ciepło przemiany fazowej)
- F_t – siła tarcia
- H – twardość elementu współpracującego
- h_z – głębokość zużycia
- $I_{h,(v,m)}$ – ntensywność zużywania liniowa, (objętościowa, masowa)
- k_i – wartości i -tego kryterium oceny właściwości kompozytu
- k_i^* – unormowana wartość i -tego kryterium oceny właściwości kompozytu
- Kr – stopień krystaliczności
- Kr_k – udział fazy krystalicznej (materiału matrycy) w kompozycie
- \mathbf{L} – macierz transformacji planu sympleksowego
- l_t – droga tarcia
- L_t – praca tarcia
- μ – współczynnik tarcia
- ν – liczba stopni swobody (także ν_1, ν_2)
- m_z – masa zużycia
- N – liczba układów (doświadczeń) w planie eksperymentu
- N_0 – liczba doświadczeń w centralnym punkcie planu rotalnego eksperymentu
- N_b – liczba współczynników funkcji regresji
- N_w – liczba wszystkich pomiarów w eksperymencie (z powtórzeniami)
- p – nacisk jednostkowy
- P_t – moc tarcia
- R – liczba powtórzeń pomiarów wszystkich układów planu eksperymentu
- r_u – liczba powtórzeń pomiarów u -tego układu planu eksperymentu
- I – stopień wielomianu
- R – współczynnik korelacji wielowymiarowej
- Ra – parametr chropowatości (średnia wysokość nierówności)
- S – liczba zmiennych wejściowych w eksperymencie
- t_s – standaryzowana (unormowana) wartość wielkości wejściowej s
- T_0 – temperatura początku topnienia polimeru (fazy krystalicznej)
- T_p – początkowa temperatura podczas tarcia
- T_t – temperatura podczas tarcia (w ustalonych warunkach tarcia)
- \mathbf{T} – macierz eksperymentu
- U_v – procentowy udział objętościowy danego składnika w kompozycie
- U_w – procentowy udział wagowy danego składnika w kompozycie
- v – prędkość ślizgania

- V_z – objętość zużycia
 w_i – współczynnik wagi i -tego kryterium oceny
 w_i^* – unormowana wartość współczynnika wagi i -tego kryterium oceny
 \mathbf{w}_i – wektor określający wierzchołek i podobszaru sympleksu
 \mathbf{W} – macierz wejść lokalnego planu sympleksowego eksperymentu
 WW – warstwa wierzchnia
 \mathbf{X} – macierz wejść eksperymentu
 x_s – wielkość wejściowa s w eksperymencie
 \mathbf{x}_s – wektor określający wierzchołek s sympleksu całkowitego
 $x_{s(\min)}$ – minimalna wartość wielkości wejściowej s w eksperymencie
 $x_{s(\max)}$ – maksymalna wartość wielkości wejściowej s w eksperymencie
 x_{s0} – wartość zmiennej wejściowej s w punkcie centralnym eksperymentu
 Δx_{s0} – wartość skoku podstawowego zmiennej wejściowej s w planie rotacyjnym eksperymentu
 y_n – wartość n -tej wielkości wyjściowej z pomiarów w badaniach
 \mathbf{y}_n – wektor n -tej wielkości wyjściowej eksperymentu
 \bar{y}_n – średnia n -tej wielkości wyjściowej z pomiarów
 \hat{y}_n – n -ta wielkość wyjściowa obliczona z funkcji regresji

OZNACZENIA SKRÓTÓW NAZW POLIMERÓW WG NORMY PN-92/C-09104 (ISO 1043:1987)

- PA – poliamid
 PBT – poli(tereftalan butylenu)
 PCTFE – polichlorotrójfluoroetylen
 PE – polietylen
 PE-HD – polietylen o dużej gęstości
 PE-UHMW – polietylen o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym
 PEEK – polieteroeteroketon
 PET – poli(tereftalan etylenu)
 PI – poliimid
 PMMA – poli(metakrylan metylenu)
 POM – polioksymetylen, poliactal, poliformaldehyd, poli(tlenek metylenu)
 POM-C – kopolimer acetalowy, kopolimer formaldehydu
 POM-H – homopolimer acetalowy, homopolimer formaldehydu
 PP – polipropylen
 PPS – poli(siarcezek fenylenu)
 PTFE – policzterofluoroetylen, politetrafluoroetylen
 PUR – poliuretany
 Inne oznaczenia jednoznacznie objaśniono w tekście pracy.

1. WPROWADZENIE

W technice coraz częściej stosowane są materiały o specjalnych właściwościach i ściśle określonych właściwościach użytkowych. Wynika to z tego, że niekiedy jedynym możliwym sposobem poprawienia niezawodności, trwałości czy funkcjonalności maszyn i urządzeń pozostaje wykorzystanie lepszych materiałów. Zagadnieniem tworzenia materiałów konstrukcyjnych tradycyjnie zajmuje się inżynieria materiałowa. Jednak, ze względu na stale zwiększające się zapotrzebowanie na materiały konstrukcyjne o adresowanych właściwościach, doбором ich, a także kształtowaniem ich własności i właściwości zajmują się również inne dziedziny nauki. Są to najczęściej dziedziny wiążące się ze specyfiką zastosowań materiałów, jak: bioinżynieria materiałowa, tribologia (triboinżynieria materiałowa) itp. Kształtowaniem właściwości materiałów z myślą o ich funkcjach adresowanych, np. dla określonych zastosowań czy dla konkretnych rozwiązań konstrukcyjnych, staje się już niemal codzienną praktyką. O aktualności i ważności zagadnienia kształtowania właściwości materiałów świadczyć może to, że w wielu laboratoriach naukowych, w kraju i na świecie, ciągle prowadzi się w tym kierunku intensywne prace badawcze [3, 16, 52, 106, 121, 143, 145, 158, 168, 217, 232].

W zastosowaniach tribotechnicznych wzrost wymagań dotyczy głównie zwiększania niezawodności i trwałości węzłów ślizgowych oraz zmniejszania ich oporów ruchu. Istotne jest to zwłaszcza w węzłach bezobsługowych, pracujących w warunkach tarcia technicznie suchego lub w warunkach skąpego smarowania [4, 172, 250, 279, 301]. Ponadto dąży się do tego, aby węzły ślizgowe pracowały dla coraz wyższych wartości wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia. Powoduje to rozwój badań nad kształtowaniem coraz lepszych właściwości tribologicznych materiałów ślizgowych. Stosunkowo szerokie wykorzystanie w zakresie tych materiałów znalazły tworzywa sztuczne, głównie polimery termoplastyczne i ich kompozyty. W wielu przypadkach skutecznie zastępują one stosowane dotychczas tradycyjne, często już deficytowe, materiały ślizgowe [8, 23, 40, 47–50, 65, 66, 83, 107, 122, 124, 168, 172, 256]. Spośród wielu gatunków polimerów termoplastycznych w zastosowaniach tribotechnicznych wykorzystanie mają tylko niektóre. Należą do nich polimery konstrukcyjne (inżynierijne), jak np.: PA, PE, POM oraz polimery specjalne: PTFE, PI, PEEK, PET, PBT [9,

29, 93, 95, 96, 130, 132, 180, 185, 207, 217, 224, 251, 303]. Jednak i te polimery w postaci niemodyfikowanej ze względu – jak wspomniano – na ciągle rosnące wymagania dotyczące niezawodności i trwałości, mają ograniczony zakres zastosowania. Wypierane są one przede wszystkim przez kompozyty tworzone na osnowie wymienionych polimerów [13, 41, 45, 55–57, 61, 62, 75, 82, 96, 116, 143, 153, 188, 191, 206, 213, 233, 272, 279, 297].

Polimerem konstrukcyjnym, który w ostatnich latach powszechnie wykorzystuje się w budowie elementów ślizgowych, jest polioksymetylen (POM) [11, 149, 151, 216], 237, 240–243. Polimer ten w stanie niemodyfikowanym był przedmiotem szerokich badań tribologicznych prowadzonych przez różnych badaczy, w wyniku których stosunkowo dobrze poznano jego właściwości tribologiczne [54, 59, 68, 293–297]. Podobnie jednak, jak i inne niemodyfikowane polimery, również niemodyfikowany POM ma obecnie znacznie ograniczony zakres wykorzystania w tribotechnice [97]. Obecne prace badawcze poświęcono badaniom nad polepszeniem właściwości tribologicznych POM, w celu poszerzenia zakresu zastosowań technicznych tego polimeru.

Do najbardziej skutecznych metod modyfikacji polimerów termoplastycznych, poprawiających ich niektóre własności i właściwości należy fizyczna modyfikacja, która umożliwia, w zależności od liczby użytych napełniaczy, tworzenie kompozytów dwu- lub wieloskładnikowych. Ważną zaletą tej metody jest to, że nie wymaga ona dużych zmian w technologii i w przetwórstwie polimeru bazowego. Nie wpływa tym samym znacząco na wzrost nakładów finansowych, technicznych i organizacyjnych. Własności i właściwości kompozytów tworzonych przez fizyczną modyfikację polimerów w istotny sposób zależą od doboru odpowiednich napełniaczy. Fizyczna modyfikacja umożliwia zmianę właściwości polimerów, ale skuteczne kształtowanie ich właściwości o „adresowanych” funkcjach nie jest zadaniem łatwym. Jest to zwłaszcza trudne w przypadku modyfikacji polimerów jednocześnie wieloma napełniaczami. Właściwości kompozytów wieloskładnikowych nie wynikają bezpośrednio z superpozycji cech poszczególnych składników. Powodem tego, między innymi, jest ich wzajemne i łączne oddziaływanie napełniaczy na siebie i na polimerową matrycę kompozytu. W kształtowaniu i ocenie tribologicznych właściwości kompozytów polimerowych, najczęściej w skojarzeniu ślizgowym ze stalą, występuje jeszcze dodatkowa trudność. Wiąże się ona ze zmianami struktury WW (warstwy wierzchniej) kompozytów i procesami tribologicznymi zachodzącymi podczas tarcia między współpracującymi materiałami. Ma to istotny wpływ na właściwości tribologiczne tych skojarzeń ślizgowych. Zmiany struktury WW kompozytu zależą zarówno od składu chemicznego i początkowej struktury kompozytu (zależnej od technologii), jak i od wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia. Czynniki te w zasadniczy sposób wpływają na zjawiska występujące w procesie tarcia i w konsekwencji na właściwości tribologiczne skojarzenia ślizgowego [170, 218, 258].

Wpływ fizycznej modyfikacji polimerów jednocześnie wieloma napełniaczami na ich właściwości ślizgowe, przy obecnym stanie wiedzy, można z dużą dokładnością

określić jedynie doświadczalnie. Jednak i ten kierunek badań doświadczalnych nie został jeszcze w pełni wykorzystany do poznania mechanizmów i procesów tribologicznych zachodzących podczas tarcia kompozytów polimerowych w różnych skojarzeniach materiałowych. Z przeglądu literatury (rozd. 2) wynika, że stan badań nad polimerowymi kompozytami ślizgowymi, w tym nad kompozytami POM, nie jest pełny. Nie ułatwia on racjonalnego doboru odpowiednich kompozytów (rodzajów napełniaczy i ich składów ilościowych) w zależności do warunków tarcia. Nie wyjaśnia też zjawisk fizykochemicznych zachodzących podczas tarcia w takim zakresie, w jakim mogłyby one stanowić podstawę tworzenia, odpowiednich do potrzeb, kompozytów ślizgowych. Ten niepełny jeszcze stan wiedzy wynika zarówno ze specyfiki materiałów polimerowych, z dużej złożoności mechanizmów i procesów tribologicznych, jak też z metodycznych trudności realizacji badań doświadczalnych. Badania nad kształtowaniem tribologicznych właściwości kompozytów są tym trudniejsze, im większa jest liczba ich składników. Baranovskij i in. [12] wykazali złożoność i trudności prognozowania właściwości wieloskładnikowych kompozytów. Stosując odpowiednie algorytmy badawcze, można zmniejszyć liczbę niezbędnych badań doświadczalnych w celu określenia ich optymalnych składów, ze względu na oczekiwane właściwości kompozytów. Do realizacji badań doświadczalnych wykorzystałem: teorię planowania eksperymentu ze statystyczną oceną wyników badań i matematyczną optymalizację. Zastosowanie planu sympleksowego (pkt 5.1.1) umożliwiło mi, przy możliwie najmniejszych kosztach i niedużym nakładzie pracy, wyznaczenie funkcyjnych zależności (modeli matematycznych) właściwości kompozytów od ich składu. Matematyczny opis, jako zbiór wielowymiarowych funkcji regresji, umożliwił analizę właściwości kompozytów za pomocą techniki komputerowej. Wykorzystałem ją, między innymi, do określenia optymalnego składu kompozytów ślizgowych, stosując matematyczne metody optymalizacji wielokryterialnej. Natomiast, na podstawie określonych doświadczalnie (stosując plan rotacyjny, pkt 5.1.2) ruchowych charakterystyk tribologicznych (zależnych od p , v , T_p) skojarzenia ślizgowego kompozyt-stal, mogłem określić także jego optymalne warunki tarcia.

Problematykę badawczą sformułowałem na podstawie analizy literaturowej nad stanem wiedzy dotyczącej wpływu napełniaczy na tribologiczne właściwości kompozytów polimerowych, a w szczególności nad stanem badań tribologicznych POM i jego kompozytów (rozd. 2). Problematyka badawcza dotyczy wpływu fizycznej modyfikacji POM jednocześnie wieloma napełniaczami na procesy zachodzące podczas tarcia technicznie suchego ze stalą i ich wpływu na tribologiczne właściwości takiego skojarzenia. Problematykę badawczą, hipotezę oraz cele i zakres badań przedstawiłem w rozdziale 4.

Wyniki badań tribologicznych kompozytów na osnowie POM ze stalą, w warunkach tarcia technicznie suchego, zamieściłem w punkcie 7.1. Wpływ poszczególnych napełniaczy na tribologiczne właściwości skojarzeń ślizgowych kompozyty POM – stal C45, przedstawiłem w formie wykresów przestrzennych i warstwicznych, przy-

datnych do analizy jakościowej i ilościowej. W rozdziale tym podałem także optymalne składy kompozytów POM ze względu na ich najkorzystniejsze właściwości tribologiczne w różnych warunkach wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia.

W badaniach nad fizyczną modyfikacją POM i jej wpływem na właściwości tribologiczne kompozytów dużą uwagę poświęciłem sygnalizowanej wcześniej złożoności tego problemu. Dlatego też, poza badaniami tribologicznymi, przeprowadzono badania fizykochemiczne WW i ślizgowej powierzchni kompozytów POM oraz niezbędne badania elementu współpracującego (rozd. 8). Dokonałem możliwie pełnej analizy i oceny wyników badań, poszukując i wyjaśniając związki przyczynowo-skutkowe. Związków tych poszukiwałem między: składem chemicznym kompozytów POM i warunkami tarcia a zachodzącymi zmianami struktury WW kompozytów podczas tarcia, jak również między wspomnianymi zmianami struktury WW kompozytów POM, a tribologicznymi właściwościami skojarzenia kompozyt-stal. W podsumowaniu (rozd. 9) wyjaśniłem mechanizm tarcia i zużywania kompozytów POM, potwierdzający postawioną hipotezę oraz sformułowałem najważniejsze wnioski, które podzieliłem na poznawcze, utylitarne i dotyczące kierunków dalszych badań.

2. WYBRANE ZAGADNIENIA TRIBOLOGII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Tarcie, według Lawrowskiego [171, 173], jest zjawiskiem najpowszechniej występującym w przyrodzie. Początki stosowania wiedzy tribologicznej sięgają jeszcze czasów starożytnych, gdzie już wówczas używano oliwy z oliwek do zmniejszenia oporów tarcia podczas transportu ciężkich elementów takich jak na przykład posągi [134]. Jednym z pierwszych badaczy zajmującym się problematyką tarcia był Leonardo da Vinci, który w 1508 roku stwierdził, że wartość współczynnika jest stała i wynosi $f = 0,25$ [217]. Największy rozwój tribologii nastąpił dopiero w XX w., a w 1966 r. *tribologia* została formalnie ukształtowana jako nauka [134]. Dynamiczny rozwój produkcji materiałów polimerowych w drugiej połowie ubiegłego stulecia [32, 91, 181, 303] spowodował, że niektóre z tych materiałów, a zwłaszcza ich kompozyty ślizgowe, z powodzeniem znalazły zastosowanie w budowie węzłów ślizgowych. Obecnie można już wyodrębnić dział tribologii – tribologię polimerów [217].

2.1. ROLA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH JAKO MATERIAŁÓW ŚLIZGOWYCH

Zainteresowanie polimerami, jako materiałami ślizgowymi, wynika z ich wielu ogólnie znanych zalet. Do najważniejszych zalet polimerów należą: mała gęstość, łatwość kształtowania elementów (np. przez wtrysk, prasowanie, odlewanie), odporność na korozję, zdolność tłumienia drgań mechanicznych, samosmarność i odporność na zatarcie we współpracy ze stalą bez smarowania. Niektóre polimery mogą też mieć inne, znamienne tylko dla nich właściwości. Na przykład PTFE jest prawie całkowicie odporny chemicznie [260, 276, 281–283, 298, 299, 303], natomiast POM ma stosunkowo dużą wytrzymałość zmęczeniową w szerokim zakresie temperatury (–50–100 °C) [11, 237, 242].

Lancaster [168] wymienia, w jakich przypadkach stosuje się materiały polimerowe na łożyska. Wtedy mianowicie, gdy:

- płynne smary nie są efektywne w przypadku szczególnych warunków eksploatacji, w wysokich albo niskich temperaturach, w agresywnych środowiskach itp.,
- stosowania smarów konwencjonalnych nie dopuszcza się w przypadku niebezpieczeństwa zagrożenia produktu lub środowiska,
- stosowanie smarów płynnych utrudnia eksploatację maszyn i urządzeń,
- dostęp środka smarującego w dostatecznym stopniu jest niemożliwy.

W takich sytuacjach powstaje tarcie twardych powierzchni po sobie. Doprowadza to do wzrostu współczynnika tarcia i zużycia współpracujących elementów oraz wzrostu temperatury trących powierzchni, co ma szczególne znaczenie dla wykorzystania materiałów polimerowych wykazujących się małym przewodnictwem cieplnym. Z tego powodu tylko nieliczne materiały polimerowe stosowane są jako materiały przeciwcierne.

Polimery nie są jednak wolne od wad, z których do podstawowych należy zaliczyć: małą przewodność cieplną, dużą rozszerzalność cieplną, stosunkowo dużą higroskopijność (i związaną z nią zmianę wymiarów), a także dużą wrażliwość na ciepło, w tym znaczne pogorszenie własności mechanicznych ze wzrostem temperatury [27, 112, 276]. Wpływ wymienionych wad, pogarszających poprawne funkcjonowanie węzłów ślizgowych, można znacznie ograniczyć lub nawet całkowicie wyeliminować przez odpowiednią modyfikację polimeru, polepszającą jego określone właściwości użytkowe.

2.1.1. METODY MODYFIKACJI WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Wyróżnić można kilka zasadniczych kierunków modyfikacji polimerów, ogólnie biorąc prowadzących do występowania w polimerze zmian chemicznych, fizycznych lub fizykochemicznych. Sam proces modyfikacji może być realizowany w różnych fazach wytwarzania, tzn. podczas produkcji polimerów, na etapie półfabrykatu, w czasie przetwórstwa lub po wykonaniu gotowego wyrobu. Modyfikacja polimeru może niekiedy następować samoistnie podczas użytkowania gotowego wyrobu z polimeru. Na przykład w polimerach stosowanych jako materiały ślizgowe zachodzą zmiany struktury WW podczas docierania, jak również w czasie ich późniejszej eksploatacji, które istotnie wpływają na właściwości tribologiczne skojarzenia ślizgowego [217, 279, 293].

Do najczęściej spotykanych sposobów modyfikacji polimerów należą:

- modyfikacja chemiczna, polegająca na ingerencji w chemiczną budowę makrocząsteczki; zastępowanie niektórych atomów lub grup innymi atomami czy grupami, kopolimeryzacja i mieszanie polimerów,

- obróbka cieplna (ewentualnie kondycjonowanie), powodująca najczęściej uporzędkowanie struktury nadcząsteczkowej polimeru, zwiększanie udziału fazy krystalicznej, przyspieszanie procesów relaksacji,

- modyfikacja samej WW polimerowego elementu, którą można uzyskać wieloma metodami, np.: implantacją jonami, różnego rodzaju napromieniowaniami [98], oddziaływaniem silnymi polami elektrycznymi, magnetycznymi lub środkami chemicznie aktywnymi, a także przez odkształcenia mechaniczne wywołane przez np.: dogniatanie, rolowanie, kulkowanie bądź przez obróbkę plastyczną, jak walcowanie czy kucie,

- modyfikacja fizyczna polegająca na wprowadzaniu do polimeru napełniaczy. Tworzone są w ten sposób kompozyty dwu- lub wieloskładnikowe. Matrycę kompozytu stanowi polimer bazowy, a napełniaczami mogą być różnego rodzaju materiały. Napełniacze mogą się różnić zarówno pod względem rodzaju materiału (np. metaliczne lub niemetaliczne, organiczne lub nieorganiczne itp.), postaci (dyspersyjne lub włókniste), jak też wielkości cząsteczek. Mogą być one wprowadzane w różnych zestawieniach i w różnej ilości [16, 122, 143, 161, 176].

Ostatnia z wymienionych metod, modyfikacja, jest stosunkowo szeroko rozpowszechniona i ma duże wykorzystanie w skali technicznej. Spowodowane jest to jej dużą skutecznością wpływu na zmiany własności i właściwości polimerów. Duże znaczenie ma również to, że nie wymaga ona ani znaczących dodatkowych kosztów, ani istotnych zmian w technologii i w przetwórstwie polimeru bazowego.

2.1.2. TWORZENIE POLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW ŚLIZGOWYCH

Dotychczas, nie ma jednoznacznej definicji kompozytów polimerowych i są one określane w różny sposób [303]. W literaturze technicznej kompozyty polimerowe obejmują dużą grupę materiałów zawierających co najmniej dwa składniki tworzące strukturę heterogeniczną dwu- lub wielofazową. W opisie kompozytów polimerowych pojęcie faza rozumiane jest nie w sensie termodynamicznym, lecz opisowym, w celu wyodrębnienia w materiale obszarów różniących się właściwościami. Heterogeniczność w przypadku polimerów nie jest pojęciem jednoznacznym, dlatego za kryterium heterogeniczności przyjęto graniczną wielkość cząstek zdyspergowanych (fazy nieciągłej), określoną na poziomie około 10^{-6} m. Rozróżnia się przy tym pojęcia makrokompozyty, gdy wymiar cząstek fazy zdyspergowanej jest większy od 10^{-6} m i mikrokompozyty, gdy wymiar cząstek fazy zdyspergowanej mieści się w granicach 10^{-8} – 10^{-6} m, [303]. Kompozyty polimerowe można zatem określić jako materiały o złożonej strukturze fizycznej, składającej się z fazy ciągłej – matrycy polimerowej (polimeru bazowego) oraz z jednej lub więcej faz nieciągłych, zdyspergowanych w matrycy. Kompozyty polimerowe są materiałami makroskopowo monolityczne, otrzymane w wyniku połączenia różnych składników. Właściwości ich są inne, lepsze w porównaniu z właści-

właściami każdego z użytych składników osobno lub jedynie zmieszanych i muszą być zależne od udziału objętościowego składników (faz) [34, 122, 303].

Własności i właściwości kompozytów tworzonych w wyniku fizycznej modyfikacji polimerów zależą od składu chemicznego (rodzaju matrycy polimerowej oraz rodzaju wprowadzanych napełniaczy) i struktury kompozytu, zależnej od postaci geometrycznej cząstek napełniaczy, ich wielkości, udziału ilościowego w kompozycie oraz technologii wytwarzania [16, 43, 52, 69, 122], 274]. Wybór odpowiednich napełniaczy do modyfikacji polimeru powinien wynikać z planowanych właściwości tworzonych kompozytów, kształtowanych ze względu na ich „adresowane” funkcje [96, 260]. Należy jednak przy tym uwzględniać własności polimeru bazowego, gdyż fizyczna modyfikacja polimeru wywołuje zmiany jego budowy nadcząsteczkowej. W przypadku niewłaściwie dobranych napełniaczy mogą także zachodzić w procesie wytwarzania kompozytów, jak również podczas ich późniejszego użytkowania, szkodliwe oddziaływania chemiczne lub fizyczne między napełniaczami i modyfikowanym polimerem. Prowadzić mogą one do pogorszenia niektórych właściwości matrycy polimerowej, co w konsekwencji pogorszy również właściwości użytkowe kompozytu. Szczególnie ważne jest to w przypadku modyfikowania polimeru jednocześnie wieloma napełniaczami [303]. Napełniacze wprowadzane łącznie mogą oddziaływać ze sobą i ich wpływ na zmiany w matrycy polimerowej może być różny. Nie można zatem w pełni polegać na wiedzy związanej z wpływem poszczególnych napełniaczy (wprowadzanych osobno) na zmianę własności kompozytów. Rzeczywiste własności wieloskładnikowych kompozytów mogą znacznie odbiegać od ich prognozowanych.

Briscoe i Tweedale w [34] zauważają, że identyfikacja tribologicznych właściwości polimerowych kompozytów ślizgowych jest niezwykle problematyczna i szczególnie złożona ze względu na zakres reakcji materiału, charakterystyczne rozpraszanie energii i specyficzne rodzaje zużywania występujące w wielofazowym materiale. Na przykład właściwości szkła i teflonu są z natury różne, wymagające oddzielnego koncepcyjnego ujęcia. Różnią się one sposobem zużywania i rozpraszania pracy tarcia, a ponadto wraz z trzecimi ciałami, modyfikując topografię współpracujących powierzchni ślizgowych, powodują dalszą złożoność procesu tarcia i zużywania. Stawiają oni więc pytanie: „Czy podstawowa wiedza z zakresu tribologii polimerów i ceramiki umożliwia określenie właściwości tribologicznych PTFE z napełniaczem szklanym?”. W odpowiedzi uważają, że elementarna wiedza tribologiczna może to zapewnić. Stwierdzenie to wynika z obecności pewnych dodatkowych nadrzędnych funkcji występujących w złożonym systemie (kompozycie), jednak wymagane są nowe i konkretne pomysły. Tanaka [258] przedstawia jednak kilka jeszcze nierozwiązanych problemów dotyczących tarcia materiałów polimerowych, dotyczących między innymi wpływu morfologii struktury i rozmiaru sferolitów na zużywanie semikrystalicznych polimerów, a także dotyczące związku między tribologiczną charakterystyką i warunkami współpracy ślizgowej polimerów, np. wpływ prędkości ślizgania i drogi tarcia, a także chropowatości współpracującego elementu na tarcie i zużycie różnych polimerów.

2.1.3. RODZAJE STOSOWANYCH NAPEŁNIACZY

Do fizycznej modyfikacji polimerów są stosowane różne rodzaje napełniaczy, które można klasyfikować na podstawie wielorakich kryteriów. Jednym ze sposobów klasyfikacji jest ich podział ze względu na rodzaj materiału. Innym sposobem klasyfikacji może być ich podział ze względu na kształt cząstek napełniacza.

Ze względu na pierwsze z wymienionych kryteriów klasyfikacji rozróżnia się podział na dwa zasadnicze rodzaje napełniaczy – metaliczne oraz niemetaliczne. Spośród najczęściej stosowanych napełniaczy metalicznych, zwykle o postaci proszkowej, można wymienić niektóre metale (np. cyna, miedź, ołów), stopy łożyskowe (np. brązy, mosiądze), tlenki niektórych metali (jak: Al_2O_3 , MgO , Cu_2O , TiO_2). Z napełniaczy niemetalicznych najczęściej stosowane są inne polimery (np. PTFE, PE, różne żywice), napełniacze mineralne (np. kreda, mika) oraz inne substancje, jak: MoS_2 , sadza, grafit, włókna węglowe, włókna szklane itp. Inną klasyfikacją napełniaczy, także ze względu na rodzaj materiału, jest ich podział oparty na kryterium składu chemicznego związku, według którego dzieli się je na organiczne i nieorganiczne [303].

Według kryterium kształtu napełniacze zasadniczo dzieli się na dyspersyjne, nazywane również proszkowymi (o postaci granulek, blaszek lub drobnych włókienek) i włókniste (włókna długie i włókna krótkie cięte). Wymienione odmiany napełniaczy mogą obejmować wszystkie wymienione wcześniej rodzaje materiałów, jeśli tylko pozwalają na to ich własności.

Napełniacze wprowadza się do polimerów w różnych celach. Mogą one poprawiać wybrane własności fizyczne, ułatwiać przetwórstwo polimeru, mogą obniżać cenę, albo też spełniać jednocześnie (kompromisowo) wybrane lub wszystkie te cele. Dobór liczby napełniaczy, ich rodzaju i postaci oraz ich ilościowy udział zależy od tego, jakie mają być docelowe właściwości kompozytu [96, 122, 303].

Lancaster [168] wskazuje, że napełniacze do polimerów wprowadza się w celu polepszenia ich własności mechanicznych i termofizycznych, ale mogą też w niektórych polimerach wpływać negatywnie na ich właściwości tribologiczne. Na przykład włókna szklane zwiększają wytrzymałość materiałów i przenoszenie obciążeń przez łożysko, ale jednocześnie mogą zwiększać wartość współczynnika tarcia i zmniejszać dopuszczalną prędkość ślizgania. Wyróżnia on [169] trzy grupy napełniaczy, które m.in. mają na celu:

- polepszyć własności mechaniczne, jak: azbest (obecnie niestosowany), włókna szklane, węglowe, tekstylne, mika, metale i tlenki metali,
- zredukować wartość współczynnika tarcia, jak: grafit, MoS_2 , cząsteczki i włókna PTFE,
- polepszyć własności cieplne, jak: brąz, srebro, węgiel lub grafit.

Za przykład korzystnego oddziaływania napełniaczy na polepszenie właściwości tribologicznych polimeru wymienia, w odniesieniu do niemodyfikowanego POM, kompozyt POM + 22% wagowo PTFE, co powoduje tylko nieznaczne pogorszenie

własności mechanicznych, ale istotne polepszenie właściwości tribologicznych, np.: zmniejszenie współczynnika tarcia na sucho po stali z wartości 0,20 do wartości 0,15 i prawie 4-krotne zmniejszenie współczynnika zużycia właściwego, a także zwiększenie iloczynu $p\nu$ w zakresie od 17 razy przy $\nu = 0,05$ m/s do 47 razy przy $\nu = 5$ m/s.

2.1.4. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZY WYBRANYMI NAPEŁNIACZAMI

W procesie tarcia wieloskładnikowych kompozytów polimerowych z elementem metalowym mogą zaistnieć różne oddziaływania między poszczególnymi składnikami współpracujących materiałów, wśród których wyróżnić można oddziaływania mechaniczne, fizyczne i chemiczne (określane jako reakcje tribochemiczne) [197–199, 210].

Z powodu chemicznej obojętności napełniacza szklanego (najczęściej cięte włókna lub mikrokulki szklane) nie występują reakcje chemiczne ani między tym napełniaczem i innymi składnikami kompozytu, ani też z metalowym elementem [247, 284]. Między wymienionymi składnikami głównie mogą występować oddziaływania o naturze mechanicznej. W celu uzyskania dobrego powiązania powierzchni napełniacza szklanego z polimerową matrycą, stosuje się preparacje najczęściej związkami krzemooorganicznymi – silanami, których ilość wynosi zwykle 0,3–3,5% masowo [161]. Natomiast między innymi napełniaczami metalicznymi i organicznymi w procesie tarcia mogą zachodzić łącznie oddziaływania mechaniczne, fizyczne i tribochemiczne [197, 216, 217].

Pocock i Cadman [199] prowadzili analizy metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC PTFE i jego mieszanin z metalami (Cu, Sn i Fe) oraz z ich tlenkami. Badania w zakresie temperatury do 500 °C wykazały przy 325 °C pik przemiany związanej z topnieniem PTFE, natomiast nie wykazały destrukcji PTFE. W badanym zakresie temperatury w układach binarnych mieszanin PTFE, z Cu, Ag, Fe, Zn i Pb, również nie stwierdzono żadnych reakcji. Jedynie dla mieszaniny 28% PTFE + 72% Sn wykazano duży wzrost temperatury po dłuższym czasie, wskazującą na ewidentną reakcję między Sn i PTFE (czego nie było w mieszaninie 65% Sn + 35% PTFE zawierającej mniejszą ilość Sn). Badania te ujawniły reakcje występujące między cyną i PTFE przebiegające w temperaturze 450 °C, tworzące w atmosferze tlenu SnO_2 , SnO_4 i SnF_4 , które są katalizowane przez miedź. Wykazano natomiast w przypadku Sn, Pb i Zn pik związany z ich topnieniem, których temperatura jest niższa niż 500 °C (Sn – 231,93 °C; Pb – 327,46 °C; Zn – 419,53 °C).

Krawiec [157, 160] badając kompozycje smarów plastycznych z proszkiem PTFE i miedzi lub PTFE i cyny wykazał, że wymienione napełniacze w procesie tarcia wywołują synergizm przeciwwuzyciowy i przeciwwzatarciowy. Synergizm między wymienionymi napełniaczami spowodowany był wymuszeniami procesu tarcia p i ν , w wyniku których następowały reakcje tribochemiczne. Na skutek oddziaływań mechanicznych i molekularnych, miedź lub cyna tworzyły na powierzchni współpra-

cujących stalowych elementów cienką warstewkę platerującą metal. Następnie wraz z produktami termicznego rozpadu PTFE, między innymi z bardzo reaktywnym tetrofluoroetylenem C_2F_4 , tworzyły one nowe warstewki będące związkami chemicznymi (prawdopodobnie kompleksami) zawierającymi pierwiastki miedzi, cyny siarki i fluoru lub cyny, siarki i fluoru (fluor pochodził z rozpadu PTFE, natomiast nieznaczne ilości siarki zawarte były w stali). Obecność wymienionych pierwiastków stwierdzono w badaniach metodą mikroanalizy rentgenowskiej.

W przypadku kompozytów na osnowie POM, którego temperatura topnienia wynosi $178\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura początku degradacji około $250\text{ }^\circ\text{C}$, czyli podczas tarcia średnia wartość temperatury współpracujących elementów nie może jej przekroczyć. W takiej stosunkowo niskiej temperaturze nie może nastąpić termiczny rozkład PTFE, który zachodzi w temperaturze $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. Jedynie lokalnie w styku nierówności współpracujących materiałów, może wystąpić tzw. *temperatura błysku*, przy której może dochodzić w niewielkich objętościach materiału zarówno do rozpadu PTFE, jak i degradacji POM z wydzieleniem między innymi gazowego formaldehydu CH_2O [151]. Niezależnie od występujących reakcji tribochemicznych między poszczególnymi składnikami kompozytu podczas tarcia następuje przenoszenie PTFE na powierzchnię ślizgową współpracującego elementu metalowego na zasadzie oddziaływań mechanicznych i adhezyjnych, co potwierdzono licznymi badaniami, m.in. [117, 125, 126, 145, 147, 188, 189, 255, 257, 274, 276, 277].

2.2. WYBRANE PROCESY TARCIA I ZUŻYWANIA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Przy tarcu materiałów polimerowych po metalach zachodzą różne oddziaływania fizyczne i chemiczne wynikające z wielofazowej ich struktury [197, 198, 217]. Oddziaływania te są związane z procesami zużycia matrycy polimerowej oraz poszczególnych napełniaczy. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na występowanie podczas tarcia wzajemnych oddziaływań między napełniaczami i polimerową osnową oraz na wiele oddziaływań występujących na powierzchni współpracujących tarciowo elementów. Właściwości kompozytów zależą w dużej mierze od wielkości cząstek napełniaczy oraz ich powierzchni, które wpływają na charakterystykę procesu tarcia. Twarde cząstki napełniacza, znajdujące się w strefie tarcia, powodują wzrost lokalnych naprężeń, a podczas tarcia przyczyniają się do zwiększenia ilości wydzielanego ciepła. Może to powodować zmianę procesów tarcia i zużycia w porównaniu do tych, które występują w polimerach niemodyfikowanych [276, 279, 301].

2.2.1. ROLA ADHEZJI W TARCII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Oddziaływania adhezyjne, w wyniku których podczas tarcia są formowane i niszczone szpewienia międzycząsteczkowe, wyjaśniane są na podstawie różnych teorii: mechanicznej, adsorpcyjnej, elektrycznej dyfuzyjnej czy chemicznej [92, 197, 198, 205, 211, 217].

Czichos [92] badał dominujący mechanizm adhezyjny i ścierny. Ustalił, że w parach ślizgowych polimer-polimer (ang. *pin on disc*) tarcie jest zdecydowanie związane z adhezją. Eksperymentalnie ustalono związek między energią powierzchniową badanych polimerów z energią adhezji różnych par, gdzie jako materiał próbki stosowano PTFE, PP, POM i PA66, a jako tarcze ANS (akrylonitryl–styren wg polskiego oznaczenia SAN) PS i PMMA. Natomiast w przypadku par ślizgowych polimer–stal w procesie zużywania występował dominujący mechanizm ścierny. Przeprowadzono badania próbek z następujących polimerów: PTFE, PE-HD, PET, PBT, POM, PA6, PA66 i PI, współpracujących z utwardzoną stalą AISI-SAE 52100 o chropowatości $Rz \sim 1 \mu\text{m}$. Określono, że istnieje wzajemny związek między występującym stanem naprężenia na powierzchni styku, a wytrzymałością na rozciąganie i pękanie badanych polimerów.

Erhard [105] stwierdza, że siłę wiązań międzycząsteczkowych materiałów polimerowych można wykorzystać do oceny wielkości tarcia ślizgowego jako jego składową adhezyjną. Wpływ adhezji na powierzchni styku ciał może być oceniany przez składową polarną i dyspersyjną energii powierzchniowej. Do określenia pracy adhezji różnych kombinacji materiałów polimerowych (PE-HD, PA6, PBTP, PMMA, POM, PS, PTFE, PVC, SAN) posłużyły pomiary kąta zwilżania; wykazał, że istnieje wykładniczy związek między pracą adhezji tych kombinacji materiałowych i współczynnikiem tarcia, określanym głównie przez siły adhezji. Przedstawia siłę tarcia F_F jako sumę składowej adhezyjnej siły $F_{F_{adh}}$ i składowej odkształceniowej (deformacyjnej) $F_{F_{def}}$. W przypadku POM zależność współczynnika tarcia μ_{Cm} od pracy adhezji W_{ab} wyznaczona doświadczalnie (tarcie technicznie suche, test ring-ring, $p = 0,09 \text{ N/mm}^2$, $v = 0,12 \text{ m/s}$), ma postać:

$$\mu_{Cm} = 0,108 + 4,9 \times 10^{-6} \exp(0,12W_{ab}) \quad (2.1)$$

POM wykazał najmniejszą pracę adhezji W_{ab} w skojarzeniu z PTFE wynoszącą 51,6 mN/m i była znacząco mniejsza w porównaniu do skojarzenia POM-POM, dla którego wynosiła ona 84,2 mN/m. Natomiast największą pracę adhezji POM miał w skojarzeniu z PA6 wynoszącą 88,9 mN/m. Niestety autorzy nie przeprowadzili pomiaru współczynnika tarcia skojarzenia POM-PTFE. Drugim polimerem pod względem najmniejszej pracy adhezji w skojarzeniu z POM okazał się PE-HD, który wynosił 72,1 mN/m. Podobną zależność intensywności zużywania od pracy adhezji potwierdzono doświadczalnie podczas tarcia POM z PE-HD (dla $p = 0,3 \text{ N/mm}^2$) in-

tensywność zużywania wynosiła około 0,2 $\mu\text{m}/\text{km}$, podczas gdy przy tarcu z PA6 wyniosła ona ponad 4 $\mu\text{m}/\text{km}$.

Rymuza [216, 219] określił teoretyczne i potwierdził eksperymentalne zależności między energią adhezji i szybkością zużywania polimeru podczas współpracy ze stalowym elementem. Podane wzory mogą być używane do przewidywania intensywności zużywania materiału polimerowego w miniaturowych łożyskach polimerowo-metalowych. Właściwa energia adhezji ze stalą dla POM-H wynosi $W_{\text{PS}} = 446,9 \text{ mJm}^{-2}$, a dla POM-C $W_{\text{PS}} = 406,7 \text{ mJm}^{-2}$ i jest znacznie większa niż podczas smarowania olejem, gdzie wynosi odpowiednio $W_{\text{PS,L}} = 54,5 \text{ mJm}^{-2}$ a dla POM-c $W_{\text{PS,L}} = 21,2 \text{ mJm}^{-2}$. Przedstawiona analiza zużywania w niesmarowanych i smarowanych miniaturowych łożyskach, w których stalowy czop współpracuje z polimerową tuleją, umożliwia za pomocą podanych wzorów prognozowanie ich zużycia. W pracy [220] przedstawiono wyniki badań zużywania niektórych stalowo-polimerowych łożysk o średnicy w zakresie 1–5 mm. Dyskusja dotyczy korelacji między niektórymi skutkami oddziaływań adhezyjnych i procesem zużywania polimerowych łożysk. Adhezyjne wiązania między trącymi powierzchniami decydują o właściwościach fizycznych tworzącej się przeniesionej warstewki (filmu) i wielkości cząstek zużycia, jako efekt interakcji współpracujących materiałów w obszarze tarcia. Wykazano korelację między skutkami oddziaływań adhezyjnych i wielkością zużywania, co potwierdziło hipotezę, że adhezja odgrywa dominującą rolę w procesie zużywania w polimerowych łożyskach.

Według *chemicznej teorii* adhezję objaśnia się [201, 217, 220] wystąpieniem w miejscu styku wiązań chemicznych, głównie kowalentnych lub jonowych. W procesie tarcia następuje ciągle formowanie i niszczenie szczepli adhezyjnych. Krawiec [157, 160] oraz Rymuza [217, 220] podają (za innymi autorami), że zakładając oddziaływania dyspersyjne (występującymi zawsze między dowolnymi ciałami), siłę wzajemnego oddziaływania, przypadającą na jednostkę powierzchni τ_m między dwoma kontaktującymi się ciałami przedzielonymi graniczną warstwą smarową, można określić jako

$$\tau_m = \frac{\hbar\omega_0(\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30})}{16\sqrt{2\pi}H_3(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})^{1/2}(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})^{1/2}[(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})^{1/2} + (\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})^{1/2}]} = \frac{A_{123}}{6\pi H^3} \quad (2.2)$$

gdzie: $\hbar = h/2\pi$; h – stała Planca, ω_0 – główna częstotliwość absorpcji dla wszystkich trzech dielektryków, ε_{10} , ε_{20} , ε_{30} – stałe (statyczne) dielektryczne materiałów, H – odległość między powierzchniami, A_{123} – stała Hamakera.

W przypadku tylko dwóch płaskich powierzchni zależność (2.2) ma postać [217]:

$$\tau_m = \frac{\hbar\omega_1\omega_2(\varepsilon_{10} - 1)(\varepsilon_{20} - 1)}{16\sqrt{2\pi}H^3(\varepsilon_{10} + 1)^{1/2}(\varepsilon_{20} + 1)^{1/2}[(\varepsilon_{10} + 1)^{1/2}\omega_1 + (\varepsilon_{20} + 1)^{1/2}\omega_2]} \quad (2.3)$$

W przypadku skojarzeń polimerów z metalami ($\varepsilon_{20} \rightarrow \infty$) do obliczeń siły oddziaływania przypadającej na jednostkę powierzchni, wykorzystuje się zależność [217]

$$\tau_m = \frac{\hbar(\varepsilon_{10} - 1)\omega_1}{16\sqrt{2\pi H^3(\varepsilon_{10} + 1)^{1/2}}} \quad (2.4)$$

W zależności od wartości stałych dielektrycznych siły oddziaływania międzycząsteczkowego charakteryzuje tzw. stała Hamakera, która jeśli jest dodatnia, to siły oddziaływania cząsteczkowego są przyciągające. Gdy natomiast jest ona ujemna, wówczas siły te są odpychające. W skojarzeniu PTFE ze stałą obliczona stała Hamakera [157] wynosi $5,23 \times 10^{-12}$ erg, podczas gdy dla skojarzenia miedzi ze stałą jest ona znacznie większa, wynosząca 46655,03 erg. Wynika z tego, że podczas tarcia materiałów, zawierających PTFE i cząstki miedzi lub ich obecności w strefie tarcia z elementem metalowym (np. stalą), będą tworzyły się warstewki na powierzchni metalu z tego materiału, który ma większą wartość stałej Hamakera. Podane wartości stałych Hamakera dla PTFE i miedzi jednoznacznie wskazują, że w pierwszej kolejności na powierzchniach współpracujących elementów będzie się tworzyła warstewka miedzi. Dopiero w drugiej kolejności, na platerującej stal powierzchni miedzi, będzie mogła się tworzyć warstewka PTFE [156–160].

2.2.2. TARCIE STATYCZNE I KINETYCZNE MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Tarcie statyczne i kinetyczne w przypadku par ślizgowych polimerowo-metalowych dobrze objaśnia *molekularno-mechaniczna teoria Kragielskiego* [173]. Według niej na rzeczywistych powierzchniach styku trących się ciał występują opory wywołane oddziaływaniem molekularnym oraz mechanicznym wywołane zahaczeniem się mikronierówności powierzchni tych ciał i ich wzajemnym wgłębianiu się. Siła tarcia F_t , która występuje podczas procesu poślizgu (lub w tarcniu statycznym podczas przejścia od stanu spoczynku do ruchu), zawiera adhezyjny i człon deformacyjny, zgodnie ze wzorem

$$F_t = F_a + F_d \quad (2.5)$$

gdzie: F_a – składowa molekularna (adhezyjna) siły tarcia, F_d – składowa mechaniczna (deformacyjna, odkształcenia) siły tarcia, i analogicznie, współczynnik tarcia wyrażony jest wzorem

$$\mu = \mu_a + \mu_d \quad (2.6)$$

gdzie: μ_a – składowa molekularna (adhezyjna) współczynnika tarcia, μ_d – składowa mechaniczna (deformacyjna, odkształcenia) współczynnika tarcia.

W tarciu statycznym (spoczynkowym) współczynnik tarcia statycznego μ_0 [173] jest stosunkiem siły tarcia statycznego F_{t0} do siły normalnej F_n .

Istotnymi czynnikami wpływającymi na wartość statycznego współczynnika tarcia, w przypadku materiałów polimerowych, są obok temperatury nacisk jednostkowy oraz czas postoju pary ślizgowej pod obciążeniem [209, 222, 279].

Vaziri, Stott i Spurr w [269] badali wartości współczynnika tarcia statycznego i kinetycznego par polimerowo-polimerowych. Współczynnik tarcia kinetycznego nie zależał od prędkości ślizgania i temperatury pod warunkiem, że wzrost temperatury tarcia nie powodował mięknięcia cieplnego polimeru. Współczynniki tarcia statycznego (par pozostawionych w styku przez noc) były zależne od adsorpcji lub desorpcji zachodzących między stykającymi się polimerów. Tarcie wzrastało dość regularnie wraz ze zwiększeniem się krytycznej energii powierzchniowej. Najmniejsze wartości współczynnika tarcia wykazał PTFE 0,12–0,15 a największe PMMA 0,25–0,34, natomiast POM osiągał wartość współczynnika tarcia 0,21–0,27 w zależności od rodzaju występującego styku (cylinder–cylinder lub płaszczyzna–płaszczyzna).

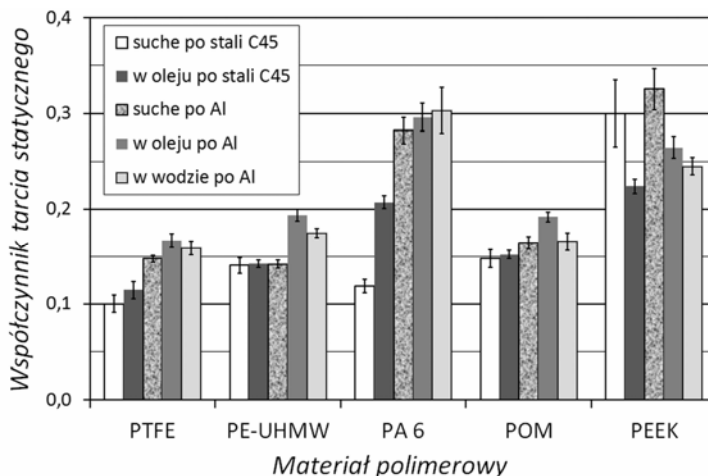
W pracy [39] określono wartości współczynnika tarcia statycznego PA6 i POM, które były skojarzone ślizgowo ze stałą C45 w stanie znormalizowanym, o twardości 190 ± 10 HB i parametrze chropowatości powierzchni $Ra = 0,4 \pm 0,05$ μm o śladach obróbki równoległych do kierunku tarcia, w warunkach tarcia technicznie suchego. Badania te dotyczyły określenia wpływu średniego nacisku powierzchniowego p i czasu stacjonarnego styku t_s obciążonego skojarzenia ślizgowego na wartość współczynnika tarcia statycznego μ_0 . Zgodnie z zależnością (2.5), w mikroobszarach rzeczywistego styku powierzchni dwóch partnerów tarciovych następuje zbliżenie się ich do siebie na wystarczającą odległość, aby wystąpiły wzajemne oddziaływania atomowe lub cząsteczkowe. Te wzajemne oddziaływania mogą mieć różną naturę w zależności od rodzaju skojarzonych materiałów. Mogą one być siłami elektrostatycznymi tego samego typu, które działają jako siły wiązań międzycząsteczkowych w samych polimerach, albo siłami dyspersyjnymi oddziaływań dipolowych (dipoli krótkotrwanie indukowanych jak w PTFE i PE lub dipoli trwałych, np. w POM lub wiązań mostków wodorowych (jak np. w PA). Siły te określają również energię powierzchniową materiałów polimerowych, a zatem i pracę adhezji. Podczas tarcia następuje kształtowanie się adhezyjnych oddziaływań na rzeczywistej powierzchni styku, a następnie ich zrywanie podczas ruchu względnego powierzchni stykających się ciał. Z procesem tym związane są straty energii, które można opisać za pomocą energii powierzchniowych materiałów pary czarnej.

Erhard [105] podał wartości pracy adhezji W_{ab} odniesionej do pola powierzchni styku różnych kombinacji polimerów. W odniesieniu do badanych polimerów ta praca adhezji skojarzenia PA6–PA6 wynosi 95 mN/m i jest ona znacząco większa niż skojarzenia POM–POM, dla którego wynosi ona 84,2 mN/m (dla porównania najmniejszą pracę

adhezji wynoszącą 37 mN/m wykazało skojarzenie PTFE-PTFE). W wymienionej pracy podano również, że współczynnik tarcia takich jednoimiennych skojarzeń materiałowych w warunkach tarcia technicznie suchego przy nacisku powierzchniowym $p = 0,09$ MPa i względnej prędkości poślizgu $v = 0,12$ m/s wynosi odpowiednio: $\mu_{PA6} \approx 1,25$ dla PA6–PA6, $\mu_{POM} \approx 0,40$ dla PA6–PA6 i w celu porównania $\mu_{PTFE} \approx 0,12$ dla PTFE–PTFE. Składowa deformacyjna siły tarcia (2.5) pojawia się już w momencie formowania się mostków styku (rzeczywistej powierzchni styku), w których następuje odkształcanie segmentów cząsteczek. Jest to dynamiczny proces wiążący się ze stratami energii wskutek histerezy. W przypadku skojarzenia materiałów mających wyraźnie różny moduł sprężystości następuje wnikanie mikronierówności twardej powierzchni w powierzchnię materiału bardziej miękkiego [105]. Podczas ruchu względnego generowana będzie praca tarcia związana z niszczeniem (np. mikroskrawaniem) i przemieszczaniem materiału warstwy wierzchniej (np. rysowanie, bruzdowanie). Zarówno składowa adhezyjna, jak i składowa deformacyjna istotnie zależą od chropowatości powierzchni trących się materiałów. Zwłaszcza istotne jest to w przypadku tarcia suchego skojarzeń typu polimer-metal, dla których istnieje optymalna chropowatość powierzchni metalowej, przy której występują najkorzystniejsze właściwości tribologiczne [76–78, 274–279]. Kiedy metalowa powierzchnia jest zbyt gładka, wówczas dominują oddziaływania adhezyjne, natomiast przy dużej chropowatości powierzchni ślizgowej metalowego elementu dominować będzie składowa deformacyjna siły tarcia. Należy zaznaczyć, że różne gatunki polimerów wykazują inną optymalną chropowatość metalowego współpartnera ślizgowego [37, 77, 277]. Innym ważnym zagadnieniem związanym z tarciem polimerów z metalowym elementem jest zjawisko selektywnego przenoszenia materiału. Podczas tarcia, na skutek przenoszenia najczęściej materiału z polimeru na powierzchnię współpracującego elementu, w istocie występuje tarcie polimeru po polimerze [276]. W zależności od rodzaju skojarzenia polimer–metal efekt ten może powodować pozytywne lub negatywne skutki tarcia.

Wieleba i in. [279, 280] przedstawili wyniki badań współczynnika tarcia statycznego różnych niemodyfikowanych polimerów inżynierskich w skojarzeniu ze stalą C45 lub aluminium, po wstępnym docieraniu par ślizgowych, w warunkach bez smarowania oraz w obecności oleju i wody (rys. 2.1).

Podczas tarcia technicznie suchego polimery, charakteryzujące się zdolnością do tworzenia na elemencie metalowym warstewki przeniesionego polimeru, takie jak PTFE, PA6, PE-UHMW i POM, wykazywały małą wartość współczynnika tarcia. Wynikało to z tego, że cienka warstewka na powierzchni ślizgowej metalowego elementu zmniejszała oddziaływania adhezyjne między stykającymi się materiałami, wobec czego składowa adhezyjna siły tarcia (2.5) miała mniejszy udział w wypadkowej sile tarcia skojarzenia. W obecności środka smarnego (oleju lub wody), a więc podczas tarcia mieszanego, o sile tarcia decyduje głównie zwilżalność cieczą powierzchni współpracujących elementów [279]. Polimerami najmniej wrażliwymi na warunki współpracy w kontakcie ich wpływu na współczynnik tarcia statycznego są PTFE,



Rys. 2.1. Współczynnik tarcia statycznego niemodyfikowanych polimerów inżynierskich w różnym środowisku tarcia ($p = 0,9-1,0$ MPa, $T_0 = 24$ °C, $t_p = 60$ s) [279, 280]

PE-UHMW i POM, co wynika z ich małej pracy adhezji W_{ab} polimer-polimer podczas tarcia bez smarowania oraz małej zwilżalności powierzchni styku w obecności cieczy smarującej.

Benabdallah [20] przedstawił wyniki badań współczynnika tarcia statycznego POM-H i jego dwa kompozyty: jeden zawierający 2% oleju silikonowego, a drugi zawierające żywicę aramidową Kevlar oraz stabilizowany termicznie PA66 w zależności od obciążenia normalnego, czasu spoczynku przed poślizgiem, pozornej powierzchni styku i smarowania przez wodę i olej parafinowy, przy dwóch rodzajach współpracującego elementu ze stali AISI 1045 i ze stopu aluminium 6061 o chropowatości $Rz = 1,74$ i $1,68$ μm . We wszystkich badanych skojarzeniach materiałów największe wartości współczynnika tarcia statycznego zaobserwowano przy małym obciążeniu normalnym, po czym wraz ze zwiększeniem obciążenia następowało jego gwałtowne zmniejszenie, aby następnie od pewnej wartości obciążenia ustabilizować się na prawie stałym poziomie, a większe wartości współczynnika tarcia statycznego występowały podczas współpracy z elementem aluminiowym. W obu przypadkach skojarzeń największe wartości współczynnika tarcia statycznego wykazywał PA66. Modyfikowane odmiany POM wykazywały mniejsze wartości współczynnika tarcia statycznego, zwłaszcza dla małych wartości obciążenia normalnego, w porównaniu do niemodyfikowanego POM i PA66. Najmniejsze wartości współczynnika tarcia statycznego w skojarzeniu ze stopem aluminiowym wykazał POM zawierający olej silikonowy, a w skojarzeniu ze stalą POM z zawartością żywicy Kevlar. Wykazano także, że zwiększenie czasu styku pod obciążeniem powoduje wzrost wartości statycznego współczynnika tarcia, natomiast wraz ze wzrostem przyspieszenia podczas przejścia

ze spoczynku do ruchu powoduje zmniejszenie statycznego współczynnika tarcia. Efekt ten wyraźnie wskazuje, że wzrost tarcia statycznego nie tylko jest zależny od wzrostu czasu styku powierzchni, ale także od zjawiska spadku modułu sprężystości w mikroobszarach rzeczywistego styku ze względu na ich reologiczne odkształcenia. Niemodyfikowany POM, który ma mniejszą sztywność od POM zawierającego Kevlar, wykazał w porównaniu do tego kompozytu wyższe tarcie statyczne. Podczas smarowania wodą i olejem parafinowym nastąpił zwiększa się tarcie statyczne, w porównaniu z tarcie suchym, spowodowane powstawaniem sił menisku. Grubsza warstwa adsorbowanej cieczy w przypadku oleju parafinowego, który sprzyja powstawaniu nowych połączeń, wyjaśnia większą adhezję, co oznacza, że oddziaływania chemiczne na powierzchni styku mają istotny wpływ na wielkość wzrostu tarcia statycznego z powodu smarowania.

2.2.3. TARCIOWE PRZENOSZENIE MATERIAŁU W PARACH POLIMER–METAL

Badania procesu przenoszenia materiału podczas współpracy tarciowej materiałów polimerowych z elementami metalowymi, jak też z innymi materiałami (polimerowymi, ceramicznymi) są bardzo ważne z perspektywy identyfikacji zachodzących mechanizmów tarcia i zużywania, w celu przeciwdziałania negatywnym skutkom tarcia [200]. Wiele badaczy zajmuje się tym zagadnieniem, a niektóre rezultaty tych prac badawczych, głównie odnoszących się do POM i jego kompozytów, przedstawiono dalej.

Mergler i Schaake [189] wykazali, że przenoszenie materiału jest ważnym czynnikiem w zachowaniu ślizgowym polimerów, ponieważ reguluje przebiegiem tarcia i zużywania w czasie. Niewiele jednak było wiadomo o pierwszych etapach przenoszenia materiału, dlatego pomiary zostały przeprowadzone podczas tarcia ślizgowego materiału polimerowego POM-C (kopolimer formaldehydu) po stali. Przenoszenie materiału polimerowego badano podczas tarcia realizowanego za pomocą urządzenia *pin-on-disc* po elemencie stalowym lub polimerowym. Skaningowa mikroskopia elektronowa wykazała, że przeniesienie polimeru jest inicjowane przez mechaniczne blokowanie polimeru przez chropowatości metalu. Ujawniono, że powstające drobne cząstki produktów zużycia były następnie rozmywane podczas współpracy na ścieżce tarcia próbki na powierzchni współpracującego elementu (dysku). W badaniach uzyskano mało zwartą warstewkę przeniesionego polimeru. Mikronierówności powierzchni metalu rysowały powierzchnię polimeru, co utrudniało badania. Współczynnik tarcia POM-C po stali nierdzewnej na początku współpracy był relatywnie mały na poziomie 0,2 i następnie wzrastał (0,4 do prawie 0,6) po 20 godzinach współpracy ślizgowej z powodu przenoszenia materiału. Taki stosunkowo duży współczynnik tarcia (0,33–0,48) występował również, gdy

POM-C ślizgał się po POM-C, co potwierdza, że wzrost współczynnika tarcia wykazany podczas współpracy ze stalą był wynikiem przenoszenia materiału. Badania pary ślizgowej POM-C po POM-C wykazały dość duże różnice w intensywności zużywania próbki polimerowej.

Najwięcej badań procesu przenoszenia materiału podczas tarcia materiałów polimerowych poświęcono PTFE. Cadman i Gossedge [36] wykazali, że podczas tarcia PTFE na powierzchni współpracującego metalu tworzy się warstewka przeniesionego PTFE o grubości 6 nm, co mieści się w zakresie grubości 3–10 nm postulowanej wcześniej przez innych badaczy [255, 257].

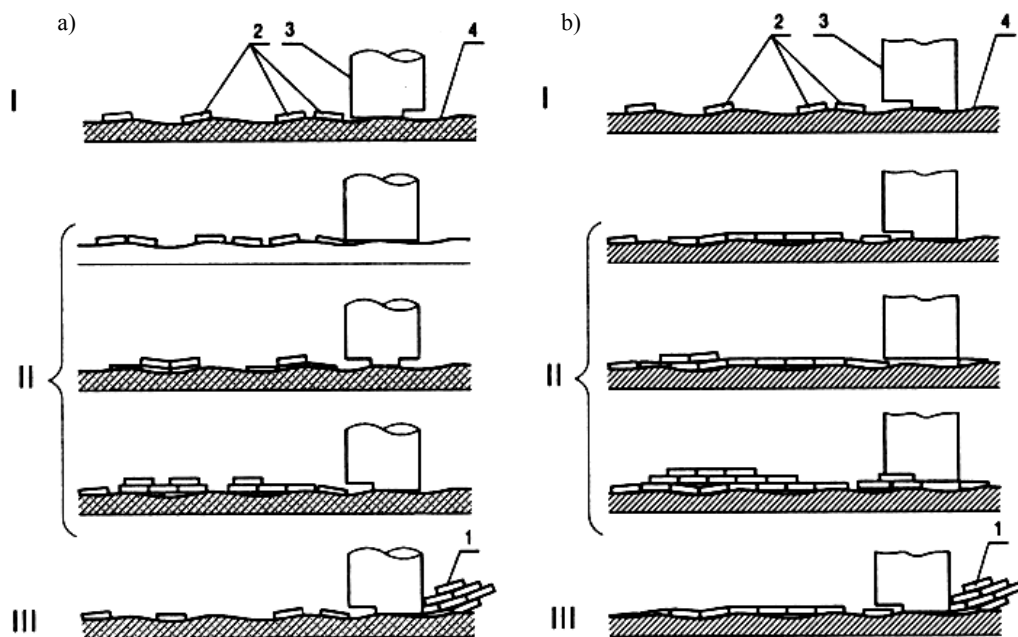
Gong, Zhang, Xue i Wang [125] przeprowadzili metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów analizę warstewki PTFE przeniesionej w procesie tarcia na powierzchnię stali węglowej, aluminium i miedzi. Wykazano zachodzące reakcje tribochemiczne przeniesionej warstewki PTFE z żelazem i aluminium, natomiast nie stwierdzono reakcji dla skojarzenia PTFE z miedzią. Nie stwierdzono wpływu tribochemicznych reakcji na uzyskane wielkości zużywania PTFE. Innymi słowy, intensywności zużywania PTFE podczas tarcia z powierzchniami różnych metali były prawie takie same. Stwierdzono natomiast, że pomiędzy pierwszą warstewką przeniesionego PTFE i aktywną powierzchnią metaliczną występują wiązania chemiczne, a nie oddziaływania van der Waalsa i że te wiązania z metalem są tworzone przez atomy fluoru, a nie atomy węgla.

Ci sami autorzy [126] przedstawili dwa fizyczne modele zużywania adhezyjnego PTFE i kompozytów PTFE zawierających różne napełniacze. Pierwszy z tych modeli odnosił się do przypadku współpracy materiałów polimerowych z powierzchniami materiałów charakteryzujących się małą aktywnością chemiczną (np. szkło, drewno, miedź), natomiast drugi model dotyczył współpracy z materiałami o dużej aktywności chemicznej (np. cynk, aluminium, żelazo). W pierwszym modelu proces przenoszenia PTFE złożony jest z trzech etapów:

- zapoczątkowanie przenoszenia wynikające z łatwego poślizgu pomiędzy warstewkami PTFE i powstawanie na powierzchni tarcia płatków PTFE,
- powiększanie się przenoszonych cząstek PTFE przez przemieszczanie się ich po powierzchni tarcia, gdyż przy małej aktywności chemicznej materiału współpracującego cząstki oddziałują z nim przez oddziaływania Van der Waalsa,
- odrywanie się płatków PTFE od powierzchni elementu współpracującego po osiągnięciu przez płatki PTFE wielkości granicznej i usunięcie ich z powierzchni tarcia, jako produktu zużywania PTFE dzięki tarcowemu oddziaływaniu współpracującego elementu.

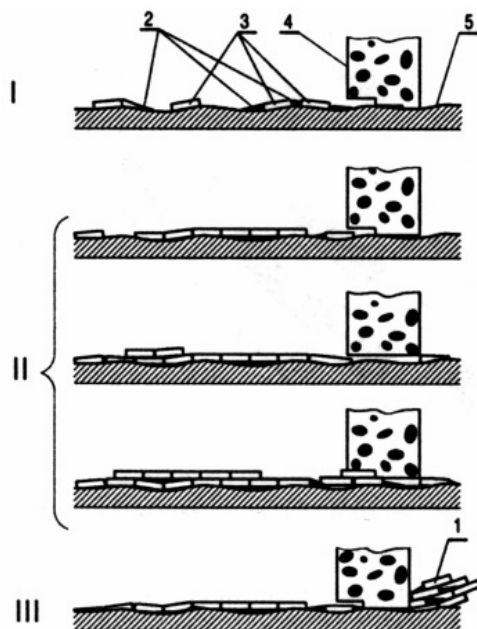
Drugi model, dotyczący tarcia PTFE z aktywnymi chemicznie materiałami, różni się od pierwszego jedynie tym, że pierwsza warstewka PTFE naniesiona na powierzchnię współpracującego tarcowo materiału jest silnie z nią związana. Przemieszczanie się tej warstewki podczas tarcia po powierzchni ślizgowej jest utrudnione. Dopiero następne przeniesione warstewki PTFE tworzące powłokę na powierzchni

tarcia są słabiej z nią związane. Podczas tarcia te kolejne warstewki PTFE po osiągnięciu pewnej grubości, przy której oddziaływania pomiędzy płatkami PTFE są już bardzo słabe, mogą się łatwo przemieszczać między powierzchniami współpracujących materiałów, tworząc produkty zużycia, które następnie usuwane są poza strefę tarcia (rys. 2.2).



Rys. 2.2. Model zużycia adhezyjnego PTFE [126] podczas tarcia z materiałami o małej (a) i o dużej (b) aktywności chemicznej: 1 – produkty zużycia, 2 – płyty PTFE, 3 – próbka PTFE, 4 – współpracujący element; I, II, III – etapy przenoszenia materiału (opis w tekście) [276]

Autorzy tych badań zaproponowali także model zużycia kompozytów PTFE zawierającego proszki metali, w którym zmniejszenie zużycia kompozytów wynika z oddziaływań napełniaczy ułatwiających przenoszenie obciążenia przez polimerową matrycę oraz przenoszenie metalu z kompozytu na powierzchnię ślizgową współpracującego elementu. Tworząca się metaliczna warstewka, silnie przylegająca do podłoża na skutek dyfuzji atomów podczas początkowego procesu przenoszenia i dzięki wiązaniom metalicznym, umożliwia utrzymanie się grubszej powłoki PTFE na powierzchni współpracującego elementu. Cząstki metalu są także wypychane pomiędzy przenoszone warstwy tworząc strukturę wielowarstwową, która zwiększa adhezję przeniesionej warstewki do podłoża. Model ten, poza przedstawionymi różnicami, podobny jest do modelu zużycia nienapełnianego PTFE (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Model zużywania adhezyjnego napełnianego PTFE [126] podczas tarcia z materiałami o małej i o dużej aktywności chemicznej: 1 – produkty zużycia, 2 – płyty PTFE, 3 – próbka PTFE, 4 – współpracujący element, I, II, III – etapy przenoszenia materiału (opis w tekście) [276]

Kar i Bahadur w [147] przeprowadzili badania rozkładu wymiarów cząstek produktów zużycia różnych polimerów podczas tarcia po stali dla różnych obciążeń. Badanie mikroskopowe luźnych cząstek produktów zużycia wykazały, że przypominały spłaszczone elipsoidy, a ich wielkość nie była silnie uzależniona od obciążenia. Stwierdzono, że grubość cząstek produktów zużycia polimerów waha się w zakresach: 0,344–2,064 μm dla PE-HD; 0,509–5,656 μm dla PTFE; 0,258–2,867 μm dla POM i 0,688–7,644 μm dla PP. Mniejsza grubość cząstek odpowiadała produktom zużycia, które wysunęły się z pomiędzy trących powierzchni, jak tylko zostały one utworzone. Jeśli zostały one uwięzione między powierzchniami ślizgowymi i mogły następnie oddziaływać z powierzchnią polimeru, wówczas ich rozmiar był większy.

Sviridyonok, Belyj, Smurugov i Savkin [249] przedstawili badania procesu przenoszenia materiału podczas wzajemnych oddziaływań tarciovych materiałów polimerowych. Do badań wybrali polimery o różnym napięciu powierzchniowym (o dużej adhezji) i polarności: PTFE-18,5 i PE-31 (o małej adhezji), PMMA-39, PET-43 (PETP-politeraftalan etylenu) i PCA około 46 dyn/cm (polikaproamid) o średnim i dużym napięciu powierzchniowym. Wykazali, że w trakcie oddziaływań tarciovych zachodzi przenoszenie materiału z polimeru mniej polarnego (np. PTFE) na bardziej polarny (szacowany kątem zwilżania) i wówczas intensywność procesu

przenoszenia zwiększa się. Wydaje się, że mechanizm przenoszenia polimerów o dużej polarności zależy od procesów tworzenia się i wzajemnego oddziaływania swobodnych rodników na powierzchniach trących. Stwierdzono, że podczas tarcia PTFE z PE ośrodkami przenoszonych warstw PTFE są w większości przypadków mikroskopijne nierówności wierzchniej warstwy PE lub pojedyncze mikronierówności powierzchni, gdzie podczas tarcia wytwarzają się lokalnie wysokie temperatury. Przypuszczają, że w tych obszarach występuje nie tylko wiązanie chemiczne, lecz także mechaniczne jednowarstwowe osadzanie się przenoszonego polimeru. Z powodu małej energii powierzchniowej obu polimerów przenoszenie polega jedynie na osadzaniu się oddzielnych mikrocząstek, nie tworzące ciągłej warstewki, tylko zarodki, które łatwo są usuwane ze strefy tarcia, gdy warstwa przeniesiona osiągnie krytyczną grubość. Skojarzenie PTFE z polimerem o dużej polarności, jakim jest PET, spowodowało, że na powierzchni PET tworzą się większe cząsteczki PTFE niż na PE. Powierzchnia tarcia PET jest gęściej pokrywana przez PTFE, wytrzymałość przenoszonych cząsteczek PTFE zwiększa się, a częstotliwość ich usuwania ze strefy tarcia zmniejsza się. Zjawiska te nasilają się jeszcze bardziej wyraziście po zwiększeniu polarności współpracującego tarciowo polimeru, jakim jest polikaproamid, na którego powierzchni utworzyła się mocna ciągła warstewka PTFE o grubości 1 μm i nie obserwowano uformowanych cząstek produktów zużycia polimerów. Zwiększająca się amorfizacja warstwy wierzchniej PCA, zachodząca na skutek mechanicznej destrukcji cząsteczkowej polimeru, wskazuje na możliwość tworzenia się podczas tarcia rodników o dużej reaktywności (typu $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-$), które mogą brać udział w przenoszeniu materiału. Możliwość występowania swobodnych reakcji rodnikowych w interakcjach tarciowych wykazało wiele badaczy [156–160, 197, 198].

Tanaka i Ueda [255], badając wpływ temperatury i prędkości ślizgowej na tarcie i zużycie PTFE zakresie temperatur 280–380 °C, wykazali, że zmiany wartości współczynnika tarcia ślizgowego wraz ze wzrostem prędkości ślizgania były podobne w zakresie temperatur powyżej i poniżej temperatury topnienia. Natomiast intensywność zużywania zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury w zakresie powyżej temperatury topnienia. Mechanizm zużywania PTFE powyżej jego temperatury topnienia zidentyfikowano na podstawie badania mikroskopowych powierzchni ciernych. Na powierzchni ślizgowej PTFE tworzy się warstewka grubości około 25 nm w wyniku niszczenia pasmowej budowy PTFE, a następnie jest ona przenoszona na powierzchnię ślizgową współpracującego elementu. Modele tworzenia i przenoszenia warstewki PTFE są podobne do przypadku tarcia PTFE poniżej temperatury topnienia.

Yang i Hirvonen [288] stwierdzili na podstawie badań, że grubość przeniesionej warstewki PTFE podczas tarcia technicznie suchego po stali nierdzewnej nie zależy od liczby przejść próbki po ścieżce tarcia, lecz zależy od temperatury tarcia, która zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury.

Yamada [287] proces przenoszenia materiału badał podczas tarcia różnych kombinacji skojarzeń polimer–polimer. Badanymi polimerami były PTFE, PE-HD, PP, POM-

C i PA6. Autor wnioskuje, że intensywność zużywania właściwego polimeru podczas tarcia ślizgowego po innym polimerze wzrasta wraz ze zwiększeniem gęstości energii kohezji polimeru, z którym współpracuje tarciowo. Stwierdzenie to jest jednak w sprzeczności do niektórych podanych wyników badań. Na przykład POM o gęstości energii kohezji, wynoszącej 100 cal/cm^3 , podczas tarcia po PTFE, o gęstości energii kohezji wynoszącej 38 cal/cm^3 , ma większe zużycie niż podczas tarcia po PA6, którego gęstość energii kohezji wynosi 161 cal/cm^3 . Również w przypadku wartości współczynnika tarcia podana zależność w niektórych skojarzeniach odstaje od tej reguły, zwłaszcza podczas tarcia jednoimiennych polimerów po sobie, kiedy współczynnik tarcia jest największy (poza skojarzeniem PTFE-PTFE, które charakteryzowało się najmniejszym współczynnikiem tarcia poniżej 0,1). Warto natomiast podkreślić, że podczas tarcia wszystkich badanych polimerów po PTFE tworzy się powłoka z przeniesionego PTFE na tych polimerach, która bardzo skutecznie zmniejsza tarcie niezależnie od stopnia pokrycia. Podczas tarcia skojarzenia POM–POM wartość współczynnika tarcia wynosiła około 0,45, podczas gdy w czasie tarcia POM–PTFE wynosiła nieco powyżej 0,1.

2.2.4. WPLYW WARUNKÓW PROCESU TARCIA NA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE

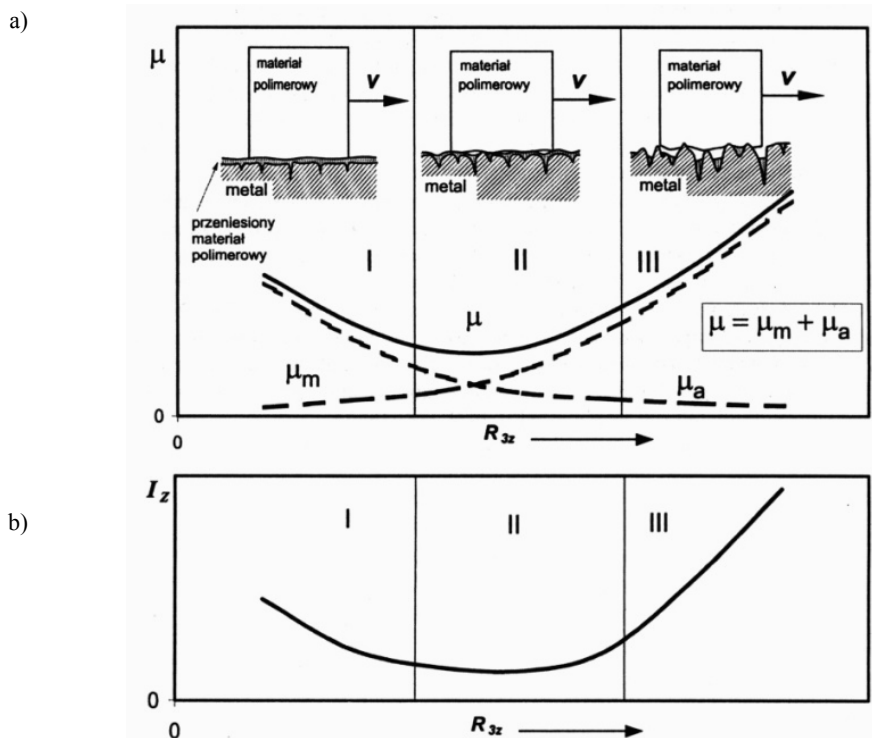
Na przebieg procesu tarcia i zużywania w parach ślizgowych typu metal–polimer wpływa wiele czynników. Są one związane ze stanem powierzchni metalowej współpracującego elementu oraz z parametrami ruchowymi. Do pierwszej grupy można zaliczyć chropowatość powierzchni, twardość elementu oraz zdolność do tworzenia filmu polimerowego, czyli warstewki polimeru przeniesionej podczas tarcia na metalowy element [59, 109, 278, 292, 296]. Do drugiej grupy należy temperatura tarcia, prędkość ślizgania i nacisk powierzchniowy [14, 31, 64, 68, 173, 186, 196, 217, 221, 276].

Znajomość czynników wpływających na rodzaje i intensywność zużywania materiałów jest ważnym elementem podczas konstruowania maszyn i urządzeń. Poznanie i zrozumienie tych procesów ułatwia zredukowanie skutków tarcia, czyli zmniejszenie zużywania, a więc także zwiększenie trwałości węzłów tarcia [172, 217, 277, 279].

2.2.4.1. WPLYW STANU POWIERZCHNI WSPÓLPRACUJĄCYCH MATERIAŁÓW

Stan powierzchni materiałów metalowych, zwykle współpracujących z materiałami polimerowymi, ma bardzo duży wpływ na właściwości tribologiczne par ślizgowych. Z wielu wielkości charakteryzujących stan powierzchni metalowego elementu największe znaczenie mają topografia powierzchni ślizgowej i twardość. Topografia najczęściej charakteryzowana jest przez parametr chropowatości R_a oraz strukturę i kierunkowość śladów obróbki. Od chropowatości powierzchni, a także w pewnym zakresie od twardości zależy zarówno wartość składowej mechanicznej, jak i adhezyjnej siły tarcia (2.5).

Od chropowatości zależy rzeczywista powierzchnia styku (RPS), jako suma powierzchni elementarnych miejsc dyskretnego styku mikronierówności dwóch ciał, zachodzi bezpośrednie oddziaływanie sił [217]. Twardość metalowego elementu współpracującego z materiałem polimerowym, jako miara umocnienia materiału, ma związek ze stanem naprężeń własnych w materiale i, co jest z tym związane, ułatwia ocenę energii powierzchniowej. Reasumując, ze wzrostem twardości powierzchniowej materiału rośnie wartość energii powierzchniowej. W ujęciu tribologicznym występowanie energii swobodnej powoduje wzbudzenie atomów warstwy powierzchniowej, zwiększenie strukturalnej i termodynamicznej niestabilności atomów warstwy powierzchniowej oraz zwiększenie ich aktywności chemicznej [174]. Wywiera to określony wpływ na wzajemne oddziaływanie powierzchni polimer–metal, inicjując dyfuzję sorpcję, adhezję, odkształcenia powierzchniowe i objętościowe [59]. W odróżnieniu jednak od wymuszeń zewnętrznych, wywołujących analogiczne efekty, energia powierzchniowa występuje tu jako energia wewnętrzna układu.

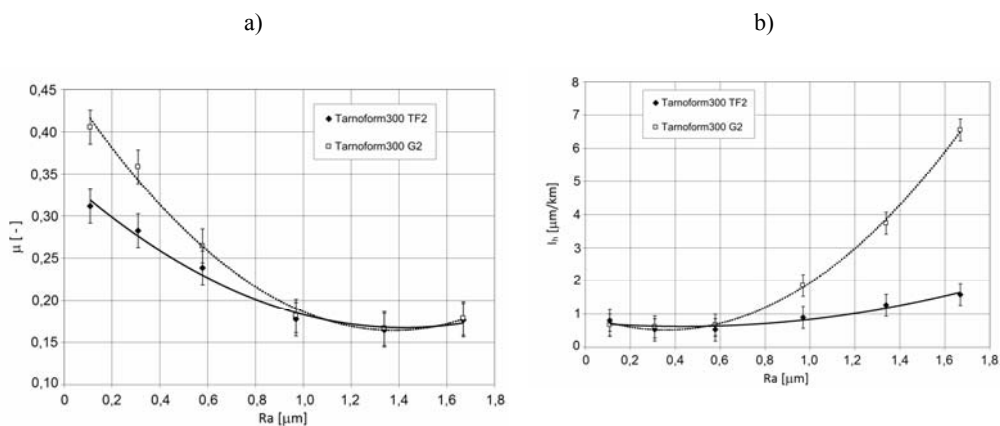


Rys. 2.4. Ogólna zależność wpływu chropowatości powierzchni metalowego elementu w procesie formowania i utrzymywania warstewki polimeru na powierzchni metalu: a) współczynnik tarcia μ , b) intensywność zużycia I_z ; I, II, III – zakresy chropowatości, które się różnią dla poszczególnych polimerów [274]

Wieleba [275, 278] przedstawił schemat wpływu chropowatości powierzchni ślizgowej stalowego elementu na właściwości tribologiczne materiałów polimerowych (rys. 2.4), co jest zgodne z podanym wywodem. Na gładkich powierzchniach stalowego elementu dominujące jest tarcie i zużywanie adhezyjne, a na chropowatych powierzchniach dominujący jest ścierny mechanizm tarcia i zużywania. Każdy materiał polimerowy osiąga optymalne właściwości tribologiczne przy określonej wartości parametru chropowatości powierzchni stalowego elementu współpracującego z nim.

W [76, 78] przedstawiono wpływ parametru chropowatości R_a stalowego elementu na wartość współczynnika tarcia i intensywność zużywania liniowego kompozytów POM zawierających masowo 10% proszku PTFE (Tarnoform 300 TF2) lub 10% proszku PE-UHMW (Tarnoform 300 G2), współpracujących ze stałą C45 w warunkach tarcia technicznie suchego (rys. 2.5). Podczas tarcia o nacisku jednostkowym $p = 1$ MPa i prędkości ślizgania $v = 1$ m/s, określono dla obu kompozytów wartości parametru chropowatości R_a powierzchni ślizgowej stalowego elementu, w celu zapewnienia korzystnych właściwości tribologicznych:

- ze względu na minimalną wartość współczynnika tarcia, wartość parametru chropowatości powierzchni stalowej powinna wynosić $R_a = 1,2\text{--}1,5 \mu\text{m}$,
- ze względu na najmniejsze wartości intensywności zużywania wartość parametru chropowatości powierzchni stalowej wynosi $R_a = 0,2\text{--}0,5 \mu\text{m}$.



Rys. 2.5. Wpływu chropowatości powierzchni R_a stalowego podczas tarcia POM na wartość: a) współczynnika tarcia μ , b) intensywność zużywania I_h [76, 78]

Akkurt [6] badał wpływ chropowatości powierzchni bocznej zębów w stalowych kołach zębatych współpracujących z tworzywem acetalowym. Z uzyskanych charakterystyk zużywania wynika, że najkorzystniejszą wartością chropowatości jest $R_a = 0,26 \mu\text{m}$, w której zużywanie jakkolwiek nie jest najmniejsze, ale jest stabilne w czasie 10 godzin współpracy. Przy mniejszej chropowatości $R_a = 0,09\text{--}0,11 \mu\text{m}$

po około 7 h współpracy następuje gwałtowne zwiększenie zużycia, natomiast przy parametrze chropowatości $Ra = 0,56 \mu\text{m}$ już od początku występuje gwałtowne zużycie, które po około 2 godzinach nieco zmniejsza się, ale i tak jest ponaddwukrotnie większe niż dla $Ra = 0,26 \mu\text{m}$. Obserwacje te potwierdzają ogólną zależność przedstawioną na rysunku 2.4.

Quaglioni, Dubini, Ferroni i Poggi [212] badali wpływ chropowatości powierzchni elementu stalowego na wartość współczynnika tarcia podczas współpracy w warunkach tarcia suchego w sinusoidalnym ruchu posuwisto-zwrotnym z niektórymi najczęściej stosowanymi tworzywami konstrukcyjnymi. Badania prowadzono dla różnych wartości nacisku: 20; 30; 35 MPa i prędkości ślizgania: 2,5; 12,5; 22; 42 mm/s. Wybranymi do badań polimerami były: POM-H, PET, PET + PTFE, odlewany PA6, PA6 + воск, odlewany PA66, PA66 + MoS₂, PE-UHMW i PTFE. Badania te wykazały, że optymalna chropowatość, w której występuje minimum wartości współczynnika tarcia, może być różna w zależności od rodzaju polimeru i zależy od właściwości samego polimeru. "Miękkie" tworzywa sztuczne, charakteryzujące się małym modulem sprężystości, wykazują lepsze ślizganie się po bardzo gładkich (lustrzanych) powierzchniach, natomiast tworzywa sztuczne o dużym module sprężystości wykazują mniejsze tarcie w połączeniu z bardziej chropowatą powierzchnią.

Eriksen [106] stwierdza, że wybrane właściwości mechaniczne kompozytów termoplastycznych (m.in. POM) wzmacnianych krótkimi włóknami, takie jak udarność Charpy'ego, monotoniczne zginanie i wytrzymałość zmęczeniowa giętno-skrętna są niezależne od chropowatości (na poziomie ufności 5%). Występuje to w przypadku kompozytów, z silniejszymi wiązaniami pomiędzy matrycą i włóknami lub w których materiały matrycy są bardziej wrażliwe na ścinanie. W przypadku niektórych materiałów wpływ chropowatości powierzchni może zależeć od rodzaju obciążenia.

Badania odporności na ścieranie często realizowane jest podczas współpracy tarciowej w obecności twardych cząstek ścierniwa lub metodą zarysowania (tzw. crash testu).

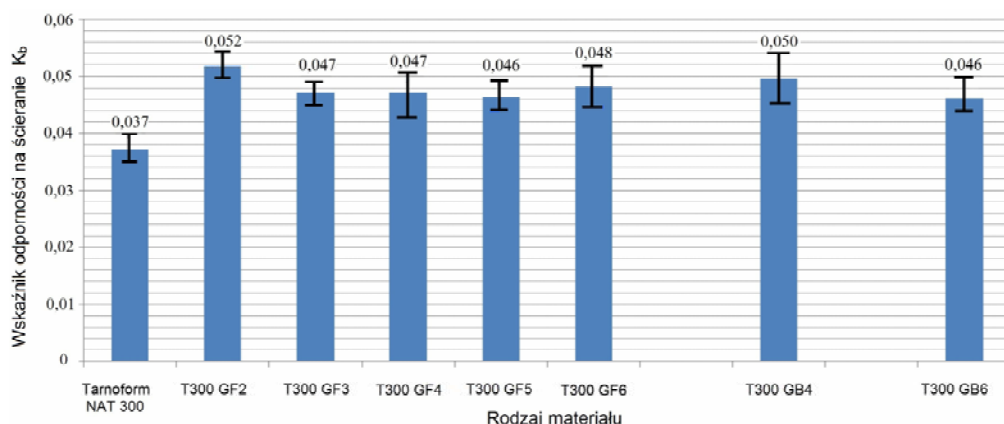
Park, Kim i Lee [193] w badaniach POM po stali nierdzewnej w obecności cząstek pyłu (podstawowymi składnikami cząstek pyłu były krzemionka i tlenek glinu, a rozkład wielkości tych cząstek mieścił się w zakresie 10–40 mikrometrów) i wody wykazali, że zużycie objętościowe zwiększało się wraz z ilością cząstek kurzu do 1,5 g/10 ml, a następnie się zmniejszało. Zużycie objętościowe także wzrastało wraz ze zwiększaniem się ilości wody do 1,5 ml/10 ml, a następnie powiększało się w wolniejszym tempie. Odporność na zużycie ściernie w obecności zanieczyszczeń była mniejsza o prawie sześć razy w porównaniu do przypadku tarcia bez zanieczyszczeń. Cząstki pyłu i wody miały ogromny wpływ na trwałość badanej tulei przegubu wykonanej z POM.

Unal, Sen i Mimaroglu [266] przedstawili wyniki badań odporności na zużycie ściernie APK (poliketonu alifatycznego), POM, PE-UHMW, PA66 i PPS + 30% GFR (30% włókien szklanych). Badania prowadzono dla skojarzenia typu *pin-on-disc*, gdzie

polimerowe trzpienie średnicy 6 mm dociskane były do obracających się tarcz z umocowanym do ich powierzchni papierem ściernym. Ziarnistość papieru ściernego wynosiła 150, 360, 800 i 1200, względna prędkość tarcia 1 m/s, a wartości obciążenia 10 N. Droga tarcia, po której dokonywano pomiarów zużycia wynosiła 50, 100, 150 i 200 m. Badania wykazały, że niezależnie od warunków badań największy wskaźnik zużycia wykazywał POM, a najniższym stopniem zużycia charakteryzował się PE-UHMW. Ponadto stwierdzono, że dla wszystkich materiałów intensywność zużycia wzrasta liniowo jednocześnie z długością drogi tarcia. Wyniki te są zgodne z zależnościami tarcia ściernego. Materiały twarde i kruche w tych warunkach wykazują większe zużycie przez kruche wykruszanie materiału niż materiały miękkie, których ubytki masy są niewielkie, gdyż występuje bruzdowanie i plastyczne odkształcanie materiału.

Z kolei Roberts i Chang [215] przeprowadzili badania zużycia ściernego (po papierze ściernym o ziarnistościach SiC w zakresie 6–50 μm) dwóch kompozytów: jeden na osnowie poliamidu PA6.6 + 20% PTFE, a drugi na osnowie poliwęglanu: PC + 10% PTFE. Kompozyt poliamidowy miał mniejsze zużycie niż kompozyt poliwęglanowy zarówno po jednokrotnym, jak i wielokrotnym przejściu po papierze ściernym podczas próby ścierania. W tym drugim przypadku wartości zużycia były wyraźnie mniejsze. Wraz ze wzrostem ziarnistości papieru ściernego następował zwiększenie zużycia badanych materiałów. Również Vaziri, Stott i Spurr [270] prowadzili badania zużycia ściernego PTFE, PP, POM, PE-HD, PVC, PMMA podczas tarcia na papierze ściernym, po polerowanej stali i elementach polimerowych. Wykazali korelacje, z wyjątkiem PMMA i w mniejszym stopniu PTFE, między wartością zużycia ściernego z tarciem na papierze ściernym a twardością, wytrzymałością na rozciąganie i wydłużeniem do zerwania badanych polimerów.

Również w [44, 46, 84] prowadzono badania zużycia ściernego POM, jego kompozytów oraz innych polimerów (rys. 2.6).



Rys. 2.6. Wskaźnik odporności na zużycie ścierne K_b badanych kompozytów POM [84]

Przedmiotem badań tribologicznych był polioksymetylen o nazwie handlowej Tarnoform 300 NAT (POM niemodyfikowany), jako materiał odniesienia oraz wymienione kompozyty na osnowie tego polimeru [309] z włóknami szklanymi: T300 GF2 (10%),

T300 GF3 (15%), T300 GF4 (20%), T300 GF5 (25%), T 300 GF6 (30%) i kulkami szklanymi: T300 GB4 (20%), T 300 GB6 (30%) – w nawiasach podano procentowe udziały wagowe napelnacza w kompozytach. Badania tribologiczne odporności polimerów na ścieranie prowadzono w na stanowisku badawczym Tester T-07 [310], o styku trących elementów typu walec płaszczyna. Między współpracujące tarciowo materiały dostarczane było w ciągły sposób luźne ścierniwo (elektrokorund F90) powodujące ścieranie próbki. Fizyczna modyfikacja POM napelnaczem szklanym zarówno w postaci włókien ciętych, jak i mikrokulek, powoduje istotne zwiększenie odporności na zużywanie ściernie takich kompozytów POM. Modyfikacja POM napelnaczem szklanym korzystna jest nie tylko ze względów wytrzymałościowych, ale także ze względu na zwiększenie odporności na zużywanie ściernie. Największą odporność na zużycie ściernie wykazał kompozyt POM zawierający 10% włókien szklanych.

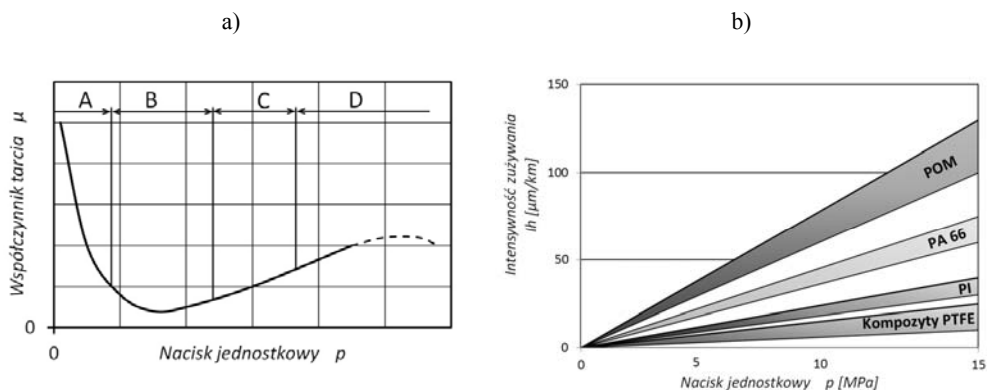
Sinha, Chong i Lim [235] przedstawili wyniki badań odporności na zużywanie ściernie pięciu różnych typów polimerów – PMMA, PEEK, POM, PE-UHMW. Wartości zużycia określano na podstawie badań prowadzonych na urządzeniu badawczym typu *pin-on-disc* po stalowym elemencie o parametrze chropowatości powierzchni $Ra = 1,34 \mu\text{m}$ i na podstawie *scratch-testu* z wielokrotnym (20-krotnym przejściem po jednym śladzie). Między tymi różnymi metodami badań uzyskano stosunkowo dobrą liniową zależność, co uzasadnia możliwość wykorzystania metody tej badań przez zadrapanie do modelowania ściernego zużywania polimerów. POM obok PE-UHMW, na tle pozostałych badanych polimerów, wykazał się dobrymi właściwościami tribologicznymi dla zadanych warunkach tarcia.

Sinha i Lim [236] w badaniach (*scrach-test*) na zarysowanie różnych niemodyfikowanych polimerów (PP, PVC, PC, PEEK, PET, POM, PMMA) wykazali silną zależność międzyfazowego tarcia między końcówką wglębniaka i materiałem polimerowym, od fizyko mechanicznych własności polimeru. Polimery częściowo krystaliczne (zwykle sprężysto-plastyczne) i guma wykazywały wyraźny efekt *stick-slip* w odróżnieniu od polimerów amorficznych (ogólnie kruchych). Twardość określana w teście zarysowania polimerów o małej plastyczności ma tendencję zmniejszenia się wraz ze wzrostem obciążenia normalnego i głębokości zadrapania dla polimerów o małej granicy plastyczności. Dla polimerów o dużej granicy plastyczności, wraz ze zwiększeniem obciążenia normalnego następuje wzrost twardości w teście zarysowania, jednak przy dużych obciążeniach ostatecznie twardość ma tendencję spadkową, co jest spowodowane nagrzewaniem się polimeru. Powstawanie produktów zużycia podczas jednokrotnego zadrapania w polimerach plastycznych i elastomerach jest silnie powiązane z efektem *stick-slip*. Duże naprężenia powstające w polimerze w połączeniu ze

wzrostem temperatury powodują rodzaj wytłaczania cienkiej warstewki polimeru będącego na styku z powierzchnią wgłębnika. Ten wytłaczany materiał jest usuwany jako produkt zużywania. W kruchych polimerach, tworzenie produktów zużycia odbywa się przez zarodkowanie pęknięć i procesy propagacji pęknięć.

2.2.4.2. WPLYW NACISKU JEDNOSTKOWEGO I PRĘDKOŚCI ŚLIZGANIA

Nacisk jednostkowy wpływa na rodzaj odkształcenia, jaki wywołuje on materiałów polimerowych, a przez to na właściwości tribologiczne pary polimer–metal. Zależność zmian wartości współczynnika tarcia od nacisku jednostkowego zilustrowano na rysunku 2.7a [15, 68, 279]. Dla niedużych wartości nacisku, gdy zachodzi styk sprężysty lub lepkosprężysty (przedział A), wówczas współczynnik tarcia maleje wraz ze zwiększeniem obciążenia, co jest zgodne z adhezyjną i molekularno-adhezyjną teorią tarcia [217]. Jeżeli przy wzroście obciążenia następuje zmiana styku sprężystego na plastyczny, to współczynnik tarcia osiąga najmniejsze wartości (przedział B), a przy pełnym styku plastycznym z dalszym zwiększaniem obciążenia następuje wzrost współczynnika tarcia spowodowany dodatkowo zwiększeniem udziału sił mikroskrawania (przedział C). Jeszcze większy nacisk powoduje wzrost temperatury w strefie tarcia i współczynnika tarcia; początkowo się zwiększa na skutek wzrostu udziału oddziaływań adhezyjnych, a następnie maleje w wyniku mięknięcia materiału polimerowego i zredukowania sił mikroskrawania (przedział D).

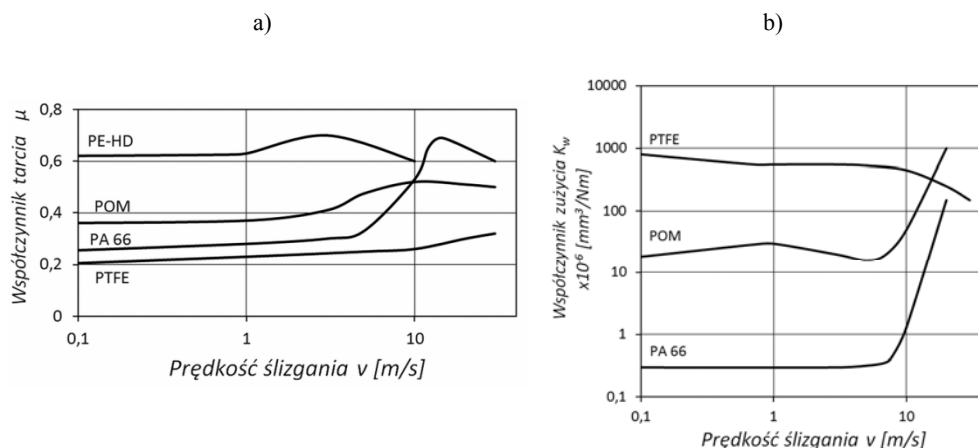


Rys. 2.7. Wpływ nacisku jednostkowego w parach polimer-metal na:
a) współczynnik tarcia b) intensywność zużywania [15, 279]

Zużywanie materiałów polimerowych podczas tarcia technicznie suchego ze stałą ma zależność liniową, jak przedstawiono na rysunku 2.7b.

Wpływ prędkości ślizgania na właściwości tribologiczne par ślizgowych zarówno polimer–metal, jak i polimer–polimer, tak samo jak wpływ nacisku jednostkowego, jest trudny do rozdzielenia od oddziaływania temperatury w strefie tarcia. Wynika to

z małej przewodności cieplnej materiałów polimerowych, co powoduje stosunkowo szybkie nagrzewanie się powierzchni ślizgowej polimeru i zmianę jego właściwości mechanicznych. Z danych literaturowych nie można stwierdzić jednoznacznego wpływu prędkości na wartość współczynnika tarcia (rys. 2.8a). W dużym stopniu wynika to z tego, że badania są realizowane w różnych zakresach wartości obciążenia i prędkości ślizgania, które wpływają na temperaturę węzła ślizgowego. W takim wypadku o zmianie wartości współczynnika tarcia i wpływa na temperaturę decydują własności reologiczne materiału polimerowego. Intensywność zużywania materiałów polimerowych podczas tarcia w zakresie małych wartości nacisku w nieznacznym stopniu zależy od prędkości ślizgania, aż do momentu, kiedy następuje wzrost temperatury węzła ślizgowego spowodowany zbyt dużą prędkością. Wówczas na skutek zmian właściwości wytrzymałościowych materiału polimerowego oraz oddziaływań adhezyjnych i mechanicznych między trącymi elementami następuje wzrost zużywania (rys. 2.8b), gdzie jego intensywność i moment rozpoczęcia tego procesu zależy od indywidualnych właściwości materiału polimerowego.



Rys. 2.8. Wpływ prędkości ślizgania w parach polimer-metal na:
a) współczynnik tarcia b) intensywność zużywania [14, 279]

W przypadku tarciowej współpracy polimerowych kompozytów z metalowymi elementami opisany wpływ p i v komplikuje się jeszcze bardziej z powodu oddziaływania napełniaczy na współpracujące powierzchnie i polimerową matrycę kompozytu.

Unal i Mimaroglu [262] zajmowali się wpływem nacisku jednostkowego i prędkości ślizgania na właściwości tribologiczne niemodyfikowanych polimerów: POM, PA6 i PE-UHMW. Badania te prowadzili w warunkach tarcia technicznie suchego po nierdzewnej stali austenitycznej o skojarzeniu pary trącej typu *pin-on disc*. Wpływ obciążenia (20, 30 i 40 N) i prędkości poślizgu (0,88 i 1,76 m/s) na wartość współczynnika tarcia i intensywność zużywania polimerów określa się na podstawie

zużycia wagowego. Badania te wykazały, że współczynnik tarcia tych polimerów nieznacznie zwiększał się wraz ze wzrostem obciążenia w zakresie wartości 0,1–0,2, gdzie najmniejsze wartości wykazywał PA6 a największe PE-UHMW. Szybkość zużywania właściwego (przy prędkości ślizgania 0,88 m/s) dla PA6 i PE-UHMW była rzędu 10^{-6} mm³/Nm, przy czym mniejszy stopień zużywania miał PE-UHMW, natomiast POM wykazywał największe zużycie rzędu 10^{-5} mm³/Nm, czyli aż 10-krotnie większe. Ponadto stwierdzono, że w badanym zakresie obciążenia i prędkości poślizgu właściwa szybkość zużywania wykazała bardzo małą wrażliwość na wartość przyłożonego obciążenia i dużą wrażliwość wraz ze zmianą prędkości ślizgania.

Song i Ehrenstein w [246] wykazują, że podczas badań tribologicznych wraz ze wzrostem prędkości ślizgania obserwowano raz zwiększanie się, a innym razem zmniejszanie się wartości zużywania polimerów. Powodem takiego zachowania się zużywania mogą być dwa nakładające się skutki wpływu prędkości poślizgu na właściwości lepko-sprężystych materiałów polimerowych, a mianowicie równoważność czasowo-temperaturowa i zależnością właściwości mechanicznych polimerów od temperatury. Zasada równoważności czasowo-temperaturowej określa, że zmiana szybkości obciążenia (w tribologii prędkości poślizgu) ma równoważny wpływ ze zmianą temperatury. Duży wskaźnik obciążenia prowadzi do wzrostu modułu Younga. Natomiast zwiększenie prędkości ślizgania prowadzi do dużego wzrostu temperatury. Ze wzrostem temperatury zmniejszają się moduł Younga i wytrzymałość materiałów polimerowych. Wskaźnik zużywania zmniejsza się wraz z malejącym modułem. Wpływ prędkości ślizgowej jest sumą obu efektów. Dlatego silnie zaznaczona zależność właściwości mechanicznych materiałów polimerowych na szybkość odkształcenia prowadzi do zmniejszania współczynnika zużywania ze zwiększeniem prędkości ślizgowej. W przypadku słabszego efektu czas-temperatura dominująca jest zależność właściwości mechanicznych od temperatury. Dlatego można zaobserwować nieznaczny wzrost wskaźnika zużywania wraz ze zwiększeniem prędkości poślizgu. W badaniach POM, wraz ze zwiększeniem prędkości ślizgania w zakresie 0,2–0,6 m/s (przy $p = 2$ MPa, po stali $R_z = 2,4$ μm), nastąpił wzrost temperatury podczas tarcia 27–35 °C z jednoczesnym nieznacznym zmniejszeniem wskaźnika zużywania. Podobna zależność wystąpiła dla PA66. Zarówno moduł Younga POM, jak i PA przyjmuje mniejsze wartości ze wzrostem temperatury, ale nieznacznie zwiększa się wraz ze wzrostem częstotliwości odkształcenia (liniowo w skali logarytmicznej).

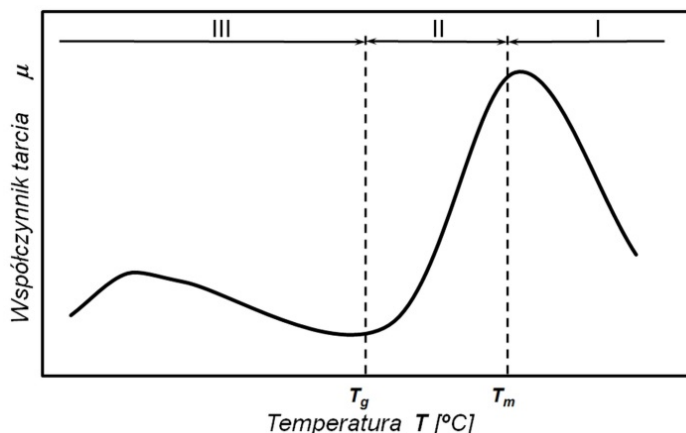
Kar i Bahadur w [146] przedstawili wyniki badań tribologicznych trzech różnych polimerów (PTFE, PE-HD i POM) podczas tarcia technicznie suchego po stali w celu zbadania mechanizmu zużywania. Badania mikroskopowe warstwy wierzchniej i powierzchni ślizgowej oraz metodą różnicowej analizy termicznej wykazały, że przy bardzo małej prędkości wpływ nagrzewania polimerów ciepłem tarcia może być pominięty. Na powierzchni ślizgowej stwierdzono cienkie warstewki polimeru, czego się spodziewano z powodu występujących sił ścinających (międyzlamelarnych). Przy dużych prędkościach w przypadku PTFE występował prawdopodobnie ten sam mecha-

nizm zużywania przez ścinanie międzylamelarne, ponieważ nie wykryto metodą różnicowej analizy termicznej mięknięcia lub topnienia PTFE. Natomiast w dwóch pozostałych polimerach wykazano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej i różnicowej analizy termicznej, że przy dużych prędkościach ślizgania ważnym elementem mechanizmu zużywania było ich termiczne mięknięcie lub nawet topnienie.

Unal, Sen i Mimaroglu [265] badali wpływ prędkości ślizgania i nacisku jednostkowego na przebieg tarcia i zużywania polimerów: PA66, POM, PE-UHMW, PPS + 30% GFR (zawierającego 30% włókien szklanych) i APK (poliketonu alifatycznego lub oznaczenie PK). Badania tribologiczne realizowano na urządzeniu typu *pin-on-disc* w warunkach tarcia technicznie suchego po stali AISI D2 w temperaturze pokojowej, przy różnych wartościach nacisku 0,35–1,05 MPa i prędkości ślizgania 0,5–2,0 m/s. Badania te wykazały, że dla wszystkich polimerów współczynnik tarcia zmniejszał się liniowo wraz ze wzrostem nacisku, przy czym najmniejsze wartości wykazywał POM (0,37–0,29 dla $v = 1$ m/s), a największe APK (0,82–0,43). Natomiast wraz ze wzrostem prędkości ślizgania współczynnik tarcia zwiększał się i w tym przypadku również najmniejsze wartości wykazywał POM (0,31–0,47 dla $p = 0,35$ MPa), a największe APK (0,34–0,69). Wyniki pomiaru zużywania tych polimerów wykazały, że jest ono mało wrażliwe na stosowane w badaniach wartości nacisku i prędkości ślizgania, przy czym najmniejszy wskaźnik zużywania uzyskano w przypadku PA66, które było rzędu 10^{-6} mm³/Nm, podczas gdy dla PE-UHMW, PPS + 30% GFR i APK wynosiło 10^{-5} mm³/Nm, a największe wykazał POM rzędu 10^{-3} mm³/Nm.

2.2.4.3. WPŁYW TEMPERATURY W PROCESIE TARCIA I ZUŻYWANIA

Temperatura jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na właściwości tribologiczne materiałów polimerowych. Najbardziej charakterystyczną cechą polimerów termoplastycznych jest lepkosprężystość [112], dlatego ich właściwości tribologiczne w znacznym stopniu zależą od temperatury [14, 108]. Zgodnie z teoriami (modelami) opisującymi tarcie materiałów polimerowych [15, 197, 217, 244, 261, 279] zależność współczynnika tarcia od temperatury określa się pośrednio, przez temperaturową zależność wielkości wytrzymałościowych (np. wytrzymałość na ścinanie, granica plastyczności, moduł sprężystości). Właściwości te w przypadku polimerów termoplastycznych, wynikające z ich budowy chemicznej i struktury fizycznej, zależą od ich temperatury [303]. Polimery termoplastyczne, w zależności od temperatury, mogą znajdować się w różnych stanach fizycznych (najczęściej w szklistym kruchym, szklistym wymuszonej elastyczności i lepkosprężystym). Temperatura węzła ślizgowego jest wypadkową temperatury otoczenia oraz warunków tarcia (p , v) i odprowadzania wytwarzanego ciepła tarcia [223, 276]. Ogólną zależność wpływu temperatury na zmiany wartości współczynnika tarcia polimerów termoplastycznych przedstawiono na rysunku 2.9.



Rys. 2.9. Ogólna zależność wpływu temperatury na wartość współczynnika tarcia termoplastycznych materiałów polimerowych (objaśnienia w tekście) [14, 279]

W zależności tej wyróżniono trzy przedziały temperatury odpowiadające różnym stanom fizycznym termoplastycznych materiałów polimerowych: przedział I odpowiada stanowi wysokoelastycznemu, stanowi pośredniemu (wymuszonej elastyczności) odpowiada przedział II, a stanowi zeszklenia przedział III. W zakresie wysokiej temperatury, w stanie wysokoelastycznym (I), głównym mechanizmem tarcia jest mechanizm adhezyjny związany z mechanicznymi stratami w molekularnej warstwie wierzchniej materiału polimerowego. W temperaturze mięknięcia T_m współczynnik tarcia osiąga największą wartość, po czym wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się na skutek zmniejszania się wytrzymałości na ścinanie materiału polimerowego. W przedziale II w czasie przejścia ze stanu wysokoelastycznego w stan zeszklenia współczynnika tarcia zmniejsza się, osiągając minimalną wartość w temperaturze zeszklenia T_g , a następnie w obszarze III przechodzi po raz drugi przez maksimum. Zachodzi tu inny mechanizm tarcia. Wzrasta rola mechanicznych strat w objętościowym przeformowaniu warstwy wierzchniej polimeru i wkład tej składowej siły tarcia w pobliżu temperatury zeszklenia T_g staje się współmierny ze składową adhezyjną siły tarcia. Podobną ogólną zależność współczynnika tarcia od temperatury przedstawiono w [107, 108].

Intensywność zużycia większości termoplastycznych materiałów polimerowych według [104] jest niezależna od temperatury, aż do temperatury krytycznej, zdeterminowanej właściwościami cieplnymi danego materiału. Natomiast według [217] zużycie materiałów polimerowych jest silnie uzależnione od temperatury zarówno otoczenia, jak i temperatury na powierzchni ślizgowej współpracujących materiałów, która jest wywołana wytworzonym ciepłem tarcia. Na podstawie tej samej pracy można stwierdzić, że wzrost temperatury przyspiesza zużycie nienapełnionych materiałów

polimerowych i w celu jego zmniejszenia, stosuje się układy do odprowadzania ciepła ze strefy tarcia.

W przypadku polimerowych kompozytów ślizgowych taką funkcję, zwiększającą odprowadzanie ciepła ze strefy tarcia, mogą spełniać odpowiednio dobrane napełniacze.

Ostayen i Beek [192] przedstawili na przykładzie badań tribologicznych POM związek między temperaturą podczas tarcia i iloczynem pv . Wykazali, że dopuszczalna wartość iloczynu pv , może być wykorzystywana do oceny przydatności materiałów polimerowych, jako materiału na ślizgowe łożyska w urządzeniu wiertniczym.

Samyn i De Baets w [225] odnoszą się do problemu badań tribologicznych POM prowadzonych na próbkach w małej skali i przeniesienia tych wyników na dużą skalę do urządzeń przemysłowych. Przeprowadzone badania w „dużej skali” dotyczące określenia przebiegu tarcia i zużycia handlowego POM-H były porównywane z tymi uzyskanymi na małą skalę w konfiguracji „cylinder-na-płytkę”, umożliwiając ekstrapolację wyników badań. Dla badań na małą skalę znaleziono przejście od czystego adhezyjnego/ściernego zużycia do odkształcania i zmiękczenia (zacierania), gdy obliczona temperatura nie przekracza 90 °C, co odpowiada stabilizacji tarcia. Wykazano, że istnieją trzy mechanizmy zużycia: łagodnego do temperatury 90 °C, następnie na skutek mięknienia (w badaniach na małą skalę) i przy temperaturze 175 °C przejście od mięknienia do topienia i degradacji (w badaniach na dużą skalę). Pomimo że określono termiczną ekstrapolację (z czynnikiem makroskopowego współczynnika geometrii), to tarcie i szybkość zużycia nie mogą być oszacowane według badań w „małej skali” z powodu różnic w mechanizmach zużycia, wynikających z możliwości przenoszenia materiału, pełzania i powierzchni styku.

Samyn, De Baets, Schoukens i Quintelier [226] przedstawili wpływ skali obiektów badań tribologicznych na rozkład temperatury na powierzchni ślizgowej POM-H podczas tarcia ze stalą i na rodzaj zachodzącego zużycia. Degradacja jest tylko zauważalna podczas dużego nacisku jednostkowego (150 MPa w obiektach o dużej skali) i przypisuje się jej reakcję termoutleniającą w temperaturze 200 °C.

Gradt, Schneider i in. [128] przedstawili badania dotyczące tarcia napełnionych i nienapełnionych polimerów, takich jak PTFE, PA, POM, PI, na próbkach w układzie pin-on-disc po stali, w środowisku helu gazowego, w temperaturze 8–77 K. Większość badanych materiałów polimerowych ma lepsze właściwości ślizgowe podczas tarcia technicznie suchego ze stalą w niskiej temperaturze niż w temperaturze pokojowej. Wynika to ze wzrostu ich twardości i wytrzymałości mechanicznej wraz z obniżeniem temperatury.

Kukureka, Chen, Hooke i Liao [164] przedstawili mechanizmy zużycia POM podczas współpracy ze stalą w różnych warunkach tarcia tocznego i ślizgowego, które na podstawie obserwowanych zmian wartości zużycia podzielili na dwa obszary – łagodne i ciężkie. W łagodnych warunkach tarcia wskaźniki zużycia były niezależne od prędkości ślizgania, a zużycie, jak się wydaje, przynajmniej częściowo miało charakter zużycia zmęczeniowego. W ciężkich warunkach tarcia wskaźniki zuży-

wania były duże i bardzo wrażliwe na warunki pracy. Temperatura powierzchni wynosiła ponad 110 °C i zużycie spowodowane było pękaniem powierzchni i następnie jej rozrywaniem.

Kar i Bahadur [148] badali wzrost temperatury PTFE, PE-HD, PP i POM podczas tarcia ze stalowym elementem. Badania prowadzono na urządzeniu typu *pin-on-disc*, gdzie polimerowe próbki współpracowały z walcową powierzchnią stalowej tarczy (stal AISI 4340, 55HRC, $Ra = 0,2 \mu\text{m}$) w warunkach tarcia technicznie suchego, dla różnych prędkości ślizgania v (0,25–4 m/s) i nacisku jednostkowego p (0,31–0,74 MPa). Temperatura tarcia wzrastała prawie liniowo wraz ze wzrostem prędkości ślizgania, przy czym intensywność przyrostu temperatury była większa ze wzrostem. Przebieg wzrostu temperatury tarcia od czasu współpracujących skojarzeń ślizgowych zależał od wartości p , v i rodzaju polimeru. Do pewnych granicznych wartości p i v temperatura tarcia stabilizowała się na stałym poziomie (w czasie badań do ok. 25 min) – dla POM ok. 80 °C przy $p = 0,31$ MPa i $v = 4$ m/s lub przy $p = 0,74$ MPa i $v = 2,5$ m/s, natomiast w łagodniejszych warunkach tarcia do $p = 0,45$ MPa i $v = 2,5$ m/s temperatura tarcia nie przekraczała 50 °C. Przy granicznych wartościach p i v następuje po pewnym czasie przejście od stanu równowagi temperatury tarcia do stanu nieustalonego (nagłego wzrostu temperatury). Czas przejścia do gwałtownego wzrostu temperatury zależał także od własności cieplnych i fizyko mechanicznych polimeru. W przypadku PTFE stan nieustalony temperatury rozpoczynał się po około 6 minutach przy $p = 0,31$ MPa i $v = 2,5$ m/s lub po niecałych 5 minutach, gdy $p = 0,74$ MPa i $v = 2,5$ m/s, natomiast dla POM stan nieustalony rozpoczął się przy znacznie większych wartościach p i v , bo po około 10 minutach tarcia przy $p = 0,45$ MPa i $v = 4$ m/s lub po 5 min przy $p = 0,74$ MPa i $v = 4$ m/s. Można więc przyjąć, że przejście do nieustalonego wzrostu temperatury tarcia PTFE, a także PE-HD, rozpoczyna się przy prędkości ślizgania 1,5–2,5 m/s, podczas gdy dla POM wynosi ona 2,5–4 m/s. Wygląd próbek po procesie tarcia wskazywał, że zużycie PE-HD i POM miało charakter termicznego mięknięcia polimeru, czego nie można było stwierdzić w przypadku PTFE.

Blanchet i Kennedy w [28] zajmowali się wpływem prędkości ślizgania i temperatury podczas tarcia na mechanizm zużywania PTFE i jego kompozytów zawierających: 15% grafitu, 25% włókien szklanych i 40% brązu. Wykazali, że zużycie PTFE zwiększa się wraz ze wzrostem prędkości ślizgania i spadkiem temperatury podczas tarcia, co wynika ze zmian właściwości lepkosprężystych tego polimeru. W ciężkich warunkach tarcia zużycie PTFE następuje przez podpowierzchniowe pęknięcia, co generuje produkty zużycia PTFE o dużych rozmiarach cząsteczek, od kilku do nawet kilkuset mikrometrów.

2.2.4.4. WPLYW ATMOSFERY OTOCZENIA

W typowych zastosowaniach pary ślizgowe polimer–metal pracują w warunkach tarcia technicznie suchego lub czasem mieszanego (zwykle podczas smarowania montażowego), najczęściej w atmosferze powietrza albo rzadziej w innych środowiskach,

np. w próżni. Wobec tego na tarcie węzłów ślizgowych wywierają wpływ takie czynniki, jak: tlen lub jego brak, wilgotność powietrza, zanieczyszczenia w postaci różnego rodzaju cząstek stałych albo gazowych (w specyficznych warunkach tarcia). W ujęciu procesów zachodzących podczas tarcia należy te czynniki uwzględnić. We wspomnianych typowych warunkach tarcia, podczas oceny właściwości tribologicznych pary ślizgowej polimer–metal, należy przede wszystkim uwzględnić oddziaływanie tlenu i wilgotności. Tlen występujący w powietrzu może brać udział w utlenianiu współpracujących materiałów pary ślizgowej, zwiększając adhezję powierzchni trących, a także przyczynia do powstawania warstewki przeniesionego polimeru na powierzchni metalowego elementu. Warstewka ta powoduje zazwyczaj zmniejszenie współczynnika tarcia i zużywania elementów pary ślizgowej. Natomiast wilgotność, określająca zawartość pary wodnej w powietrzu, oddziałuje w parach trących jak środek smarujący.

Dla dużej chropowatości ($R_z = 2,4 \mu\text{m}$) powierzchni stalowego współpracującego elementu nie stwierdzono żadnego wpływu wilgotności na intensywność zużywania i współczynnik tarcia POM. Przy małej chropowatości powierzchni i wzroście wilgotności zużycie POM zmniejsza się nieznacznie, natomiast współczynnik tarcia zwiększa się prawie dwukrotnie [217].

Hiratsuka i Hosotani [135] badali efekty triboelektryczne i triboluminescencyjne podczas tarcia ślizgowego lub tocznego między polimerami PA66, POM, ABS, PET, PP, PVC, PE, i PTFE w różnych warunkach wilgotności. W tarcu ślizgowym intensywność triboluminescencji była większa w porównaniu z tarciem tocznym. Jednakże wartości nasycenia triboelektryzacji były prawie takie same w obu rodzajach tarcia. Wartości nasycenia wszystkich par ślizgowych wykazały swoje maksima przy wilgotności 10–30%. Emisja fotonów była wykrywana tylko dla wybranych kombinacji styków ślizgowych.

2.2.5. WPLYW WYBRANYCH NAPEŁNIACZY NA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE

2.2.5.1. WPLYW MODYFIKACJI PROSZKIEM PTFE

PTFE, charakteryzujący się niezwykle małą adhezją do metali i innych materiałów, jako napełniacz materiałów polimerowych pełni w nich rolę smaru stałego, powodując zmniejszenie współczynnika tarcia i zużywania, co potwierdziło eksperymentalnie wielu badaczy. Dalej przytoczono przykłady tego rodzaju modyfikacji polimerów.

Bijwe, Sen i Ghosh [26] wykazali dużą skuteczność PTFE jako napełniacza w PEEK zmniejszającego 5-krotnie wartość współczynnika tarcia i ponad 30-krotnie intensywność zużywania podczas tarcia technicznie suchego ze stalą w porównaniu do nienapełnionego PEEK. Również Cho i Bahadur [88] potwierdzili dużą skuteczność PTFE jako napełniacza PPS, który obniża zarówno wartość współczynnika tarcia, jak

i zużywania podczas tarcia ze stałą. Z kolei Friedrich, Lu, i Hager [119] wykazali dużą skuteczność PTFE jako napelniacza w PEEK w różnych warunkach badań tribologicznych po gładkiej powierzchni stalowej. Wykazano efektywność PTFE, jako wewnętrznego smaru stałego, zwłaszcza we wzmocnieniu polimeru krótkimi włóknami szklanymi lub węglowymi.

Low [178] wykazał w badaniach tarcia i zużywania łożysk pracujących bez smarowania w temperaturze otoczenia do 300 °C, że najbardziej efektywne są materiały zawierające w swoim składzie PTFE, MoS₂ lub grafit. Wydajność materiałów zawierających PTFE jest silnie związana z tworzeniem i stabilnością warstewki przeniesionego PTFE na powierzchnię elementu współpracującego.

Krawiec [156–160] zastosował proszek PTFE, który jako napelniacz w kompozycjach smaru stałego łącznie z innymi napelniaczami metalowymi (Cu lub Sn) polepsza efektywność smarowania ślizgowych węzłów maszyn. Z kolei Belyj, Michniewicz i Smurugov [17] przedstawili skuteczność działania PTFE jako napelniacza stosowanego w olejach smarowych, a Chajmowič, Bulygin, Martynov, Marachova i Rabinovič [86] wykazali możliwość zwiększenia odporności na zużywanie tribologiczne materiałów elastomerowych przez ich napelnienie drobnodispersyjnym PTFE. Simonov-Emeljanov, Kuleznev i Trofimičeva [234] badali wpływ rozmiaru cząstek napelniacza na niektóre charakterystyki polimerów, m.in. na wartość naprężenia wewnętrznego w kompozycie.

2.2.5.2. WPŁYW MODYFIKACJI NAPELNIACZAMI METALICZNYMI

Napelniacze metaliczne są stosowane w materiałach polimerowych przede wszystkim w celu zwiększenia ich przewodności cieplnej i przez to polepszenia warunków odprowadzenia ciepła tarcia z węzła ślizgowego. Jak przedstawiono w punkcie 2.2.4 obniżenie temperatury węzłów ślizgowych, wykorzystujących materiały polimerowe, ma istotny wpływ na ich właściwości tribologiczne. Wprowadzenie do materiałów polimerowych względnie twardych cząstek metalicznego napelniacza może polepszyć odporność na zużywanie, ale też może przyczynić się do zwiększenia wartości współczynnika tarcia.

Potwierdzili to Kutkov i Gosteva [165] w badaniach temperaturowych zależności współczynnika tarcia i zużywania tribologicznego PTFE oraz jego kompozytu zawierającego 60% wagowo proszku mosiądzu (o wielkości cząstek 60 μm zawierającego 28% cynku i 7% ołowiu). Badania tribologiczne, prowadzone w warunkach tarcia bez smarowania po stali C45 w zakresie temperatury otoczenia od –203 do +37 °C (70–310 K) wykazały, że podczas tarcia ze stałą prędkością ślizgania $v = 1$ m/min i przy nacisku jednostkowym $p = 1$ MPa, współczynnik tarcia przyjmuje praktycznie stałą wartość, około 0,03 dla PTFE i 0,05 dla kompozytu PTFE, z wyjątkiem przedziału temperatury od –93 do –73 °C, w którym występuje maksimum wartości współczynnika tarcia wynoszące odpowiednio około 0,1 i 0,12. Występowanie tego ekstremum współczynnika tarcia związane jest z niskotemperaturowym zeszkleniem PTFE

w fazie amorficznej. Nieco większy współczynnik kompozytu jest związany z obecnością twardych cząstek napelnacza, ale taki sam charakter zmian współczynnika tarcia świadczy, że w polimerowej matrycy kompozytu również zachodzi zeszklenie w fazie amorficznej, tak jak w niemodyfikowanym PTFE.

Natomiast w tych samych warunkach tarcia, po 1 godzinie badań, przebieg zużycia obu badanych materiałów w zależności od temperatury przebiega zdecydowanie odmiennie. Zużywanie kompozytu jest prawie stałe (0,5–2 mg) w całym zakresie temperatury i dopiero powyżej 30 °C zaznacza się nieznaczny jego wzrost, w odróżnieniu od zużycia niemodyfikowanego PTFE, dla którego do tej temperatury, tzn. około –33 °C, zużycie pozostaje na poziomie 4 mg i następnie dość gwałtownie wzrasta, by w temperaturze 37 °C osiągnąć około 50 mg. Mniejsze zużycie i zależność zużycia od temperatury kompozytu wynika z wprowadzeniem do PTFE dyspersyjnego mosiądzu, co powoduje znaczący wzrost właściwości fizykomechanicznych. Taką zależność zużycia PTFE wraz ze zmianą temperatury autorzy łączą to ze zmianami struktury PTFE pod wpływem temperatury. W PTFE występują trzy przemiany relaksacyjne. Dwie z nich, zachodzące w temperaturze 117 °C i –98 °C, związane są z przemianami w fazie amorficznej. Trzecia przemiana, zachodząca przy 27 °C w krystalitach, jest pierwszego rodzaju, polegająca na zamianie konformacji łańcucha z elementarnej komórki trójskośnej na heksagonalną.

Największe uporządkowanie struktury PTFE zachodzi w temperaturze poniżej 27 °C. Wzrost temperatury powyżej tej wartości prowadzi do przemieszczania łańcuchów wzdłuż swoich osi i praktycznie przestaje istnieć uporządkowanie podłużne. Jednocześnie obszar ten charakteryzuje się gwałtowną zmianą właściwości fizykomechanicznych. Ta przemiana fazowa związana jest z 13-krotnym wzrostem współczynnika rozszerzalności cieplnej. W tym przedziale temperatury PTFE ma największą wytrzymałość na rozciąganie i gwałtownie zmienia się wydłużenie względne oraz wzrasta moduł sprężystości. Zmiana tych właściwości fizykomechanicznych z kolei wpływa na wielkość powierzchni rzeczywistego styku i co jest z tym związane, na obciążenia jednostkowe w zakresie tarcia. Przemiana strukturalna zatem w fazie krystalicznej prowadzi do zmiany właściwości fizykomechanicznych, co wyjaśnia gwałtowne zwiększenie zużycia tribologicznego PTFE, jakkolwiek w całym badanym zakresie temperatury określoną rolę odgrywają również zmiany zachodzące w obszarach amorficznych polimeru. Brak gwałtownego zwiększenia zużycia kompozytu, jak w przypadku PTFE, wyjaśnia przede wszystkim wpływ wprowadzenia twardych cząstek napelnacza, co powoduje zmiany struktury i właściwości fizykomechanicznych polimerowej matrycy, a także wzrost modułu sprężystości, wytrzymałości na ścinanie, twardości i innych właściwości kompozytu.

Kutkov, Grečko, Kužarov, Sučkov i Vlasenko [166] natomiast badali właściwości tribologiczne pokryć wykonanych z tkanego, zbrojonego rdzenia nasyczonego i umocowanego do sztywnego metalowego podłoża spoiwem epoksydowym. Tkanina w jednym z kompozytów składała się z włókien PTFE splecionych z drutem miedzi-

nym, a w drugim zamiast drutów miedzianych użyto włókien aramidowych. Udział napelnacza metalicznego określono jako 25% ogólnej powierzchni tarcia. Wyniki tych badań jednoznacznie wykazały, że kompozyt zawierający w swoim składzie włókna PTFE ma lepsze właściwości tribologiczne niż kompozyt, w którym napelniaz z miedzi zastąpiono mniej aktywnym, wobec dużej stabilności termicznej, napelniaczem aramidowym. W badaniach mikroskopowych wykazano, że grubość naniesionej warstewki miedzi wynosiła 0,1–0,3 μm . Ze względu na dużą trudność określenia możliwych reakcji tribochemicznych, zachodzących podczas tarcia, autorzy posłużyli się modelowaniem styku ciernego, który w pewnym stopniu może być (wg [199]) przedstawiony, jako destrukcja termiczno-utleniająca PTFE w obecności miedzi. W tym celu mieszaniny proszków miedzi i PTFE badano metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) w przedziale temperatury 20–700 °C z prędkością ogrzewania 5 °C/min. Analiza wyników pokazała, że w warunkach termiczno-utleniającej destrukcji PTFE i miedzi zachodzi wiele przemian związanych z oddziaływaniem chemicznym produktów ich rozkładu, co też oznacza możliwość oddziaływania tych produktów z metalową powierzchnią trącego elementu. Potwierdzono metodami analizy rentgenowskiej, że zachodzi wzajemne oddziaływanie produktów rozpadu PTFE i Cu, o czym świadczyła obecność CuF_2 , Cu_2O i CuO w mieszaninie PTFE i Cu po ogrzaniu jej do 700 °C. Autorzy tych badań formułują przypuszczenie, że najbardziej prawdopodobne jest oddziaływanie produktów rozpadu PTFE z metalową powierzchnią współpracującego elementu z powstawaniem związków (np. koordynacyjnych związków miedzi) polepszających właściwości przeciwcierne i odporność na zużywanie. Przypuszczenie to potwierdził Krawiec [157, 158, 160] w badaniach synergizmu PTFE i Cu jako napelnaczy w smarach plastycznych.

Yu, Yang, Wang i Qunji [289] przedstawili wyniki badań wpływu rozmiaru cząsteczek miedzi jako napelnacza POM, na tarcie i zużycie kompozytów POM podczas współpracy ze stalą AISI 1045 bez smarowania. Cząstki mikrometrowe miedzi miały rozmiar ziaren 60 μm , a ich udział w kompozytach (POM-mikroCu) wynosił 10, 20 i 30% wagowo, natomiast cząstki nanometrowe Cu miały wielkość ziaren 10 nm, a udział w kompozytach (POM-nanoCu) wynosił 10% wagowo. Wyniki badań właściwości mechanicznych i tribologicznych kompozytów POM były porównywane do niemodyfikowanego POM. Wykazano, że we wszystkich przypadkach modyfikacji nastąpiło zwiększenie mikrotwardości (o 19,3–34,2%) wytrzymałości na ściskanie (o 24–62%) i wytrzymałości na rozciąganie (o 56–76%) z równoczesnym zmniejszeniem wartości zużycia wagowego (o 25–47%) i zwiększeniu współczynnika tarcia niemodyfikowanego POM z wartości 0,21 do 0,38 dla POM-nanoCu i 0,39 dla POM-mikroCu. Warto zauważyć, że w przypadku kompozytów POM-mikroCu najkorzystniejsze właściwości tribologiczne wykazał kompozyt o pośredniej wartości udziału proszku miedzi wynoszącej 20% wagowo, którego współczynnik tarcia wynosił 0,39, a zużycie wagowe zmniejszyło się o 47%. Badania strukturalne wykazały, że POM-mikroCu i POM-nanoCu tworzą warstewki przeniesionego materiału na współ-

pracującej stali węglowej o różnej grubości i składzie chemicznym. Łatwiejsze tworzenie się przeniesionej warstewki Cu na stalowym elemencie i o większej grubości w przypadku POM-mikroCu przyczyniły się do ponaddwukrotnie większego zużycia tribologicznego w porównaniu do zużycia kompozytu POM-nanoCu. Mikrometrowe i nanometrowe cząstki miedzi jako napelniaczy w POM wykazały efekt wpływu rozmiaru cząstek miedzi na mechanizm zużycia kompozytów. Badania mikroskopowe powierzchni ślizgowej badanych kompozytów po procesie tarcia wykazały, że zużywanie POM modyfikowanego mikrocząstkami Cu jest charakterystyczne dla zużycia ściernego i adhezyjnego, podczas gdy w przypadku POM z nanocząstkami Cu powierzchnia kompozytu wykazuje oznaki charakterystyczne dla odkształceń plastycznych.

Friedrich, Zhang i Schlarb [121], badając intensywność zużycia różnych kompozytów PTFE, opracowanych do zastosowań specjalnych w celu uzyskania małych oporów tarcia, wysokiej odporności na zużywanie i dobrej przewodności cieplnej podczas tarcia po gładkiej powierzchni stalowej uznali, że kompozyt PTFE + 10% proszku brązu + 10% CF (włókien węglowych) objętościowo wykazuje najlepszą odporność na zużywanie. W szczególności dodanie brązu znacznie poprawia właściwości tribologiczne kompozytu z powodu jego wyjątkowej przewodności cieplnej. Jest to dobry przykład dowodzący skuteczności oddziaływania tego rodzaju napelniacza dla zwiększenia odporności na zużycie kompozytu polimerowego.

Fote, Wildvank i Slade [115] zajmowali się badaniami tribologicznymi w próżni kompozytu o nazwie handlowej DU, składającego się ze spiekane go brązu ($\text{Cu}_{89}\text{Sn}_{11}$) osadzonego na podłożu stalowym i nasyconego mieszaniną PTFE-ołów (20% Pb), podczas ślizgowej współpracy z twardym, nieobrobionym anodowanym aluminium. Badania odbywały się w ruchu wahadłowym w zakresie malejącej temperatury od 60 °C do -20 °C. Autorzy podkreślili, że PTFE, poza znakomitymi właściwościami ślizgowymi (lepszymi od grafitu, MoS_2 i innych ciał stałych), charakteryzuje się małym przewodnictwem cieplnym, ciepło tarcia więc nie jest dobrze odprowadzane ze strefy tarcia i prowadzi do rozkładu PTFE. Poza tym PTFE ma także względnie małą wytrzymałość na ściskanie, przez co łatwo mogą płynąć na zimno cienkie warstewki tego polimeru i w konsekwencji prowadzi to do szybkiego zużycia i zmiany tolerancji wymiarowych elementów ślizgowych. Autorzy podają, że zależność współczynnika tarcia według adhezyjnej teorii tarcia wyrażony wzorem

$$\mu = \frac{s}{p} \quad (2.7)$$

gdzie: s – jest wytrzymałością na ścinanie, natomiast p – jest twardością słabszego z kontaktujących się materiałów (w tym przypadku PTFE), nie określa prawidłowo bezwzględnej wartości μ , to jednak zupełnie dobrze przedstawia zależność współczynnika tarcia w zależności od temperatury. Uzyskane przez nich dane wskazują, że

dla PTFE w zadanym zakresie temperatury współczynnik tarcia w przybliżeniu może być określony wzorem

$$\mu = 0,3 \frac{s}{p} \quad (2.8)$$

Wyniki badań wykazały, że współczynnik tarcia DU jest inny od współczynnika tarcia PTFE zarówno pod względem mniejszej wartości, jak i większego zróżnicowania jego zmian wraz z temperaturą (w badanym jej zakresie). Obie te różnice można wyjaśnić zależnością (2.7). Jeśli miękkie tworzywo sztuczne jest nałożone na twardy materiał, taki jak metal, to s pozostaje takie samo, jak dla tworzywa sztucznego, podczas gdy twardość powierzchni wzrasta. Wynikiem tego jest znaczne zmniejszenie wartości współczynnika tarcia w porównaniu z wartością dla samego tworzywa sztucznego. Uzasadnione jest zatem przypuszczenie, że temperaturowa zależność współczynnika tarcia μ mogłaby być opisana przez równanie w formie s/p , gdzie s jest wytrzymałością na ścinanie PTFE, a p jest twardością metalu (w tym przypadku brązu). Autorzy przyjmując (za literaturą przedmiotu), że wytrzymałość PTFE na ścinanie s w zależności od temperatury może być określone zależnością

$$s = 53,09 \exp(-0,01155T) \quad (2.9)$$

a twardość p brązu porowatego

$$p = \frac{1}{\alpha} 7,84 \exp(-6,277 \cdot 10^{-4} T) \quad (2.10)$$

gdzie: $\alpha > 1$ uwzględnia porowatość brązu.

Dzieląc równania (2.9) przez (2.10) otrzymano następujące wyrażenie dla współczynnika tarcia μ :

$$\mu = \alpha 0,69 \exp(-0,01092T), \quad \text{dla } \alpha > 1 \quad (2.11)$$

Na podstawie badań, dla $\mu = 0,054$ przy $T = 20$ °C, wyznaczono $\alpha = 1,93$, co podstawiając do równości (2.11) daje zależność

$$\mu = 1,33 \exp(-0,01092T) \quad (2.12)$$

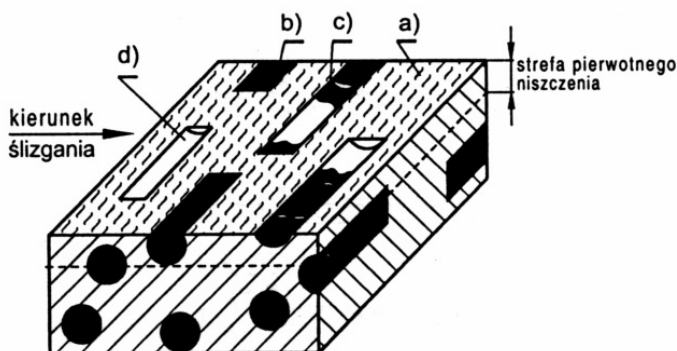
Ponieważ twardość brązu określona równaniem (2.10) zmienia się tylko o około 5% w zakresie badanej temperatury, to głównie zmiana wytrzymałości PTFE na ścinanie ma największy wpływ na temperaturową zależność współczynnika tarcia. Według autorów zgodność przedstawionej zależności (2.12) z wynikami badań wskazuje, że ołów w mieszaninie z PTFE nie odgrywa większej roli w tym przedziale temperaturowym.

Ünlü, Atik i Yilmaz [268] prowadzili badania trybologiczne polimerowych łożysk kompozytowych wytworzonych ze wzmocnionych odmian bakelitu. Były nimi: niemodyfikowany bakelit (Bakelite), bakelit zawierający 50% cząstek brązu CuSn10 (B-bakelite), bakelit zawierający 50% Fe (Fe-bakelite) i bakelit zawierający 25% CuSn10 + 25% Fe (B-Fe-bakelite). Materiały te współpracowały z wałem ze stali SAE 1050. Wymiary próbek łożyskowych były następujące: wewnętrzną średnicę ($D = 10^{+0,05}$ mm), szerokość ($B = 10$ mm), średnica zewnętrzna ($D = 15$ mm). Największą odporność na zużywanie wykazał kompozyt bakelitu modyfikowanego brązem (B-bakelit), którego zużycie było 2,5 raza mniejsze od niemodyfikowanego bakelitu.

2.2.5.3. WPLYW MODYFIKACJI NAPEŁNIACZAMI WŁÓKNISTYMI

Napełniacze włókniste stosuje się w materiałach polimerowych głównie w celu zwiększenia ich wytrzymałości mechanicznej (najczęściej włókna szklane), ale także w celu zwiększenia przewodności cieplnej (włókna metaliczne lub węglowe) lub zmniejszenia współczynnika tarcia (włókna PTFE, włókna węglowe i grafitowe) i przez to polepszenia warunków odprowadzenia ciepła tarcia z węzła ślizgowego. Wprowadzenie do materiałów polimerowych włókien szklanych, analogicznie do napełniania twardymi cząstkami metalowego napełniacza, może w niektórych sytuacjach polepszyć odporność na zużywanie i stabilność wymiarową elementu ślizgowego, ale może też spowodować wzrost współczynnika tarcia. Dalej przytoczono z literatury przykłady oddziaływania ciętych włókien szklanych, jako napełniaczy wybranych materiałów polimerowych.

Friedrich i Walter [120] zaproponowali model zużywania kompozytów na osnowie polimerów termoplastycznych zawierających krótkie włókna, który przedstawiono na rysunku 2.10.



Rys. 2.10. Model mechanizmu zużywania termoplastycznych materiałów polimerowych napełnianych krótkimi włóknami [120], [276]: a) polimerowa osnowa kompozytu, b) włókno, c) pęknięcie włókna, d) wgłębienie w osnowie kompozytu po usunięciu włókna [120, 279]

Autorzy wyróżniają występujące podczas tarcia cztery procesy zużywania poszczególnych składników kompozytów: zużywanie polimerowej matrycy, ściernie zużywanie napelnacza włóknistego, pękanie i wykruszanie włókien oraz oddzielanie włókien od polimerowej matrycy, przy czym dwa ostatnie wymienione procesy zachodzą okresowo. Włókna usunięte z matrycy kompozytu i pozostające w obszarze tarcia oddziałują jak luźne ścierniwo na obie współpracujące powierzchnie, a osłabienie materiału matrycy w miejscach usunięcia włókien przyczynia się do jej zwiększonego zużywania. Podobne oddziaływania włókien szklanych, jako napelnaczy materiałów polimerowych, w procesie tarcia zaobserwowali Schelling i Kausch [228]. W badaniach tribologicznych kompozytów PTFE z włóknami szklanymi zaobserwowali, że włókna szklane po wykruszeniu się z polimerowej matrycy, pozostając w strefie tarcia, działają jak cząstki ściernie, powodując, oprócz innych rodzajów zużywania, dodatkowo zużywanie ściernie obu współpracujących tarciovio materiałów.

Czichos [92] w trybologicznych badaniach PA6 i PPS wzmocnionych włóknami szklanymi zauważył, że podczas tarcia występuje nakładanie się różnych procesów. Zauważa, że większy wpływ ma orientacja włókien szklanych w odniesieniu do powierzchni ślizgowej, a nie zawartość procentowa włókien szklanych. Inne metody badań, np. skaningowa mikroskopia elektronowa czy analiza rentgenowska, ujawniły, że wiele pojedynczych procesów, takich jak adhezja, przenoszenie materiałów, ponowne przenoszenie (retransfer), ściernie, procesy deformacji i procesy pękania, jak również zmęczenie powierzchni nakładają się na złożony przebieg procesu zużywania polimerów wzmocnianych włóknem szklanym.

Unal, Mimaroglu i Arda [263] badali zużywanie nienapełnionych i napełnionych inżynierskich polimerów termoplastycznych współpracujących ślizgowo z powierzchnią nienasyconego polimeru poliestrowego zawierającego 15% włókien szklanych pod obciążeniem 20, 40 i 60 N i prędkości ślizgania 0,5 m/s. Za próbki w postaci sworzni do badań tribologicznych użyto następujące materiały polimerowe: PA66, PEEK i APK (poliketon alifatyczny), PA46 + 30% GFR (GFR – włókna szklane), PTFE + 17% GFR, PEEK + 20% GFR, PPS + 30% GFR, PA66 + 10% PTFE i PTFE+25% brązu. Wyniki wykazały, że najwyższy wskaźnik zużywania właściwego miał PPS + 30% GFR wartości 1×10^{-11} m²/N, a najmniejszy stopień zużywania wykazał PTFE + 17% GFR wartości $9,41 \times 10^{-15}$ m²/N. Współczynnik tarcia i intensywność zużywania badanych materiałów, oprócz PA66 i PA46 + 30% GFR, nie zależały znacząco od zmiany obciążenia. Natomiast w przypadku PA66 i PA46 + 30% GFR współczynnik tarcia nieznacznie zmniejszał się liniowo wraz ze wzrostem obciążenia, ale wykazał największe zużycie w całym zakresie wartości obciążenia.

Unal, Mimaroglu i Serdar [264] zajmowali się tribologicznymi badaniami wzmocnionych tworzyw termoplastycznych stosowanych w podzespołach elektrycznych wyłączników. Badania przeprowadzono na urządzeniu *pin-on-disc* w warunkach technicznie suchego tarcia ślizgowego. Badanymi materiałami były: PA46 + 30% GFR, (GFR – włókna szklane), PA66 + 30% GFR, POM, PPS + 30% GFR i APK (poliketon

alifatyczny), które współpracowały z nienasyconym poliestrem (BMC) wzmocnionym długimi włóknami szklanymi w ilości 15% wagowo. Wyniki wykazały, że współczynnik tarcia podanych polimerów maleje liniowo wraz ze zwiększeniem obciążenia. Ponadto ich wskaźniki zużycia wzrastały wraz ze zwiększeniem stosowanych wartości obciążenia.

Tanaka i Kawakami [256] oraz Tanaka [257] przedstawili badania wpływu różnych napełniaczy w kompozytach PTFE, między innymi 25% włókien szklanych (średnicy 7 μm i długości ok. 100 μm) lub 40% brązu (cząsteczki o rozmiarach mikrometra). Napełniacze te nieznacznie zwiększyły wartość współczynnika tarcia (bardziej włókna szklane), ale znacząco zmniejszyły wskaźnik zużycia w porównaniu do niemodyfikowanego PTFE.

Friedrich, Lu, i Hager [116], podobnie jak w [118], przedstawili synergistyczny efekt oddziaływania hybrydowego napełniacza włóknistego, składającego się z włókien aramidowych i węglowych, zwiększającym odporność na zużycie kompozytu na osnowie PA 6.6.

2.2.5.4. WPLYW MODYFIKACJI WIELOMA NAPEŁNIACZAMI

Modyfikacja materiałów polimerowych wieloma różnymi napełniaczami uzasadniona jest wtedy, gdy ma być uzyskany efekt polepszenia przeciwstawnych właściwości lub gdy polepszenie jednej z nich może powodować pogorszenie innej właściwości. Przykłady takiego oddziaływania przedstawione były w poprzednich rozdziałach, gdzie w niektórych przypadkach modyfikowania materiałów polimerowych tylko jednym napełniaczem, powodowało pogorszenie ich niektórych właściwości tribologicznych. Poniżej przedstawiono przykłady modyfikowania wieloma napełniaczami materiałów polimerowych, w celu polepszenia ich właściwości tribologicznych, zaczerpnięte z literatury.

Graham i West [129] przedstawili wyniki badań warstwy wierzchniej tulei wykonanej z wieloskładnikowego kompozytu na osnowie poli(siaczku fenylenu): PPS + 25% PTFE + 10% PbO + 10% grafitu oraz warstewki przeniesionego materiału na stalowy czop wału współpracującego z tuleją. Badania te świadczą o znaczącym braku PTFE zarówno w warstwie wierzchniej tulei, jak i w przeniesionej warstewce materiału na powierzchni stali, która jest zdominowana przez ołów. Stwierdzona obecność żelaza w tulei wskazuje na mechanizm przenoszenia materiału również z wału na powierzchnię tulei. Wyniki te sugerują, że dla łożysk z tego typu wieloskładnikowymi kompozytami, małe zużycie kompozytu najogólniej może być związane z pojawieniem się na powierzchniach trących warstwy tlenku ołowiu lub ołowiu o stosunkowo małej grubości z możliwością występowania także grafitu. Oba współpracujące ślizgowo materiały wykazują laminarne ścinanie, co może być ułatwione przez obecność PTFE między współpracującymi powierzchniami, obniżającego ich energię powierzchniową. Wyniki eksperymentalne i analiza teoretyczna wskazywały, że temperatura na powierzchni ślizgowej mogła wynosić 150–160 $^{\circ}\text{C}$, co oznacza, że matryca była

w dolnym zakresie wartości modułu odkształcalności postaciowej G , była więc w stanie miękkim. Mogło to przyczynić się do łatwiejszego przenoszenia ołowiu na powierzchnię stalowego czopa oraz mogło być powodem zmniejszenia udziału zużycia adhezyjnego kompozytu.

Feyzullahoglu i Saffak [113] przedstawili wyniki badań tribologicznych różnych polimerowych łożysk ślizgowych pracujących w warunkach tarcia technicznie suchego ze stalowym wałem. Badano następujące polimery inżynierskie: POM (Delrin), PET, PA6 i kompozyt wieloskładnikowy Devateks (PTFE + poliester + żywica epoksydowa zawierająca PTFE z dodatkiem włókien szklanych). Badania te wykazały, że najmniejszą wartość współczynnika tarcia wykazał kompozyt Devateks.

Bhushan i Wilcock [23] przeprowadzili szerokie badania nad materiałami ślizgowymi na uszczelnienia w silniku Stirlinga. Badania realizowano w warunkach tarcia technicznie suchego ze stalą w ruchu posuwisto-zwrotnym. Z wyselekcjonowanych 31 kompozytów polimerowych, m.in. na osnowie PTFE i PI modyfikowanych różnymi napełniaczami (jak np.: włóknami szklanymi, grafitowymi i węglowymi, proszkiem brązu, MoS_2), najlepszymi właściwościami tribologicznymi wykazały się kompozyty PTFE zawierające włókna szklane oraz środek smarujący (smar stały zawierający CdO , grafit syntetyczny i Ag w postaci drobnych cząstek). Badania mikroskopowe wykazały, że podczas tarcia tych kompozytów na powierzchni stalowego elementu wytwarzała się bardzo cienka warstewka PTFE, grubości $0,5\text{--}2\ \mu\text{m}$, jednolita w skali mikroskopowej i mocno przylegająca do stali, którą trudno było usunąć skrobakiem. Wykazano, że podczas tarcia po bardzo gładkiej stalowej powierzchni, o wartości R_a w zakresie $0,025\text{--}0,05\ \mu\text{m}$, występuje większe zużycie kompozytu niż w przypadku, gdy powierzchnia była bardziej chropowata ($R_a = 0,81\ \mu\text{m}$). Zużycie kompozytu było mniejsze także wówczas, gdy ukierunkowanie śladów obróbki było równoległe do kierunku tarcia. Przy poprzecznym ukierunkowaniu rowków zwiększone zużycie kompozytu wynika z powodu ich ściernego (ściernego) oddziaływania. Wynikałoby to z tego, że powierzchnia stalowego elementu powinna charakteryzować się stosunkowo dużą chropowatością (R_a ok. $0,8\ \mu\text{m}$) i poprzecznym do kierunku tarcia ukierunkowaniem śladów obróbki, które umożliwiają wytworzenie na niej trwałej i grubszej polimerowej warstewki PTFE. Jednak zbyt duża chropowatość powierzchni stalowego elementu może prowadzić do zwiększonego udziału niekorzystnego rodzaju zużycia ściernego, zamiast zużycia adhezyjnego kompozytu. Materiały kompozytowe o składach zapewniających małe ich zużycie podczas tarcia ze stalą i stosunkowo małą wartość współczynnika tarcia (np. kompozyt PTFE zawierający 10% wagowo włókien szklanych oraz 15% CdO wagowo, grafit i Ag) również powodowały małe wartości zużycia stalowego elementu. Zwrócono uwagę, że włókna szklane zawarte w kompozytach (niezawierających kompozycji smaru stałego) powodują zwiększone zużycie elementu stalowego, o czym świadczyło wygładzenie ich powierzchni ślizgowej stwierdzone na podstawie obserwacji mikroskopowych, wykazujących usuwanie śladów po obróbce. Badania mikroskopowe kompozytów z włókna-

mi szklanymi oraz z kompozycją smaru stałego wskazywały, że włókna szklane były powleczone środkiem smarowym, co mogło być przyczyną małego zużycia kompozytu i stalowego elementu.

Bijwe i Tewari [25] przedstawili badania tribologiczne PEI (polieteroimidu) i kompozytów na jego osnowie: A – PEI, B – PEI + 15% PTFE, C – PEI + 16% GF (włókien szklanych) + 20% grafitu, D – PEI + 25% GF + 15% PTFE, E – PEI + 25% GF + 15% PTFE + 15% (grafit + MoS₂). Wyniki badań wykazały, że dodatek tylko samych włókien szklanych (C) może zwiększyć wartość współczynnika tarcia i zużycia kompozytu w porównaniu do niemodyfikowanego PEI. Najmniejsze współczynniki tarcia uzyskał kompozyt B (zawierający PTFE) oraz wieloskładnikowy kompozyt E, który również wykazał się najmniejszą wartością zużycia.

Bijwe, Logani i Tewari [24], oprócz materiałów przedstawionych w [25], badali również inne materiały polimerowe: F – PEI (polieteroimid), G – PEI + 15% grafitu, G – PEI + 40% grafitu, I – PI + 15% grafitu + 10% PTFE, J – PEI + 15% (grafit + MoS₂), K – PA6, L – PA6 + MoS₂, M – PTFE, N – PTFE + 25% GF (włókien szklanych), O – PTFE + 25% węgla, P – PTFE + 55% proszku brązu + 5% MoS₂. Badania dotyczyły określenia odporności na zużywanie ściernie podczas tarcia po papierze ściernym SiC o ziarnistości 220 z prędkością ślizgania 0,43 m/s i z obciążeniem normalnym w przedziale 1–6 N na dystansie 25–200 m. Wskaźnik zużycia właściwego wyznaczano z zależności: $K_o = V/Ld$, ($m^3N^{-1}m^{-1}$), gdzie V – zużycie objętościowe w m^3 , L – obciążenie w N, d – droga tarcia w metrach. Najmniejszą wartość tego wskaźnika, około $2 \times 10^{-11} m^3N^{-1}m^{-1}$ (przy obciążeniu do 6 N na drodze tarcia 100 m), wykazały materiały K, P i L, następnie nieco większe wartości około $5 \times 10^{-11} m^3N^{-1}m^{-1}$ miały materiały M, N i O. Najmniejszą odporność na zużycie ściernie wykazały materiały E i B, których wskaźnik K_o wynosił około $12 \times 10^{-11} m^3N^{-1}m^{-1}$.

Rajesh, Bijwe i Tewari [214] badając właściwości tribologiczne różnych kompozytów PA6 zawierających: krótkie włókna szklane, politetrafluoroetylen i sproszkowane metale Cu i brąz, także ich różne właściwości mechaniczne, takie jak: wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie podczas rozciągania, wytrzymałość na zginanie, twardość i udarność. Stwierdzono, że wzmocnienie włóknami szklanymi spowodowało pogorszenie odporności na zużywanie ściernie w porównaniu do odporności na ścieranie niemodyfikowanego polimeru. Połączenie napełniacza włóknistego i innych napełniaczy dyspersyjnych jeszcze bardziej pogorszyło odporność na zużywanie.

Song i Ehrenstein [245] przedstawili wyniki badań tribologicznych niemodyfikowanego PA6.6 oraz jego dwa kompozyty: PA6.6 + 18% PTFE oraz PA6.6 + 15% PTFE + 30% włókien szklanych (zawartości procentowe podano wagowo). Niemodyfikowany PA6.6 we współpracy ze stalową powierzchnią o parametrze chropowatości $R_z = 2,5 \mu m$, o temperaturze otoczenia 23 °C w warunkach tarcia technicznie suchego z prędkością ślizgania $v = 0,5 m/s$ i z naciskiem powierzchniowym $p = 3,1 MPa$ wykazał wskaźnik zużycia $9,2 \times 10^{-6} mm^3/Nm$ oraz wartość współczynnika tarcia wynoszącą 0,48. Dodanie samego napełniacza PTFE do PA6.6 spowodowało ponad Sie-

dmiokrotne zmniejszenie wskaźnika zużycia do wartości $1,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ i ponad dwukrotne zmniejszenie współczynnika tarcia do wartości 0,23. Wprowadzenie do tego polimeru, oprócz PTFE dodatkowo, włókien szklanych zwiększyło nieco współczynnik tarcia do 0,32 w porównaniu do kompozytu zawierającego tylko PTFE, ale zmniejszyło wskaźnik zużycia jeszcze o połowę do $0,6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

2.2.6. ŚLIZGOWE NANOKOMPOZTY POLIMEROWE

Dalej przedstawiono przykłady modyfikowania właściwości tribologicznych materiałów polimerowych napełniaczami o nanometrowych rozmiarach cząstek, uzyskując tzw. nanokompozyty. Ze względu na dużą skuteczność tej modyfikacji już przy niewielkiej zawartości takich napełniaczy, wydaje się, że może być ona przyszłościowa.

Bhimaraj, Burris i Action [22] badali tarcie i zużycie PET napełnionego nanocząstkami tlenku glinu (PET + nanoAl₂O₃). Zawartość nanocząstek w PET była zróżnicowana 1–10% wagowo. Próbkę nanokompozytów były testowane podczas ślizgowego tarcia technicznie suchego po stali. Wyniki pokazują, że dodatek nanocząstek może zwiększyć odporność na zużycie prawie dwukrotnie z dodatkiem 2% wagowo Al₂O₃ (o rozmiarze cząstek 38 nm), ze zmniejszeniem współczynnika tarcia średnio o 10%. Odporność na zużycie PET wzrasta po dodaniu nanocząsteczek przy małych obciążeniach, niezależnie od krystaliczności matrycy polimerowej. Na wartość współczynnika tarcia ma wpływ zarówno stopień krystaliczności, jak i zawartość nanocząstek w polimerze.

Hu, Wang i in. [138] przedstawili wyniki badań tribologicznych nanokompozytów zawierających nanokulki MoS₂ lub mikroplątki MoS₂, które wykazały, że POM, zawierający nanokulki MoS₂, miał lepsze właściwości tribologiczne niż z mikroplątkami MoS₂. Najmniejsze wartości współczynnika tarcia i najmniejsze wartości zużycia występowały, gdy zawartość nanokulek MoS₂ w POM nie była większa niż 1,0% wagowo. Przy większych zawartościach nanokulek MoS₂ niż 1,0% wagowo występowały bardzo niekorzystne właściwości tribologiczne. Wyniki DSC wykazały, że nadmierna ilość nanokulek MoS₂ powoduje zmniejszenie stopnia krystaliczności POM, a tym samym zmniejszenie możliwości samosmarujących tych próbek. Badania mikroskopowe (SEM) śladów zużycia potwierdziły, że zmienił się sposób zużycia POM, gdy zwiększono zawartość nanokulek MoS₂. Analiza XPS wykazała, że nanokulki MoS₂ przeniesione na współpracującą powierzchnię tarcia podlegają reakcji tribochemicznej, w której Mo (IV) utlenia się do Mo (VI). Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) produktów zużycia ujawniła, że zużycie następuje wskutek złuszczenia nanowarstewek z nanokulkami MoS₂. Stabilne samosmarowne właściwości nanokompozytu POM/MoS₂ przypisano formowaniu się kulistych produktów zużycia w wyniku niszczenia warstwy wierzchniej w długookresowym procesie tarcia ślizgowego.

Huang [142] badał m.in. odporność na zużycie ścierne PP z dodatkiem trzech rodzajów materiałów nanoceramicznych – SiO_2 , TiO_2 i ZnO . Średnia średnica cząstek tych nanoceramicznych napełniaczy wynosiła 10–30 nm. Teoretycznie kompozyty polimerowe o wyższej temperaturze topnienia mają lepsze właściwości mechaniczne, a zatem być może także większą odporność na zużycie ścierne. Uzyskane wyniki wykazały, że odporność na zużycie zwiększyła się, gdy także temperatura stopu wzrosła. Wyniki badań także wykazały, że polimery PP z dodatkiem nanocząstek wykazywały znacznie zwiększoną odporność na zużywanie tylko wtedy, gdy nanocząstki zostały równomiernie rozproszone w polimerze. PP z zawartością 20% wagowo proszku ZnO miał najwyższą temperaturę topnienia, co powodowało najlepszą odporność na zużywanie, a drugim materiałem o zwiększonej odporności na zużywanie był PP z dodatkiem 10% wagowo proszku tlenku cynku. Odmiany PP napełniane proszkami SiO_2 i TiO_2 miały najniższą temperaturę topnienia i tym samym charakteryzowały się mniejszą odpornością na zużywanie. Wyniki badań wskazują, że większa odporność na zużywanie nanokompozytów można osiągnąć wówczas, gdy wzrośnie ich temperatura.

Sawyer, Freudenberg, Bhimaraj i Schadler [227] prowadzili badania tribologiczne kompozytu wykonanego przez formowanie tłoczne PTFE z dodatkiem 0–20% wagowo cząstek tlenku glinu o rozmiarach 40 nm. Przed przystąpieniem do formowania tłoczego proszki składowe zostały zmieszane w urządzeniu do mielenia strumieniowego. Kompozyty te zostały przetestowane podczas tarcia w ruchu posuwistozwrotnym po polerowanej stali nierdzewnej. Warunki eksperymentu były następujące: nacisk $p = 6,4$ MPa, długość skoku 50 mm i prędkość poślizgu $v = 50$ mm/s. Współczynnik tarcia kompozytu wzrósł w stosunku do niemodyfikowanych próbek z około $\mu = 0,15$ do $\mu = 0,2$. Natomiast odporność na zużywanie zwiększyła się 600-krotnie w przypadku 20% wagowo stężenia napełniacza. Odporność na zużywanie tego kompozytu zwiększyła się monotonicznie ze wzrostem stężenia napełniacza i nie stwierdzono jego optymalnej zawartości ilościowej.

Sun, Yang i Li [248] badali właściwości tribologiczne POM oraz nanokompozytów POM z różną zawartością nanocząstek Al_2O_3 i średnią średnicą 10 nm, jakkolwiek nie udało się uniknąć aglomeracji, gdzie średni rozmiar scalonych cząsteczek wynosił 30–50 nm. Badania prowadzono na urządzeniu Amsler (klocek–krążek) w warunkach tarcia technicznie suchego i ze smarowaniem olejem. Badano wpływ zawartości nanocząstek Al_2O_3 i obciążenia na współczynnik tarcia i zużywania nanokompozytów POM. Skuteczność oddziaływania nanocząstek Al_2O_3 , jako napełniacza POM polepszającego właściwości tribologiczne, wykazano tylko w warunkach tarcia ze smarowaniem olejem, gdzie wartość współczynnika tarcia zmniejszyła się z 0,040 do 0,021, a zużycie objętościowe zmniejszyło się ponad trzykrotnie. W warunkach tarcia technicznie suchego współczynnik tarcia zwiększył się z 0,25 dla niemodyfikowanego POM do 0,51 w przypadku nanokompozytu POM/ Al_2O_3 , a zużycie wzrosło ponad 22-krotnie. Podczas tarcia nanokompozytów w testach ze smarowaniem olejem tworzyła się jednolita

i zwarta warstewka przeniesionego polimeru na powierzchni stalowego pierścienia, natomiast w warunkach tarcia technicznie suchego powierzchnia ślizgowa była niszczona przez aglomeraty materiału ściernego Al_2O_3 znajdujących się pomiędzy powierzchniami ślizgowymi. Optymalna zawartość nanocząstek w POM wynosiła 9%, w której zarówno współczynnik tarcia jak i zużycie osiągały najmniejsze wartości. Podczas smarowania olejem, wraz ze wzrostem obciążenia do wartości około 245 N następowało zmniejszanie się współczynnika tarcia i nieznaczne zwiększanie zużycia, a przy większych obciążeniach obserwowano zwiększenie zarówno współczynnika tarcia, jak i już bardziej intensywny wzrost zużycia nanokompozytu.

Wacharawichanant, Thongyai, Phutthaphan i Eiamsam-ang [271] przedstawili wyniki badań wpływu wielkości cząstek tlenku cynku (ZnO) na mechaniczne, termiczne i morfologiczne właściwości niemodyfikowanego POM i nanokompozytów POM/ZnO o różnych stężeniach ZnO. Dyspersję cząstek ZnO w kompozytach POM badano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Aglomeracja ZnO71 (71 nm) cząstek w matrycy polimerowej zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości tlenku cynku. Nanokompozyty POM/ZnO71 i POM/ZnO250 (250 nm) wykazały zmniejszenie wytrzymałości wraz ze zwiększeniem zawartości napełniacza oraz modułu Younga i naprężenia podczas zrywania. Udarność nanokompozytów POM wzrastała proporcjonalnie do zawartości tlenku cynku do 1,0% wagowo. Nanokompozyt POM/ZnO71 wykazał lepsze właściwości mechaniczne niż nanokompozyt POM/ZnO250. Temperatura degradacji nanokompozytu POM/ZnO71 była nieznacznie wyższa niż nanokompozytu POM/ZnO250.

Werner, Altstädt, Jaskulka, i in. [273] badali wpływ dodatku nanowłókien węglowych (CNF), o średniej średnicy 150 nm, wprowadzanego do semikrystalicznego PEEK zużycia tribologicznego. Badania formowanych wtryskowo nanokompozytów PEEK-CNF prowadzono podczas jednokierunkowego tarcia ślizgowego po dwóch różnych gatunkach stali (100Cr6 stal martenzytyczna i X5CrNi18-10 stal austenityczna). Określono intensywności zużycia nanokompozytów w funkcji procentowej zawartości napełniacza, a wyniki porównano do różnych gatunków handlowych PEEK. Analiza zachowania zużycia tribologicznego oraz badania powierzchni ślizgowej, wykazała różne efekty w stosunku do materiałów kontrolnych. Stwierdzono, że dodanie nanowłókien węglowych znacznie obniża poziom zużycia PEEK. W świetle tych obiecujących wyników zbadano kombinacje nanowłókien i konwencjonalnych napełniaczy, politetrafluoroetyleny i/lub włókien węglowych. Okazało się, że takie związki mogą być optymalizowane w celu polepszenia odporności na zużycie PEEK-CNF.

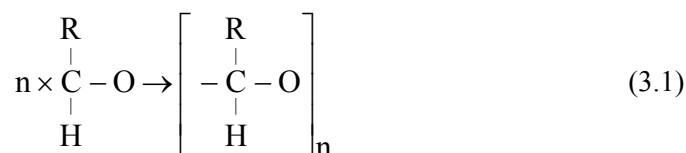
Zaho i Ye [291] przeprowadzili badania wpływu nanorurek węglowych (MWCNT), o średniej długości rzędu kilku mikrometrów i średnicy 20–40 nm, dodawanych do POM (o zawartości do 5% wag.), w celu zwiększenia jego wytrzymałości mechanicznej. Największą wytrzymałość mechaniczną i sztywność kompozytów uzyskano przy zawartości MWCNT wynoszącej 1% wag. Morfologia powierzchni złomu próbek

zmieniała się od gładkiej powierzchni niemodyfikowanego POM do chropowatej powierzchni z dodatkiem 0,5–1% wag. MWCNT. Przy wzroście zawartości MWCNT powierzchnia złomu kompozytów stawała się ponownie gładka, a nadmierny dodatek MWCNT doprowadzał do słabej dyspersji i aglomeracji MWCNT w matrycy POM oraz do kruchego mechanizmu złomu. Badania tych kompozytów wykazały wyraźny wpływ dodatku MWCNT na zarodkowanie POM, co prowadziło do wzrostu temperatury krystalizacji i jej szybkości oraz zmniejszenia wielkości sferolitów. Izotermiczna krystalizacja kompozytów wykazała, że dodanie MWCNT może skrócić czas indukcji krystalizacji i przebiegu procesu krystalizacji POM oraz zwiększyć szybkość wzrostu krystalitów. W odróżnieniu od sferolitów niemodyfikowanego POM, w przypadku kompozytów ich rozmiar był znacznie mniejszy i można było zaobserwować tylko bardzo małe krystality. W wysokiej temperaturze wraz ze wzrostem zawartości MWCNT, czas krystalizacji kompozytów staje się krótszy, a wielkości krystalitów są coraz mniejsze, czego nie można było zaobserwować dla niemodyfikowanego POM, co oznacza, że dodatek MWCNT może działać jako jądra krystalizacji POM podczas procesu jego ochładzania ze stopu. Wprowadzenie sztywnych nanorurek węglowych MWCNT do POM spowodowało zwiększenie wytrzymałości mechanicznej w całym zakresie temperatury, co wskazuje na poprawę sztywności kompozytów i silne połączenie między POM i MWCN.

3. CHARAKTERYSTYKA POM I JEGO KOMPOZYTÓW

3.1. DEFINICJA POLIOKSYMETYLENU

Polikosymetylen, który ma również inne nazwy chemiczne, jak: poliacetal, poli-formaldehyd, poli(tlenek metylenu), politrioksan, jest oznaczany międzynarodowym skrótem POM i należy do grupy poliacetali. Definiowane są one jako substancje zawierające powtarzający się mer -CHRO-, z których otrzymuje się tworzywa termoplastyczne powstałe w wyniku reakcji typu [237]:



Określenie to wyklucza materiały produkowane przez kondensację aldehydów. Poliacetale są zatem polimerami powstałymi przez dodawanie cząsteczek aldehydu przez grupę -C-O- [11]. Do poliacetali należą między innymi: poliformaldehyd, poliacetaldehyd, poliaceton. Rozróżnia się homopolimery formaldehydu oznaczane skrótem POM-H oraz kopolimery formaldehydu oznaczane skrótem POM-C.

Wszystkie homopolimery i kopolimery formaldehydu, niezależnie od sposobu ich wytwarzania (rodzaju związku wyjściowego do polimeryzacji), są semikrystalicznymi polimerami o liniowej budowie makrocząsteczki $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$. Należą one do grupy polioksymetylenów, stąd nazywane są polikosymetylenem (POM) [30, 85, 145, 184, 231, 285]. Inne nazwy chemiczne tych polimerów nadawane są im tradycyjnie od nazwy wyjściowego związku chemicznego do polimeryzacji, np. poliformaldehyd - produkt polimeryzacji formaldehydu, politrioksan - produkt polimeryzacji trioksanu (cyklicznego trimeru formaldehydu) [131, 149, 151, 162, 238, 239]. Powszechnie nazywa się tę grupę polimerów wprost - poliacetalami (polyacetals, acetal resins) [11, 133, 144, 187, 237, 240-243]. W kraju jest używana również nazwa chemiczna poli(tlenek metylenu) i stosowany jest skrót PAC (obok skrótu międzynarodowego POM) [303].

3.2. ASORTYMENT PODSTAWOWYCH GATUNKÓW POM

Niezależnie od chemicznych nazw POM wymienionych w punkcie 3.2, nadawane są ich odmianom handlowym nazwy własne, które najczęściej łączą się z nazwą firmy produkującej, modyfikującej lub handlującej danym gatunkiem POM (np. Hostaform, Tarnoform, Ertacetal). Odkrywcą formaldehydu i jego małowcząsteczkowych polimerów był rosyjski chemik Aleksander Michajłowič Butlerov [11, 149, 237], który jako pierwszy w 1859 roku opisał najważniejsze właściwości formaldehyd. Jednak produkcję pierwszego polimeru formaldehydu (homopolimeru) na skalę przemysłową rozpoczęła dopiero w 1959 roku amerykańska firma E.I. Du Pont Nemours, nadając mu nazwę handlową *Delrin*. Od tego czasu zaczęli wyłaniać się kolejni producenci tego polimeru. W roku 1960 wyłonił się drugi dostawca tego polimeru, amerykańska korporacja Celanese, nazywając swój produkt *Celkon* – będący kopolimerem trioksanu i cyklicznego eteru (tlenku etylenu). Dało to powstanie wiązań etylenowych (-CH₂-CH₂-) w łańcuch oksymetylenowy. W 1962 roku firmy te nawiązują współpracę jedynie z ważniejszymi producentami tworzyw sztucznych w Europie i Azji, co zaowocowało uruchomieniem licencyjnej produkcji w niemieckiej firmie Hoechst kopolimeru formaldehydu – *Hostaformu C* (odpowiednika Celkonu) oraz produkcję homopolimeru formaldehydu – *Delrinu* w Holandii. W następnych latach do grupy producentów tych tworzyw wchodziły inne firmy. W roku 1966 niemiecka firma BASF uruchomiła produkcję własnego kopolimeru o nazwie handlowej *Ultraform*. W połowie lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku w byłym ZSRR opracowano technologię otrzymywania kopolimeru formaldehydu z dioksolanu (SFD) i trioksanu z dioksolanem (STD o zwiększonej masie cząsteczkowej) [149] oraz uruchomiono ich produkcję przemysłową

Tabela 3.1. Asortyment podstawowych gatunków POM

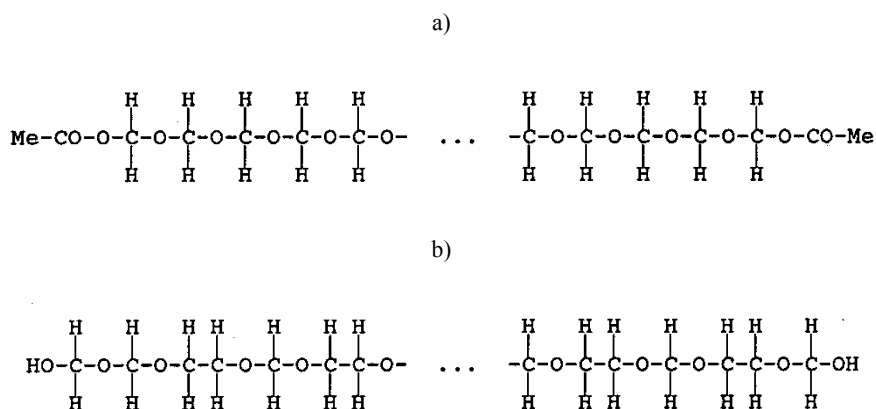
Nazwa handlowa	Producent	Kraj	Ważniejsze daty
Delrin	Du Pont	USA	1858 – odkrycie formaldehydu i jego pierwszych małowcząsteczkowych polimerów (Butlerov)
Celkon	Celanese	USA	
Hostaform (Celkon)	Ticona:	Niemcy	1940 – początek prac w Du Pont nad polimeryzacją formaldehydu w skali przemysłowej
Duracon (Celkon)	Hoechst-Celanese	Japonia	1959 – pierwszy handlowy produkt w USA – Delrin
Ultraform	Polyplastics Corp. Celanese – Diacel		
	BASF – Degussa	Niemcy	1960 – produkcja pierwszego kopolimeru formaldehydu (Celkon) w Celanese – USA
Kematal (Celkon)	ICI (sprzedaje Celkon jako Kematal)	Wielka Brytania	1962 – produkcja POM w Europie: Hostaform w Hoechst-Celanese
Tenac 5010 (Delrin)	Asahi Chem. Industrie	Japonia	1976 – produkcja pilotowa Tarnoformu, polskiego POM (ZA Tamów) wg opracowań IChP w Warszawie
Tarnoform	ZA Tamów–Mościce S.A.	Polska	1994 – produkcja przemysłowa POM w ZA Tamów–Mościce S.A.

w zakładach chemicznych w Kuskovsku [260]. W Polsce Zakłady Azotowe w Tarnowie rozpoczęły w 1976 roku produkcję kopolimeru formaldehydu, według własnych opracowań Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie, o nazwie handlowej *Tarnoform*. Instalację do produkcji Tarnoformu na skalę przemysłową ukończono dopiero w 1993 roku. Asortyment ważniejszych podstawowych gatunków polioksymetyleny przedstawiono w tabeli 3.1 [240, 242].

3.3. WPŁYW BUDOWY POM NA JEGO WŁASNOŚCI

3.3.1. BUDOWA CHEMICZNA POM

Homopolimery i kopolimery formaldehydu pod względem budowy chemicznej różnią się tylko przypadkowym wiązaniem $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ występującym w łańcuchu kopolimeru (rys. 3.1). Ta, zdawałoby się, niewielka różnica przypadkowego ogniwa C-C, charakteryzującego się dużą odpornością na termiczną degradację i na oddziaływania chemiczne, wywiera decydujący wpływ na zachowanie się POM pod działaniem ciepła i środowisk chemicznie aktywnych. Mniej odporne wiązania C-O powodują, że polimery otrzymane zarówno z polimeryzacji monomernego formaldehydu, jak i z trioksanu mają stosunkowo małą odporność termiczną. Acetylowany homopolimer poliformaldehydu, z zablokowanymi (octanowymi) grupami końcowymi, w atmosferze gazu obojętnego i w próżni jest trwały do temperatury 250 °C. Natomiast w obecności powietrza (tlenu) rozkłada się dość szybko, począwszy od temperatury 160 °C, z wydzielaniem formaldehydu [260].



Rys. 3.1. Schemat budowy łańcucha: a) homopolimeru i b) kopolimeru formaldehydu

Badania procesów destrukcji polioksymetylenu i czynników wywołujących ją wykazały [149], że w zależności od warunków istnieje pięć typów reakcji prowadzących do destrukcji polimeru.

- Depolimeryzacja – przebiegająca z odrywaniem monomerowego formaldehydu, zaczynająca się od hydroksylowych grup w temperaturze 160 °C.

- Samoutlenieniowa destrukcja – rozkład polimeru w wyniku utleniania, rozpoczynająca się w temperaturze 160–170 °C i zachodząca w polimerach z termostabilnymi grupami końcowymi.

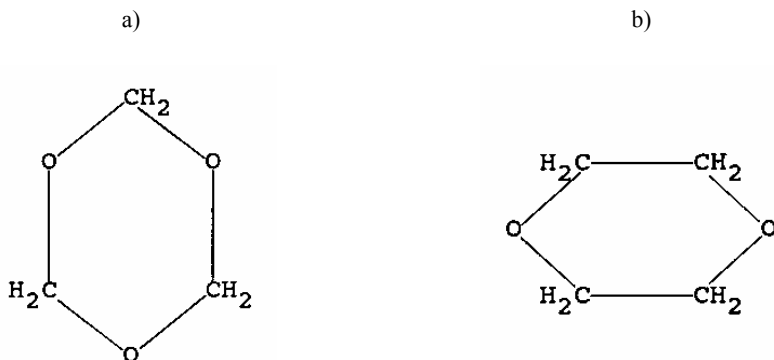
- Destrukcja wywołana wtórnymi produktami samoutleniania – monomerowy formaldehyd wydzielający się podczas termicznego rozkładu i w obecności tlenu utleniający się częściowo do kwasu mrówkowego wywołuje destrukcję dopełniającą (acydoliza).

- Termiczna depolimeryzacja, która zachodzi w polimerach z zablokowanymi grupami końcowymi (proste grupy eterowe) – w temperaturze wyższej od 270 °C w obecności tlenu rozpoczyna się termiczny rozpad wiązań –C-O-C- prowadzący do rozkładu polimeru na składniki prostsze z wydzielaniem monomerowego formaldehydu.

- Hydroliza i acydoliza – rozkład polimeru pod działaniem kwasów.

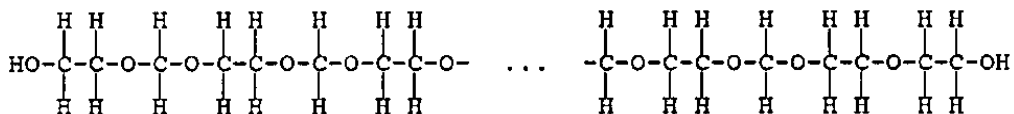
Jeżeli temperatura przetwórstwa polioksymetylenu, czy też temperatura eksploatacji wyrobów z tego polimeru, nie przekracza 220 °C, to praktyczne mogą zachodzić pierwsze trzy typy reakcji destrukcji. Depolimeryzacja z odszczepianiem grup końcowych jest reakcją niskotemperaturową, dlatego w celu zwiększenia odporności termicznej polimeru w pierwszej kolejności należy zablokować niestabilne półacetalowe grupy końcowe. Można realizować to także innymi sposobami [64]. Jednym ze sposobów otrzymywania termostabilnego POM (wykorzystywanym np. w produkcji Tarnoformu) jest kopolimeryzacja formaldehydu lub trioksanu z niedużymi ilościami monomerów o cyklicznych wiązaniach zawierających nie mniej niż jedno wiązanie C-C w cyklu. Największe znaczenie praktyczne mają kopolimery formaldehydu z tlenkiem etylenu i 1,3-dioksoanem [111, 260]. Zwykle otrzymuje się kopolimery o zawartości do 5% komonomeru. W takich kopolimerach, ze statystycznym rozmieszczeniem komonomeru w cząsteczkach polioksymetylenu, termiczna destrukcja zaczynająca się od półacetalowych grup końcowych lub od rozerwanego wiązania acetalowego i przebiega tylko do pierwszego ogniwa monomerowego zawierającego stabilne wiązanie C-C. Część łańcucha kopolimeru, położona między dwoma skrajnymi wiązaniami C-C, staje się wówczas termostabilna, podczas gdy w homopolimerze reakcja depolimeryzacji przebiega do pełnej destrukcji makrocząsteczki (rozkład polimeru na składniki prostsze, tzw. prucie się łańcucha makrocząsteczki na zasadzie suwaka błyskawicznego). Przed oddziaływaniem wtórnych produktów samoutleniania, tworzących się w wyniku utleniania formaldehydu (kwas mrówkowy i in.), wprowadza się substancje mogące wiązać formaldehyd powstający podczas destrukcji polimeru, tym samym nie dopuszczając do jego utlenienia.

Krajowy polioksymetylen (Tarnoform) jest produktem kopolimeryzacji trioksanu (cyklicznego trimeru formaldehydu) z dioksolanem (cyklicznym formalem glikolu etylenowego) – rysunek 3.2, modyfikowanym poli(tlenkiem etylenu) [111]. W wyniku kopolimeryzacji otrzymuje się łańcuch z niestabilnymi grupami końcowymi, pokazany na rysunku 3.1. Kopolimer ten następnie poddaje się stabilizacji w temperaturze około 170 °C. Powoduje to depolimeryzację części końcowych łańcucha, aż do skrajnych wiązań C-C w łańcuchu.



Rys. 3.2. Komonomery Tarnoformu: a) trioksan, b) dioksolan

Po takiej obróbce termicznej kopolimer (rys. 3.3) jest odporny na działanie temperatury do około 250 °C i nadaje się do przetwórstwa.

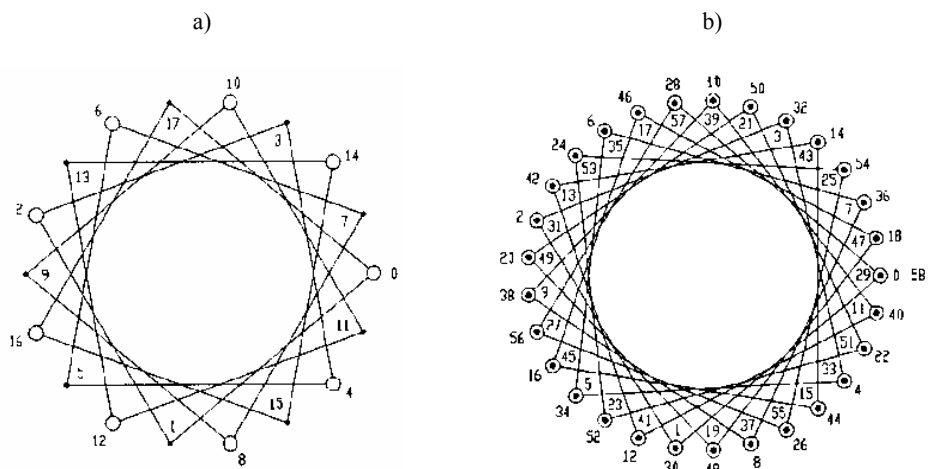


Rys. 3.3. Łańcuch kopolimeru formaldehydu po stabilizacji termicznej

Ułamek nietrwałych końcowych fragmentów makrocząsteczek o budowie chemicznej $\dots-(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ jest odwrotnie proporcjonalny do ilości wprowadzonego kopolimeru. Część „polimeru termostabilnego” zwykle osiąga 85–95%. Ze wzrostem zawartości komonomeru zwiększa się odporność cieplna produktu, elastyczność i udarność oraz płynność polimeru. Jednocześnie zmniejsza się krystaliczność, obniża się temperatura topnienia i mięknięcia, a także pogarszają się niektóre właściwości mechaniczne, jak twardość i sztywność. Jednak takie zalety kopolimeru, jak większa trwałość podczas przetwórstwa (3–4-krotna) oraz odporność na działanie zasad i roztworów soli spowodowały, że homopolimer jest wypierany przez kopolimery formaldehydu [260].

3.3.2. STRUKTURA II-RZĘDOWA

POM krystalizuje w układzie heksagonalnym (heksagonalny POM) o stałych sieci krystalicznej $a = 0,446$ nm i $c = 1,73$ nm. Otrzymano także krystaliczną formę z ortorombową komórką elementarną (ortorombowy POM), ze stałymi sieci $a = 477$ nm, $b = 0,765$ nm i $c = 0,356$ nm [85]. Ortorombowy POM wykazuje praktycznie 100% krystaliczności i ma bardzo interesującą właściwość, dopuszczającą występowanie jedynie izomorfizmu łańcuchów w sieci krystalicznej. Ta właściwość – warunek izomorfizmu łańcuchów należących do tej samej sieci krystalicznej – wykorzystywana jest także do określania struktury heksagonalnego POM. Huggins zaproponował dla heksagonalnego POM spiralną konfigurację łańcucha o formie 9₅-helix, o 9 merach między płaszczyznami sieciowymi (wysokość komórki elementarnej) i mającą 5 skoków (zwoi) w spirali przypadających na jeden okres identyczności (rys. 3.4a) [85].



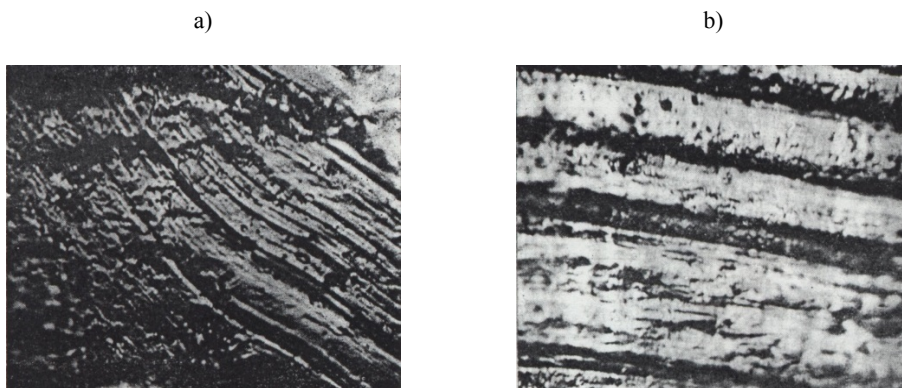
Rys. 3.4. Model łańcucha heksagonalnego POM o spiralnej konfiguracji:
a) 9₅-helix, b) 2916-helix, [85]

G.A. Carazzolo [85] w badaniach dyfraktometrycznych heksagonalnego POM wykazał niedokładności modelu łańcucha o formie 9₅-helix z okresowością 1,73 nm, co przyczyniło się do odkrycia dużej okresowości POM. Nowa wartość stałej sieci krystalicznej wynosi $a = 0,447$ nm, wobec przyjmowanej poprzednio $a = 0,446$ nm, a nowy okres identyczności sieci przestrzennej równy jest 5,60 nm, który zawiera 29 monomerów i 16 skoków spirali – spiralna konfiguracja o formie 2916-helix (rys. 3.4b). Konsekwencją przyjęcia takiego modelu łańcucha heksagonalnego POM jest zmiana teoretycznej gęstości krystalicznego POM, która wynosi 1492 kg/m³, zamiast dotychczas przyjmowanej 1505 kg/m³, zgodnie z nowymi stałymi sieci krystalicznej wynoszącymi: $a = 0,447$ nm i $c = 1,738$ nm.

3.3.3. STRUKTURA III-RZĘDOWA

Zgodnie z założeniami globularno-paczkowej teorii budowy polimerów polioksymetylenu, jak wiele innych polimerów krystalicznych w zależności od warunków i kinetyki chłodzenia ze stanu roztopionego, może tworzyć dużą różnorodność struktur nadcząsteczkowych [93, 238, 239]. W pracy [239] wyróżniono dwa zasadnicze typy struktury: sferolityczny i warstwowy. W pewnych warunkach krystalizacji mogą jednocześnie występować obie formy. Podczas gwałtownego oziębiania POM krystalizuje w większym stopniu w postaci warstwowej niż sferolitycznej. Podczas krystalizacji powolniejszej tworzą się przeważnie struktury sferolityczne.

Struktury warstwowe charakteryzuje równoległe ułożenie warstw, prowadzące niekiedy do utworzenia wyraźnej formy geometrycznej. Poszczególne warstwy w zależności od warunków procesu krystalizacji mogą mieć różną grubość, same jednak zbudowane są z mikrowarstw w postaci cienkich fibryli o prawie jednakowej grubości (rys. 3.5).



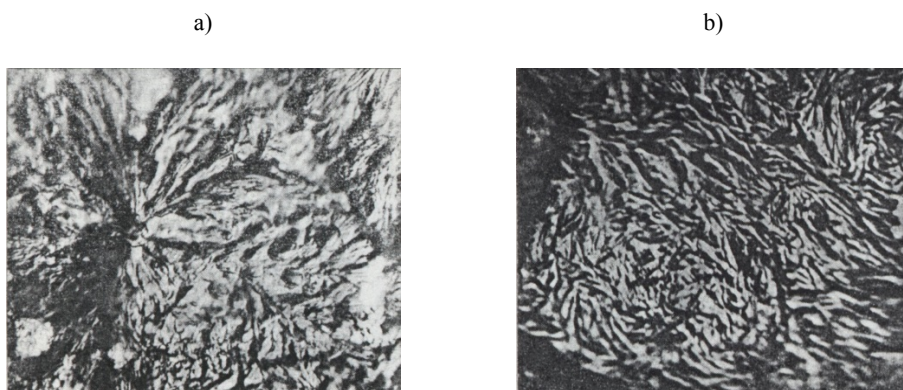
Rys. 3.5. Fotografie z powierzchni przełomów próbki polioksymetylenu:

- a) oziębionego w temperaturze ciekłego powietrza, pow. $\times 1100$;
- b) oziębionego w temperaturze pokojowej, pow. $\times 1100$ [239]

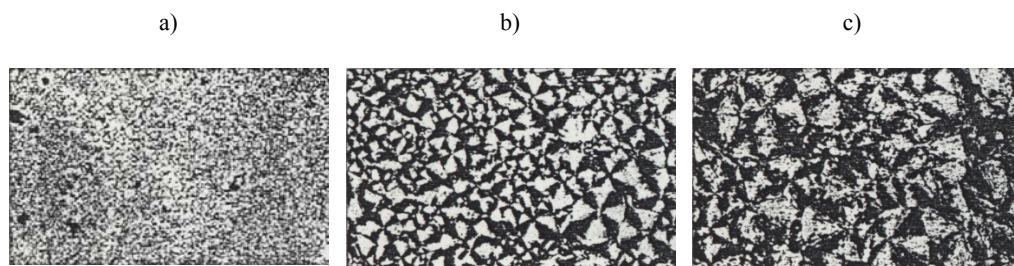
Struktura sferolityczna charakteryzuje się natomiast wyraźnymi obszarami wykazującymi mniej lub bardziej ostre granice rozdziału. Sferolity POM zbudowane są z krystalitów w postaci cienkich blaszek heksagonalnych ułożonych spiralnie dzięki dyslokacji śrubowej, przy czym makrocząsteczki wchodzące w skład blaszek ulegają sfałdowaniu. Grubość blaszek może zawierać się w zakresie 10,0–17,5 nm i zależy ona od prędkości chłodzenia podczas krystalizacji. Stwierdzono również, że proces krystalizacji ma charakter schodkowy [123].

W elementach wykonywanych z POM metodą wtryskową, najczęściej stosowaną w praktyce przemysłowej, krystalizacja zachodzi w temperaturze wyższej od 100 °C,

sprzyjając tworzeniu się struktur sferolitycznych. Dlatego też najwięcej uwagi w badaniach nadcząsteczkowych struktur poświęcono strukturom sferolitycznym, warunkom ich powstawania i ich wpływowi na właściwości polimeru [14, 104, 131, 133, 154, 238, 239]. W pracy [238] wyróżniono sześć typów sferolitów POM różniących się wyglądem zewnętrznym i budową. Wielkość i morfologia sferolitów zależą od warunków krystalizacji. W większości przypadków występują sferolity typu radialnego, jak na rysunku 3.6a, w których fibryle uporządkowane są radialnie w kształcie snopka z wyraźnie zarysowanym środkiem (sferolit o kształcie krzyża maltańskiego – widziany w świetle spolaryzowanym). Rzadziej spotykana jest natomiast struktura, jak na rysunku 3.6b, ze sferolitami wielobocznymi, w których fibryle nie są ułożone w sposób uporządkowany, lecz wykazują różnokierunkowe sploty.



Rys. 3.6. Fotografie z powierzchni przelomów próbek POM oziębionego w temperaturze 150 °C, a) sferolit o budowie radialnej, b) sferolit o różnokierunkowym ułożeniu fibryli; pow. $\times 1100$ [239]



Rys. 3.7. Struktury sferolityczne POM powstałe ze stanu roztopionego (120 s w temperaturze 190 °C) chłodzenie: a) w 0 °C, b) w 25 °C, c) w 140 °C [133]

Autorzy pracy [133] wyróżniają trzy klasy sferolitów występujących w POM, zależnie od temperatury krystalizacji; poniżej 150 °C, w zakresie 150–155 °C i powyżej 155 °C. Sferolity powstające ze stanu roztopionego chłodzonego do temperatury niż-

szej niż 150 °C wykazują normalny typ sferolitów radialnych o kształcie wyraźnych krzyży maltańskich – widocznych w świetle spolaryzowanym (rys. 3.7).

Sferolity rosnące w temperaturze 150–155 °C mają kształt mniej wyraźny. Ich wygląd staje się bardziej rozmyty w miarę wzrostu temperatury powstawania sferolitów. Na rysunku 3.8 widoczne jest stopniowe przejście z typu sferolitów o wyraźnym kształcie krzyża maltańskiego do sferolitów typu dendrytycznego.



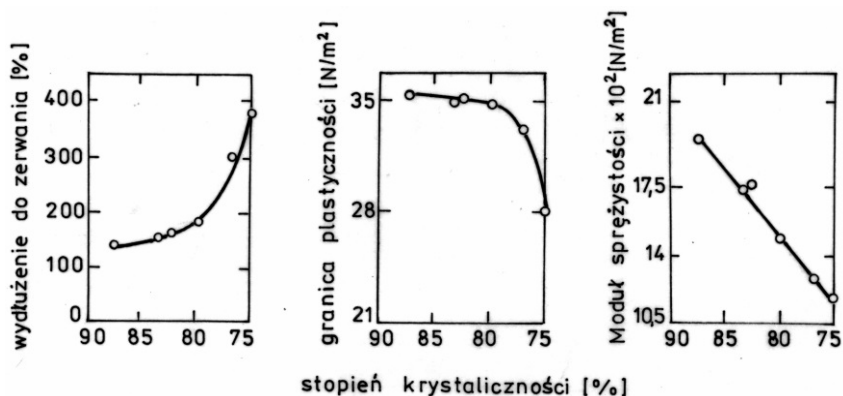
Rys. 3.8. Struktury sferolityczne POM powstałe ze stanu roztopionego (120 s w temperaturze 190 °C): a) w 150 °C, b) w 156 °C [133]

Wielkość krystalitów POM zależy głównie od dwóch czynników: temperatury chłodzenia i późniejszego ogrzewania. W ujęciu właściwości tribologicznych ma to istotne znaczenie. Czas topnienia i temperatura topnienia nie mają zauważalnego wpływu na wielkość krystalitów powyżej przedziału temperatury 190–220 °C. Zwiększenie rozmiarów krystalitów jest wyraźnie zauważalne w temperaturze 150 °C. Spowodowane jest to w dużej mierze powstawaniem zarodków krystalizacji i wzrostem sferolitów [133]. Ogrzewanie w temperaturach powyżej 50 °C powoduje zwiększenie rozmiarów krystalitów, wywołujące przeciętnie 2–3-krotny wzrost ich średniej objętości. Odpowiadające temu zwiększenie stopnia krystaliczności wynosi tylko 4%, ale następuje w całej objętości materiału. Wynika to z tego, że zwiększenie dużych krystalitów odbywa się kosztem małych krystalitów.

3.3.4. STRUKTURA NADCZĄSTECZKOWA POM A JEGO WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

Właściwości mechaniczne polimeru skorelowane są z ich strukturą nadcząsteczkową, charakteryzowaną najczęściej stopniem krystaliczności, wielkością krystalitów i wielkością sferolitów. Badania błony POM wykazały, że zwiększenie się stopnia krystaliczności (rys. 3.9) zwiększa się moduł sprężystości nawet o 75%, a granica plastyczności o 30% w stosunku do jej wartości wyjściowej. Wydłużenie przy tym

zmniejsza się do 30% jego największej wartości. Ciągłość POM zależy przede wszystkim od jego plastyczności. Struktury drobnosferolityczne zapewniają większą plastyczność, a zatem także większą ciągłość. Mniejszy wpływ na ciągłość POM wywierają natomiast rozmiary krystalitów i stopień krystaliczności [133].



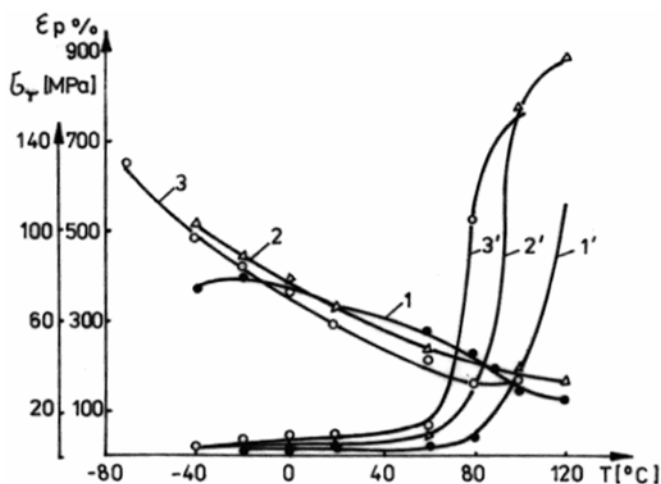
Rys. 3.9. Zależność własności mechanicznych POM od jego stopnia krystaliczności (błona formowana tłoczeniem z prędkością 250 %/min) [133]

Zahran i Abolmagd [290] wykazali, że współczynnik rozszerzalności cieplnej POM zależy od jego stopnia krystaliczności. Zwiększenie stopnia krystaliczności powoduje zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej (dla stopnia krystaliczności 55% współczynnik rozszerzalności cieplnej wynosi ok. $9,7 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$, podczas gdy dla stopnia krystaliczności 85% współczynnik ten zmniejsza się do ok. $6,5 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$).

Badania wpływu struktury nadcząsteczkowej POM w blokach, otrzymanych przemysłowymi metodami przeróbki (tabela 3.2), na ich właściwości mechaniczne przedstawiono w pracy [131]. Struktury drobnosferolityczne zwiększają odkształceniowe właściwości POM, natomiast wielkości charakteryzujące właściwości w zakresie odkształceń sprężystych i rekrytalizacji (σ_{pr} , ε_{pr} , E , σ_{rekr} , ε_{rekr}) nie zależą od charakteru nadcząsteczkowych struktur. Zaobserwowano znaczny wpływ struktury nadcząsteczkowej POM na zmiany wartości σ_r i ε_r (naprężenie i wydłużenie względne podczas rozciągania) w zależności od temperatury rozciągania (rys. 3.10). W zakresie temperatury poniżej 0 °C i powyżej 100 °C większą wytrzymałość mają bloki ze strukturą drobnosferolityczną, natomiast w zakresie temperatury 20–80 °C jest na odwrót, tzn. bloki z większymi sferolitami wykazują wyższą wartość σ_r . Wyjaśnia się to tym, że procesy relaksacyjne, którym towarzyszy orientacja i rekrytalizacja zachodzą łatwiej w blokach POM ze struktur drobnosferolitycznych, niż w blokach z dużymi sferolitami.

Tabela 3.2. Rodzaje badanych bloków POM [90]

Typ bloku	Sposób otrzymania bloku	Rozmiar krystalitów [nm]	Rozmiar sferolitów [μm]	Struktura nadcząsteczkowa
I	prasowany	10–12	25	nieuporządkowana
II	odlewany	10–12	2–8	nieuporządkowana
III	odlewany	10–12	2–8	uporządkowana

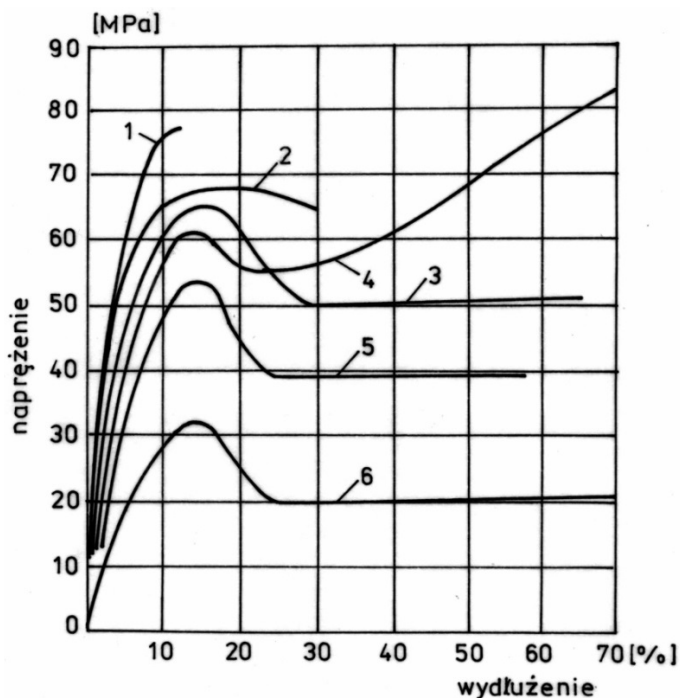
Rys.3.10. Zależność σ_r (1–3) i ε_p (1–3') od temperatury podczas rozciągania POM typu: I (1,1'), II (2,2'), III (3,3') [131]

3.4. WYBRANE WŁASNOŚCI I WŁAŚCIWOŚCI POM

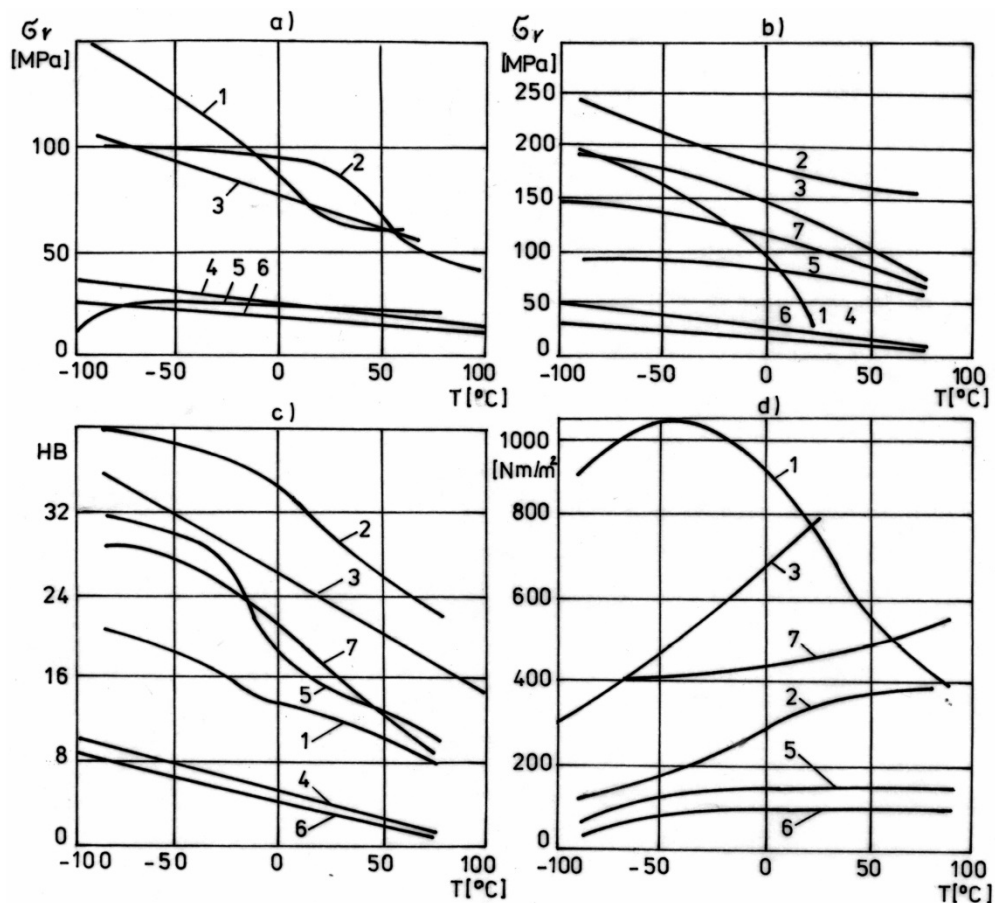
Oceniając własności POM należy odróżniać homopolimery od kopolimerów, ponieważ różnice w budowie ich makrocząsteczek (pkt 3.1) mają istotny wpływ na odporność cieplną i chemiczną, jak również na niektóre własności fizykochemiczne. Homopolimery charakteryzują się większą zawartością fazy krystalicznej (65–75%) niż kopolimery formaldehydu (60–70%) [149, 237, 238, 242], dlatego mają większą sztywność, twardość i wytrzymałość mechaniczną. Jednak bardziej stabilne kopolimery w podwyższonych temperaturach wykazują lepsze własności. Wytrzymałość cieplna homopolimerów wynosi 80 °C (długotrwała) i 120 °C (krótkotrwała), a dla kopolimerów odpowiednio: 100 °C i 140–150 °C [11, 237, 242]. Kopolimery odznaczają się ponadto mniejszą chłonnością wody i lepszą odpornością chemiczną w agresyw-

nych środowiskach – zwłaszcza na działanie gorącej wody, 50% NaOH oraz 10% H_2SO_4 – a także mają lepsze własności przetwórcze. Zarówno homopolimery, jak i kopolimery formaldehydu odporne są na działanie wszystkich rozpuszczalników organicznych poniżej temperatury $50\text{ }^\circ\text{C}$ – nie wysychają w nich i pęcznią tylko nieznacznie, są dobrym izolatorem elektrycznym i cieplnym (w ujęciu tribologicznym nie jest to dobra własność). POM w porównaniu do innych termoplastów konstrukcyjnych odznacza się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi, zwłaszcza dużą udarnością, która tylko nieznacznie zmienia się w zakresie temperatury od $-40\text{ }^\circ\text{C}$ do $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$.

Właściwości wytrzymałościowe POM w porównaniu do innych konstrukcyjnych polimerów termoplastycznych zilustrowano na przykładzie krzywych rozciągania na rysunku 3.11 [304]. Wysoką pozycję POM wśród polimerów konstrukcyjnych potwierdzają także jego bardzo dobre własności mechaniczne w szerokim zakresie zmian temperatury (od -100 do $+100\text{ }^\circ\text{C}$), co wynika z wykresów przedstawionych na rysunku 3.12 [27].



Rys. 3.11. Krzywe rozciągania niektórych polimerów termoplastycznych: 1 – poli(metakrylan metylu), 2 – POM, 3 – poliwęglan, 4 – poliamid 6, 5 – poli(chlorek winylu), 6 – polipropylen [304]



Rys. 3.12. Wpływ temperatury na wytrzymałość podczas rozciągania σ_r (a) i ściskania σ_c (b) oraz na twardość HB (c) i udarność właściwą a_n (d): 1 – polikaproamid, 2 – grafitowany tekstolit, 3 – POM, 4 – PTFE, 5 – żywica fenoloformaldehydowa z napełniaczem w postaci wiórow, 6 – PTFE napełniany szkłem polikrystalicznym i dwusiarczkiem molibdenu, 7 – termoaktywny polimer z napełniaczem włóknistym [27]

3.5. NAJWAŻNIEJSZE ZALETY I WADY POM

Polioksymetylen jako materiał konstrukcyjny w odniesieniu zarówno do innych tworzyw sztucznych, jak i do materiałów określanych mianem tradycyjnych, charakteryzuje się wieloma zaletami wynikającymi z jego budowy fizykochemicznej (pkt 3.3).

Niektóre cenne właściwości tego tworzywa przedstawiono już wcześniej (pkt 3.3.4. oraz w 3.4).

Do szczególnych zalet polioksymetylenu należą:

- stosunkowo mała gęstość,
- duża wytrzymałość statyczna i zmęczeniowa niezależna od wilgotności względnej,
- duża sprężystość,
- dobra odporność na wielokrotne uderzenia również w niskich temperaturach; w temperaturze $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ obniżenie udarności wynosi tylko 20% w porównaniu do jej wartości w temperaturze pokojowej,
- dobra odporność na pełzanie (znacznie większa niż poliamidów),
- samosmarowność i mała wartość współczynnik tarcia tak statyczny, jak i kinetyczny we współpracy ze stałą bez smarowania,
- zdolność do wchłaniania zanieczyszczeń z otoczenia i twardych produktów zużycia współpracującego elementu ślizgowego w podczas tarcia,
- dobra odporność na zużycie,
- mała chłonność wody; około 0,3%/24h (10 razy mniejsza niż dla PA),
- liniowa budowa chemiczna warunkująca wysoki stopień krystaliczności, dobra stabilność wymiarów i kształtów podczas eksploatacji w szerokim zakresie temperatury i wilgotności,
- podobnie jak niektóre inne polimery (np. PA, PE, PTFE) wykazuje zdolność tłumienia drgań mechanicznych,
- odporność na stosowane rozpuszczalniki, oleje, smary i materiały pędne.

Jednak polioksymetylen, tak jak i inne termoplasty, również nie jest pozbawiony wad. Do najważniejszych wad POM należy zaliczyć:

- palność; gazy palne tworzą się podczas rozkładu polimeru w temperaturze $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- duży skurcz wtryskowy wynoszący 1,5–3,5%,
- brak odporności na stężone kwasy i środki utleniające oraz nieodporność standardowych gatunków POM na wpływy atmosferyczne, np.: tlen, ozon, światło, promieniowanie ultrafioletowe (w celu uodpornienia na te czynniki, polioksymetylen stabilizuje się sadzą).

3.6. WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE NIEMODYFIKOWANEGO POM

Właściwości tribologiczne niemodyfikowanych gatunków POM, w tym krajowego polioksymetylenu (Tarnoformu), zostały stosunkowo dobrze rozpoznane [59, 68, 295, 296, 297]. Dalej przytoczono niektóre wyniki badań tribologicznych i zjawiska zacho-

dzące podczas tarcia technicznie suchego Tarnoformu po stali. Informacje te miały istotne znaczenie w planowaniu i realizacji dalszych badań. Stanowiły one punkt wyjścia dla fizycznej modyfikacji POM w celu polepszenia jego właściwości ślizgowych i przeciwwyżyciowych, jak również wykorzystano je w interpretacji wyników badań tribologicznych kompozytów utworzonych na bazie POM.

Kragielsky [155] podaje, że POM podczas tarcia bez smarowania z elementem metalowym wykazuje wartość współczynnika tarcia statycznego wynoszącą 0,15 i współczynnika tarcia kinetycznego 0,20, natomiast PTFE odpowiednio 0,10 i 0,15.

Stosunkowo dobre właściwości tribologiczne POM na tle innych termoplastycznych polimerów podczas tarcia ze stalą bez smarowania wykazał Benabdallah [21]. Również Endo i Marui [102] potwierdzili dobre właściwości tribologiczne POM w skojarzeniu ze stalą węglową (0,45% C) niezależnie od geometrii styku (próbka kulista lub płaska), które są znacząco lepsze niż w skojarzenia POM-POM. Tan i in. [254] przedstawili wyniki badań odporności na zużycie typu fretting różnych niemodyfikowanych polimerów krystalicznych i amorficznych. POM obok PI wykazał największą odporność na ten rodzaj zużycia. Natomiast Zsidai, De Baets, Samyn i in. [300] wykazali w badaniach tribologicznych w ruchu posuwisto-zwrotnym (w skali mikro) korzystne zachowanie tribologiczne POM-H na tle różnych polimerów inżynierskich, takich jak: PA, PA napełniony olejem i PET napełniony PTFE.

Low i Wong [177] badali wpływ procesu nagniatania kulką powierzchni POM i PU na zmiany chropowatości powierzchni i właściwości tribologiczne. Współczynnik tarcia w przypadku POM zmniejszył się o 32,9% i wynosił 0,22, a dla PU zmniejszył się o 28,8% i wynosił 0,24. Wartość wskaźnika zużycia POM wynosiła $0,31 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (mniejszy o 38,6%), a dla PU $0,41 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (mniejszy o 37,9%). Z kolei El-Rahman, Marzouk i Capanidis [101] badali zależność właściwości tribologicznych POM od jego budowy molekularnej. Wykazali, że wraz ze wzrostem długości łańcuchów makrocząsteczek POM (badano odmiany POM różniące się wartością wskaźnika płynięcia w zakresie od 2,5 g/min do 48 g/min) zwiększa się odporność POM za zużywanie ślizgowe podczas tarcia technicznie suchego ze stalą, natomiast nie wykazało istotnego wpływu na zmianę wartości współczynnika tarcia.

Schwartz i Bahadur [229] prowadzili badania tribologiczne PTFE, POM i PE-UHMW, jako potencjalnych materiałów do zastosowania w endoprotezach stawu biodrowego lub kolanowego, w złożonym ruchu posuwisto-zwrotnym po stali. Wskaźnik zużycia PTFE okazał się o rzędy wielkości większy niż PE-UHMW, podczas gdy POM wykazał jeszcze nieco mniejsze zużycie. Również Ünlü, Atik i Köksal [267] w badaniach tribologicznych łożysk polimerowych na bazie PE, PA, POM, PTFE i Bakelitu wykazali, że największą odpornością na zużywanie miały łożyska wykonane z PA i POM.

Benabdallah i Olender w [19] przedstawili symulację zużycia próbki (pin) wykonanej z POM w styku ślizgowym z obracającą się stalową tarczą. Modelowanie przeprowadzono za pomocą metody elementów skończonych pakietu oprogramowania ANSYS 6.1.

Uzyskano dobrą zgodność między modelowaniem i wynikami eksperymentalnymi, co daje podstawę do wykorzystania tej metody do oceny trwałości węzłów tarcia.

3.6.1. WPŁYW PARAMETRÓW RUCHOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE POM

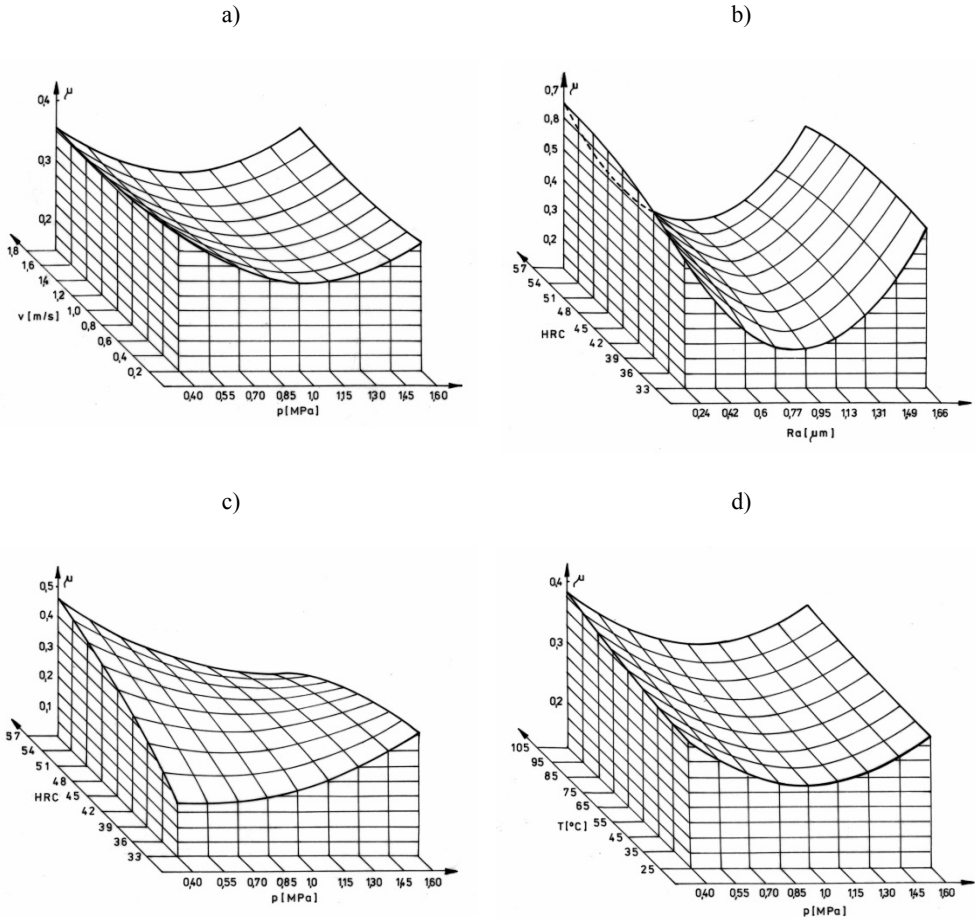
Badania tribologiczne nienapełnionego POM, w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, przedstawiono w pracach [59, 60, 68, 293]. Spośród wielu czynników wpływających na proces tarcia w badaniach przyjęto pięć parametrów, mających istotne znaczenie zarówno w projektowaniu, jak i podczas eksploatacji polimerowo-metalowych węzłów ślizgowych. Przyjęte parametry tarcia i zakresy zmian ich wartości w badaniach tribologicznych były następujące:

- twardość stalowego elementu : $33 \text{ HRC} - 57 \text{ HRC}$,
- chropowatość stalowego elementu: $Ra = 0,24 - 1,66 \mu\text{m}$,
- względna prędkość ślizgania: $v = 0,2 - 1,8 \text{ m/s}$, (3.1)
- średni nacisk jednostkowy: $p = 0,4 - 1,6 \text{ MPa}$,
- temperatura początkowa: $T_p = 25 - 105 \text{ }^\circ\text{C}$.

Górne wartości tych parametrów określono na podstawie wstępnych badań tribologicznych i danych literaturowych. Za kryterium wyboru tych wartości przyjęto wytrzymałość cieplną POM oraz jego dopuszczalną intensywność zużywania podczas tarcia technicznie suchego ze stałą.

Badania tribologiczne Tarnoformu podczas tarcia ze stałą 45 realizowano na urządzeniu badawczym typu sworzeń–tarcza (*pin-on-disc*) w warunkach tarcia technicznie suchego. Drogę tarcia (po dotarciu par ślizgowych) przyjęto równą 5000 m. Była ona wystarczająca do ustabilizowania się warunków tarcia, jak i do określenia z wymaganą dokładnością zużycia liniowego próbek. Wielkościami wyjściowymi w badaniach tribologicznych były: intensywność zużywania liniowego próbek I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$], wartość współczynnika tarcia μ oraz końcowa (ustalona podczas tarcia) temperatura T_f [$^\circ\text{C}$]. Temperaturę T_f mierzono w elemencie współpracującym w odległości 1 mm pod ścieżką tarcia. Ze względu na bardzo małe wartości zużycia stalowego elementu, nie uwzględniono jej jako wielkości wyjściowej. Po dotarciu i po właściwych badaniach tribologicznych dokonywano pomiaru parametru chropowatości R_a powierzchni ślizgowych obu współpracujących elementów oraz dokonywano pomiarów także innych wielkości, jak: zużycie masowe, stopień krystaliczności w warstwie wierzchniej POM po procesie tarcia, masę cząsteczkową produktów zużycia POM. Bardziej szczegółowe informacje dotyczące założeń, warunków prowadzenia badań, sposobu pomiaru wielkości wyjściowych opublikowano w pracach [68, 59]. Kompletne wyniki badań tribologicznych przedstawiono w pracy [68], gdzie również podano wyznaczone funkcje regresji poszczególnych wielkości wyjściowych i ich statystyczną analizę. Tutaj przedstawiono jedynie wybrane wykresy, sporządzone na podstawie wyznaczonych funkcji regresji (rys. 3.13 i 3.14). Ilustrują one naj-

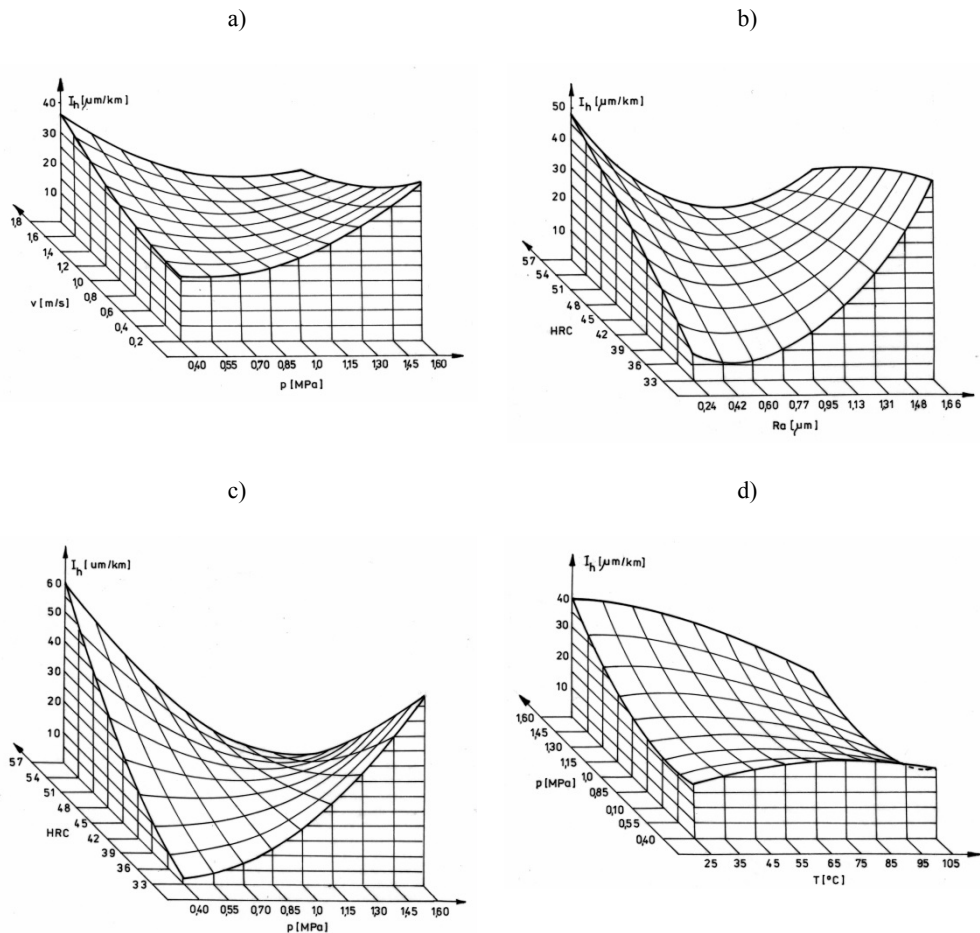
istotniejsze właściwości tribologiczne i są przydatne w wyjaśnieniu zjawisk zachodzących podczas tarcia POM po stali. Wykresy te można interpretować jako dwuwymiarowe przekroje pięciowymiarowych funkcji regresji poszczególnych wielkości wyjściowych, przeprowadzone przez centralny punkt planu eksperymentu.



Rys. 3.13. Wartości współczynnika tarcia μ POM po stali C45 w zależności od: a) p oraz v , dla $Ra = 0,95 \mu\text{m}$, twardości 45 HRC, $T_p = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, b) Ra oraz HRC, dla $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$, $T_p = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, c) p oraz HRC, dla $Ra = 0,95 \mu\text{m}$, $v = 1 \text{ m/s}$, $T_p = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, d) p oraz T_p , dla $Ra = 0,95 \mu\text{m}$, $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$ [68]

Przyjmując za kryterium oceny właściwości tribologicznych badanego skojarzenia ślizgowego minimalną wartość współczynnika tarcia μ , można było wyróżnić optymalne wartości dwóch parametrów tarcia. Parametrami tymi są chropowatość powierzchni stalowego elementu Ra i nacisk jednostkowy p , których wartości odczytano z wykresów Ra

$\approx 0,95 \mu\text{m}$ (rys. 3.13b) oraz $p \approx 1 \text{ MPa}$ (rys. 3.13a). Przyjmując natomiast, za kryterium oceny właściwości tribologicznych minimalną wartość intensywności zużywania, wówczas najkorzystniejsze warunki tarcia występują, gdy $Ra \approx 0,8 \mu\text{m}$ (rys. 3.14b) z jednocześnie niedużymi wartościami nacisku jednostkowego do $p \approx 0,85 \text{ MPa}$ (rys. 3.14a, c).



Rys. 3.14. Intensywność zużywania liniowego I_h próbek POM, przy tarceniu ze stalą C45 w funkcji:

- a) p i v , dla $Ra = 0,95 \mu\text{m}$, twardości 45 HRC, $T_p = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, b) Ra oraz HRC, dla $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$, $T_p = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, c) p oraz HRC, dla $Ra = 0,95 \mu\text{m}$, $v = 1 \text{ m/s}$, $T_p = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, d) p oraz T_p , dla $Ra = 0,95 \mu\text{m}$, $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$ [68]

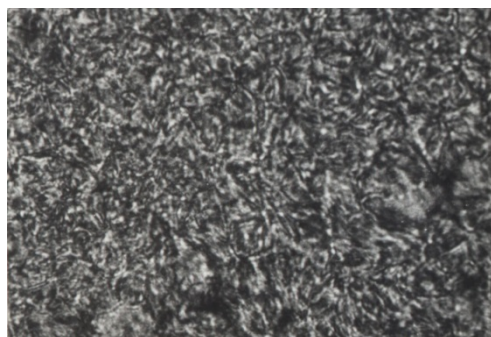
Z analizy wpływu wartości poszczególnych parametrów tarcia na właściwości tribologiczne, wyróżniono dwa zakresy, przy których skojarzenie Tarnoform – stal C45 wykazywało mały współczynnik tarcia i jednocześnie małe wartości intensywności zużywania [68, 59, 293]:

	zakres I	zakres II
• chropowatość stali	$Ra = 0,8-0,95 \mu\text{m}$,	$Ra = 0,8-0,95 \mu\text{m}$,
• twardość stali	$H = 33-36 \text{ HRC}$,	$H \geq 50 \text{ HRC}$,
• nacisk jednostkowy	$p = 0,4-0,85 \text{ MPa}$,	$p = 1,3-1,6 \text{ MPa}$,
• prędkość ślizgania	$v = 0,2-0,8 \text{ m/s}$,	$v = 0,6-1,4 \text{ m/s}$,
• temperatura tarcia	$T_t = 25-45 \text{ }^\circ\text{C}$,	$T_t = 85-105 \text{ }^\circ\text{C}$.

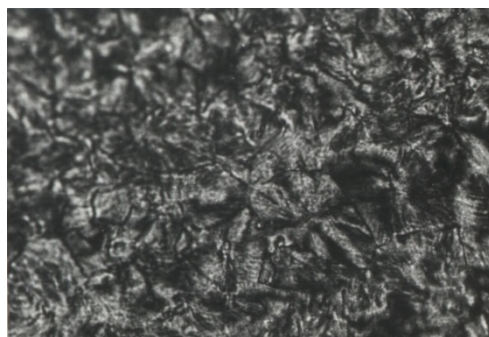
3.6.2. ZMIANY STRUKTURY WARSTWY WIERZCHNIEJ POM W PROCESIE TARCIA

Właściwości użytkowe polimerów w dużym stopniu zależą od ich budowy nadcząsteczkowej [5, 30, 33, 131, 133, 217, 303]. Łączy się ją najczęściej z wielkością kryształitów i sferolitów (w zależności od tworzących się struktur morfologicznych podczas krystalizacji) oraz ze stopniem uporządkowania struktury określanym stopniem krystaliczności [60, 85, 285, 286]. Istotna jest również orientacja agregatów krystalicznych zachodząca zarówno podczas krystalizacji przy formowaniu elementów z tworzywa, jak też podczas ich eksploatacji, np. w wyniku zewnętrznych wymuszeń procesu tarcia [104, 127, 162].

a)



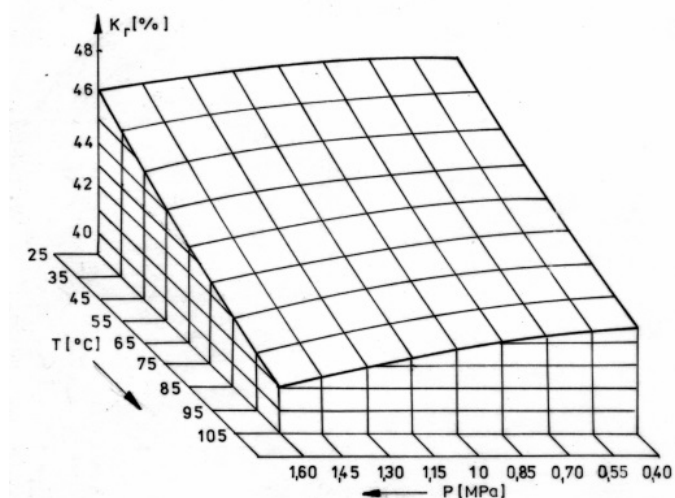
b)



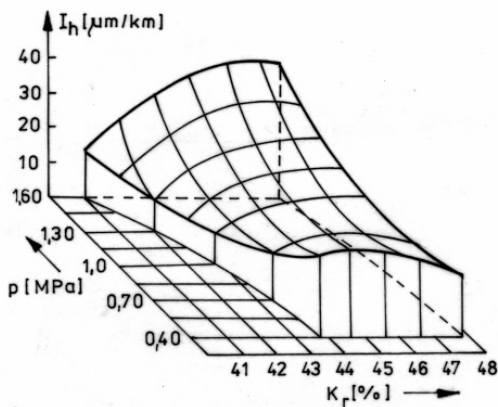
Rys. 3.15. Struktura sferolityczna ścinków z powierzchni ślizgowej POM (powiększenie mikroskopu 500, powiększenie z negatywu $\times 2,8$); a – przed tarcieniem oraz b, c – po tarcieniu ze stałą C45 o twardości 45 HRC, chropowatości $Ra = 0,95 \mu\text{m}$ i pozostałych parametrach: b) $p = 1,25 \text{ MPa}$, $v = 0,66 \text{ m/s}$, $T_t = 87 \text{ }^\circ\text{C}$, c) $p = 1,25 \text{ MPa}$, $v = 1,34 \text{ m/s}$, $T_t = 109 \text{ }^\circ\text{C}$ [59, 68]

Struktura drobnosferolityczna zapewnia mniejsze wartości współczynnika tarcia i większą odporność na zużycie, niż struktura o większych rozmiarach sferolitów. Dla właściwości tribologicznych korzystniejsze są większe wartości stopnia krystaliczności, jakkolwiek poszczególne tworzywa mają różny zakres jego optymalnej wartości.

Podczas tarcia w warstwie wierzchniej (WW) POM następuje na ogół wzrost wielkości sferolitów ze wzrostem temperatury podczas tarcia (rys. 3.15).



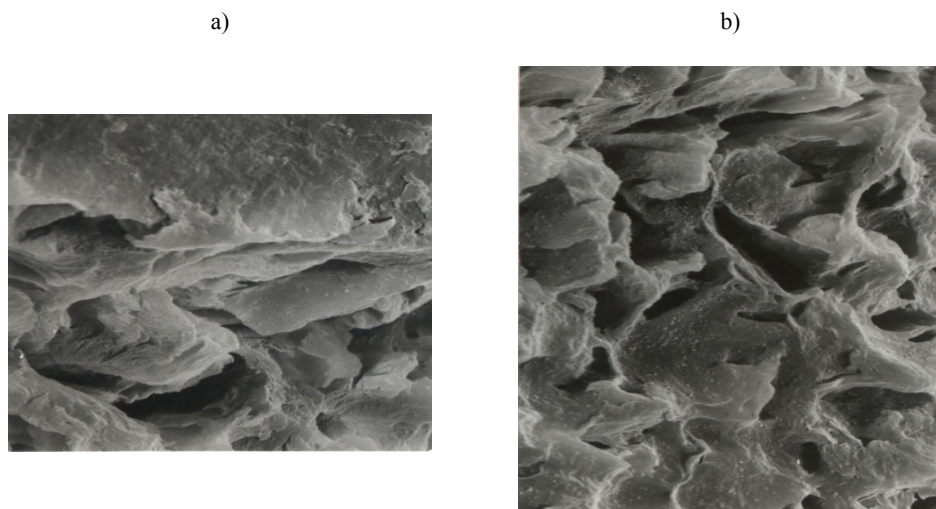
Rys.3.16. Stopień krystaliczności $\%K_r$ w warstwie wierzchniej POM po tarcia z stalą C45 w funkcji nacisku jednostkowego p i prędkości ślizgania v ; chropowatość stali $Ra = 0,95 \mu\text{m}$, twardość 45 HRC, temperatura początkowa $T_p = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ [60, 68]



Rys. 3.17. Intensywności zużywania liniowego I_h POM przy tarcia z stalą C45 w funkcji nacisku p i stopnia krystaliczności $\%K_r$ w warstwie wierzchniej POM; chropowatość stali $Ra = 0,95 \mu\text{m}$, twardość 45 HRC, prędkość ślizgania $v = 1 \text{ m/s}$, temperatura początkowa (parametr wykresu) od $T_p = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ do $T_p = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ [60]

Wartość stopnia krystaliczności w procesie tarcia może zmieniać się różnie – z reguły maleje w zależności od warunków tarcia (rys. 3.16). Wraz ze zmniejszaniem się stopnia krystaliczności w WW polimeru zwiększa się wartość μ . Natomiast związek między stopniem krystaliczności w WW POM i wartością zużycia POM zależy od rodzaju występującego styku (sprężysty lub plastyczny), który jest determinowany warunkami panującymi na powierzchni ślizgowej podczas tarcia (rys. 3.17). Dla styku sprężystego (małe wartości p , v , T) zmniejszenie się stopnia krystaliczności podczas tarcia powoduje zwiększenie zużycia polimeru. Dla styku plastycznego zależność ta jest odwrotna, tzn. zmniejszenie się stopnia krystaliczności powoduje zmniejszenie zużycia POM.

Takie zachowanie się polimeru spowodowane jest modyfikacją struktury WW zachodzącą w odpowiednich warunkach wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia (obszar II, pkt 3.2.1). Ta modyfikacja struktury WW POM wiąże się z rekrytalizacją, wzrostem sferolitów, nadtapianiem powierzchni ślizgowej oraz z jej zgniotem i orientacją (strefa ukierunkowana), co widoczne jest na mikrofotografii przedstawionej na rysunku 3.18a.



Rys. 3.18. Trawiony zgląd pod kątem 15 stopni do powierzchni próbki POM, po tarcia z stałą C45 o chropowatości $Ra = 0,95 \mu\text{m}$ i twardości C45 HRC, dla $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$, $T_f = 105 \text{ }^\circ\text{C}$:
a) warstwy wierzchniej próbki, b) rdzenia tej samej próbki[68]

Badania produktów zużycia Tarnoformu metodą różnicowej analizy termicznej [68, 69] wykazały znaczący wzrost entalpii topnienia ΔH , co potwierdza opisane zmiany związane ze wzrostem sferolitów i uporządkowaniem struktury wskutek oddziaływania ciepła, sił stycznych oraz obciążenia normalnego w procesie tarcia [60, 68]. Badania termogravimetryczne polimeru wyjściowego i badania masy cząsteczek-

kowej produktów zużycia próbek, świadczą o istotnym wpływie ciepła tarcia na przebieg procesu zużywania polimeru w wyniku jego destrukcji termicznej. W warunkach tarcia poniżej temperatury przemiany fazowej, do około 125 °C, należy więc wykluczyć gwałtowną destrukcję POM w wyniku reakcji utleniania, która przebiega powyżej 240 °C.

Dzięki badaniom masy cząsteczkowej produktów zużycia POM można zauważyć także znaczący wpływ oddziaływań adhezyjnych oraz mechanicznych (np. niszczenie powierzchni polimeru przy dużej chropowatości współpracującego elementu), powodujących rozrywanie makrocząsteczek polimeru [68]. W wyniku tego następuje częściowa destrukcja niestabilnych merów formaldehydowych, znajdujących się między termostabilnymi wiązaniami C-C merów dioksolanowych.

3.6.3. PROCESY ZACHODZĄCE PODCZAS TARCIA NIEMODYFIKOWANEGO POM

W zależności od warunków tarcia wartości wymuszeń zewnętrznych (p , v , T) i stanu powierzchni stalowego elementu (twardość, chropowatość) występują różne dominujące rodzaje tarcia i z nimi związane mechanizmy zużywania POM. Wynika to z tego, że podczas tarcia na powierzchni ślizgowej i w warstwie wierzchniej współpracujących materiałów zachodzą różne oddziaływania i zjawiska fizykochemiczne, których intensywność występowania zmienia się i zależy od warunków panujących w rzeczywistej powierzchni styku.

Podczas współpracy POM ze stalowym elementem o dużej twardości (większej od 50 HRC) i gładkiej powierzchni ślizgowej ($Ra < 0,5 \mu\text{m}$) następuje tarcie z dominującym udziałem oddziaływań adhezyjnych. Charakteryzuje się ono dużą wartością współczynnika tarcia i dużą intensywnością zużywania (rys. 3.13b i 4.14b). Ze wzrostem gładkości powierzchni stalowego elementu zwiększenie udziału adhezji wiąże się z jej addytywnością [1, 14, 134]. Przejawia się ona jeszcze bardziej przy dużym nacisku jednostkowym (rys. 3.13d), powodującym dalszy wzrost rzeczywistej powierzchni styku oraz zbliżenie współpracujących powierzchni na odległość zasięgu oddziaływań II rzędu. Wzrost adhezji przy dużych twardościach stalowego elementu łączy się z większym napięciem powierzchniowym (swobodną energią powierzchniową) i związaną z tym większą aktywnością chemiczną [1, 59]. Również wzrost temperatury tarcia powierzchni ślizgowych, prowadzi do zwiększenia udziału oddziaływań adhezyjnych związanych tym razem ze wzrostem energii powierzchni stalowego elementu (w odróżnieniu od energii powierzchniowej – malejącej ze wzrostem temperatury) [123]. Występowanie silnej adhezji w podanych warunkach tarcia potwierdziły badania mikroskopowe powierzchni ślizgowej i WW próbek POM. Stwierdzono znaczne odkształcenia (rozciągnięcie) sferolitów i ich dużą dyspersję w WW. Zaobserwowano

także dużą ilość charakterystycznych ospowatych śladów na powierzchni ślizgowej po oderwanych cząstkach polimeru [68].

Wzrost chropowatości powierzchni stalowego elementu powoduje, że wartość współczynnika tarcia początkowo zmniejsza się, osiągając przy $Ra = 0,95 \mu\text{m}$ minimum, po czym znowu następuje zwiększanie jego wartości (rys. 3.13b). Podobny przebieg zachodzi również w przypadku intensywności zużywania POM (rys. 3.14b) z tym, że jej minimum przypada na nieco mniejszą wartość Ra i zależy od twardości elementu ($Ra \approx 0,8 \mu\text{m}$ przy twardości 45 HRC). Związane to jest z przejściem do innego rodzaju tarcia. Duża chropowatość powierzchni stalowego elementu, powyżej $Ra = 1,25 \mu\text{m}$, następuje tarcie z dominującym udziałem zjawisk dekohezyjnych. Głównie występuje wówczas zużycie ściernie związane z mechanicznymi uszkodzeniami powierzchni polimeru, jak: rysowanie, mikroskrwanie, bruzdowanie, odkształcenia plastyczne z odrywaniem większych cząstek polimeru. Badania WW wykazały niszczenie sferolitów POM wywołane oddziaływaniami mechanicznymi, co potwierdzić może zmniejszenie się masy cząsteczkowej produktów zużycia polimeru. Wymienione rodzaje tarcia i mechanizmy zużywania POM determinowane są stanem powierzchni stalowego współpartnera ślizgowego (chropowatością i twardością) i występują przy niezbyt wysokiej temperaturze, do około $65 \text{ }^\circ\text{C}$, która nie powoduje istotnego zmniejszenia sił kohezji polimeru. Z przytoczonych faktów wynika, że najkorzystniejsze warunki tarcia występują przy małej twardości stalowego elementu i jego optymalnej chropowatości powierzchni $Ra = 0,8\text{--}0,95 \mu\text{m}$. Potwierdza się to w pełni dla niedużych wartościach prędkości ślizgania i nacisku jednostkowego ($v = 0,2\text{--}0,8 \text{ m/s}$ i $p = 0,4\text{--}0,85 \text{ MPa}$). W tych warunkach tarcia współczynnik tarcia ma małą wartość $\mu \approx 0,18$ z jednoczesną niewielką intensywnością zużywania $I_h = 2,6 \mu\text{m/km}$. Korzystny wygląd powierzchni ślizgowej POM, bez śladów jej znacznych uszkodzeń i niewielkie zmiany w WW polimeru świadczą, że w wymienionych zakresach wartości parametrów ruchowych występuje tarcie gwarantujące stabilną pracę skojarzenia.

Zwiększenie nacisku jednostkowego ($p = 1\text{--}1,6 \text{ MPa}$), prowadziło do znacznego pogorszenia właściwości tribologicznych. Przyczyną tego było zwiększenie ilości produktów zużycia stalowego elementu, które inkludowały się na powierzchni ślizgowej polimeru. Efekt ten przejawiał się tym intensywniej, mniejsza była twardość stalowego elementu oraz im większy był nacisk jednostkowy. Związane jest to z mniejszą wytrzymałością na ścinanie nierówności stalowego elementu przy jego mniejszej twardości. Stalowe produkty zużycia zasklepione na powierzchni ślizgowej polimeru powodowały zwiększenie udziału oddziaływań ściernych. W następstwie rysowania i mikroskrwania powierzchni stalowego elementu liczba stalowych produktów zużycia w obszarze styku dodatkowo zwiększała się. Przemieszczanie ich po powierzchni ślizgowej polimeru, spowodowane względnym ruchem i siłami tarcia, prowadziło także do intensywnego niszczenia powierzchni polimeru. Powodowało to zarówno zwiększenie zużywania POM, jak i wartości współczynnika tarcia pary ślizgowej.

Towarzyszyło temu podniesienie temperatury tarcia w obszarze styku, przyczyniając się do dalszego zwiększenia zużycia polimeru na skutek jego termicznej destrukcji [59, 68, 293, 295, 296].

Zaskakująco mały współczynnik tarcia (rys. 3.13c) i intensywności zużycia (rys. 3.14c), w stosunkowo wysokiej temperaturze tarcia i dużych wartościach pozostałych parametrów tarcia (twardość stali, p , v), wynikają ze zmian zachodzących w WW polimeru. Zmiany te prowadzą do modyfikacji WW, charakteryzującej się dużym zgniotem warstwy przypowierzchniowej i jej zorientowaniem w kierunku działania sił tarcia. Odkształcone sferolity w warstwie przypowierzchniowej szczelnie osłaniają głębsze pokłady WW (rys. 3.18). Powoduje to umocnienie WW polimeru i polepszenie właściwości tribologicznych skojarzenia ślizgowego. Gładka i szklista powierzchnia ślizgowa próbek z wyraźnymi śladami nadtopień wskazuje, że podczas tarcia polimer w mikroobszarach rzeczywistego styku pozostawał w stanie stopionym. Powstawanie takich struktur, polepszających właściwości tribologiczne, można odnieść do strukturalno-energetycznej teorii tarcia Kosteckiego [152], która dotyczy strukturalnego przystosowania materiałów pod wpływem wymuszeń zewnętrznych z tworzeniem cienkowarstwowych struktur wtórnych.

W ekstremalnych warunkach tarcia ($p > 1,6$ MPa i $v > 1,4$ m/s), na skutek znacznego wzrostu temperatury tarcia (przekraczającej wytrzymałość cieplną POM), występuje tarcie patologiczne spowodowane zużyciem cieplnym polimeru. Charakteryzuje się ono dużym współczynnikiem tarcia i intensywnym zużyciem polimeru spowodowanym jego topnieniem na powierzchni ślizgowej i usuwaniem go poza obszar tarcia. Zwiększone zużycie spowodowane jest dodatkowo termiczną destrukcją polimeru. Występowanie tego rodzaju tarcia jest jednoznaczne ze zniszczeniem pary ślizgowej (tarcie awaryjne, katastroficzne) [294].

Wymienione rodzaje tarcia i związane z nimi mechanizmy zużycia POM w współpracy ze stalą w warunkach tarcia technicznie suchego nie występują osobno, tylko ich udział może być różny (podobnie, jak w innych parach polimerowo-metalowych). Występowanie poszczególnych rodzajów tarcia i stosunki ich wzajemnego udziału zależą od stanu powierzchni stalowego elementu oraz od wartości parametrów ruchowych (p , v , T_t). Z przedstawionych danych wynika, że właściwości tribologiczne skojarzenia ślizgowego POM ze stalą mogą znacząco zmieniać się w zależności od dominującego rodzaju tarcia – zależnego od wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia.

3.6.4. DEGRADACJA POM W PROCESIE TARCIA

Archodoulaki, Lüftl i Seidler [7] za pomocą analizy TGA (termogravimetrycznej) badali wpływ fizycznego starzenia i promieniowania UV na degradację stabilizowanych cieplnie homo- i kopolimeru polioksymetylenu. Oczywiście jest, że w obu odmianach POM degradacja przebiega w różny sposób z powodu ich specyficznej budowy

chemicznej. Analiza TGA wskazuje na losowe położenie miejsca pęknięcia łańcucha głównego (na jego długości), jako początku inicjacji mechanizmu degradacji POM. W badaniach za pomocą chromatografii żelowej (GPC) stwierdzono, że wielokrotne przetwarzanie POM nie wpływa na rozkład masy cząsteczkowej materiałów. Na podstawie badań TGA/MS (spektroskopia masowa) wykazano, że zapoczątkowanie degradacji homopolimeru POM ze stabilnymi zakończeniami łańcuchów, podczas przetwarzania i procesu starzenia (przechowywania w 140 °C), odbywa się w obszarach amorficznych, które szybciej ulegają degradacji. Efekt ten można było zaobserwować, jako obniżenie temperatury początku w TG krzywych ze względu na ciągłe zużywanie stabilizatora i wstępne uszkodzenia łańcuchów w obszarach amorficznych POM. Po początkowym etapie degradacji następuje rozwój rozszczepień łańcucha głównego, przebiegający zarówno w fazie amorficznej, jak i krystalicznej. W kopolimerach stabilizator ma mniejszy wpływ na przyspieszone starzenie w czasie ze względu na obecność jednostek komonomeru, degradacja zachodzi tylko w fazie amorficznej. Jeśli kopolimer nie jest prawidłowo ustabilizowany, to naświetlanie promieniami UV powoduje podobne efekty do występujących w homopolimerach POM. Porównując oba rodzaje POM, widać, że zarówno homo- i kopolimery są dobrze ustabilizowane, nawet w skrajnych przypadkach wielokrotnego przetwarzania (do siedmiu razy) i starzenia (do 56 dni w 140 °C). Zgodnie z oczekiwaniami, spośród ustabilizowanych cieplnie obu odmian POM, lepszą stabilnością termiczną podczas długotrwałych obciążeń termicznych wykazały się kopolimery POM.

Koršak i in. [151] w badaniach reakcji tribochemicznych POM-C (kopolimeru formaldehydu) wykazali, że rodzaje reakcji tribochemicznych podczas tarcia zależą od depolimeryzacji POM. Ze wzrostem prędkości ślizgania zwiększa się intensywność depolimeryzacji grup oksymetylenowych makrocząsteczek POM w porównaniu z grupami oksolanowymi. W rezultacie prowadzi to do osłabienia fizykomechanicznych własności struktury wtórnej, powodując zwiększanie zużywania POM-C podczas tarcia.

Kusy i Whitley [167] wykazali, że POM, pomimo oczywistych korzyści wynikających z jego właściwości, to w określonych warunkach ma skłonność do depolimeryzacji z wydzielaniem gazowego formaldehydu CH_2O . Może to nastąpić w wyniku różnych oddziaływań: termicznych (np. wysokiej temperatury), chemicznych (np. w obecności kwasów lub zasad, tlenu lub enzymów), mechanicznych (np. ścierania, korozji czarnej) lub radiolizy (np. podczas promieniowania gamma, promieniowania x, lub bombardowania wiązką elektronów). Analiza termiczna wykazała, że temperatura topnienia handlowych odmian POM w przybliżeniu wynosi 178 °C. Początek degradacji POM następuje w przybliżeniu w temperaturze 250 °C, a w 420 °C ulegają one całkowitej depolimeryzacji do ich podstawowej molekularnej struktury formaldehydu. Potwierdzają oni, że degradację POM, oprócz temperatury, mogą powodować np. kwasy, alkalia, tlen, oddziaływania mechaniczne (proces ścierania) czy promieniowanie UV.

Lüftl, Archodoulaki i Seidler [179] badali wpływ wielokrotnego przetwarzania i termoutleniającego starzenia handlowego kopolimeru POM na jego degradację zachodzącą w powietrzu i w azocie. Wykorzystując TGA z równoczesną analizą powstałych gazów za pomocą spektrometru masowego (MS) wykazali, że głównym produktem degradacji w powietrzu był formaldehyd, natomiast w atmosferze azotu na początku procesu utraty masy były emitowane małe ilości dwutlenku węgla. Energia aktywacji dla niskich stopni konwersji (liczby przetwarzania) badana w powietrzu i w atmosferze azotu wzrastała w funkcji konwersji. Dla wyższych konwersji w powietrzu energia aktywacji zmniejszyła się w sposób ciągły, podczas gdy w atmosferze azotu pozostała niemal stała. Nie stwierdzono istotnych różnic w przebiegu termicznej degradacji między POM przetworzonym tylko raz i przetworzonym wielokrotnie, nawet sześć razy.

W pracy [74] przedstawiono ocenę degradacji POM-C (Tarnoformu) zachodzącej w procesie tarcia technicznie suchego ze stalowym elementem. Degradację określano na podstawie pomiaru średniej masy cząsteczkowej polimeru przed procesem tarcia i jego produktów zużycia, które powstały podczas tarcia. Badania te wykazały, że oprócz fizykochemicznej destrukcji POM zachodzącej w procesie tarcia, która jest związana z niszczeniem (rozrywaniem) łańcuchów makrocząsteczek w warstwie wierzchniej polimeru, istotne znaczenie ma termiczna degradacja POM pod wpływem ciepła tarcia. Wykazano istotną zależność intensywności zużywania POM-C od temperatury występującej podczas tarcia.

3.7. KOMPOZYTY POM JAKO MATERIAŁY ŚLIZGOWE

3.7.1. WPŁYW NAPEŁNIACZY NA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE POM

Napełniacze stosowane do fizycznej modyfikacji materiałów polimerowych, prowadzonej w celu polepszenia ich właściwości tribologicznych, powinny powodować zmniejszenie zarówno wartości współczynnika tarcia, jak i intensywności ich zużywania podczas tarcia, zwykle technicznie suchego, ze stalowym elementem. Bardzo ważne jest przy tym także to, by zużywanie współpartnera ślizgowego było możliwie najmniejsze, a praca skojarzenia ślizgowego była stabilna w szerokim zakresie warunków zewnętrznych procesu tarcia.

Na świecie znane są pozytywne przykłady tworzenia takich kompozytów ślizgowych na osnowie POM. W USA produkowane są one przez firmy Du Pont i Celanese, a w Niemczech, np. przez firmy Hoechst i BASF [242, 243]. Są to przede wszystkim kompozyty dwuskładnikowe z tylko jednym napełniaczem, np. z proszkiem PTFE, z kredą, z dwusiarczkiem molibdenu czy z włóknem szklanym. Mają one znacznie

polepszone właściwości tribologiczne [13, 16, 67, 145, 187, 232]. W stosunku do nie-napełnionego POM wartość współczynnika tarcia takich kompozytów w skojarzeniach ze stałą zmniejsza się nawet o ponad połowę, a wartość zużycia około czterokrotnie [304, 305].

W dziedzinie produkcji nowych kompozytów polimerowych obserwuje się ciągły postęp. Dowodem tego mogą być dziesiątki nowych kompozytów tworzonych na bazie tego samego polimeru. Na osnowie POM tworzone są już kompozyty trójskładnikowe, np. typu POM + PTFE + włókno szklane lub typu POM + PTFE + olej silikonowy [10, 168, 169, 188]. Kompozyty takie mają jeszcze korzystniejsze właściwości tribologiczne niż poprzednio wymienione. Wartość współczynnika tarcia ze stałą bez smarowania wynosi $\mu = 0,08\text{--}0,12$, która jest około czterokrotnie mniejsza w porównaniu do współczynnika tarcia niemodyfikowanego POM, a zużycie tych kompozytów jest mniejsze nawet około 10-krotnie [306].

3.7.2. WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE ŚLIZGOWYCH KOMPOZYTÓW POM

W celu polepszenia tribologicznych właściwości POM, wykorzystywane są różne napełniacze stosowane pojedynczo lub w różnych zestawieniach i o różnych zawartościach w tworzonych polimerowych kompozytach. Dalej przytoczono z literatury przykłady tego typu modyfikacji termoplastycznych materiałów polimerowych, w szczególności POM, w których przedstawiono nie tylko wpływ napełniaczy na właściwości tribologiczne, ale także na mechanizmy tarcia i zużywania kompozytów POM zachodzące podczas tarcia, najczęściej technicznie suchego, z metalowym elementem.

DeArmitt [94] badał wpływ mikrosfer z lotnych pyłów (węglanu wapnia o wielkości cząstek 1,8 μm i 10 μm) jako napełniacza stosowanego w ilości 10% wagowo (tj. ok. 3% objętościowo) polimerów: PS, SAN, PBT, POM i PA6 na zmiany własności mechanicznych tak wytworzonych kompozytów. We wszystkich kompozytach nastąpił wzrost modułu sprężystości od 11% do 32% (dla POM o 15%). Efekty wpływu modyfikacji na inne własności mechaniczne były różne dla poszczególnych kompozytów. W przypadku modyfikacji POM zanotowano zmniejszenie parametrów wytrzymałościowych: o 13% wytrzymałości na rozciąganie, o 33% wydłużenia podczas rozerwania, o 38% udurowienia wg Charpy'ego z karbem i o 48% bez karbu. Takie zachowanie się POM, a także PBT i PA6, było możliwe do przewidzenia, ponieważ cząstki napełniacza spełniały rolę mikrokarbów.

Dziadur [99] przedstawił efekty napełniania POM (Tarnoformu 300) dwoma kopolimerami etylenu – Surlyn (z merami zjonizowanymi atomami cynku) i Elvax (acetalem winylu) na zmiany mikrostruktury POM i jego własności mechaniczne. Stwierdzono, że oba modyfikatory w badanych stężeniach (10, 20 i 30%) mogą wytrącać się z mieszaniny z polioksymetylenu w postaci oddzielnych faz o małej przy-

czepności do polimeru bazowego. Fazy obu modyfikatorów w niewielkim stopniu biorą udział w przenoszeniu zewnętrznego obciążenia, pełniąc głównie rolę perforatora kompozytu. Elvax nie zmniejsza istotnie modułu sprężystości POM (w przeciwieństwie do innych plastyfikatorów), co może mieć duże znaczenie dla stosowania badanych mieszanin. POM może być modyfikowany w taki sposób, aby poprawić jego właściwości, np. zmniejszające tarcie (smarowanie powierzchni POM) lub rozpraszanie energii, z jednoczesnym zachowaniem sztywności na niezmienionym poziomie.

Ten sam autor [100] określił i porównał fraktograficzne cechy dwóch polimerów – poliamidu (PA6) i polioksymetyleny (POM) w zależności od ich mikrostruktury. Mikrostrukturę tych polimerów zmieniono przez dodanie termoplastycznego elastomeru (jonomerowego kopolimeru etylen – Surlyn). Zaobserwowano, że zastosowany modyfikator silnie wpływa na właściwości mechaniczne i topografię podczas pękania badanych polimerów. Ponadto badano mechanizm pękania polimerów, obserwując cechy powierzchni przelomu uzyskanego w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu. Zmiany właściwości wytrzymałościowych dla mieszanin POM i Surlynu są typowe dla polimerów składających się z dwóch elementów o małej podatności. Pomimo efektu ewidentnie niekorzystnego w przypadku uplastycznienia POM, takie modyfikacje są powszechnie stosowane, np. w celu poprawy jego właściwości ślizgowych.

Holmberg i Wickström [136] określili wartość współczynnika tarcia (w zakresie 0,13–0,63) i wskaźników zużycia (w zakresie 5×10^{-16} – $2,1 \times 10^{-14}$ $\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$) 22 dostępnych na rynku materiałów polimerowych. Pomiary przeprowadzono na urządzeniu typu *pin-on-disc* (po cylindrycznym elemencie ze stali, $R_a = 0,2 \mu\text{m}$). Małe wartości współczynnika tarcia i zużycia wykazały PTFE i polietyleny. Zastosowanie, jako napelniaczy grafitu, MoS_2 i szkła nie zawsze poprawiały właściwości tribologiczne polimerów, a w niektórych polimerach ich wpływ był nawet niekorzystny. Obniżenie temperatury otoczenia do $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ w większości polimerów powodowało zmniejszenie współczynnika tarcia i intensywności zużycia. Niezwykle długi okres docierania, wynoszący 68 h, mają kompozyty PE-UHMW z dodatkiem MoS_2 . POM-H jak i POM-C wykazały dość duże wartości współczynnika tarcia w zakresie od 0,3 do nawet 0,6 oraz stosunkowo duże zużycie, zwłaszcza przy większych prędkościach ślizgania (1 m/s).

Hu X., Hu K., Xu i Stengler [141] przedstawili wpływ modyfikacji POM nanokulkami i mikrocząsteczkami dwusiarczku molibdenu na właściwości tribologiczne podczas tarcia suchego ze stalą. Wyniki badań tribologicznych wykazały, że POM/nano- MoS_2 ma lepsze właściwości samosmarujące niż w analogicznych warunkach tarcia POM z mikro- MoS_2 . Gdy zawartość nano- MoS_2 w POM jest nie większa niż 1,5% wagowo, wówczas POM/nano- MoS_2 wykazuje mniejsze wartości współczynnika tarcia i mniejsze zużycie. Jednak większa zawartość nano- MoS_2 (ponad 1,5%) wagowych powoduje bardzo niekorzystne właściwości tribologiczne

POM/nano-MoS₂. Wyniki dotyczące DSC wykazały, że jest to związane ze zmianą stopnia krystaliczności POM, który zwiększa się proporcjonalnie do zawartości nano-MoS₂ do 1,5% wagowo, po czym następuje jego gwałtowne zmniejszenie.

Kompozyty POM + krótkie włókna

Clarke, Archenhold i Davidson [89] przedstawili nową metodę badań rozkładu przestrzennego 3D włókien szklanych, zaprezentowanych między innymi na przykładzie kompozytu POM napełnionego krótkimi włóknami szklanymi, która umożliwia określenie korelacji między przestrzennym (3D) ułożeniem włókien w objętości kompozytu a jego własnościami mechanicznymi.

Clerico [90] prowadziła badania tribologiczne niemodyfikowanego POM-C (Hostaform C9021) i kompozytów tego polimeru zawierających wagowo 30% ciętych włókien szklanych (Hostaform C9021GV1/30) oraz napełnionego kredą (Hostaform C9021K). Autorka podaje, że dla obciążeń do 50 N (badania realizowano z użyciem aparatu Amsler) zużycie POM modyfikowanego włóknami szklanymi było około 40 razy mniejsze niż niemodyfikowanego POM, które zwiększa się wraz ze wzrostem obciążenia i drogi tarcia. Natomiast współczynnik tarcia badanych materiałów asymptotycznie zmniejszał się wraz ze wzrostem obciążenia od wartości około 0,4 do 0,1. Jednak w przypadku POM z włóknami szklanymi (dla małych obciążeń) współczynnik tarcia tego kompozytu wynosi 0,2 i jego wartość rośnie wraz ze wzrostem obciążenia do około 0,3. Badania mikroskopowe wykazały, że grubość warstwy wierzchniej niemodyfikowanego POM wynosi 3–5 μm dla małych obciążeń (do 50 N) i wzrasta do około 15 μm pod obciążeniem 200 N i drodze tarcia 55 km. W kompozytach z włóknami szklanymi grubość warstwy wierzchniej zależała od odległości położenia włókien szklanych od powierzchni tarcia. W niemodyfikowanym POM na powierzchni ślizgowej występują kruche i łamliwe warstewki oddzielone od warstwy podpowierzchniowej cienkimi mostkami polimeru. Podczas tarcia warstewki te pękają i wykruszają się z powierzchni ślizgowej, tworząc produkty zużycia. Podpowierzchniowa warstwa jest bardziej ciągliwa niż polimer rodzimy położony kilka mikrometrów pod nią i charakteryzuje się silnym zorientowaniem krystalitów w kierunku tarcia. W kompozytach z włóknami szklanymi oddzielanie produktów zużycia od objętości materiału rozpoczyna się od pęknięć zapoczątkowanych na powierzchni między polimerową matrycą i włóknami szklanymi, które propagują równolegle do powierzchni i kończą się ścięciem warstwy powierzchniowej kompozytu. Dzięki badaniom strukturalnym można stwierdzić, że w niemodyfikowanym POM na powierzchni tarcia polimer występuje głównie w postaci amorficznej, silnie zorientowanej w kierunku tarcia.

Hooke i Kukureka [137] prowadzili tribologiczne badania POM i PA66 oraz kompozytów polimerowych: POM + włókna szklane, PA66 + włókna szklane + PTFE, PA66 + włókna węglowe i PPA + włókna szklane podczas tarcia ze stalą. Wykazali oni, że generowane ciepło tarcia ma ogromny wpływ na wymienione materiały i że na

przykład wykorzystanie acetalu w przekładniach walcowych umożliwi kontrolowany wzrost temperatury. POM okazał się najlepszym materiałem z niewzmacnianych polimerów. PA 66 miał zawsze większe wskaźniki zużycia i skłonność do tworzenia głębokich pęknięć na powierzchni ślizgowej. Z kompozytów tylko PA z włóknami szklanymi okazał się lepszym materiałem od POM i w tym materiale proces zużycia był złożony. Oferuje on nieco większą nośność od POM, ale tylko wówczas, gdy wymagana trwałość elementu jest mniejsza od 10^7 cykli.

Prowadzono również badania tribologiczne POM modyfikowanego ciętymi włóknami węglowymi. Jain [144] przedstawił wyniki badań POM i kompozytu POM zawierającego 25% wagowo włókien węglowych podczas tarcia ze stalą bez smarowania. Badania realizowano w układzie pary ślizgowej typu *pin-on-disc*, które wykazały, że kompozyt POM ma znacznie lepsze właściwości tribologiczne w porównaniu do jego odmiany niemodyfikowanej. Zużycie kompozytu w zależności od obciążenia i czasu tarcia było od 2 do 4 razy mniejsze niż niemodyfikowanego POM. Współczynnik tarcia także, w prawie całym zakresie obciążenia, jest mniejszy w przypadku kompozytu POM. Zmniejszenie zużycia kompozytu POM w stosunku do POM autorzy upatrują w polepszeniu własności mechanicznych (wytrzymałości doraźnej i zmęczeniowej), wzrostu przewodności cieplnej i zapewnieniu smarowania przez włókna węglowe. Temperatura tarcia niemodyfikowanego POM jest wyższa, ponieważ ma on większą wartość współczynnika tarcia oraz mniejsze przewodnictwo cieplne. Badania SEM ujawniły pustki materiałowe po wyrwanych włóknach i formowanie się wgłębień na powierzchni ślizgowej kompozytu. Wydaje się, według autorów, że jest to wynikiem łamania się włókien w wyniku złożonego stanu naprężenia i wyciągania ich podczas tarcia z matrycy kompozytu. Wokół powstałych ubytków materiału na powierzchni ślizgowej, w następstwie koncentracji naprężeń, następuje szybsze zużywanie polimerowej matrycy. Badania mikroskopowe ujawniły także, że na skutek przenoszenia materiału podczas tarcia, na stalowej powierzchni współpracującego elementu tworzy się powłoka węgla i poliacetalu. Natomiast Klebańska i Capanidis [39] wykazali w badaniach tribologicznych, że modyfikacja POM (Tarnoform 300) włóknami aramidowymi ciętymi powoduje znaczne bo ponad 10-krotne zwiększenie intensywności zużycia w porównaniu do niemodyfikowanego POM, ale jednocześnie powoduje zmniejszenie wartości współczynnika tarcia z 0,45 do około 0,38. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku modyfikowania POM proszkiem PTFE, gdzie wzrost zużycia był ponad 20-krotny dla zawartości (wagowo) 10% PTFE oraz ponad 2-krotny dla zawartości 20% PTFE, natomiast współczynnik tarcia w obu kompozytach zmniejszył się do wartości około 0,22. Łączne wprowadzenie obu tych rodzajów napełniaczy (10% włókien aramidowych + 10% proszku PTFE) spowodowało tylko nieznaczny wzrost intensywności zużycia w stosunku do POM, ale znacząco zmniejszyła się wartość współczynnika tarcia, do około 0,25.

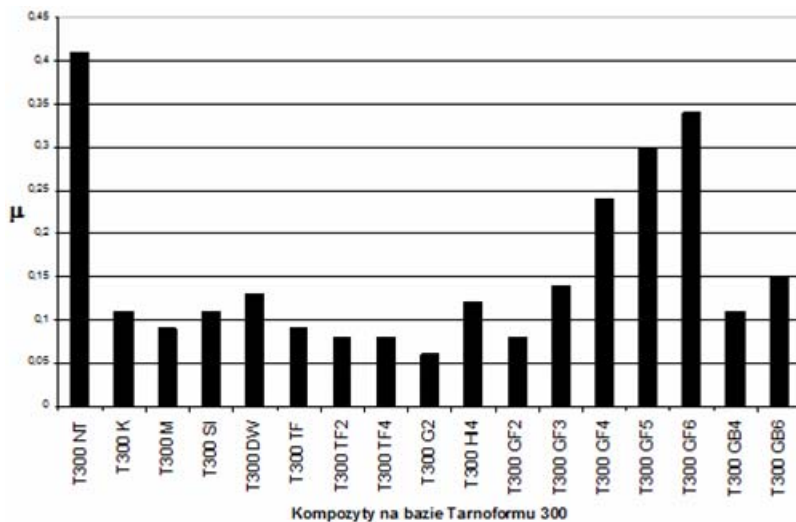
Przedmiotem badań tribologicznych przedstawionych w [75] był krajowy POM (Tarnoform300 NT) oraz jego handlowe odmiany modyfikowane utworzone przez napełnianie tego polimeru różnymi napełniaczami. Badania prowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego ze stalą C45 na urządzeniu T-05 (*pin-on-disc*) [310], z naciskiem jednostkowym $p = 1$ MPa i prędkością ślizgania $v = 1,5$ m/s. Oznaczenia i składy badanych kompozytów zostały zestawione w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Wyniki badań tribologicznych POM (Tarnoformu 300) i jego kompozytów [75]

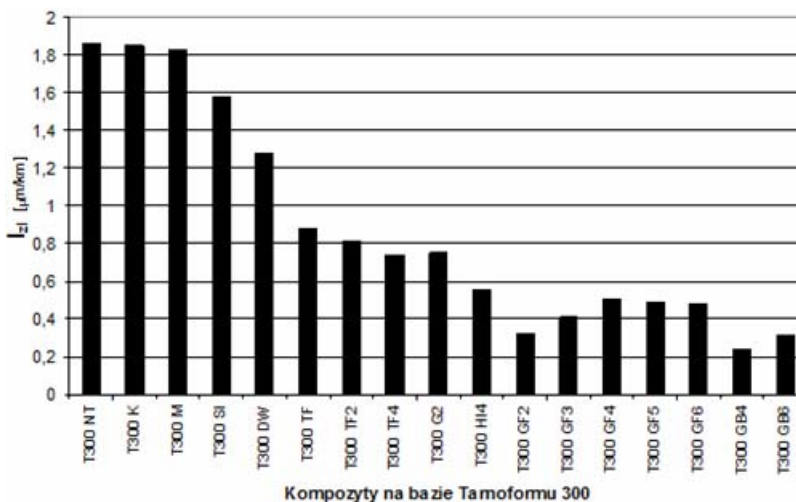
Materiały	Skład materiału	μ [-]	I_{z1} [$\mu\text{m}/\text{km}$]
T300 NT	odmiana niemodyfikowana POM	0,41	1,86
T300 K	z dodatkiem specjalnej kredy	0,11	1,85
T300 M	z dodatkiem dwusiarczku molibdenu	0,09	1,83
T300 SI	z dodatkiem kauczuku silikonowego	0,11	1,58
T300 DW	brak danych – materiał niehandlowy	0,13	2,86
T300 TF	z dodatkiem 1,5% mikroproszku PTFE	0,09	0,88
T300 TF2	z dodatkiem 10% mikroproszku PTFE	0,08	0,81
T300 TF4	z dodatkiem 20% mikroproszku PTFE	0,08	0,74
T300 G2	z dodatkiem 10% mikroproszku UHMW-PE	0,06	0,75
T300 HI4	z dodatkiem 20% kauczuku TPU	0,12	0,55
T300 GF2	z dodatkiem 10% włókna szklanego	0,08	0,32
T300 GF3	z dodatkiem 15% włókna szklanego	0,14	0,41
T300 GF4	z dodatkiem 20% włókna szklanego	0,24	0,50
T300 GF5	z dodatkiem 25% włókna szklanego	0,30	0,49
T300 GF6	z dodatkiem 30% włókna szklanego	0,34	0,48
T300 GB4	z dodatkiem 20% mikrosfer szklanych	0,11	0,24
T300 GB6	z dodatkiem 30% mikrosfer szklanych	0,15	0,31

Wyniki badań, przedstawione na rysunkach 3.19 i 3.20 wykazały, że fizyczna modyfikacja POM odpowiednio dobranymi napełniaczami i w odpowiedniej ich ilości powoduje polepszenie właściwości tribologicznych w ten sposób utworzonych kompozytów w porównaniu do właściwości tribologicznych polimeru bazowego (niemodyfikowanego).

Współczynnik tarcia ulega przeciętnie czterokrotnemu zmniejszeniu z wartości $\mu \cong 0,4$ dla niemodyfikowanego Tarnoformu do $\mu \cong 0,1$ w przypadku kompozytów: Tarnoform300 K, Tarnoform300 M, Tarnoform300 SI, Tarnoform300 TF, Tarnoform300 GB4 oraz do wartości $\mu \cong 0,08$ dla kompozytów: Tarnoform300 TF2 i Tarnoform300 TF4, a nawet do wartości $\mu \cong 0,06$ dla odmiany Tarnoform300 G2, co daje prawie 7-krotnie mniejszą wartość w stosunku do niemodyfikowanego Tarnoformu (rys. 3.19).



Rys. 3.19. Wartość współczynnika tarcia badanych materiałów polimerowych na osnowie POM (Tarnoformu 300 NT) podczas tarcia technicznie suchego ze stałą ($p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1,5 \text{ m/s}$) [75]



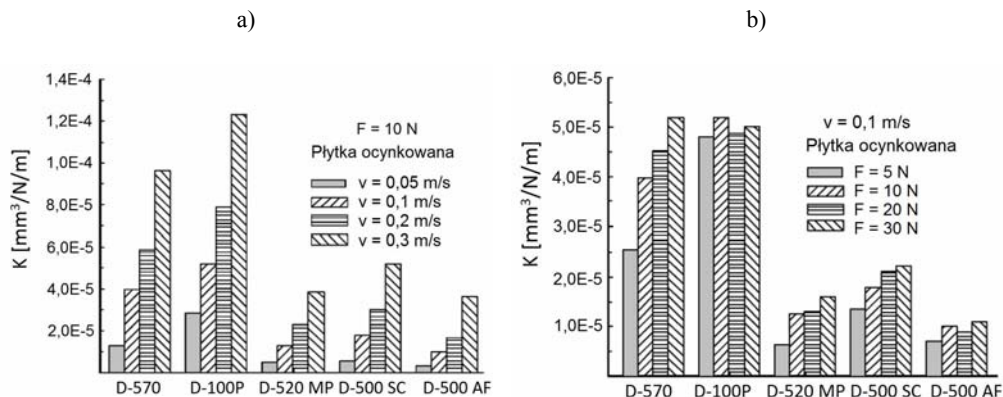
Rys. 3.20. Intensywność zużycia liniowego badanych materiałów polimerowych na osnowie POM (Tarnoformu 300 NT) podczas tarcia technicznie suchego ze stałą ($p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1,5 \text{ m/s}$) [75]

Intensywność zużycia odmian modyfikowanych w odniesieniu do Tarnoformu niemodyfikowanego prawie 6-krotnie zmniejsza się w przypadku kompozytów: Tarnoform300 GF2 i Tarnoform300 GB6 (rys. 3.20). Nieznacznie tylko gorszy efekt zmniejszenia (ok. 4-krotny) intensywności zużycia wykazały kompozyty napełniane włóknem szklanym: Tarnoform300 GF3, Tarnoform300 GF4, Tarno-

form300 GF5 i Tarnoform300 GF6. Najmniejszą intensywność zużywania $I_{zl} = 0,24$ $\mu\text{m}/\text{km}$ wykazał kompozyt Tarnoform300 GB4, a więc uzyskano ponad 7,5-krotną poprawę odporności na zużycie tribologiczne w stosunku do niemodyfikowanego Tarnoformu.

Kompozyty typu POM + PTFE

Benabdallah [18] zajął się tribologicznymi badaniami homopolimeru POM (Delrin) oraz jego odmian modyfikowanych (zawartości podano w % wagowych): POM +20% ciętych włókien szklanych, POM + 20% rozproszonych włókien PTFE, POM + 20% mikroproszku PTFE oraz POM + dodatek oleju silikonowego o dużej lepkości. Badania prowadzono w układzie *pin-on disc* w ruchu posuwisto-zwrotnym po elementach stalowych z pokryciami zarówno cynkowym, jak i epoksydowym; wykazały one, że modyfikacja POM włóknami szklanymi spowodowała wzrost współczynnika tarcia (0,33–0,37 z pokryciem cynkowym i 0,40–0,49 z pokryciem epoksydowym) w porównaniu do niemodyfikowanego POM (odpowiednio ok. 0,30 i 0,35), natomiast pozostałe napełniacze zmniejszyły wartość współczynnika tarcia, przy czym najmniejsze jego wartości odnotowano dla POM + 20% rozproszonych włókien PTFE (odpowiednio 0,20 i 0,24). Badania wykazały, że po około 2500–3000 cykli następowała stabilizacja wartości współczynnika tarcia, oprócz POM modyfikowanego włóknami szklanymi, dla którego następował wzrost jego wartości w całym zakresie badań (do 5000 cykli). Podobnie przebiega wartość współczynnika tarcia kompozytu POM modyfikowanego włóknami szklanymi, która rośnie zarówno wraz ze wzrostem prędkości ślizgania, jak i obciążenia próbki. W przypadku niemodyfikowanego POM również następuje zwiększenie współczynnika tarcia wraz ze wzrostem prędkości ślizgania w odróżnieniu od pozostałych kompozytów, gdzie wartość współczynnika tarcia praktycznie nie zmienia się ze zmianą prędkości poślizgu. Natomiast wraz ze zwiększeniem obciążenia następowało zmniejszanie wartości współczynnika tarcia, oprócz wspomnianego POM z włóknami szklanymi, wśród których najmniejsze wartości współczynnika tarcia wykazywał, również jak poprzednio, POM zawierający rozproszone włókna PTFE. Wyniki pomiarów zużycia wykazały, że poza włóknami szklanymi, jako napełniacza POM, pozostałe napełniacze spowodowały znaczące zmniejszenie wskaźnika zużywania badanych kompozytów, co przedstawiono na rysunku 3.21. Wskaźnik zużywania wszystkich badanych materiałów rośnie zarówno ze zwiększeniem obciążenia, jaki prędkości ślizgania, przy czym większy wpływ na zwiększanie zużywania ma zwiększenie prędkości, co ma związek ze wzrostem temperatury w strefie tarcia związany z małą przewodnością cieplną polimerów. Najlepszą poprawę odporności na zużywanie wykazały kompozyty POM zawierające PTFE, przy czym napełniacz ten w postaci włókien okazał się nieznacznie efektywniejszy od postaci proszkowej ze względu na optymalny sposób powstawania filmu PTFE przeniesionego na element współpracujący (rys. 3.21).



Rys. 3.21. Wskaźnik zużywania badanych materiałów polimerowych w zależności od: a) prędkości ślizgania v dla obciążenia $L=10$ N, b) obciążenia L dla prędkości ślizgania $v = 0,1$ m/s w ruchu posuwisto-zwrotnym [18]: D-100P – niemodyfikowany homopolimer POM (Delrin), D-570 – POM + 20% włókien szklanych, D-520 MP – POM + 20% mikroproszku PTFE, D-500 SC – POM + olej silikonowy o dużej lepkości, D-500 AF – POM + 20% rozproszonych włókien PTFE (w % wagowo) [18]

Budinski [35] przedstawił wyniki badań odporności na zużywanie ściernie wybranych 21 polimerów i kompozytów polimerowych (w tym POM + PTFE). Badania prowadzono na zmodyfikowanym urządzeniu ASTM w układzie obracający się krążek gumowy – płaska próbka dociskana do krążka i jako luźne ścierniwo (trzęcie ciało) stosowano suchy piasek. Tylko jeden materiał PU (poliuretan) miał lepszą odporność na ściernie niż dotąd stosowany PE-UHMW. Prowadzono badania twardości, tarcia i test na zadrapanie w celu dokonania próby zrozumienia roli właściwości materiału w tym rodzaju zużywania ściernego. Żaden z tych czynników nie korelował z wartością zużywania. Uzyskano natomiast korelację między stopniem odkształcenia podczas tarcia ściernego a energią potrzebną do odkształcenia plastycznego materiałów polimerowych. Do określenia energii odkształcenia 21 badanych materiałów wykorzystano test podobny do testu twardości Brinella. Łatwiej odkształcające się materiały w kontakcie z określonym rodzajem ścierniwa mają lepszą odporność na zużywanie ściernie.

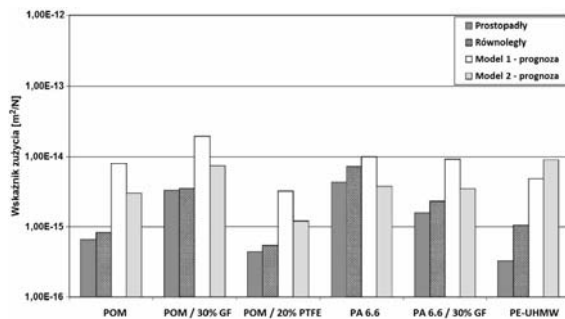
Erhard i Strickle [107] opracowali na podstawie badań tribologiczne charakterystyki różnych polimerów i kompozytów polimerowych, obejmujące wpływ parametru chropowatości R_v i nacisku jednostkowego, temperatury i drogi tarcia na wartość współczynnika tarcia i zużywania polimerów: PA6.6, PETP (wg ISO PET), PI, POM-C, POM-H, PTFE i innych oraz kompozytów, m.in.: POM/PTFE, POM/MoS₂. Z prezentowanych charakterystyk tribologicznych wynika, że kompozyt POM/PTFE ma w porównaniu do POM-H i POM-K mniejsze wartości zarówno współczynnika tarcia, jak i zużywania podczas tarcia ze stałą.

Chen, Cao i Li [87] badali tarcie i zużycie POM oraz jego odmiany modyfikowanej liniowym polietylenem (LLDPE, wg ISO PE-LLD) o małej gęstości razem z kwasem etylenowoakrylowym (EAA). Wykazali oni, że właściwości tribologiczne POM zostały znacznie polepszone po dodaniu do POM PE-LLD i EAA. Współczynnik tarcia i szerokość śladu zużywania POM są znacznie większe niż w przypadku POM/LLDPE/EAA. Analizy SEM badanych materiałów wykazały, że POM i kompozyty POM wykazują zupełnie inne mechanizmy zużywania. Mechanizm zużywania się POM jest zdominowany przez adhezję. Na ślizgowej powierzchni elementu stalowego tworzy się warstewka przeniesionego POM. Natomiast w przypadku kompozytu POM/LLDPE/EAA na powierzchni styku tworzy się smarująca warstewka PE, która zmniejsza wartość współczynnika tarcia oraz zapobiega nadmiernemu zużyciu się kompozytu.

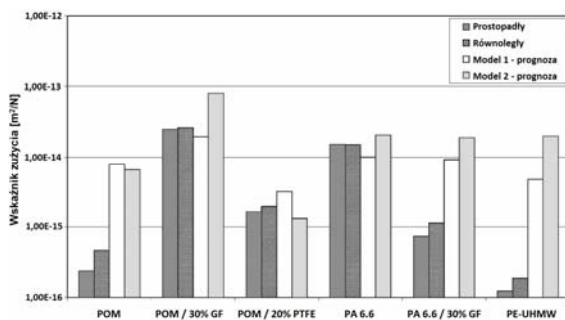
Franklin [116] przedstawił wyniki zużywania niemodyfikowanych polimerów inżynierskich POM, PA 6 i PE-UHMW oraz odmian POM i PA 6 napelnianych włóknami szklanymi (30% GF wagowo) lub politetrafluoroetylenem (20% PTFE). Badania prowadzono w warunkach tarcia suchego w ruchu posuwisto-zwrotnym po ulepszonej stali narzędziowej o różnej chropowatości powierzchni ($Ra = 0,05$ i $0,8 \mu\text{m}$) i jej kierunkowości śladów obróbki (równoległej i prostopadłej do kierunku ruchu) oraz dla różnych wartości prędkości poślizgu ($0,05$ i $0,8 \text{ m/s}$ o stałej wartości $p = 0,707 \text{ MPa}$). W odniesieniu do POM wykazano, że przy małej chropowatości $Ra = 0,05 \mu\text{m}$ powierzchni, niezależnie od kierunku śladów obróbki, stalowego elementu i dla małej prędkości ślizgania $0,05 \text{ m/s}$ dodatek 30% GF powoduje wzrost zużywania, natomiast dodatek 20% PTFE zmniejsza zużycie. Zwiększenie prędkości ślizgania do $0,2 \text{ m/s}$ spowodowało, że zużycie POM zmalało, natomiast obie odmiany modyfikowane POM wykazały wzrost zużywania, przy czym dodatek włókien szklanych wywołał niemal dwukrotnie większe zużycie w porównaniu do modyfikacji POM przez PTFE. Przy większej chropowatości powierzchni stalowego elementu $Ra = 0,8 \mu\text{m}$ nastąpiło już znaczące (o około dwa rzędy) zwiększenie zużycia POM i tylko nieznaczne POM + 30% GF, natomiast POM + 20% PTFE charakteryzował się znaczącym zmniejszeniem zużywania (rys. 3.22).

Franklin i Kraker [117] przedstawili spostrzeżenia dotyczące wpływu topografii powierzchni ślizgowej elementu z utwardzonej stali narzędziowej na formowanie się na tej powierzchni warstewki przeniesionego materiału z komercyjnego kompozytu ślizgowego POM + 20% PTFE (wagowo), w układzie pary ciernej typu sworzeń-płytką (*pin-on-plate*) w ruchu posuwisto-zwrotnym. Na podstawie badań strukturalnych określono związek między topografią powierzchni stalowego elementu (wielkością parametru Ra i kierunkowością śladów obróbki prostopadłą i równoległą w stosunku do kierunku tarcia oraz powierzchnią piaskowaną) a kształtem i składem przeniesionej warstwy materiału. Opisano cztery rodzaje warstw przeniesionych i ich wpływ na zużycie badanego kompozytu POM. Stwierdzono, że rodzaj i skład warstwy przeniesionej na powierzchnię stalową, utworzonej z POM +20% PTFE, zależy

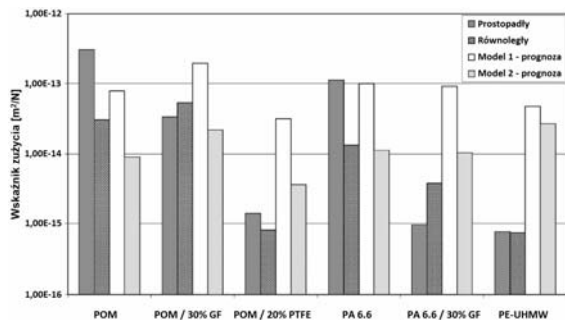
a)



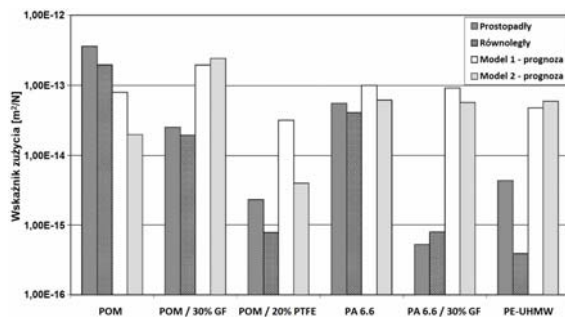
b)



c)



d)



Rys. 3.22. Wskaźnik zużycia badanych polimerów w zależności od parametru chropowatości Ra stalowego elementu i jej kierunku oraz prędkości ślizgania w ruchu posuwisto-zwrotnym:

- a) $Ra = 0,05 \mu\text{m}$, $v = 0,05 \text{ m/s}$, b) $Ra = 0,05 \mu\text{m}$, $v = 0,2 \text{ m/s}$, c) $Ra = 0,8 \mu\text{m}$, $v = 0,05 \text{ m/s}$,
d) $Ra = 0,8 \mu\text{m}$, $v = 0,2 \text{ m/s}$ [116]

od wielkości chropowatości, sposobu przygotowania powierzchni (szlifowanie lub piaskowanie) oraz od orientacji chropowatości śladów względem kierunku tarcia. Minimum intensywności zużycia wystąpiło w przypadku śladów obróbki prostopadłych do kierunku tarcia o wartości parametru chropowatości R_a około 0,25–0,4 μm . Wiązało się to z utworzeniem stosunkowo gładkiej przeniesionej warstwy bogatej w PTFE, charakteryzującej się stosunkowo wysokim stopniem pokrycia powierzchni przez przeniesiony materiał, która powstała z produktów procesu zużycia uwięzionych między mikronierównościami powierzchni ślizgowej. Wartość zużycia badanego kompozytu podczas tarcia z powierzchnią piaskowaną i powierzchnią o śladach obróbki równoległych do kierunku poślizgu były mniejsze i mniej wrażliwe na dużej chropowatości niż po powierzchni ślizgowej o śladach obróbki zorientowanych prostopadle do kierunku poślizgu.

Hu X. [139] zajął się badaniami tribologicznymi POM i jego dwóch modyfikowanych odmian: blendy M-POM polioksymetylenu z poliuretanem i olejem silikonowym (PU dodawanym w celu zwiększenia wytrzymałości przez zwiększenie stopnia krystaliczności POM i oleju silikonowego w celu zapewnienia samosmarowności) oraz kompozytu POM/PTFE polioksymetylenu z dodatkiem politetrafluoroetylenu. Badania dotyczące tarcia i zużycia przy współpracy bez smarowania z elementem wykonanym z poliamidu MC wykazały, że w porównaniu do niemodyfikowanego POM właściwości tribologiczne kompozytów POM polepszyły się. Współczynnik tarcia M-POM zmniejsza się wraz ze wzrostem obciążenia, ale jednocześnie zwiększa zużycie badanych materiałów. Prędkość poślizgu miała bardziej znaczący wpływ na właściwości tribologiczne M-POM niż obciążenie z tego powodu, że zwiększenie prędkości prowadziło do degradacji termicznej i topnienia badanych polimerów z powodu generowanego ciepła tarcia.

Hu [140] badał tarcie i zużycie wzmocnionych mieszanin (blend) polioksymetylenu/poliuretan (M-POM) podczas smarowania kropłowego wodą. Badania przeprowadzono na tribometrze „klocek-po-pierścieniu”, gdzie nieruchomy klocek dociskano do obracającego się pierścienia ze stali AISI 1045 lub poliamidu. Badane materiały obejmowały kompozyty na osnowie POM wzmocnione poliuretanem (PU) i napełnionych politetrafluoroetylenem (PTFE) i olejem silikonowym. Wykazano, że POM z 10% wagowo. PU ma lepsze właściwości przeciwcierne i przeciwzużyciowe podczas kropłowego smarowania wodą w porównaniu do niemodyfikowanego POM i kompozytu POM/PTFE. Mieszanina M-POM jest bardziej odpowiednia do współpracy ślizgowej po poliamidzie niż po stali smarowanej wodą. Tworzenie się wiązań wodorowych między wodą i polimerem na powierzchni ślizgowej podczas tarcia znacznie poprawia efektywność smarowania wodą blendy M-POM, z dodatkowym chłodzącym działaniem wody.

Kar i Bahadur w [145] przedstawili wyniki badań zużycia niemodyfikowanego POM (Delrin 500) i modyfikowanego POM zawierającego 22% wagowo PTFE współpracujących przy różnych wartościach: nacisku jednostkowego, prędkości śli-

zganiania i czasu trwania współpracy, w warunkach tarcia bez smarowania i ze smarowaniem, ze stalowym elementem (SAE 1040) o jego różnej chropowatości powierzchni. Pomiary tarcia zarówno bez smarowania, jak i ze smarowaniem wykazały, że dominującym mechanizmem zużywania jest adhezja między powierzchniami trących elementów. Wyniki badań tribologicznych wykazały, że POM zawierający PTFE charakteryzuje się mniejszą wartością zarówno współczynnika tarcia, jak i zużywania, niezależnie od warunków tarcia. Zużycie obu badanych materiałów polimerowych rosło liniowo wraz z naciskiem jednostkowym, prędkością ślizgania i czasem trwania tarcia. Podobnie współczynnik tarcia zwiększał się wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni stalowego elementu. Natomiast dla ustalonych wartości nacisku jednostkowego, prędkości ślizgania i chropowatości powierzchni stalowego elementu wraz z czasem tarcia (do ok. 20–30 minut) początkowo wartość współczynnika tarcia zwiększyła się, po czym zmniejszała się i po około 90 minutach ustabilizowała się. Przyczyną tego są zmiany rzeczywiste w obszarze styku i w odporności na ścinanie podłoża polimerowego. W badaniach mikroskopowych stwierdzono, że na powierzchni stalowego elementu osadzały się warstewki przeniesionego polimeru. Po pewnym czasie współpracy ślizgowej, chropowata powierzchnia metalowa wygładziła się, ponieważ produkty zużycia polimeru wypełniały jej zagłębienia i następowało tarcie polimerowej próbki po gładkiej powierzchni metalowej pokrytej polimerem. Obserwacje mikroskopowe ujawniły na powierzchni ślizgowej badanych polimerów ślady adhezyjnych wyrwań łącznie z matowymi śladami ścierania. Fakt, że smarowanie powierzchni trących spowodowało radykalne zmniejszenie wartości współczynnika tarcia (do 0,064 w przypadku POM i 0,058 dla POM/PTFE) potwierdza, że adhezja jest dominującym mechanizmem w procesie zużywania. Inną interesującą obserwacją było przenoszenie niewielkich cząstek metalowych na miękką powierzchnię polimerową, widoczne w postaci błyszczących plamek, które nie mogłyby nastąpić, gdyby nie było silnych oddziaływań adhezyjnych na powierzchni styku współpracujących materiałów. Według autorów mechanizm zużywania POM zarówno niemodyfikowanego, jak i napełnionego PTFE jest taki sam, chociaż wartość zużywania jest znacznie mniejsza dla materiału napełnionego. Ma to duże znaczenie praktyczne, ponieważ niewielka ilość napełniacza znacznie zmienia własności adhezyjne i mechaniczne, jak również zmienia właściwości tribologiczne.

Meldt i Röber [187] podkreślają, że dla nadania termoplastom określonych własności mechanicznych dodaje się do nich jako napełniacze: kredę, MoS_2 , PTFE, poliestry, włókna szklane czy substancje smarujące. Badali oni własności mechaniczne kompozytów na osnowie POM-C (Hostaform) oraz PET (Hostadur) z różnymi napełniaczami. Autorzy podkreślają, Hostaform napełniony kredą (Hostaform C 9024 K) odznacza się podwyższoną odpornością na zużywanie tribologiczne podczas tarcia technicznie suchego. Hostaform C 9024 M zawierający dwusiarczek molibdenu zapewnia większą stabilność przemieszczeń względnych. Hostaform C VP 9024 TF modyfikowany proszkiem PTFE ma dobre charakterystyki przeciwcierne, dobrze się do-

ciera i może przenosić obciążenia dynamiczne. Natomiast Hostaform C VP 9023 GV zawierający cięte włókna szklane charakteryzuje się podwyższoną wytrzymałością na ściskanie. Współczynnik tarcia wymienionych odmian POM we współpracy ze stałą wynosi w przybliżeniu 0,2. Duże prędkości ślizgania par ciernych, niekorzystne warunki odprowadzania ciepła, zła jakość skojarzonej z tworzywem metalicznej powierzchni ujemnie wpływa na wartość współczynnika tarcia. Termoplasty napełnione PTFE i kredą, wyróżniają się podwyższoną odpornością na zużywanie podczas współpracy ze stałą w warunkach tarcia suchego, mniejszą o około 70% w porównaniu do niemodyfikowanego POM. Nośność łożysk z termoplastów o małych prędkościach ślizgania ogranicza się maksymalnym dopuszczalnym odkształceniem panewki. W dynamicznych obciążeniach ograniczenia wyznaczone są przez takie czynniki, jak przewodność cieplna, a w niektórych przypadkach przez wartość zużycia. Praktycznie o nośności łożysk ślizgowych, w tym polimerowo-metalowych, decyduje dopuszczalna wartość iloczynu pv , która w przypadku wymienionych kompozytów jest nawet dwukrotnie większa niż niemodyfikowanego POM.

Shen i Dumbleton w [232] przedstawili wyniki badań zużywania kompozytu POM (Delrin AF) zawierającego 22% wagowo włókienek PTFE (długości ok. 0,4 mm) współpracującego ślizgowo z wypolerowaną stałą nierdzewną 316L w ruchu oscylacyjnym 200 cykli/min (co dawało średnią prędkość ślizgania ok. 0,038 m/s) i o nacisku jednostkowym w zakresie 2,65–4,83 MPa. Badania zużywania prowadzono w trzech różnych warunkach smarowania: na sucho, w wodzie i w osoczu (warunki badań takie same jak w [231]). Badane materiały wykazały dobrą odporność na zużywanie tribologiczne w warunkach tarcia bez smarowania i w środowisku osocza, natomiast zmniejszała się ona w obecności wody. Wykazano niewielką różnicę w odporności na zużywanie w zależności od kierunku ułożenia włókienek PTFE w stosunku do powierzchni tarcia. Drobne włókienka PTFE rozproszone w matrycy POM podczas procesu wytłaczania prętów przyjmowały różne zorientowanie wewnątrz pręta i na jego obrzeżu. Wykazano, że wielkość zużywania była zawsze mniejsza, gdy włókienka były zorientowane równoległe do powierzchni styku i większe, gdy były ułożone prostopadle. Ogólnie wielkość zużywania Delrinu AF w warunkach tarcia bez smarowania jest zawsze mniejsza niż w przypadku niemodyfikowanej odmiany tego polimeru [231]. Mechanizmy zużywania w warunkach tarcia bez smarowania, niezależnie od ukierunkowania włókienek, są podobne i składają się z trzech etapów:

- dominujące zużywanie adhezyjne i występujące przenoszenie materiału polimerowego na powierzchnie metalowego elementu;
- tworzenie produktów zużycia w wyniku oddziaływania mikronierówności chropowatej powierzchni metalowego elementu i usuwanie ich ze ścieżki tarcia lub zatrzymywanie w mikrowgłębieniach powierzchni metalowego elementu;
- nadbudowywanie grubej i nieregularnej warstwy przeniesionego polimeru i występowanie zużywania, a proces zużywania wynika z tarcia polimeru o polimer i in-

tensywność jego jest wówczas stała; w tym etapie głównym procesem zużywania jest kombinacja zużywania adhezyjnego i ściernego.

Większa wartość zużywania kompozytu podczas tarcia w wodzie aniżeli w warunkach tarcia technicznie suchego wynika z tego, że w obecności wody nie tworzy się na powierzchni metalowego elementu „dobroczynna” warstewka polimerowa. Stwierdzone w badaniach mikroskopowych uszkodzenia powierzchni kompozytu po tarcu w obecności wody (charakterystyczne zaciemnienia) świadczą o tym, że woda powoduje poluzowanie się włókienek PTFE w matrycy POM i powoduje zwiększenie zużycia kompozytu. Lancaster (Wear, 1972, 20, 315–351) przedstawił podobne wyniki dotyczące działania płynów organicznych na zużywanie tribologiczne polimerów wzmocnionych włóknami węglowymi, gdzie wykazał, że podczas tarcia w obecności tych płynów zużycie zmniejszyło się, podczas gdy w obecności wody zużycie ich się zwiększyło.

Sedov [230] wykazał korzystne oddziaływanie PTFE jako napełniacza POM na wartość współczynnika podczas tarcia POM i POM/PTFE po stali w funkcji drogi tarcia.

Kompozyty typu POM + PTFE + włókna

Baier [10] wskazuje, że wprowadzenie do polimerów smarów stałych (PTFE, MoS₂, grafitu itp.) powoduje nie tylko obniżenie współczynnika tarcia podczas współpracy ze stalą, ale także zmniejszenie zużycia pary ślizgowej. Ze wszystkich domieszek smarujących PTFE ma najmniejszy współczynnik tarcia (0,04–0,06 ze stalą). Dwusiarczek molibdenu wykazuje w takim przypadku współczynnik tarcia 0,12, a grafit 0,09. Współczynnik tarcia statycznego PTFE jest przy tym mniejszy niż jego współczynnik tarcia kinetycznego, tym samym zapewnia małe opory podczas rozruchu. PTFE, jako domieszkę smarującą, najczęściej stosuje się w postaci sproszkowanej, a w niektórych tworzywach sztucznych również w formie włókien. Cząsteczki PTFE osadzone w osnowie tworzywa sztucznego tworzą na powierzchni styku miękką dobrze smarującą warstewkę, która ma szczególnie małe napięcie powierzchniowe. Energia tarcia na powierzchniach trących prawie nie zmienia lepkości pośredniej warstewki smarującej PTFE, o ile temperatura tarcia nie przekracza 300 °C. Dodatek PTFE do tworzyw sztucznych zmniejsza też zużywanie współpracujących elementów. Na przykład domieszka 5% wagowo PTFE do POM spowodowała zmniejszenie zużycia o około 40%, jeśli natomiast udział PTFE zwiększono do 20% wagowo, wówczas zużycie zmniejszyło się o 75%. Wprowadzanie środków smarujących do termoplastów wpływa jednak ujemnie na ich naturalną stabilność wymiarową, dlatego dodatkowo do materiału wyjściowego wprowadza się wzmacniające napełniacze. Domieszka do polimerów tylko samych włókien szklanych zmniejsza ich zużywanie podczas tarcia, chociaż nie tak efektywnie jak PTFE. Przykładem może być tu kompozyt PA6.6 wzmocniony 40% wagowo włóknami szklanymi, którego zużycie podczas tarcia ze stalą było większe niż kompozytu z dodatkiem tylko 5% PTFE. Także współ-

czynnik tarcia wzmocnionego kompozytu zwiększył się w porównaniu do polimeru niemodyfikowanego (statycznego z 0,20 do 0,26 i kinetycznego z 0,28 do 0,33), podczas gdy dodatek 10% PTFE spowodował zmniejszenie tych wartości odpowiednio do 0,13 i 0,20. Domieszki włókien szklanych w tworzywach termoplastycznych, powodując wzrost modułu E i małe wartości pełzania, umożliwiają zwiększenie ich obciążenia do momentu, zanim pojawi się płynięcie polimeru na zimno. Możliwe jest zatem zwiększenie iloczynu pv , ale w zakresie małych prędkości ślizgania, niepowodujących nadmiernego wzrostu temperatury tarcia. Polimery termoplastyczne wzmocnione tylko włóknami szklanymi charakteryzują się zwiększoną wartością współczynnika tarcia ze stałą, co przy dużych prędkościach ślizgania może powodować nadmierne nagrzewanie się węzła tarcia, ze względu na małą przewodność cieplną polimerów, prowadzące do zużywania cieplnego. Gdy jednak do modyfikacji PA6.6 były użyte jednocześnie oba te napełniacze (wagowo 15% PTFE i 30% włókien szklanych), wówczas kompozyt miał małe zużycie (jak napełniany tylko PTFE) i stosunkowo małe wartości współczynnika tarcia statycznego 0,19 i kinetycznego 0,26. Przez dodatek włókien szklanych i PTFE można poprawić właściwości tribologiczne materiałów ślizgowych, w których synergizm działania napełniaczy często wpływa na usuwanie niedoskonałości obu materiałów skojarzenia ślizgowego.

Hooke i Kukureka [137] wykazali, że generowane ciepło tarcia ma ogromny wpływ na materiały polimerowe i ich kompozyty; badając tribologiczne właściwości POM i PA66 oraz ich kompozytów (POM + włókna szklane, PA66 + włókna szklane + PTFE, PA66 + włókna węglowe, a także PPA (polifitalamid) + włókna szklane) stwierdzają, że wykorzystanie acetalu w przekładniach walcowych umożliwia kontrolowany wzrost temperatury. Wykazano znaczne różnice w zużywaniu się badanych materiałów i we wszystkich przypadkach było ono zupełnie inne od zużywania określonego w tradycyjnych testach par ślizgowych typu *pin-on-disc*. POM okazał się najlepszym z niewzmacnianych polimerów, w szczególności PA 66 miał zawsze większe wskaźniki zużywania i skłonność do tworzenia głębokich pęknięć na powierzchni. Z kompozytów tylko PA z włóknami szklanymi okazał się lepszym materiałem od POM i w tym materiale proces zużywania był złożony. Oferuje on nieco większą nośność niż POM, ale tylko wówczas, gdy wymagana trwałość elementu jest mniejsza od 10^7 cykli.

Mens J.W.M., de Gee A.W.J., w [188] przedstawili wyniki badań tribologicznych łącznie 18 materiałów polimerowych, w tym sześć polimerów niemodyfikowanych: PA 66, POM, PET, PEEK, PPS, PEI i ich odmiany zawierające 15% PTFE oraz odmiany zawierające 15% PTFE + 20% włókien szklanych. Badane materiały współpracowały ze stalowym krążkiem (próbki o kształcie sześcianu $10 \times 10 \times 10$ mm, po walcowej części stalowego krążka) w warunkach tarcia technicznie suchego i podczas smarowania wodą. PTFE, jako napełniacz POM, dobrze sprawdził się w warunkach tarcia technicznie suchego (także w innych badanych polimerach) zmniejszając intensywność zużywania kompozytu w porównaniu do POM ponadtrzykrotnie, a współczynnika tarcia z 0,45 do 0,21. Podczas smarowania wodą PTFE jako napełniacz

w ogóle nie wykazał pozytywnego działania. Zużycie tego kompozytu wzrosło około dwukrotnie, a współczynnik tarcia w tym przypadku zwiększył się z wartości 0,13 do 0,18. POM napełniony jednocześnie PTFE i włóknami szklanymi wykazał zwiększenie intensywności zużycia zarówno podczas tarcia technicznie suchego (około dwukrotnie), jak i podczas tarcia w wodzie (około trzykrotnie), przy wartościach współczynnika tarcia odpowiednio 0,23 i 0,20. Przyczyną takiego zachowania się badanych materiałów mogło być to, że podczas tarcia w wodzie nie tworzy się warstewka PTFE silnie połączona z powierzchnią stalowego elementu. Natomiast w kompozytach zawierających włókna szklane dochodzi do ich ściernego oddziaływania na powierzchnię elementu stalowego, niszcząc tworzącą się warstewkę PTFE, a także powierzchnię ślizgową kompozytu przez luźne ścierniwo, twarde cząstki wyrwanych i pokruszonych włókien szklanych.

Odi-Owedi i Schipper w [190] wykazali, że niemodyfikowany POM podczas tarcia ze stalą nie tworzył na powierzchni stalowego elementu warstewki przeniesionego polimeru, podczas gdy w przypadku kompozytów POM taka warstewka powstawała. Tarcie i zużywanie niemodyfikowanego POM było silnie uzależnione od topografii powierzchni stalowego elementu. W przypadku kompozytów POM topografia mniej znacząco wpływała na wartość współczynnika tarcia, natomiast miała większy wpływ na wartość zużycia. Kompozyt POM + 15% PTFE w warunkach tarcia technicznie suchego ze stalą wykazywał się dobrymi właściwościami tribologicznymi. Badano następujące kompozyty: POM + 15% PTFE, POM + 15% PTFE + 20% węgla oraz POM + 15% PTFE + 20% włókien szklanych. Włókna szklane miały średnicę 0,01 mm i były rozmieszczone statystycznie (w sposób nieuporządkowany) w matrycy POM. Badania prowadzono na urządzeniu badawczym *pin-on-disc* (dla $p = 2,5$ MPa, $v = 0,1$ m/s i $v = 0,3$ m/s, wilgotność 70–85%, temperatura otoczenia wynosiła 21 °C) po tarczy ze stali AISI-52100 (o średnicy 100×10) o twardości 53 HRC w dwóch wariantach chropowatości powierzchni:

a) $Ra = 0,03$ μm i $Ra = 0,1$ μm (o izotropowej teksturze chropowatości uzyskanej przez polerowanie),

b) $Ra = 0,1$ μm i $Ra = 1,0$ μm (o śladach tekstury równoległych do kierunku ślizgania uzyskanych przez szlifowanie).

Współczynnik tarcia POM około 0,65 zmniejszył się do 0,24 dla kompozytu POM z PTFE do 0,36 dla kompozytu POM z węglem i do 0,33 dla kompozytu POM z PTFE i włóknami szklanymi (wykazano pewne różnice z wynikami Badań Mens i de Gee [188]). Natomiast wskaźnik zużycia ($\times 10^{-6}$ mm³Nm⁻¹) zmniejszył się z 12,4 dla POM do 0,75; 2,0; 9,3 (dla wymienionych wcześniej kompozytów POM).

Podsumowując, na przykładzie przytoczonych fragmentów z prac badawczych, można zauważyć, że problematyka ta jest niezwykle złożona i nie do końca wyjaśnione są zagadnienia związane z procesem tarcia i zużycia kompozytów na osnowie POM.

4. PROBLEMATYKA BADAWCZA

4.1. PROBLEMATYKA BADAŃ

Polioksymetylen (POM) jest polimerem konstrukcyjnym, który został szeroko wykorzystany w budowie elementów ślizgowych [149, 216, 237, 240–243, 260]. Właściwości tribologiczne tego polimeru w stanie niemodyfikowanym zostały stosunkowo dobrze poznane (pkt 3.2), [59, 68, 293–296]. Jednak, jak już przedstawiono w punkcie 2.1, niemodyfikowane gatunki polimerów mają obecnie w technice znacznie mniejszy zakres wykorzystania. W specjalnych zastosowaniach, w tym w tribotechnice (np. w odpowiedzialnych węzłach ślizgowych), praktycznie nie stosuje się również polioksymetylenu niemodyfikowanego. Wynika to z dążenia do optymalizacji konstrukcji węzłów ślizgowych zarówno pod względem nośności, oszczędności energii, trwałości, jak i ich niezawodności eksploatacyjnej. Węzły ślizgowe pracując przy coraz większych wartościach wymuszeń zewnętrznych tarcia, wynikających z miniaturyzacji nowoczesnych urządzeń, jednocześnie powinny w pełni zachować swoje funkcje użytkowe i niezawodność eksploatacyjną.

Obecnie na świecie i w kraju są produkowane różne modyfikowane odmiany POM. Obok odmian standardowych, dostępne są odmiany: wzmocnione, o podwyższonej udarności, antystatyczne, stabilizowane na światło, ze specjalnymi dodatkami, jak również odmiany tzw. tribologiczne [304–309]. Odmiany ślizgowe POM są jednak stosunkowo skromnie reprezentowane i nie wyczerpują możliwości dalszego polepszania ich właściwości tribologicznych. Najczęściej są to ślizgowe kompozyty POM dwuskładnikowe, a niektóre tylko trzyskładnikowe, najczęściej POM z napelniaczem włóknistym i proszkiem PTFE. Natomiast nie jest w pełni poznany wpływ oddziaływania innych napelniaczy wprowadzanych łącznie do POM w różnych zestawieniach na właściwości tribologiczne takich kompozytów. Również zagadnienie ilościowego udziału poszczególnych napelniaczy w ślizgowych wieloskładnikowych kompozytach na osnowie POM nie jest poznane. Kolejnym zagadnieniem, jak się wydaje jeszcze ważniejszym, jest poznanie mechanizmu procesu tarcia i zużycia wieloskładnikowych kompozytów ślizgowych POM, które jak wynika z przytoczo-

nej literatury w punkcie 2 i 3, jest bardzo złożone i jeszcze nie w pełni rozpoznane. Wobec tego, poznanie mechanizmu procesów zachodzących podczas tarcia technicznie suchego ze stałą kompozytów ślizgowych tworzonych na osnowie POM, a także zależności między poszczególnymi czynnikami decydującymi o tarciowej współpracy takich par ślizgowych wydaje się ważnym i aktualnym zagadnieniem zarówno w ujęciu naukowym, jak i utylitarnym. Można przypuszczać, że pozyskana wiedza w tym zakresie będzie przydatna zarówno do modyfikowania tribologicznych właściwości POM, jak i przede wszystkim do poprawnego projektowania węzłów ślizgowych z jego udziałem.

4.2. HIPOTEZA BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu (pkt 2.1 i 3.7) oraz ogólnej wiedzy z zakresu tribologii, w szczególności tribologii materiałów polimerowych (pkt 2.2), można stwierdzić, że:

- Fizyczna modyfikacja POM powoduje polepszenie jego właściwości tribologicznych tylko w przypadku odpowiednio dobranych napełniaczy.
- Wieloskładnikowe kompozyty dają o wiele większe możliwości polepszania właściwości w wyniku ich synergii, niż napełniacze stosowane pojedynczo.
- Wybór odpowiednich napełniaczy wynika z celu, jaki powinien być osiągnięty:
 - wzmocnienie POM (zwiększenie sztywności, twardości i wytrzymałości mechanicznej) – w celu zwiększenia odporności na zużywanie tribologiczne,
 - zmniejszenie oddziaływań adhezyjnych i wytrzymałości na ścinanie – w celu zmniejszenia wartości współczynnika tarcia,
 - polepszenie przewodności cieplnej – w celu lepszego odprowadzenia ciepła tarcia i obniżenia temperatury węzła ślizgowego.
- Duże znaczenie dla właściwości tribologicznych POM ma zarówno odpowiednie zestawienie napełniaczy w kompozycie, jak również odpowiednia ilościowa zawartość poszczególnych składników.
- Odpowiednie warunki współpracy tarciowej kompozytu i elementu współpracującego – w celu zapewnienia wymaganej trwałości, energooszczędności i niezawodności eksploatacyjnej.

Przedstawione fakty umożliwiły postawienie następującej hipotezy: **tylko odpowiednio dobrane zestawienia napełniaczy i w odpowiedniej zawartości wywołują synergizm ich oddziaływania na właściwości tribologiczne ślizgowych kompozytów na osnowie polioksymetyleny.**

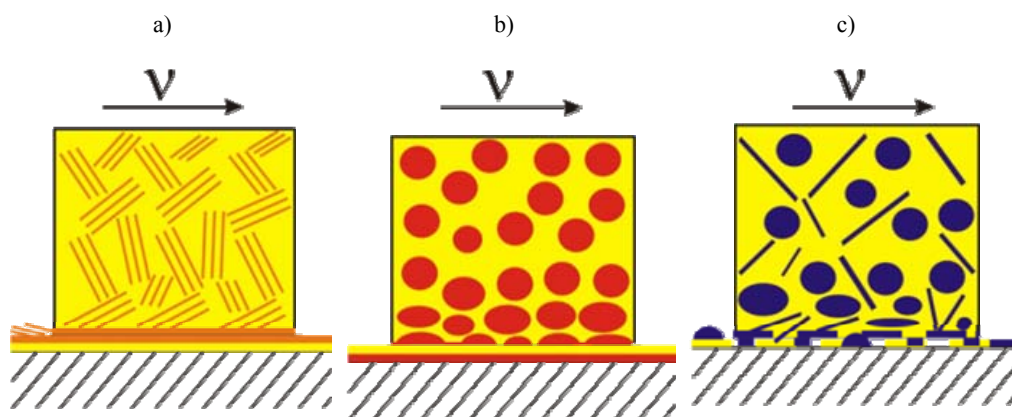
Na podstawie dokonanej analizy wpływu poszczególnych napełniaczy na polepszenie tribologicznych właściwości POM i innych termoplastycznych materiałów polimerowych przyjęto do modyfikacji POM trzy rodzaje napełniaczy:

- proszek PTFE, zmniejszający oddziaływania adhezyjne i przez to zmniejszający wartość współczynnika tarcia kompozytu,
- proszek brązu, zwiększający przewodność cieplną i twardość kompozytu,
- hybrydowy napełniacz szklany (cięte włókna szklane łącznie z mikrokulkami szklanymi), zwiększający wytrzymałość mechaniczną, sztywność i twardość kompozytu; włókna szklane o bardzo małych rozmiarach poprzecznych wprowadzają naprężenia wewnętrzne w matrycy kompozytu, które z kolei częściowo zmniejszają mikrokulki szklane o znacznie większych rozmiarach niż rozmiar włókien.

W celu sprawdzenia postawionej hipotezy zaproponowano trzy fizyczne modele mechanizmu tarcia i zużywania kompozytów POM o różnych konfiguracjach stosowanych napełniaczy, które przedstawiono na rysunkach 4.1–4.3.

Kompozyty dwuskładnikowe

Kompozyty dwuskładnikowe, zawierające tylko jeden rodzaj napełniacza, przedstawiono na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Model tarcia dwuskładnikowych kompozytów POM: a) POM + PTFE, b) POM + proszek brązu, c) POM + GBF (GBF – hybrydowy napełniacz szklany, włókna szklane i mikrokulki szklane); objaśnienia umieszczone na rysunku 4.3

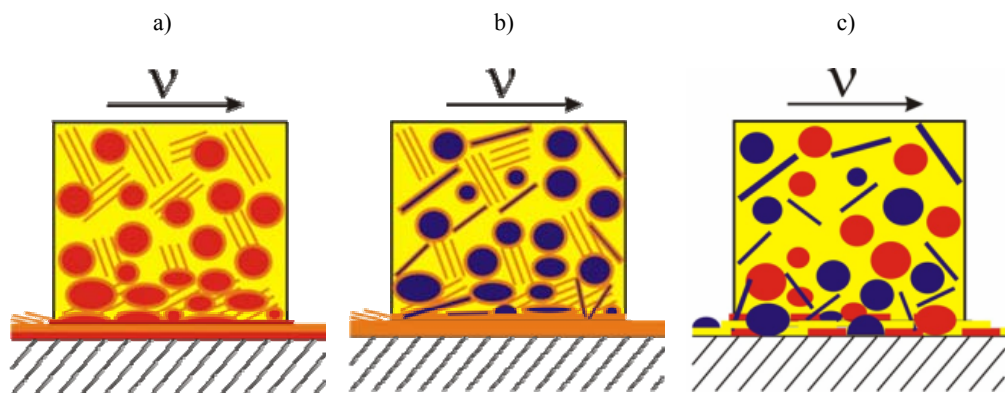
- Kompozyt POM + PTFE. Podczas tarcia na powierzchni stalowego elementu i na powierzchni ślizgowej tego kompozytu tworzą się cienkie warstewki PTFE, które zmniejszają zarówno tarcie, jak i zużywanie kompozytu oraz współpracującego z nim elementu (rys. 4.1a). Mechanizm ten wynika ze zmniejszenia adhezji POM ze stalą w wyniku oddziaływania PTFE.

- Kompozyt POM + brąz. Podczas tarcia występuje lokalne rozmazywanie brązu na powierzchni ślizgowej kompozytu oraz tworzy się wytrzymała cienka metaliczna warstewka przeniesionej miedzi na stalowej powierzchni (rys. 4.1b). Możliwe jest również przenoszenie materiału matrycy POM na naniesioną wcześniej warstewkę Cu. Metaliczna warstewka miedzi na powierzchni ślizgowej kompozytu lepiej odprowadza ciepło tarcia, co powoduje obniżenie temperatury węzła ślizgowego i zmniejszenie zużycia kompozytu na skutek ograniczenia termicznej degradacji i destrukcji POM.

- Kompozyt POM + hybrydowy napełniacz szklany. Powierzchnia ślizgowa tego kompozytu podczas tarcia ze stalą powinna ulegać silnemu niszczeniu na skutek ściernego oddziaływania twardego napełniacza szklanego oraz jego produktów zużycia – wyrwanych i połamanych włókien (rys. 4.1c). Również niszczeniu przez mikroskrabanie i rysowanie ulegać może powierzchnia stalowego elementu. Na skutek tarcia twardych cząstek szklanego napełniacza ze stalą, może następować wzrost temperatury kompozytu w jego WW i powodować zwiększoną intensywność procesu degradacji i termicznej destrukcji POM, prowadząc do zwiększonego zużycia kompozytu.

Kompozyty trójskładnikowe

Kompozyty trójskładnikowe, zawierające po dwa rodzaje napełniaczy, przedstawiono na rysunku 4.2.



Rys. 4.2. Model tarcia trójskładnikowych kompozytów POM: a) POM + PTFE + proszek brązu, b) POM + PTFE + GBF, c) POM + proszek brązu + GBF (GBF – hybrydowy napełniacz szklany, włókna szklane i mikrokulki szklane); objaśnienia umieszczone na rysunku 4.3

- Kompozyt POM + PTFE + brąz. Struktura warstwy wierzchniej tego kompozytu łączy w sobie cechy struktur opisanych wcześniej kompozytów POM z PTFE oraz POM z brązem (rys. 4.2a). Ziarna brązu mogą być otoczone lamelami PTFE. Na powierzchni ślizgowej kompozytu tworzy się metaliczna warstewka z rozmazonego brązu pokryta dodatkowo cienką warstewką przeniesionego na warstewkę brązu PTFE. Budowa metalicznej warstewki tworzącej się podczas tarcia na powierzchni ślizgowej

tego kompozytu, pokryta dodatkowo przez PTFE, łatwiej odprowadza ciepło ze strefy tarcia, co powinno wpływać na stabilną pracę węzła ślizgowego, charakteryzującą się małymi oporami tarcia i małą intensywnością zużywania obu współpracujących tarciowo elementów.

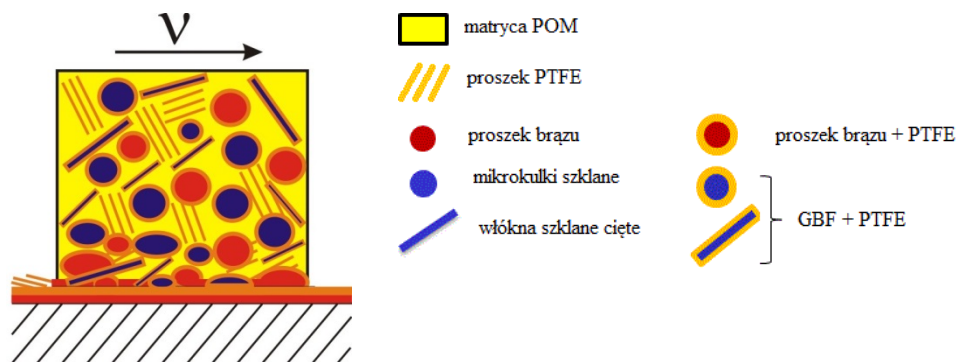
- Kompozyt POM + PTFE + GBF. Struktura jego różni się od poprzednio opisanej struktury kompozytu POM + GBF tym, że włókna i mikrokulki szklane są pokryte pasemkami PTFE (rys. 4.2b). Osłonięte przez PTFE cząstki napelnacza szklanego mogą przemieszczać się podczas tarcia po powierzchni stalowej bez znaczącego udziału oddziaływań ściernych. Podczas tarcia powinno następować także przeniesienie płatków PTFE z kompozytu na stalowy element, tworząc na jego powierzchni cienką warstewkę ślizgową zbudowaną z lamel PTFE. W strefie tarcia PTFE będzie występować też w postaci luźnych płatków, który w ten sposób dodatkowo będzie rozdzielać współpracujące powierzchnie i może uzupełniać ubytki warstewki PTFE pokrywającej zarówno powierzchnię stalowego elementu, jak i cząsteczki napelnacza szklanego. Dzięki temu powinny zredukować się oddziaływania ścierne podczas tarcia oraz powinna zmniejszać się adhezja tego kompozytu do stali, co w sumie powinno wpływać na korzystne właściwości tribologiczne węzła ślizgowego.

- Kompozyt POM + brąz + GBF. Powinien wykazywać nieco mniejsze oddziaływanie ścierne podczas tarcia ze stalą niż kompozyt zawierający tylko sam napelnacz szklany. Wynikać to powinno z tego, że brąz obecny w kompozycie podczas tarcia będzie przenoszony na powierzchnię stalowego elementu oraz powinien także przez rozmazywanie tworzyć metaliczną warstewkę na powierzchni kompozytu (rys. 4.2c). W ten sposób brąz będzie osłaniał powierzchnie współpracujących elementów oraz lepiej będzie odprowadzane ciepło tarcia. Prawdopodobnie jednak nie uda się całkowicie wyeliminować ściernego oddziaływania napelnacza szklanego, powstałe więc „ochronne” warstewki brązu na powierzchniach ślizgowych współpracujących elementów będą mogły być niszczone, co może spowodować zwiększenie współczynnika tarcia i intensywności zużywania obu elementów węzła ślizgowego.

Kompozyty czteroskładnikowe

- Kompozyt POM + PTFE + brąz + GBF. Struktura tego kompozytu łączy w sobie najlepsze cechy omawianych materiałów. Dodatek proszku brązu sprawia, że na powierzchni ślizgowej kompozytu tworzy się (podobnie jak w innych z proszkiem brązu) cienka metaliczna warstewka brązu polepszająca warunki odprowadzania ciepła. W odróżnieniu jednak od kompozytu POM + brąz + GBF, ta metaliczna warstewka pokryta jest jeszcze warstewką PTFE (rys. 4.3). Podczas tarcia następuje selektywne przeniesienie brązu z kompozytu na powierzchnię stalowego elementu, gdzie tworzy się bardzo trwała warstewka brązu pokryta także warstewką PTFE. Nie jest ona niszczone przez cząstki napelnacza szklanego, ponieważ są one, jak również cząstki brązu, osłonięte przez PTFE. Zmodyfikowana podczas tarcia po-

wierzchnia ślizgowa stalowego elementu nie oddziałuje niszcząco na powierzchnię ślizgową współpracującego z nią kompozytu, a lepsze właściwości tribologiczne wynikają z większej wytrzymałości kompozytu, lepszego odprowadzania ciepła tarcia i słabszych oddziaływań adhezyjnych.



Rys. 4.3. Model tarcia czteroskładnikowego kompozytu: POM + proszek PTFE + proszek brązu + GBF (GBF – hybrydowy napelniaz szklany, włókna szklane i mikrokulki szklane)

4.3. CEL BADAŃ

Cel badań, wynikający z przedstawionej hipotezy i związany z jej weryfikacją, ogólnie można sformułować jako: **określenie wpływu fizycznej modyfikacji POM wybranymi napelniazami (proszkiem PTFE, proszkiem brązu i hybrydowym napelniazem szklanym – ciętymi włóknami i mikrokulkami) na jego tribologiczne właściwości podczas tarcia technicznie suchego ze stalą**. Bardziej szczegółowo podany cel można określić przez następujące cele cząstkowe:

Cele naukowe:

Określenie wpływu zestawienia rodzajów i ilościowego udziału wybranych napelniazów na nadcząsteczkową strukturę POM,

- określenie zmian struktury WW poszczególnych kompozytów POM podczas ich ślizgowej współpracy ze stalą (w zależności od składu kompozytów i wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia) i związku tych zmian z właściwościami tribologicznymi rozpatrywanych par ślizgowych,

- wyjaśnienie zjawisk i procesów zachodzących w procesie tarcia technicznie suchego kompozytów POM po stali.

Cele uytylitarne:

- określenie optymalnych składów poszczególnych rodzajów kompozytów POM ze względu na ich właściwości tribologiczne w warunkach tarcia technicznie suchego ze stalą,

- wyznaczenie kompleksowych charakterystyk tribologicznych (określenie wpływu p , v , Ra na właściwości tribologiczne) dla najlepszego spośród badanych kompozytów POM podczas tarcia ze stalą bez smarowania i określenie optymalnych wartości wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia tego skojarzenia ślizgowego.

Uszczegółowione informacje dotyczące wymienionych celów cząstkowych oraz zakresu realizowanych badań zawarto w dalszej części pracy (pkt 5).

5. METODYKA I ZAKRES BADAŃ TRIBOLOGICZNYCH

5.1. PLANY EKSPERYMENTU

W badaniach wieloczynnikowych, jakimi zazwyczaj są badania tribologiczne, wykorzystanie techniki planowania eksperymentu przynosi wymierne korzyści. Umożliwia ono zmniejszenie liczby doświadczeń do niezbędnego minimum, co się bezpośrednio przekłada na zmniejszenie nakładu pracy, kosztów i czasu trwania badań [202, 204]. Planowanie badań, rozumiane jako świadomy wybór serii doświadczeń (macierzy wejść eksperymentu), może mieć decydujące znaczenie z perspektywy powodzenia całości podejmowanych działań badawczych, gdyż jakość identyfikacji badanego obiektu w istotny sposób może zależeć od doboru doświadczeń i od ich wartości poszczególnych zmiennych w kolejnych pracach [110, 183]. W odniesieniu do podjętych badań tribologicznych, spośród wielu rodzajów planów eksperymentu, na szczególnie wyróżnienie zasługuje plan sympleksowy i rotalny [63, 70, 71, 80, 182, 203].

5.1.1. PLAN SYMPLEKSOWY

Do badań właściwości mieszanin zależnych od ich składu, najbardziej efektywne jest planowanie sympleksowe [182, 203]. W planowaniu tym wykorzystuje się to, że skład kompozytu można charakteryzować za pomocą wektora zmiennych x_1, x_2, \dots, x_S składników kompozytu, spełniających ograniczenie bilansowe określone wzorem

$$\sum_{s=1}^S x_s = 100 \quad (5.1)$$

gdzie: x_s – procentowy udział s -tego składnika, lub dla wartości unormowanych (standaryzowanych)

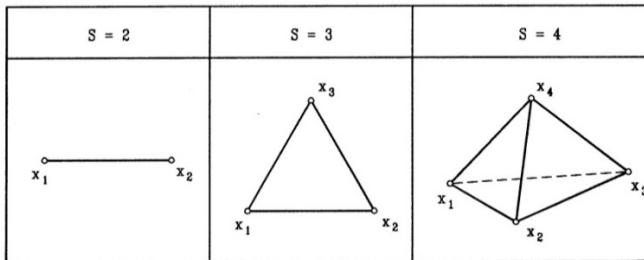
$$\sum_{s=1}^S t_s = 1 \quad (5.2)$$

gdzie

$$t_s = \frac{x_s}{100}$$

w których $x_s \geq 0$, przy czym $s = 1, 2, \dots, S$, S – liczba składników kompozytu.

Z podanych rozważań wynika, że spośród S zmiennych wejściowych tylko $(S - 1)$ są niezależne liniowo. Umożliwia to przyjęcie do opisu wielomianów zredukowane o mniejszej liczbie współczynników. Zmniejsza się więc wymagana liczba doświadczeń – kompozytów – do wyznaczenia współczynników takiego wielomianu. Dla dużej wymiarowości S oraz wyższych stopni R wielomiany zredukowane mają jeszcze zbyt dużą liczbę współczynników, dlatego stosuje się uproszczone wielomiany zredukowane [182]. Plan czynnikowy przeznaczony do badania właściwości S -składnikowych mieszanin, może zawierać wyłącznie takie doświadczenia, których punkty należą do sympleksu S -wymiarowego, stanowiącego obszar przestrzeni $(S - 1)$ -wymiarowej. Są to więc punkty leżące na $(S - 1)$ -wymiarowej hiperpłaszczyźnie, ograniczonej sympleksem foremnym S -wymiarowym, będącym wielościanem wypukłym rozpiętym na S wierzchołkach w przestrzeni $(S - 1)$ -wymiarowej. Graficzną interpretację sympleksów dla liczby zmiennych wejściowych $S = 2-4$, pokazano na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Graficzna interpretacja sympleksów dla liczby zmiennych wejściowych $S = 2-4$ [182]

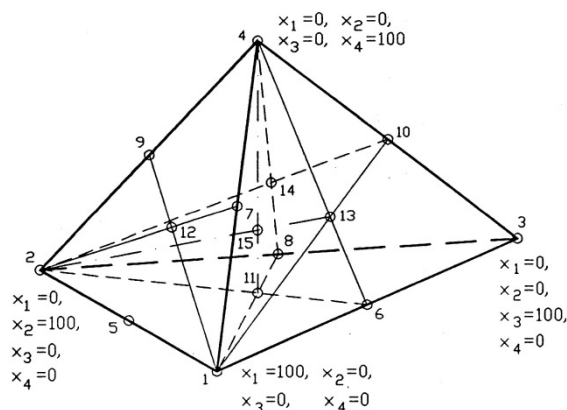
Spośród dwóch podstawowych typów planów sympleksowych, czyli całkowitych planów typu $\{S, R\}$ umożliwiających identyfikowanie wielomianów zredukowanych stopnia R o S zmiennych (dla $R \leq S$) i ułamkowych planów typu $\{S\}$ ułatwiających identyfikowanie uproszczonych wielomianów zredukowanych stopnia S o S zmiennych, większe znaczenie mają te ostatnie. Mogą one bowiem lepiej określić badane właściwości wewnątrz sympleksu, umożliwiając przy tym identyfikowanie uproszczonych wielomianów zredukowanych, mających mniejszą liczbę współczynników (tym samym mniejszą liczbę wymaganych doświadczeń N) określoną wzorem

$$N = 2^S - 1 \quad (5.3)$$

Plany ułamkowe stanowią zbiór wszystkich punktów x_1, x_2, \dots, x_S określonych wzorami

$$(1, 0, \dots, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \dots, 0\right); \dots, \left(\frac{1}{S}, \frac{1}{S}, \dots, \frac{1}{S}\right) \quad (5.4)$$

oraz punktów otrzymanych przez przestawianie współrzędnych. Przestrzeń czynnikowa dla S składników kompozytu jest więc sympleksem o S wierzchołkach na $(S - 1)$ wymiarowej hiperpłaszczyźnie. Rozmieszczenie punktów pomiarowych w ułamkowym planie sympleksowym dla $S = 4$ składników kompozytów pokazano na rysunku 5.2.



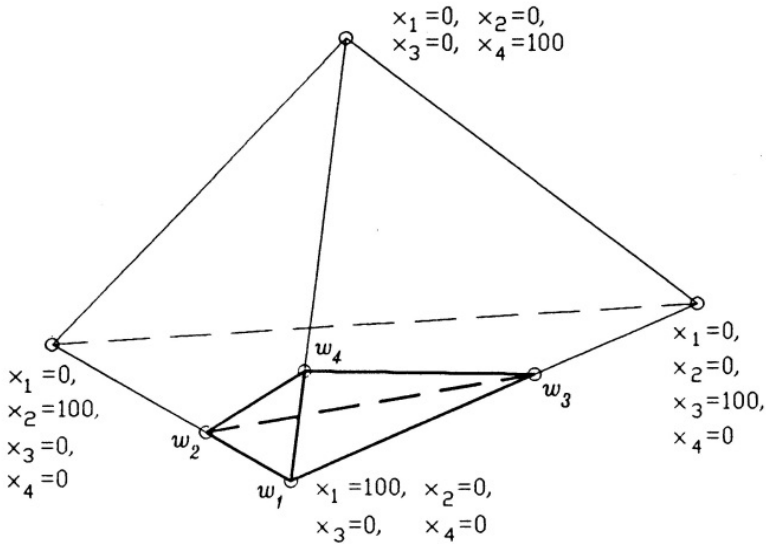
Rys. 5.2. Rozmieszczenie punktów pomiarowych w ułamkowym planie sympleksowym dla $S = 4$

Badania wpływu poszczególnych składników na właściwości kompozytu prowadzi się najczęściej tylko w pewnym zakresie ich ilościowego udziału. Wykorzystuje się wówczas planowanie lokalne, czyli badanie podobszaru sympleksu [182]. Plan lokalny otrzymuje się przez transformację planu całkowitego lub ułamkowego planu sympleksowego. Sprowadza się to do przyporządkowania wierzchołkom całkowitego sympleksu

$$x_1 = [1, 0, \dots, 0]^T, \quad x_2 = [0, 1, \dots, 0]^T, \quad x_S = [0, 0, \dots, 1]^T \quad (5.5)$$

odpowiednio S wierzchołków: w_1, w_2, \dots, w_S , ograniczających podobszar sympleksu (rys. 5.3), określony wektorami

$$w_s = [w_{s1}, w_{s2}, \dots, w_{sS}]^T, \quad \text{gdzie: } s = 1, 2, \dots, S \quad (5.6)$$



Rys. 5.3. Podobszar sympleksu ograniczony wierzchołkami w_1, w_2, \dots, w_4

Wprowadzając oznaczenia macierzowe, można plan teoretyczny rozpięty na całkowitym sympleksie (5.5) przedstawić jako macierz wejść \mathbf{X} , a wierzchołki podobszaru sympleksu (5.6) jako macierz transformacji \mathbf{L}

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1^T \\ x_2^T \\ \cdot \\ x_S^T \\ \cdot \\ x_N^T \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} w_1^T \\ w_2^T \\ \cdot \\ w_S^T \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

Macierz wejść \mathbf{W} planu lokalnego wyznacza się przez transformację planu \mathbf{X} za pomocą macierzy \mathbf{L} , według zależności

$$\mathbf{W} = \mathbf{XL} \quad (5.9)$$

5.1.2. PLAN ROTALNY

Do wyznaczania ruchowych charakterystyk tribologicznych, określających na przykład wpływ nacisku jednostkowego p , prędkości ślizgania v lub innych czynników na właściwości tribologiczne, najczęściej o modelu liniowo-kwadratowym, bardzo użyteczny jest plan rotalny eksperymentu. Jest to plan o kulistym rozkładzie informacji, zwany również planem o symetrii obrotowej. W odróżnieniu od innych rodzajów planów wielopoziomowych, charakteryzuje się on stałością oszacowania funkcji regresji w otoczeniu punktu centralnego eksperymentu, gwarantującą stałość dokładności otrzymanego modelu. Praktycznie przyjmuje się, że jest to plan jednostajnie dokładny o jednakowej wariancji - takiej samej jak w punkcie centralnym planu [70, 80, 182, 203].

Podczas realizacji eksperymentu na 5 poziomach liczbę doświadczeń N określa się ze wzoru

$$N = 2^S + 2S + N_0 \quad (5.10)$$

w którym S – liczba zmiennych wejściowych eksperymentu, N_0 – liczba doświadczeń w punkcie centralnym eksperymentu.

Wielkości wejściowe x_s (gdzie $s = 1, 2, \dots, S$) przyjmują następujące wartości:

$$x_{s(\min)}, \quad x_s^0 - \Delta x_s, \quad x_s^0, \quad x_s^0 + \Delta x_s, \quad x_{s(\max)} \quad (5.11)$$

gdzie x_{\min}, x_{\max} – minimalna i maksymalna wartość zmiennej s , oraz

- wartość zmiennej wejściowej s w punkcie centralnym eksperymentu

$$x_s^0 = \frac{x_{s(\min)} + x_{s(\max)}}{2} \quad (5.12)$$

- wartość skoku podstawowego zmiennej wejściowej s w planie eksperymentu

$$\Delta x_s = \frac{x_{s(\max)} - x_{s(\min)}}{2\alpha} \quad (5.13)$$

α – wartość promienia gwiazdowego, wynikająca z warunku rotalności [182], którą dla planów dotyczących identyfikacji wielomianów drugiego stopnia wyznacza się ze wzoru

$$\alpha = \sqrt[4]{2^S} \quad (5.14)$$

W celu uproszczenia postępowania w analizie czynnikowej, związanej z obliczaniem współczynników funkcji regresji, stosuje się standaryzację wielkości wejściowych według wzoru

$$t_S = \frac{x_S - x_S^0}{\Delta x_S} \quad (5.15)$$

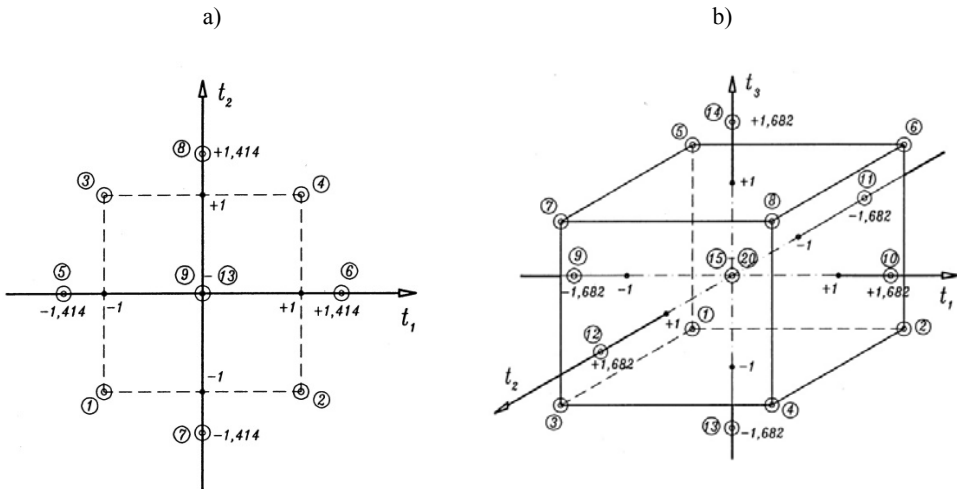
wówczas wartości określone wzorem (12) dla standaryzowanych wielkości wejściowych będą następujące:

$$-a, -1, 0, +1, +a \quad (5.16)$$

Należy tu jednak zaznaczyć, że obecnie z wykorzystaniem techniki komputerowej normowanie wielkości wejściowych traci na znaczeniu i nie musi być stosowane.

Plan rotacyjny eksperymentu tworzy się podobnie, jak plan kompozycyjny czy ortogonalny [182], z tym że różni się on wartością ramienia gwiazdowego α oraz liczbą N_0 doświadczeń w punkcie centralnym planowania eksperymentu. Macierz wejść eksperymentu \mathbf{T} tworzy N układów – wektorów $[x_1, x_2, \dots, x_S]$, których współrzędne x_1, x_2, \dots, x_S mogą przyjmować wartości określone wzorem (5.11) lub (5.16).

Graficzny obraz rozmieszczenia poszczególnych układów wartości zmiennych wejściowych w planach dla $S=2$ i dla $S=3$ przedstawiono odpowiednio na rysunku 5.4.



Rys. 5.4. Graficzna interpretacja rozmieszczenia poszczególnych układów wartości zmiennych wejściowych w planach dla: a) $S=2$, b) $S=3$

5.1.3. OPRACOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Opracowanie wyników badań sprowadza się do wyznaczenia zależności mierzonych wyjść od wielkości wejściowych eksperymentu w postaci funkcji regresji. Bardzo istotny jest dobór postaci funkcji regresji. Ułamkowe plany sympleksowe umożli-

liwiają identyfikowanie uproszczonych wielomianów zredukowanych stopnia S o S zmiennych. Na przykład wzór (5.18) przedstawia uproszczony wielomian zredukowany 4 stopnia o 4 zmiennych (kompozyty czteroskładnikowe), zawierający tylko 14 współczynników b_i , (więc także tylko 14 kompozytów o różnych składach), którego postać jest następująca:

$$\begin{aligned}
 y = & b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_1x_2 + b_6x_1x_3 + b_7x_1x_4 \\
 & + b_8x_2x_3 + b_9x_2x_4 + b_{10}x_3x_4 + b_{11}x_1x_2x_3 + b_{12}x_1x_2x_4 \\
 & + b_{13}x_2x_3x_4 + b_{14}x_1x_2x_3x_4
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

gdzie: y – wielkość wyjściowa w badaniach (I_h, μ, T_t), b_1, b_2, \dots, b_{14} – współczynniki funkcji regresji (bez wyrazu wolnego – bez stałej), x_1, x_2, x_3, x_4 – zmienne określające procentowy udział objętościowy składników kompozytów.

Plany sympleksowe są planami otwartymi. Oznacza to, że w przypadku zwiększenia liczby składników badanych kompozytów można wykorzystać wcześniejsze wyniki badań. Należy wówczas odpowiednio zmodyfikować plan eksperymentu, uzupełniając go o nowe składy zawierające dodatkowe składniki i tylko dla nich przeprowadzić doświadczenia. Uzupełnione w ten sposób wyniki wcześniejszych badań posłużą do wyznaczenia odpowiednio zmodyfikowanych, nowych funkcji regresji.

W planach rotalnych jako wielowymiarową funkcję regresji zwykle przyjmuje się wielomian drugiego stopnia o następującej postaci:

$$y = b_0 + \sum_{s=1}^S b_{Ss}x_s + \sum_{s=1}^S b_{SS}x_s^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i < j}}^S b_{ij}x_ix_j \tag{5.18}$$

gdzie: b_0, b_1, \dots, b_s – współczynniki funkcji regresji, S – liczba zmiennych wejściowych eksperymentu, y – wielkość wyjściowa (mierzona) eksperymentu.

Współczynniki funkcji regresji, przedstawionych wzorami (5.17) i (5.18), oblicza się metodą najmniejszych kwadratów, wykorzystując zależność:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \tag{5.19}$$

gdzie: \mathbf{X} – macierz eksperymentu, \mathbf{y} – wektor wyjść eksperymentu (mierzonej wielkości), \mathbf{b} – wektor współczynników funkcji regresji.

Wyznaczone funkcje regresji weryfikuje się przez ich statystyczną ocenę, łączącą się z badaniem adekwatności funkcji regresji, w ujęciu testu F, oraz istotności członów funkcji regresji z perspektywy testu t -Studenta [2, 163, 182]. Funkcje regresji wykorzystuje się w procesie projektowo-konstrukcyjnym do obliczeń optymalizacyjnych związanych z doбором cech geometrycznych węzłów ślizgowych lub do wyznaczania

optymalnego składu chemicznego kompozytów zapewniających najkorzystniejsze właściwości tribologiczne w określonych warunkach tarcia [53, 70].

5.1.4. OPTYMALIZACJA WYNIKÓW BADAŃ

Zadanie polioptymalizacji (lub inaczej optymalizacji wielokryterialnej) polega na znalezieniu podzbioru wariantów polioptymalnych (lub inaczej: niezdominowanych, efektywnych, kompromisowych, sprawnych, Pareto-optymalnych, zbioru Pareto), tzn. takich, które możliwie dobrze spełniają określone kryteria i jednocześnie bezwzględnie spełniają wszystkie narzucone ograniczenia [183, 194, 202, 259]. W ogólnym przypadku możliwych jest wiele wariantów rozwiązań polioptymalnych, a rozwiązanie zadania polioptymalizacji nie jest jednoznaczne. Podzbiór wariantów polioptymalnych jest zbiorem nieprzeliczalnym (jeśli przynajmniej jedna zmienna decyzyjna jest zmienną ciągłą) lub przeliczalnym (gdy wszystkie zmienne decyzyjne są dyskretne), ale liczność takiego zbioru może być bardzo duża. Problemem w takiej sytuacji staje się znalezienie dobrej reprezentacji zbioru Pareto, wygodnej do podjęcia decyzji wyboru. Tylko w przypadku, gdy zbiór ten w całości ma ograniczenia ciągłe, wtedy można uzyskać pełną reprezentację w postaci analitycznej.

W celu uniknięcia konieczności arbitralnego podejmowania decyzji wyboru jednoznacznego rozwiązania, tworzy się sztuczne kryterium (niemające interpretacji fizycznej) nazywane także zadaniowym kryterium optymalizacji lub funkcją celu. Takie zaawansowane kryterium zwykle tworzy się w postaci funkcji skalarnej

$$F = F(k_1, \dots, k_i) \quad (5.20)$$

określonej na zbiorze możliwych rozwiązań, która powinna być miarą wszystkich rozwiązań. Istnieje wiele możliwych jej postaci [183].

W optymalizacji wyników badań doświadczalnych można ograniczyć się do jednego modelu, funkcji liniowej, tzw. strategii kompensacyjnej [204]

$$F = \sum_{i=1}^I w_i k_i \quad (5.21)$$

gdzie: w_i ($i = 1, \dots, I$) są współczynnikami wagi i -tego kryterium albo w formie unormowanej

$$F = \sum_{i=1}^I w'_i k_i^* \quad (5.22)$$

gdzie $w'_i \in [0, 1]$ unormowana wartość wagi i -tego kryterium, obliczana jako

$$w'_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^I w_i} \quad (5.23)$$

$k_i^* \in [0,1]$ – unormowana wartość i -tego kryterium oceny, według wzoru

$$k_i^* = \frac{k_i - a_i}{b_i - a_i} \quad (5.24)$$

a_i, b_i – dolna i górna wartość i -tego kryterium oceny.

Podaną strategię, o addytywnej postaci funkcji celu F , przyjmuje się zwykle, gdy nie ma wskazówek, co do jej innej postaci. Funkcja ta ma tę właściwość, że niedostatek jednej właściwości k_i , może być skompensowany wzrostem innej właściwości k_{i+1} . Na przykład nieco większe wartości zużywania się materiału ślizgowego mogą być kompensowane mniejszą wartością współczynnika tarcia (lub na odwrót).

W optymalizacji wielokryterialnej poszukuje się takiego rozwiązania

$$a_0^x = [x_1, x_2, \dots, x_S] \quad (5.25)$$

które spełnia ograniczenia i zarazem ekstremalizuje (maksymalizuje bądź minimalizuje) skalarną funkcję optymalizacji (7.60) lub (7.61)

$$F \equiv F_{ex} = \begin{cases} F_{\min} \\ F_{\max} \end{cases} \quad (5.26)$$

Na przykład, dla dwóch kryteriów skalarna funkcja celu, dla obu kryteriów k_1 i k_2 jednocześnie minimalizowanych lub maksymalizowanych, może mieć postać [134]

$$F = (1 - w')k_1 + w'k_2 \rightarrow \begin{cases} \min! \\ \text{lub} \\ \max! \end{cases} \quad (5.27)$$

przy czym współczynnik wagi w' może być kolejno zmieniany w przedziale $[0,1]$.

W przypadku gdy jedno z kryteriów jest minimalizowane, a drugie jest maksymalizowane, wówczas należy odpowiednio zmodyfikować funkcję, np. gdy

$$k_1 \rightarrow \max! \quad \text{i} \quad k_2 \rightarrow \min! \quad \text{to:} \quad F = (1 - w')k_1 - w'k_2 \rightarrow \max! \quad (5.28)$$

lub

$$F = -(1 - w')k_1 + w'k_2 \rightarrow \min!$$

Podobnie postępować można w przypadku trzech kryteriów, z tym że jedno z kryteriów wprowadza się jako ograniczenie równościowe (lub nierównościowe), np.

$$k_3(x_1, \dots, x_S) = r \quad (5.29)$$

Bardzo często stosowanym sposobem rozwiązywania zadania polioptymalizacji, jakkolwiek najbardziej arbitralnym, jest sprowadzenia zadania do optymalizacji jednokryterialnej dla najważniejszego kryterium, przy pozostałych kryteriach zamienionych na ograniczenia.

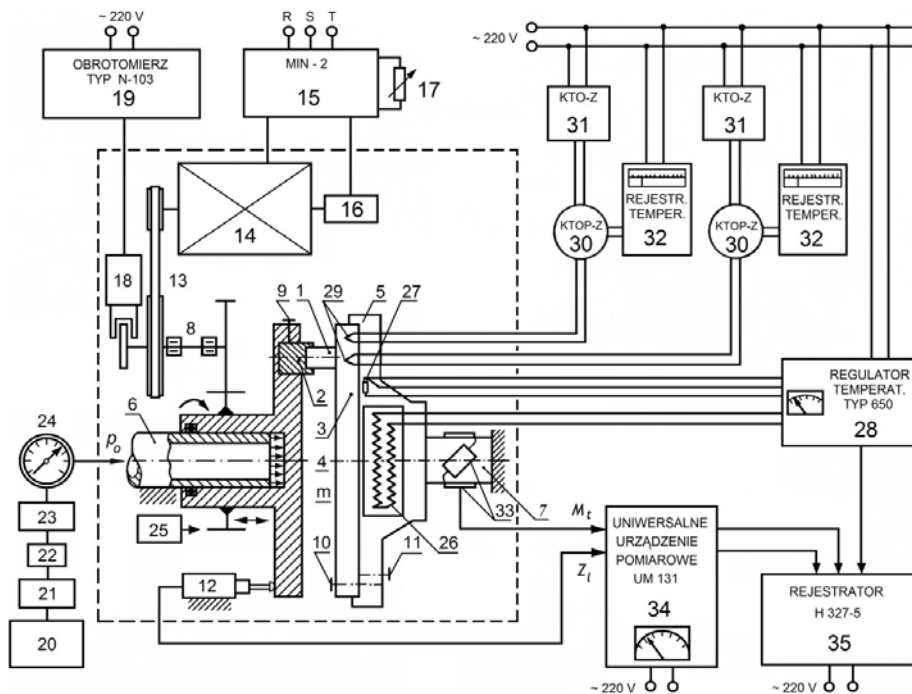
Do optymalizacji obiektu badań (procesów), zwłaszcza wielokryterialnej, wykorzystuje się techniki komputerowe wykonujące żmudne czynności obliczeniowe, stosując gotowe (handlowe) lub własne procedury obliczeniowe (programy, komputerowe systemy wspomaganie obliczeń i wyboru itp.). Ważne więc jest, niezależnie od używanego programu obliczeniowego, sformułowanie zadania optymalizacji (matematycznego modelu), co istotnie ułatwia realizację obliczeń. Matematyczny model optymalizacji określa zbiór wielkości składający się z następujący podzbiorów [259]:

- | | |
|--|--|
| • zmiennych decyzyjnych | $x_1, \dots, x_S,$ |
| • parametrów stałych , | |
| • ograniczeń nierównościowych | $g_j(x_1, \dots, x_S), j = 1, \dots, J,$ |
| • ograniczeń równościowych | $h_k(x_1, \dots, x_S), k = 1, \dots, K,$ |
| • kryterium $F(x_1, \dots, x_S)$ lub kryteriów | $F(k_1, \dots, k_I)$ optymalizacji. |

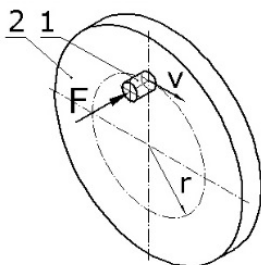
5.2. URZĄDZENIE BADAWCZE

Badania tribologiczne realizowano na urządzeniu badawczym typu *pin on disc*, którego schemat przedstawiony jest na rysunku 5.5, natomiast schemat badanej pary ślizgowej pokazany jest na rysunku 5.6.

Próbka z badanego materiału (1) o postaci sworznia współpracowała z nieruchomym stalowym elementem (2) o kształcie tarczy, ślizgając się obwodowo po jego płaskiej powierzchni. Urządzenie badawcze umożliwiała płynną regulację wartości parametrów ruchowych w stosunkowo szerokim zakresie wartości. Umożliwiała to wykorzystać technikę planowania eksperymentu (plan rotalny) do wyznaczania ruchowych charakterystyk tribologicznych. Zasadę działania tego urządzenia, jego parametry, sposób realizacji nastaw wartości wejściowych i metody pomiaru wielkości mierzonych opisano dokładniej w [51, 58, 68] oraz w nieco węższym zakresie w [59, 294–297].



Rys. 5.5. Schemat urządzenia do badań tribologicznych typu *pin-on-disc*



Rys. 5.6. Schemat badanej pary trącej w układzie typu *pin-on-disc*

5.3. ELEMENTY BADANYCH PAR CIERNYCH

Skojarzenia ślizgowe stanowiły próbki współpracujące ze stalowymi elementami według schematu podanego na rysunku 5.6. Próbkę wprowadzano w ruch obrotowy

i obciążano siłą normalną; te o kształcie walca ślizgały się swoją czołową powierzchnią po nieruchomej, płaskiej powierzchni elementu współpracującego (dysku) wzdłuż śladów obróbczych – po okręgu o promieniu 30 mm – w warunkach tarcia technicznie suchego.

Próbki wycinano z bloków poszczególnych kompozytów (z krążków wykonanych przez wtrysk z przygotowanych wcześniej mieszanek. Ostateczną postać próbek o kształcie walca, o wymiarach $\phi 8 \times 8$ mm otrzymywano za pomocą obróbki skrawaniem (przez toczenie).

Elementy współpracujące z badanymi próbkami wykonano ze stali C45 ulepszonej cieplnie do twardości 44–46 HRC. Ich powierzchnie ślizgowe szlifowano obwodowo w celu nadania współśrodkowych śladów obróbki dla parametru chropowatości $Ra = 0,75\text{--}0,85 \mu\text{m}$. Pomiaru chropowatości dokonywano w kierunku poprzecznym do śladów obróbki powierzchni ślizgowej. Przyjęty zakres chropowatości powierzchni ślizgowej współpracującego elementu był jednakowy we wszystkich skojarzeniach i odpowiadał wartości optymalnej (ustalonej w badaniach wstępnych) dla niemodyfikowanego Tarnoformu. Po badaniach wstępnych stwierdzono, że przyjętą chropowatość można uznać za optymalną w skojarzeniach z poszczególnymi kompozytami na osnowie POM.

5.4. TRIBOLOGICZNE BADANIA PORÓWNAWCZE KOMPOZYTÓW POM

Badania tribologiczne prowadzono w celu określenia właściwości tribologicznych kompozytów ślizgowych utworzonych na osnowie POM, współpracujących ze stałą w warunkach tarcia technicznie suchego. Obejmowały one określenie wpływu poszczególnych napelniaczy, w różnych warunkach wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia, na zmiany właściwości tribologicznych badanych kompozytów. Badania tribologiczne omawianych par ślizgowych powinny dać odpowiedź co do optymalnego składu jakościowego kompozytów (rodzaju zastosowanych napelniaczy) i ilościowego (udziału procentowego poszczególnych napelniaczy) badanych kompozytów POM ze względu na ich najkorzystniejsze właściwości tribologiczne w różnych warunkach wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia. Badania te powinny umożliwić wyznaczenie funkcyjnych zależności mierzonych wielkości wyjściowych od jakościowego i ilościowego składu kompozytów w celu porównania właściwości tribologicznych badanych par ślizgowych.

5.4.1. ZAŁOŻENIA DO PORÓWNAWCZYCH BADAŃ TRIBOLOGICZNYCH

Do oceny właściwości tribologicznych opracowanych kompozytów podczas tarcia technicznie suchego ze stałą, w różnych warunkach wymuszeń zewnętrznych, prze-

proawdzono badania porównawcze w trzech etapach, które różniły się wartościami parametrów ruchowych procesu tarcia. Wielkości wejściowe w badaniach tribologicznych stanowiły ilościowe udziały poszczególnych napelniaczy wprowadzanych do POM w różnych zestawieniach, a wielkościami wyjściowymi były: intensywność zużycia liniowego próbek I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$], wartość współczynnika tarcia μ oraz końcowa temperatura podczas tarcia T_t [$^{\circ}\text{C}$] (mierzona w elemencie współpracującym z próbką w odległości 1 mm pod ścieżką tarcia). Wartości wymienionych wielkości wyjściowych określano podczas badań właściwych, tzn. po dotarciu współpracujących par ślizgowych, podobnie jak w przypadku tribologicznych badań niemodyfikowanego POM (pkt3.6.1).

Tribologiczne badania porównawcze prowadzono w trzech etapach różniących się wartościami parametrów ruchowych procesu tarcia. W kolejnych etapach badań przyjmowały one następujące wartości:

I etap: $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$, $T_p = 22\text{--}25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; podane wielkości nacisku jednostkowego i prędkości ślizgania stanowią praktycznie górne granice ich wartości stosowanych dla większości termoplastów współpracujących ze stalą bez smarowania.

II etap: $p = 5 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$, $T_p = 22\text{--}25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; celem tego etapu badań było wytypowanie najlepszych kompozytów współpracujących w warunkach dużego nacisku, praktycznie 5-krotnie większego od zalecanych wartości dla większości tworzyw termoplastycznych podczas tarcia ze stalą w warunkach bez smarowania.

III etap: $p = 1 \text{ MPa}$, $v = v_{\text{max}} = ?$, $T_p = 22\text{--}25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; na tym etapie badania prowadzono dla stałej wartości nacisku p , lecz dla stopniowo zwiększanej prędkości ślizgania, aż do określenia jej wartości maksymalnej v_{max} , przy której badany materiał nie ulegał jeszcze zniszczeniu na skutek wystąpienia zużycia cieplnego (tarcia awaryjnego).

6. BADANE KOMPOZYTY ŚLIZGOWE NA OSNOWIE POM

6.1. SKŁADNIKI TWORZONYCH KOMPOZYTÓW

W celu polepszenia tribologicznych właściwości krajowego polioksymetyleny (Tarnoformu) zastosowano fizyczną modyfikację tego polimeru wybranymi wypełniaczami. Tworzono w ten sposób wieloskładnikowe samosmarne kompozyty ślizgowe. Na podstawie wstępnych badań własnych oraz rozeznania literaturowego przyjęto następujące składniki i ich maksymalne udziały w tworzonych kompozytach:

- x_1 : POM (nazwa handlowa – Tarnoform 300) produkcji Z.A. w Tarnowie, gęstość $\rho = 1,41 \text{ g/cm}^3$, minimalny udział w kompozycie 40% objętościowo:
 - stanowi matrycę (osnowę) tworzonych kompozytów ślizgowych o dobrych właściwościach mechanicznych, szczególnie dużej wytrzymałości zmęczeniowej, w szerokim zakresie temperatury i wilgotności.
- x_2 : proszek PTFE (nazwa handlowa – Tarflen M-500) o ziarnistości 0–500 μm , produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie, gęstość $\rho = 2,18 \text{ g/cm}^3$, maksymalny udział do 36% objętościowo:
 - dodawany do POM w celu zmniejszenia oddziaływań adhezyjnych kompozytu ze stalą, a tym samym, również zmniejszenia współczynnika tarcia i zużycia współpracujących elementów podczas tarcia.
- x_3 : proszek brązu ołowiowego (nazwa handlowa – MB10 typu L) o ziarnistości 0–250 μm , produkcji Wytwórni Łożysk Ślizgowych PZL-BIMET w Gdańsku; skład 29–33% Pb, pozostałość Cu, przy czym maksymalne udziały pierwiastków śladowych wynosiły: 0,5% Sn, 0,06% P, 0,07% Ni, 0,007% Fe, 0,3% Sb, 0% Si, inne pierwiastki razem – maksymalnie 0,05%, gęstość $\rho = 9,47 \text{ g/cm}^3$, maksymalny udział do 60% objętościowo, należy tu zaznaczyć, że ze względów zdrowotnych obecnie ołów nie jest stosowany, a zamiast niego wykorzystywana jest cyna:

◦ dodawany do POM w celu polepszenia zarówno właściwości cieplnych kompozytu i lepszego odprowadzania ciepła tarcia z jego powierzchni ślizgowej, jak też ślizgowych i przeciwwzyciowych, szczególnie dla dużych wartości wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia.

• x_4 : hybrydowy napełniacz szklany; włókno szklane cięte długości 3 mm (nazwa handlowa: FR-1395 firmy Scandinavian Glasfibre, Szwecja) z dodatkiem mikrokulek szklanych ziarnistości 0–100 μm (nazwa handlowa: CP03-2400 firmy Ballotini, Niemcy), w stosunku wagowym 50% włókien i 50% mikrokulek, gęstość $\rho = 2,50 \text{ g/cm}^3$, maksymalny udział do 24% objętościowo, preparowany silanami [161]:

◦ dodawany do POM w celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej kompozytu, jego sztywności oraz stabilności wymiarowej w zmiennych warunkach otoczenia.

6.2. OKREŚLENIE SKŁADÓW TWORZONYCH KOMPOZYTÓW

Zakres badań wpływu ilościowego udziału wytypowanych napełniaczy na właściwości tworzonych kompozytów można określić, według wzoru (5.6), wierzchołkami $\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \mathbf{w}_3, \mathbf{w}_4$:

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_1 &= [100 \ 0 \ 0 \ 0] & \mathbf{w}_2 &= [64 \ 36 \ 0 \ 0] \\ \mathbf{w}_3 &= [40 \ 0 \ 60 \ 0] & \mathbf{w}_4 &= [76 \ 0 \ 0 \ 24] \end{aligned} \quad (6.1)$$

Zgodnie z zależnością (5.8) wektory te tworzą macierz transformacji \mathbf{L} o postaci

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} 100 & 0 & 0 & 0 \\ 64 & 36 & 0 & 0 \\ 40 & 0 & 60 & 0 \\ 76 & 0 & 0 & 24 \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

Dla ułamkowego planu sympleksowego typu {4} macierz wejść \mathbf{X} , według wzoru (5.7), przyjmie wartości określone zależnością (5.5). Transformując następnie plan \mathbf{X} (6.3) za pomocą macierzy \mathbf{L} (6.2), zgodnie z wzorem (5.9), otrzymuje się macierz wejść \mathbf{W} (6.4). Przedstawia ona lokalny ułamkowy plan sympleksowy przeznaczony

do badania czynnikowego podobszaru sympleksu ograniczonego wierzchołkami: w_1 , w_2 , w_3 , w_4 określonymi zależnościami (6.1).

Udziały objętościowe składników w kompozytach, utworzonych zgodnie z planem sympleksowym, zawiera macierz wejść eksperymentu \mathbf{W} (6.4). Ten sposób przedstawienia składów kompozytów może być mało czytelny dla osób niewprowadzonych w tematykę planowania sympleksowego eksperymentu, dlatego podaje się je najczęściej za pomocą tabel, zestawień lub wykresów. Operowanie udziałami objętościowymi w niektórych sytuacjach może być mało przydatne, np. podczas odważania poszczególnych składników w procesie produkcji kompozytów bardziej przydatne są udziały wagowe. Znając gęstości poszczególnych składników, można, zamiast procentowych udziałów objętościowych poszczególnych kompozytów, wyznaczyć ich procentowe udziały wagowe. Oba rodzaje udziałów składników w kompozytach zestawiono w tabeli 6.1 oraz zilustrowano za pomocą wykresów słupkowych na rysunku 6.1.

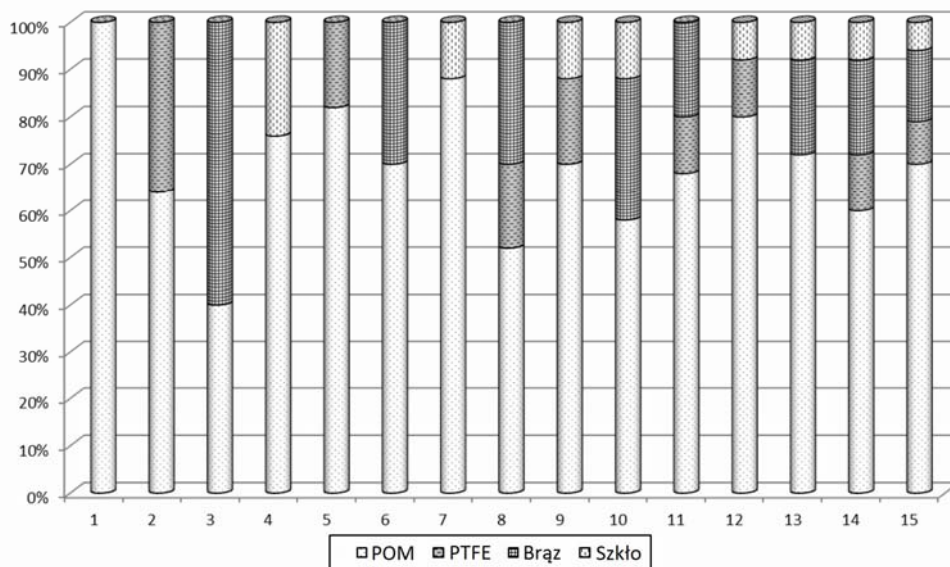
$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0,5 & 0,5 & 0 & 0 \\ 0,5 & 0 & 0,5 & 0 \\ 0,5 & 0 & 0 & 0,5 \\ 0 & 0,5 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 & 0,5 \\ 0 & 0 & 0,5 & 0,5 \\ 0,33 & 0,33 & 0,33 & 0 \\ 0,33 & 0,33 & 0 & 0,33 \\ 0,33 & 0 & 0,33 & 0,33 \\ 0 & 0,33 & 0,33 & 0,33 \\ 0,25 & 0,25 & 0,25 & 0,25 \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} 100 & 0 & 0 & 0 \\ 64 & 36 & 0 & 0 \\ 40 & 0 & 60 & 0 \\ 76 & 0 & 0 & 24 \\ 82 & 18 & 0 & 0 \\ 70 & 0 & 30 & 0 \\ 88 & 0 & 0 & 12 \\ 52 & 18 & 30 & 0 \\ 70 & 18 & 0 & 12 \\ 58 & 0 & 30 & 12 \\ 68 & 12 & 20 & 0 \\ 80 & 12 & 0 & 8 \\ 72 & 0 & 20 & 8 \\ 60 & 12 & 20 & 8 \\ 70 & 9 & 15 & 6 \end{bmatrix} \quad (6.4)$$

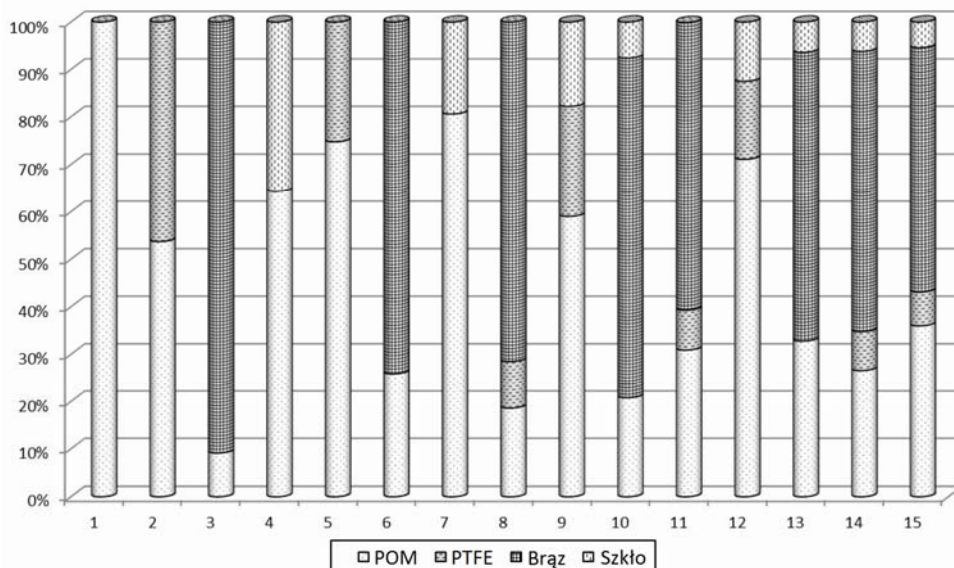
Tabela 6.1. Procentowe udziały objętościowe i wagowe poszczególnych składników w tworzonych kompozytach na podstawie Tarnoformu

Nr kompozytu	Udziały objętościowe [% objętościowo]				Udziały wagowe [% wagowo]			
	POM	PTFE	Brąz	Napełniacz szklany	POM	PTFE	brąz	Napełniacz szklany
1	100	0	0	0	100	0	0	0
2	64	36	0	0	53,7	46,3	0	0
3	40	0	60	0	9,1	0	90,9	0
4	76	0	0	24	64,3	0	0	35,7
5	82	18	0	0	74,8	25,2	0	0
6	70	0	30	0	25,9	0	74,1	0
7	88	0	0	12	80,6	0	0	19,4
8	52	18	30	0	18,6	9,9	71,5	0
9	70	18	0	12	59,0	23,2	0	17,8
10	58	0	30	12	20,8	0	71,6	7,6
11	68	12	20	0	30,9	8,4	60,6	0
12	80	12	0	8	71,1	16,4	0	12,5
13	72	0	20	8	32,8	0	60,8	6,4
14	60	12	20	8	26,6	8,2	59,0	6,2
15	70	9	15	6	36,0	7,1	51,5	5,4

a)



b)



Rys. 6.1. Procentowe udziały poszczególnych składników w tworzonych kompozytach POM
a) udziały objętościowe, b) udziały wagowe

Wśród opracowanych składów kompozytów występuje POM nienapełniony, oznaczony numerem 1. Stanowi on „punkt odniesienia” podczas określania wpływu różnych zestawień rodzajów napełniaczy oraz różnych ich udziałów ilościowych na zmiany badanych właściwości kompozytów dwu-, trój- i cztero-składnikowych.

6.3. TECHNOLOGICZNE WARUNKI WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW

Kompozyty do badań wykonano w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie, gdzie na podstawie przekazanych receptur (tab. 6.1) opracowano technologię ich mieszania i przetwórstwa. Składniki wyjściowe kompozytów mieszano przez wielokrotne walcowanie na podgrzewanych walcach, o temperaturze około $0,9 \times T_m$ (temperatury topnienia Tarnoformu), aż do chwili uzyskania zadowalającej homogenizacji mieszanki. Mieszanie składników dokonywać można także z użyciem wytłaczarki umożliwiającej uzyskanie wielokrotnie większej wydajności. Jednak wykorzystanie tego sposobu przygotowania mieszanek jest uzasadnione, ze względów organizacyjnych i ekonomicznych, tylko w produkcji kompozytów na skalę przemysłową.

Uzyskany półprodukt poddawany był następnie rozdrabnianiu w młynie do postaci niewielkich cząstek (wiórków), z których metodą wtryskową formowano bloki-krążki średnicy 110 mm i grubości 12 mm. Mieszanekę bezpośrednio przed wtryskiem dokładnie suszono, aby uniknąć powstawania w materiale pęcherzy. Suszenie prowadzono w temperaturze 100–110 °C w suszarce z obiegiem powietrza (można też wykorzystać suszarki próżniowe), przez okres 3–6 godzin w warstwach granulatu nieprzekraczających grubości 40 mm. Parametry wtrysku przyjęto zbliżone do parametrów przetwórstwa nienapełnionego Tarnoformu 300, które dla poszczególnych kompozytów były takie same, o następujących wartościach:

- temperatura wtrysku, strefa I – 170 °C, strefa II – 160 °C, strefa III – 160 °C,
- temperatura formy 60–70 °C,
- ciśnienie wtrysku 150 MPa, czas wtrysku: 20 s,
- prędkość tłoczenia 0,0067 m/s,
- czas chłodzenia (w formie) około 10 s.

Próbki kompozytów do badań tribologicznych i fizykochemicznych pobierano z miejsc jednakowo położonych oraz jednakowo odległych od środka krążków. Ostateczny kształt i wymiary próbek otrzymywano za pomocą obróbki mechanicznej.

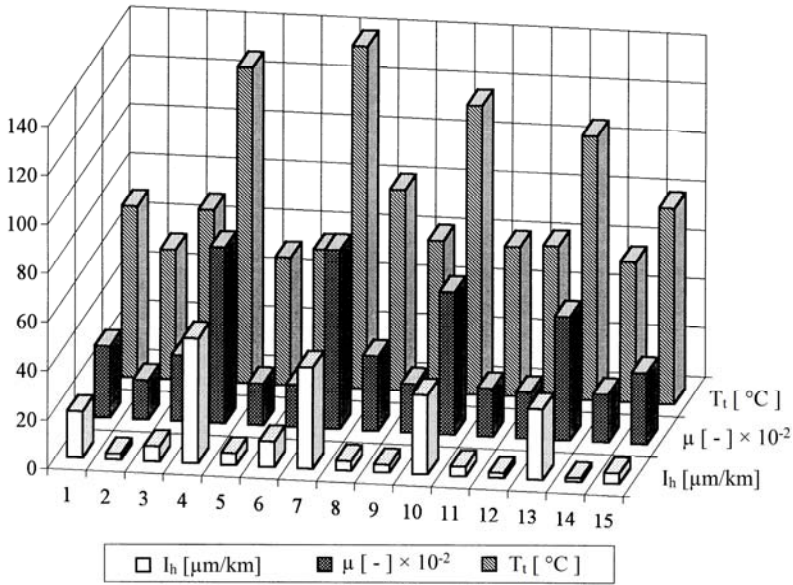
7. BADANIA TRIBOLOGICZNE KOMPOZYTÓW POM

7.1. WYNIKI TRIBOLOGICZNYCH BADAŃ PORÓWNAWCZYCH

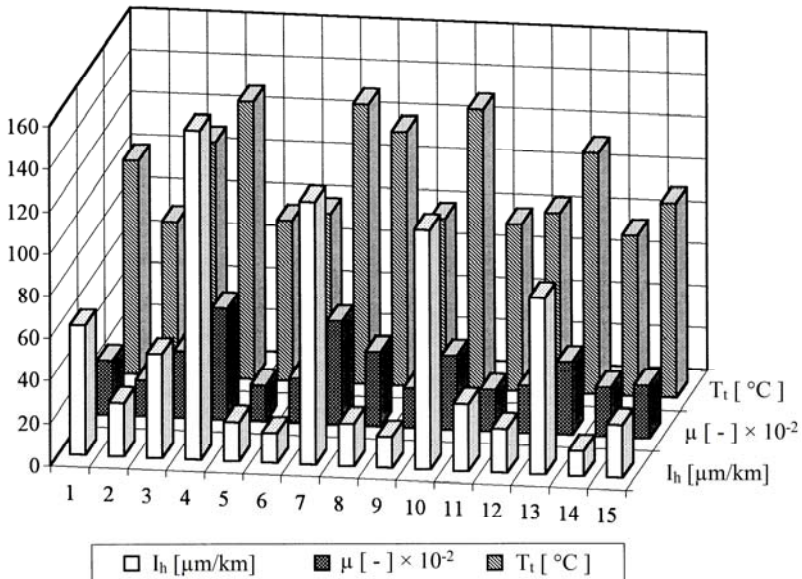
Uśrednione wyniki z kolejnych etapów tribologicznych badań porównawczych, obejmujące wartości mierzonych wielkości wyjściowych, czyli intensywności zużycia I_h (w III etapie – maksymalnej prędkości ślizgania v_{max}), współczynnika tarcia μ oraz temperatury podczas tarcia T_t , zestawiono w tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Wyniki tribologicznych badań porównawczych poszczególnych kompozytów

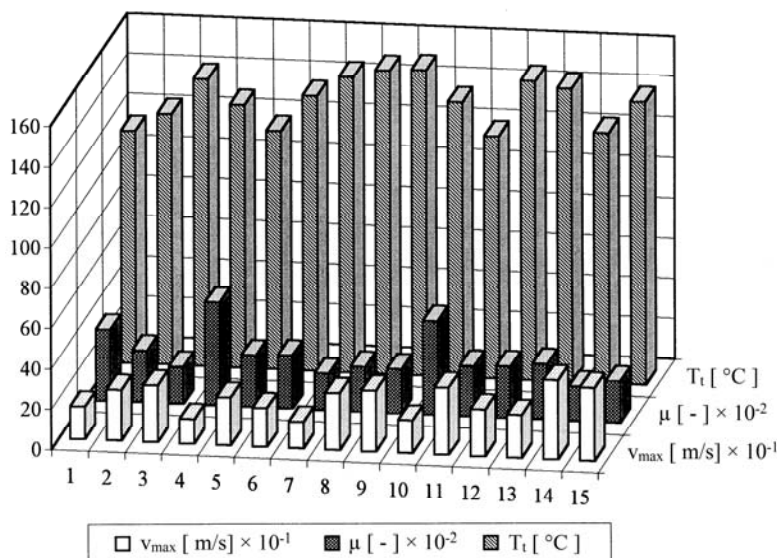
Nr kompozytu	I etap badań			II etap badań			III etap badań		
	$p = 1 \text{ MPa}, v = 1 \text{ m/s}$			$p = 5 \text{ MPa}, v = 1 \text{ m/s}$			$p = 1 \text{ MPa}, v = v_{max}$		
	I_h	μ	T_t	I_h	μ	T_t	v_{max}	μ	T_t
	[$\mu\text{m/km}$]	[–]	[$^{\circ}\text{C}$]	[$\mu\text{m/km}$]	[–]	[$^{\circ}\text{C}$]	[m/s]	[–]	[$^{\circ}\text{C}$]
1	19,0	0,291	70	60,7	0,252	101	1,6	0,353	115
2	2,4	0,160	53	24,7	0,165	73	2,5	0,257	124
3	6,2	0,268	70	48,7	0,313	111	2,8	0,184	142
4	51	0,719	129	155,0	0,522	131	1,2	0,509	130
5	4,8	0,169	52	18,3	0,164	76	2,35	0,256	118
6	10,5	0,173	56	14,0	0,206	80	1,9	0,263	136
7	41,5	0,730	140	124,0	0,484	132	1,3	0,181	146
8	4,0	0,304	82	20,0	0,347	120	2,8	0,222	150
9	3,2	0,198	62	14,7	0,182	80	3,0	0,218	151
10	32,5	0,580	118	113,0	0,345	132	1,6	0,463	136
11	4,0	0,195	61	31,3	0,191	79	3,3	0,249	120
12	2,1	0,187	62	20,7	0,217	85	2,3	0,255	148
13	29	0,502	108	83,0	0,338	114	2,1	0,275	145
14	1,6	0,195	57	12,0	0,226	76	3,9	0,171	124
15	4,4	0,289	80	25,0	0,244	92	3,6	0,205	140



Rys. 7.1. Wyniki porównawczych badań tribologicznych kompozytów POM w I etapie badań: $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$



Rys. 7.2. Wyniki porównawczych badań tribologicznych kompozytów POM w II etapie badań: $p = 5 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$



Rys. 7.3. Wyniki porównawczych badań tribologicznych kompozytów POM w III etapie badań: $p = 1 \text{ MPa}$

W celu zobrazowania jakościowego wpływu poszczególnych napełniaczy w kompozytach POM na ich właściwości tribologiczne, wyniki tych badań przedstawiono również w postaci wykresów słupkowych na kolejnych rysunkach 7.1–7.3.

Przedstawione w ten sposób wyniki badań mogą posłużyć jedynie do wstępnej oceny jakościowej wpływu poszczególnych napełniaczy na właściwości tribologiczne badanych kompozytów. Do szczegółowej analizy ilościowej są one w tej formie mniej przydatne. Wyniki badań aproksymowano więc wielowymiarowymi funkcjami regresji (5.17). Obliczone współczynniki b_k tych funkcji, zgodnie z zależnością (5.19) oraz statystyczną oceną tych funkcji regresji, przedstawiono w formie zestawień tabelarycznych w kolejnych podrozdziałach, gdzie też dokładniej omówiono wyniki z poszczególnych etapów badań.

Dla ułatwienia oceny jakościowego i ilościowego wpływu poszczególnych napełniaczy na właściwości tribologiczne kompozytów funkcje regresji intensywności zużycia i wartości współczynnika tarcia przedstawiono w formie wykresów przestrzennych i warstwicowych. Wykresy przestrzenne przydatne są przede wszystkim do jakościowej oceny wpływu napełniaczy na właściwości tribologiczne kompozytów. Przedstawiają one w czytelny sposób charakter przebiegu zmian I_h oraz μ w funkcji składu kompozytów. Jednak, ze względu na stosunkowo kłopotliwy odczyt wartości z nich poszczególnych wartości, mają one mniejsze znaczenie praktyczne. Wykresy warstwicowe natomiast znacznie ułatwiają określenie optymalnego składu kompozytu ze względu na przyjęte kryterium (lub kryteria) oceny. Omawiane wykresy przestrzenne i warstwicowe można interpretować jako graficzne dwuwymiarowe przekroje czterowymiarowych funkcji regresji, które przeprowadzono dla ustalonego

(wybranego) udziału ilościowego jednego ze składników kompozytu (np. napelnicza szklanego: 2%, 4%, 6%, 8% objętościowo). Zawartość ilościowa czwartego składnika (POM – stanowiącego matrycę kompozytów) wynika z dopełnienia składu kompozytu do 100%. Zestawy omawianych wykresów przedstawiają zmiany właściwości tribologicznych (i innych wielkości wyjściowych) kompozytów dwu-, trój- i cztero-składnikowych, w funkcji ich ilościowego składu. Ze względu na to, że w kompozytach nie mogą występować jednocześnie maksymalne udziały wszystkich napelniczy, dlatego na prezentowane wykresy (jak również na funkcje regresji) nakłada się ograniczenie w zakresie ich wykorzystywania. Dotyczy ono maksymalnego sumarycznego procentowego udziału napelniczy, który nie może przekraczać 60% objętości kompozytu. Na prezentowanych wykresach przestrzennych i warstwicznych zostały usunięte te obszary wykresów, z których nie można korzystać.

7.1.1. WYNIKI I ETAPU BADAŃ

Na podstawie wstępnej analizy wyników badań tribologicznych podanych w tabeli 7.1 można stwierdzić, że kompozyty zawierające włókno szklane i niezawierające jednocześnie proszku PTFE wykazują zdecydowane pogorszenie właściwości tribologicznych. Z tego względu właściwości tribologiczne tych kompozytów nie będą dalej omawiane. Polepszenie właściwości tribologicznych POM z napelniczem szklanym następuje tylko w tym przypadku, gdy jest on wprowadzany jednocześnie z proszkiem PTFE. Są to kompozyty typu: POM + proszek PTFE + napelnicz szklany oraz POM + proszek PTFE + proszek brązu + napelnicz szklany.

Tabela 7.2. Wyniki I etapu badań tribologicznych kompozytów POM oraz współczynniki funkcji regresji mierzonych wielkości

Nr materiału	Wyniki I etapu badań: $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$									Współczynniki funkcji regresji						
	I_h [$\mu\text{m/km}$]			μ [-]			T_r [$^{\circ}\text{C}$]			Symbol	I_h [$\mu\text{m/km}$]		μ [-]		T_r [$^{\circ}\text{C}$]	
	I	II	III	I	II	III	I	II	III		b_k	t_k	b_k	t_k	b_k	t_k
1	18,3	19,2	19,5	0,282	0,287	0,304	66	71	71	b_1	0,190061	273,994	0,002926	29,122	-0,702200	52,190
2	2,2	2,4	2,6	0,153	0,153	0,174	52	53	54	b_2	0,894812	17,975	0,011212	4,768	2,235033	7,099
3	5,9	6,1	6,6	0,257	0,266	0,281	69	69	72	b_3	0,071407	15,820	0,007641	13,765	1,373311	18,478
4	49,9	50,8	52,3	0,698	0,725	0,734	127	128	132	b_4	-1,891168	44,489	-0,095369	15,445	-17,931543	21,689
5	4,6	4,7	5,1	0,160	0,164	0,183	51	52	53	b_5	-0,018219	69,263	-0,000187	5,224	-0,031371	6,555
6	10,2	10,4	10,9	0,162	0,172	0,185	55	55	58	b_6	-0,002367	26,724	-0,000127	10,497	-0,016778	10,321
7	40,8	41,4	42,3	0,715	0,724	0,751	138	139	143	b_7	0,044928	81,161	0,001528	18,996	0,277460	25,768
8	3,8	3,9	4,3	0,288	0,307	0,317	80	82	84	b_8	0,014028	10,963	0,000170	6,289	0,035370	9,798
9	3,0	3,1	3,5	0,183	0,202	0,209	61	62	63	b_9	0,778859	118,205	0,011678	12,275	1,610302	12,642
10	31,8	32,5	33,2	0,561	0,584	0,595	116	117	121	b_{10}	0,041257	98,063	0,001334	21,992	0,241515	29,736
11	3,8	3,9	4,3	0,185	0,197	0,203	59	61	63	b_{11}	-0,000390	17,023	0,0	-	0,0	-
12	1,9	2,0	2,4	0,173	0,192	0,196	61	61	64	b_{12}	-0,012337	134,495	-0,000174	13,170	-0,023384	13,201
13	28,0	29,3	29,7	0,488	0,499	0,519	105	108	111	b_{13}	-0,008599	12,726	-0,000700	7,454	-0,146678	11,667
14	1,4	1,5	1,9	0,186	0,192	0,207	56	56	59	b_{14}	-0,000035	3,198	8,866E-6	5,945	0,001981	9,919
15	4,2	4,3	4,7	0,279	0,287	0,301	78	81	81	$\nu = 1$, $t_{kr} = 12,706$			$\nu = 2$, $t_{kr} = 4,303$			$\nu = 2$, $t_{kr} = 4,303$

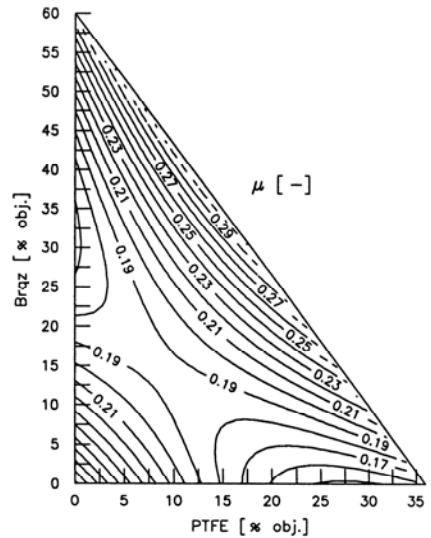
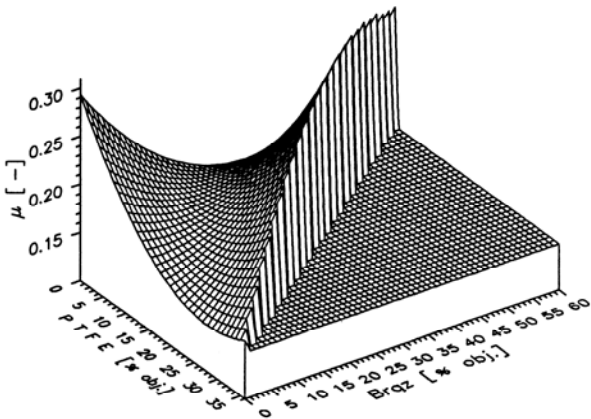
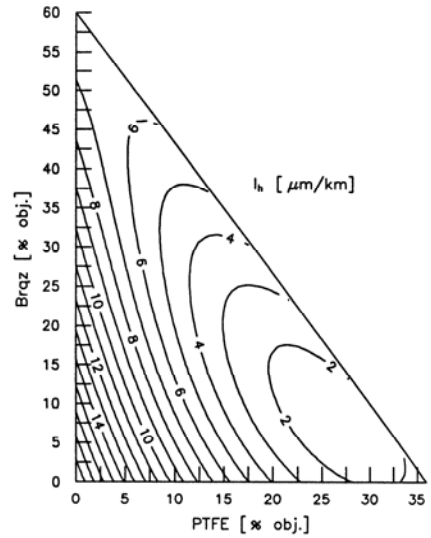
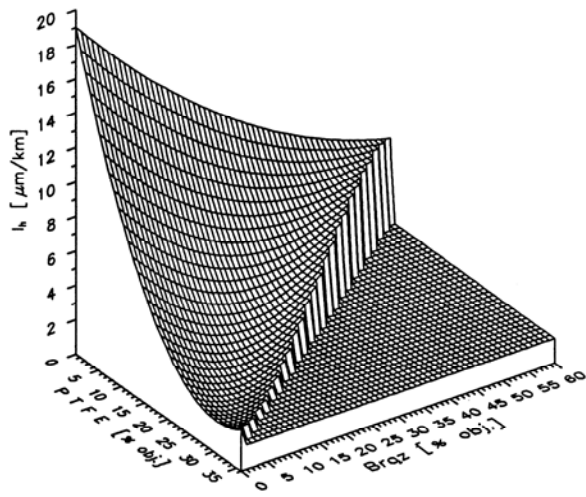
Tabela 7.3. Ocena statystyczna wyników i funkcji regresji
I etapu badań tribologicznych: $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s

Testy statystyczne i ocena statystyczna wyników oraz funkcji regresji I etapu badań	Wielowymiarowe funkcje regresji (wg tabeli 7.2)		
	I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$]	μ [-]	T_t [$^{\circ}\text{C}$]
Test istotności $F > F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N_b - 1$	13	12	12
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N - N_b$	1	2	2
wartość krytyczna funkcji F, dla $\alpha = 0,05$ F_{kr}	245	19,4	19,4
wartość obliczona funkcji testowej F	59007	460	548
Test adekwatności $F < F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N - N_b$	1	2	2
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N \cdot (r - 1)$	30	30	30
wartość krytyczna funkcji F, dla $\alpha = 0,05$ F_{kr}	4,17	3,32	3,32
wartość obliczona funkcji testowej F	0,048	1,625	1,399
Odchylenie standardowe			
wyników pomiarów $S(y)$	0,548	0,014	1,983
funkcji regresji $S(y - \hat{y})$	0,018	0,004	0,495
Przedział ufności			
wyników pomiarów, dla $\nu = N \cdot (r - 1) t_{kr} \cdot S(y)$	1,118	0,028	4,050
funkcji regresji, $\nu = N_w - N_b t_{kr} \cdot S(y - \hat{y})$	0,228	0,016	2,128
Współczynnik korelacji wielowymiarowej			
wartość krytyczna, dla $\alpha = 0,05$: R_{kr}	0,999	0,987	0,987
wartość obliczona: R	0,9999993	0,9998188	0,999848

W tabeli 7.2 podano wyniki z prowadzonych badań tribologicznych, obejmujące trzy serie powtórzeń, oraz zestawiono obliczone współczynniki b_k wielowymiarowych funkcji regresji mierzonych wielkości wyjściowych (I_h , μ , T_t) wraz z ich oceną istotności (test t-Studenta). W tabeli 7.3 przedstawiono natomiast testy statystyczne oraz ocenę statystyczną wyników badań i wyznaczonych funkcji regresji.

Na rysunku 7.4 przedstawiono wykresy przestrzenne i warstwowe, które ilustrują przebieg wartości I_h oraz μ w funkcji ilościowego udziału proszku PTFE i proszku brązu (bez napelnacza szklanego).

Zmiany wartości wymienionych wielkości tribologicznych kompozytów dwuskładnikowych POM + proszek PTFE oraz POM + proszek brązu są odniesione na odpowiednich osiach wykresów, natomiast dla kompozytów trójskładnikowych POM + proszek PTFE + proszek brązu zmiany te odzwierciedla pozostały obszar wykresów (ich wnętrze). W kompozytach dwuskładnikowych typu POM + proszek PTFE optymalna zawartość proszku PTFE zawiera się w zakresie 28–33% objętościowo, przy której zarówno intensywność zużywania, jak i współczynnik tarcia osiągają najmniejsze wartości – $I_h \approx 2$ $\mu\text{m}/\text{km}$, a $\mu \approx 0,15$. W stosunku do niemodyfikowanego Tarnoformu 300 ($I_h \approx 19$ $\mu\text{m}/\text{km}$, $\mu \approx 0,29$) kompozyt ten wykazuje około 10-krotnie mniejszą intensywność zużywania i prawie dwukrotnie mniejszą wartość współczynnika



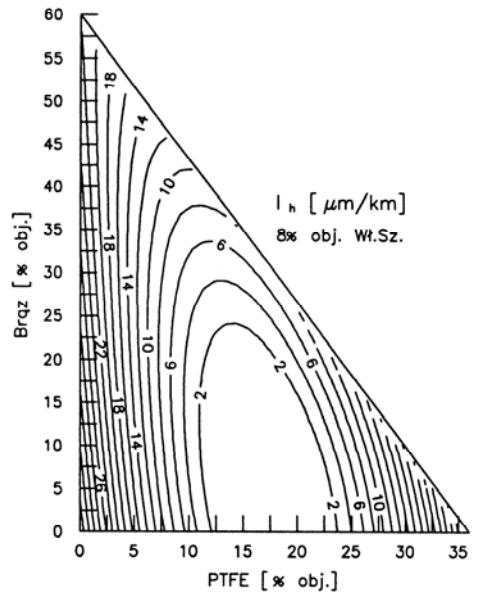
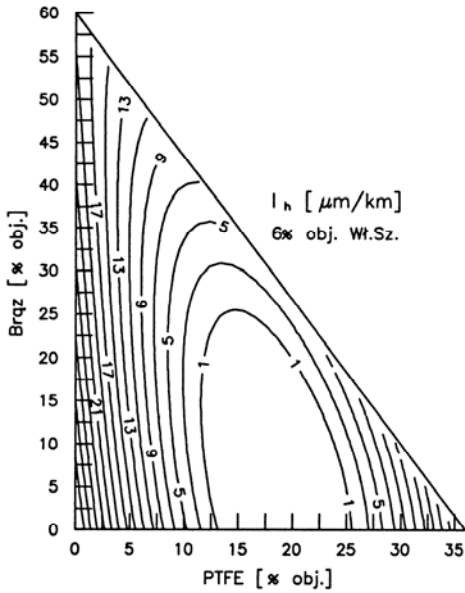
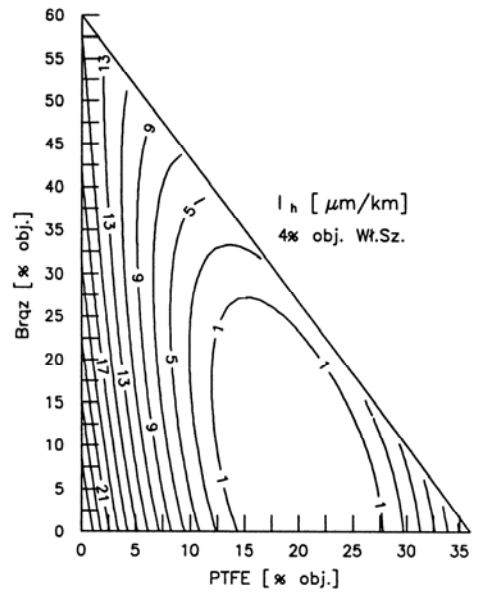
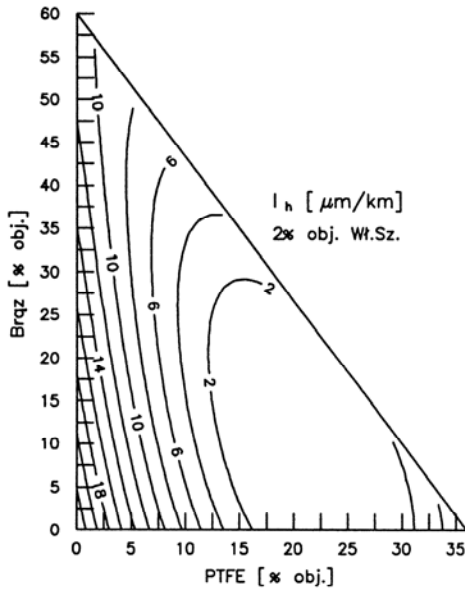
Rys. 7.4. Intensywność zużywania I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$] i współczynnik tarcia μ kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu (bez napełniacza szklanego) w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, dla $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s

tarcia. W kompozytach dwuskładnikowych typu: POM + proszek brązu, intensywność zużywania maleje ze wzrostem zawartości proszku brązu osiągając $I_h \approx 6 \mu\text{m}/\text{km}$ przy 60% objętościowo proszku brązu, natomiast najmniejsza wartość współczynnika tarcia $\mu \approx 0,17$ przypada na około 30% objętościowo tego napełniacza. Wśród trójskładni-

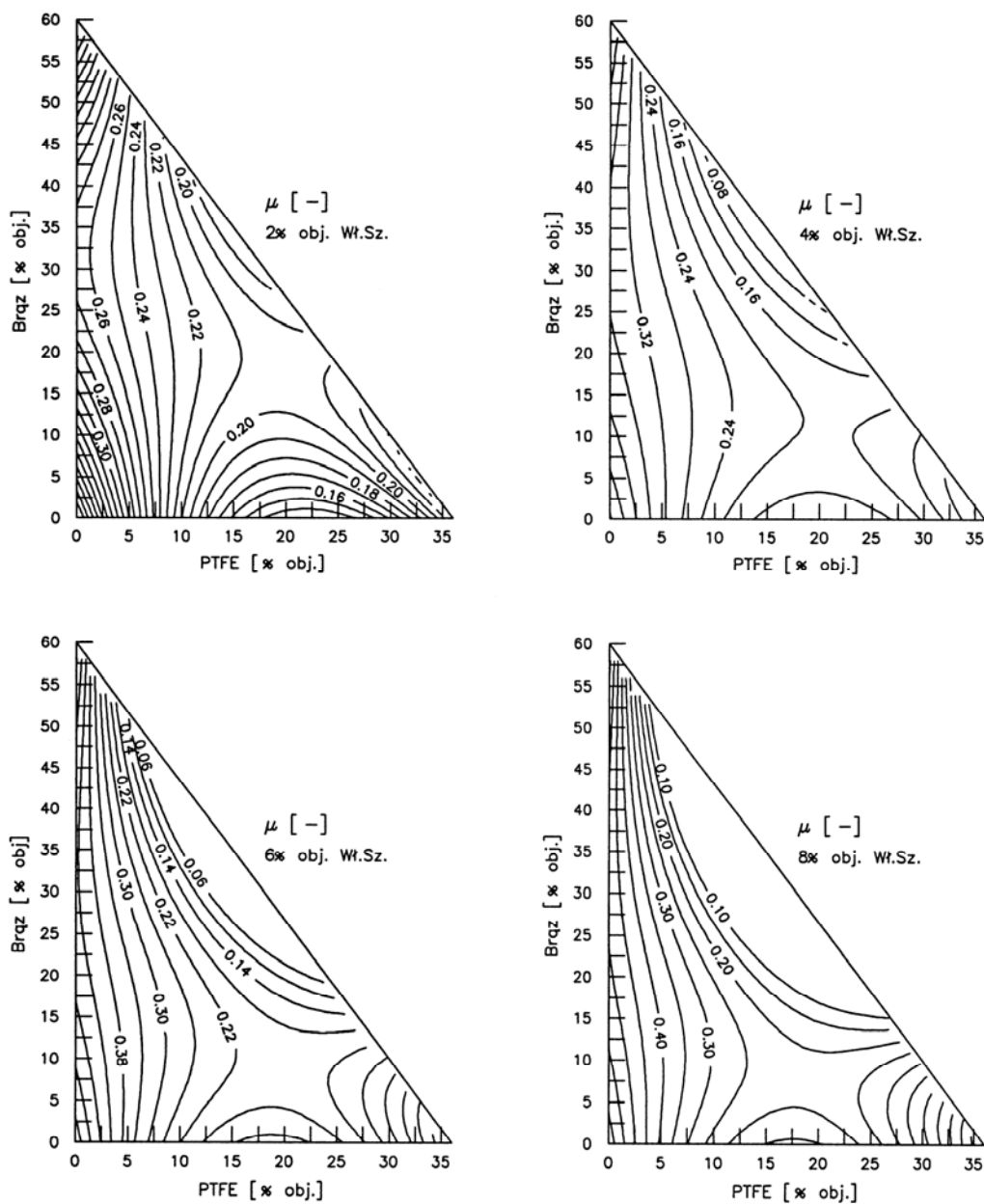
kowych kompozytów (POM + proszek PTFE + proszek brązu) najkorzystniejsze właściwości tribologiczne występują dla 22–30% objętościowo proszku PTFE i 5–15% objętościowo proszku brązu, dla których $I_h \approx 1,6 \mu\text{m/km}$, a $\mu \approx 0,18\text{--}0,20$. W tym przypadku intensywność zużycia jest około 12-krotnie mniejsza w stosunku do POM niemodyfikowanego, a wartość współczynnika tarcia jest mniejsza o około jedną trzecią.

Z analizy wyników badań wynika, że kompozyty zawierające w swoim składzie jednocześnie napełniacz szklany i proszek PTFE (także zawierające dodatkowo proszek brązu) mają najkorzystniejsze charakterystyki tribologiczne w ilości do 9% objętościowo napełniacza szklanego. Dlatego na rysunku 7.5 i 7.6 przedstawiono przebieg zmian wartości I_h oraz μ w funkcji ilościowego udziału proszku PTFE i proszku brązu dla zawartości 2%, 4%, 6%, i 8% objętościowo napełniacza szklanego. Z porównania tych wykresów wynika, że ze względu na właściwości tribologiczne optymalna ilość napełniacza szklanego w tych kompozytach wynosi około 6% objętościowo. Wprowadzenie napełniacza szklanego do kompozytów tworzonych na podstawie POM zawierających proszek PTFE i proszek brązu nie zmienia charakteru oddziaływania tych napełniaczy na właściwości tribologiczne kompozytów, lecz oddziaływania te potęguje w sensie pozytywnym. Kompozyty te mają lepsze właściwości tribologiczne przy mniejszych zawartościach wymienionych napełniaczy. Na przykład kompozyt zawierający 17–22% objętościowo proszku PTFE i 6% objętościowo napełniacza szklanego charakteryzuje się nie większą intensywnością zużycia niż $1 \mu\text{m/km}$ oraz wartością współczynnika tarcia $\mu = 0,12$, podczas gdy kompozyt POM + 28–33% objętościowo proszku PTFE wykazuje $I_h = 2 \mu\text{m/km}$ oraz $\mu = 0,15$.

Na szczególną uwagę zasługuje kompozyt czteroskładnikowy, zawierający POM + 16–20% objętościowo proszku PTFE + 5–10% objętościowo proszku brązu + 6% objętościowo napełniacza szklanego, którego intensywność zużycia $I_h < 1 \mu\text{m/km}$ dla wartości $\mu = 0,18$. W odniesieniu do niego, kompozyt nie zawierający napełniacza szklanego, o większym udziale ilościowym napełniaczy, 22–30% objętościowo proszku PTFE oraz 8–15% objętościowo proszku brązu, wykazuje $I_h \approx 1,6 \mu\text{m/km}$ oraz $\mu > 0,18$. Najlepsze właściwości ślizgowe (najmniejsze wartości μ) mają kompozyty o następującym składzie napełniaczy: 12–20% objętościowo proszku PTFE, 25–35% objętościowo proszku brązu oraz 6% objętościowo napełniacza szklanego, osiągające $\mu = 0,12$, dla jednak stosunkowo dużej wartości $I_h = 3,5\text{--}5 \mu\text{m/km}$. Inne szczegółowe dane dotyczące wpływu ilościowego udziału poszczególnych napełniaczy w różnych ich zestawieniach na tribologiczne właściwości kompozytów, można określić na podstawie podanych funkcji regresji lub odczytać z przedstawionych wykresów.



Rys. 7.5. Intensywność zużywania I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$] kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu dla 2, 4, 6 i 8% objętościowo napełniacza szklanego w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, dla $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s



Rys. 7.6. Współczynnik tarcia μ kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu dla 2, 4, 6 i 8% objętościowo napelnacza szklanego w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, dla $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s

7.1.2. WYNIKI II ETAPU BADAŃ

Wyniki porównawczych badań tribologicznych kompozytów POM prowadzonych w warunkach dużego nacisku jednostkowego podano w tabeli 7.4. Zestawiono w niej także współczynniki wielowymiarowych funkcji regresji mierzonych wielkości i ich test istotności. Statystyczną ocenę wyników badań i funkcji regresji zawarto w tabeli 7.5. Podobnie do przedstawionego poprzednio sposobu prezentacji wyników badań, również tu wykorzystano do analizy wpływu składu kompozytów na ich właściwości tribologiczne wykresy przestrzenne i warstwicowe, pokazane na rysunkach 7.7, 7.8 i 7.9.

Na wykresie intensywności zużywania, przedstawionym na rysunku 7.7 (kompozyty bez napełniacza szklanego), można wyróżnić obszary z wyraźnie występującymi minimami lokalnymi, w których I_h nie przekracza 15 $\mu\text{m}/\text{km}$. Są to wartości, co najmniej 4-krotnie mniejsze w stosunku do $I_h \approx 61 \mu\text{m}/\text{km}$ dla nienapełnionego POM. Dwa z tych minimów wartości I_h przypadają kompozytom dwuskładnikowym POM + 22–27% objętościowo proszku PTFE oraz POM + 28–36% objętościowo proszku brązu, natomiast trzecie minimum I_h występuje w przypadku kompozytu trójskładnikowego POM + 10–15% objętościowo proszku PTFE + 38–43% objętościowo proszku brązu.

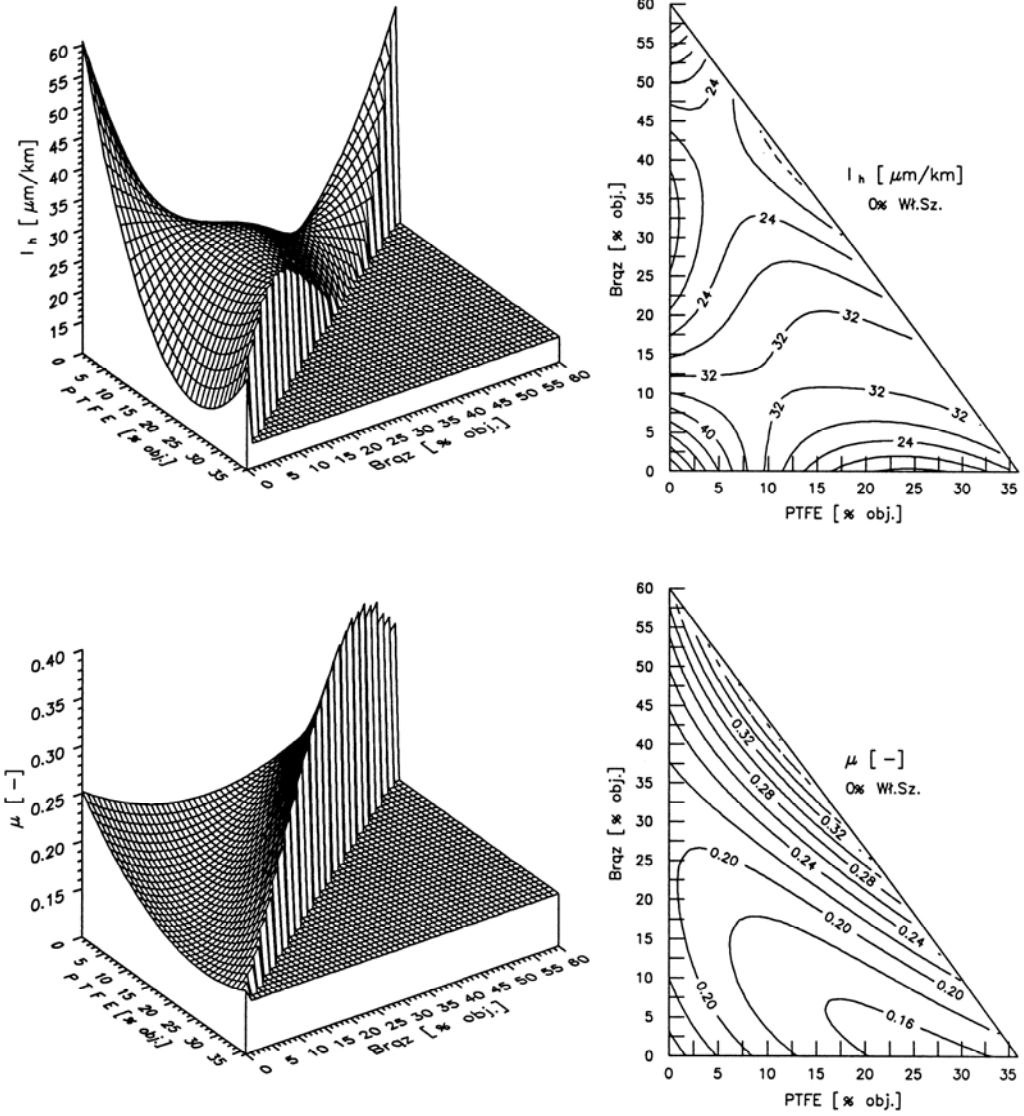
W zmianach wartości współczynnika tarcia nie występuje takie wyraźne minimum, jednak można tu wyróżnić obszar składów kompozytów zapewniających zdecydowanie mniejsze wartości μ w odniesieniu do $\mu \approx 0,25$ dla niemodyfikowanego POM. Jakkolwiek wzrost ilości obu omawianych napełniaczy w kompozytach dwuskładnikowych z POM do około 30% objętościowo powoduje zmniejszenie wartości μ , to jednak pod tym względem bardziej skutecznym napełniaczem jest proszek PTFE (rys. 7.7). Najmniejsze wartości $\mu < 0,16$ wykazują kompozyty zawierające 20–35% objętościowo proszku PTFE oraz kompozyty trójskładnikowe z nieznacznie mniejszą ilością proszku PTFE, w zakresie 16–30% objętościowo, lecz zawierające jednocześnie do 8% objętościowo proszku brązu. Nieduże wartości współczynnika tarcia $\mu = 0,16–0,20$ wykazują także inne kompozyty o pośrednich ilościach wymienionych napełniaczy, w których zmniejszenie zawartości proszku PTFE musi być zrekompensowane większą zawartością proszku brązu. Biorąc pod uwagę najkorzystniejsze właściwości tribologiczne omawianych kompozytów, charakteryzujące się jednocześnie małą intensywnością zużywania i małą wartością współczynnika tarcia podczas współpracy ze stałą bez smarowania o dużym nacisku jednostkowym, należy wskazać kompozyty dwuskładnikowe POM zawierające 22–27% objętościowo proszku PTFE lub 28–36% objętościowo proszku brązu.

Tabela 7.4. Wyniki II etapu badań tribologicznych kompozytów POM oraz współczynniki funkcji regresji mierzonych wielkości

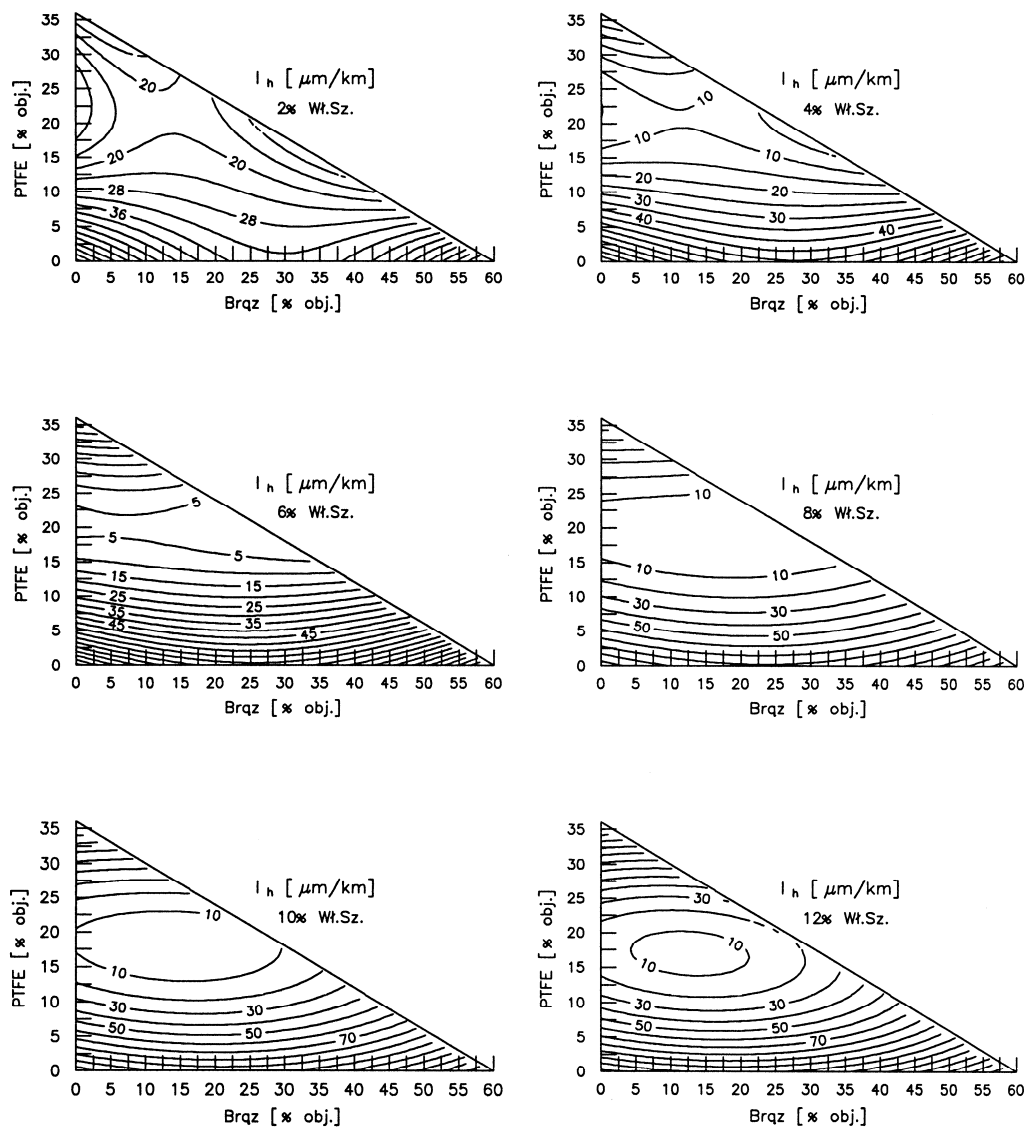
Nr materiału	Wyniki badań II etapu badań: $p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s									Współczynniki funkcji regresji						
	I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$]			μ [-]			T_f [$^{\circ}\text{C}$]			Symbol	I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$]		μ [-]		T_f [$^{\circ}\text{C}$]	
	I	II	III	I	II	III	I	II	III		b_k	t_k	b_k	t_k	b_k	t_k
1	58,6	61,0	62,5	0,249	0,250	0,257	99	102	102	b_1	0,606289	79253	0,002521	264,296	1,010530	166,491
2	23,6	24,8	25,7	0,160	0,166	0,169	72	72	75	b_2	4,441848	23,409	0,008900	37,473	2,409357	15,941
3	47,6	48,5	50,0	0,305	0,308	0,326	110	110	113	b_3	2,200302	49,777	0,006956	126,071	2,344537	66,774
4	151,0	156,0	150,0	0,505	0,530	0,531	129	131	133	b_4	-4,145902	8844	-0,037204	63,652	-6,043973	16,250
5	17,4	18,2	19,3	0,161	0,162	0,169	74	76	78	b_5	-0,075517	26,132	-0,000137	38,009	-0,031371	14,786
6	13,3	14,2	14,5	0,199	0,205	0,214	79	79	82	b_6	-0,044850	45970	-0,000085	70,174	-0,029184	37,656
7	121,0	124,0	127,0	0,471	0,487	0,494	130	132	134	b_7	0,114233	18,712	0,000671	88,117	0,109270	22,559
8	19,0	19,0	22,0	0,338	0,348	0,355	118	121	121	b_8	-0,345067	25,571	0,000830	47,181	0,218709	19,535
9	14,1	14,5	15,5	0,177	0,181	0,188	79	79	82	b_9	1,335758	19841	0,003000	33,111	0,608083	10,547
10	110,0	114,0	115,0	0,339	0,344	0,352	130	131	135	b_{10}	0,167619	36,122	0,000328	56,713	0,139156	37,801
11	29,4	32,0	32,5	0,186	0,190	0,197	77	80	80	b_{11}	0,006033	24937	-0,000012	38,312	-0,003097	15,436
12	19,6	21,0	21,5	0,210	0,215	0,226	83	84	88	b_{12}	-0,022976	24,555	-0,000049	39,138	-0,009380	11,687
13	79,0	84,0	86,0	0,333	0,335	0,346	111	115	116	b_{13}	0,0	—	-0,000261	28,086	-0,119635	20,234
14	11,2	12,3	12,5	0,220	0,224	0,234	75	75	78	b_{14}	-0,000535	46,384	3,695E-6	24,789	0,001651	17,405
15	23,8	25,2	26,0	0,236	0,245	0,251	90	91	95	$v = 2, t_{kr} = 4,303$		$v = 1, t_{kr} = 12,706$		$v = 1, t_{kr} = 12,706$		

Tabela 7.5. Ocena statystyczna wyników badań i funkcji regresji II etapu badań tribologicznych: $p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s

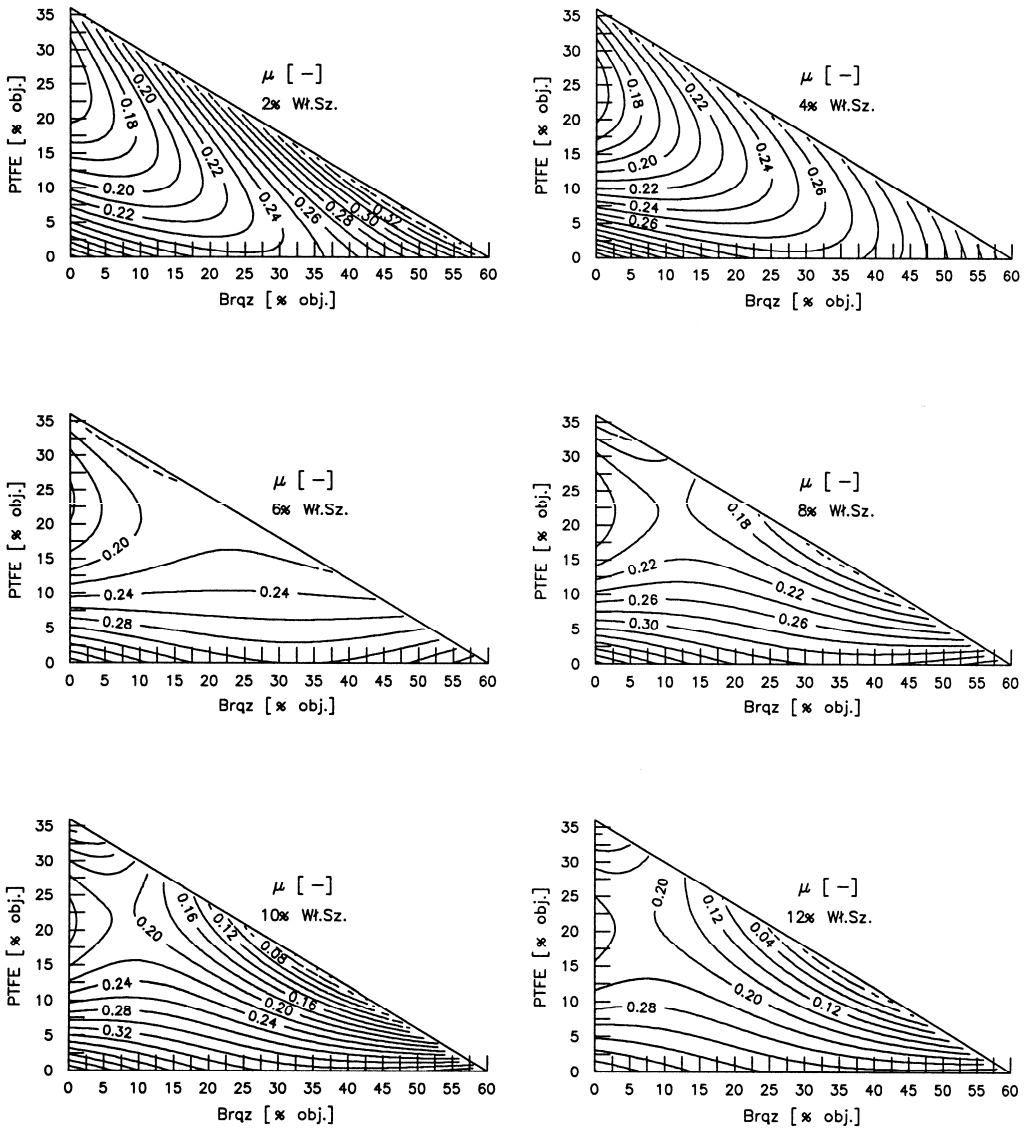
Testy statystyczne i ocena statystyczna wyników oraz funkcji regresji II etapu badań	Wielowymiarowe funkcje regresji (wg tab. 7.4)		
	I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$]	μ [-]	T_f [$^{\circ}\text{C}$]
Test istotności $F > F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N_b - 1$	12	13	13
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N - N_b$	2	1	1
wartość krytyczna funkcji F , dla $\alpha = 0,05 F_{kr}$	19,4	245	245
wartość obliczona funkcji testowej F	4242	14564	1476
Test adekwatności $F < F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N - N_b$	2	1	1
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N \cdot (r - 1)$	30	30	30
wartość krytyczna funkcji F , dla $\alpha = 0,05 F_{kr}$	3,32	4,17	4,17
wartość obliczona funkcji testowej F	0,452	0,041	0,260
Odchylenie standardowe			
wyników pomiarów $S(y)$	1,979	0,014	2,066
funkcji regresji $S(y - \hat{y})$	0,280	0,004	0,157
Przedział ufności			
wyników pomiarów, dla $\nu = N \cdot (r - 1) t_{kr} \cdot S(y)$	4,041	0,028	4,218
funkcji regresji, dla $\nu = N_w - N_b t_{kr} \cdot S(y - \hat{y})$	1,207	0,016	1,998
Współczynnik korelacji wielowymiarowej			
wartość krytyczna, dla $\alpha = 0,05 R_{kr}$	0,987	0,999	0,999
wartość obliczona R	0,9999804	0,9999974	0,9999740



Rys.7.7. Intensywność zużywania I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$] i współczynnik tarcia μ kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu (bez napełniacza szklanego) w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, dla $p = 5 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$



Rys. 7.8. Intensywność zużycia I_h [$\mu\text{m/km}$] kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu dla 2, 4, 6, 8, 10 i 12% objętościowo napełniacza szklanego w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, dla $p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s



Rys. 7.9. Współczynnik tarcia μ kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu dla 2, 4, 6, 8, 10 i 12% objętościowo napelniacza szklanego w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, dla $p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s

Wpływ wprowadzenia do wymienionych kompozytów dodatkowo napelniacza szklanego na ich intensywność zużycia i wartość współczynnika tarcia przedstawiono na rysunku 7.8 i 7.9. Na wykresach tych ilość wprowadzanego napelniacza szklanego zmienia się w sposób dyskretny co 2% objętościowo (2–12% objętościo-

wo). Z wykresów intensywności zużywania (rys. 7.8) wynika, że wprowadzenie do POM napelnacza szklanego powoduje zmniejszenie wartości I_h tylko w kompozytach zawierających jednocześnie proszek PTFE, podobnie jak to obserwowano w I etapie badań. Najmniejsze wartości intensywności zużywania ($I_h < 5 \mu\text{m}/\text{km}$) wykazują kompozyty zawierające około 6% objętościowo napelnacza szklanego i 18–23% objętościowo proszku PTFE, niezależnie od ilościowego udziału proszku brązu, którego wpływ daje się wyraźnie zauważyć dopiero przy zawartości napelnacza szklanego większej od 10% objętościowo. Dodatek napelnacza szklanego w ilości do około 6% objętościowo nieznacznie tylko zwiększa wartość współczynnika tarcia (rys. 7.9) i nie wpływa istotnie na charakter przebiegu jego wartości. Natomiast przy ilości większej od 8% objętościowo napelnacza szklanego, występuje drugi obszar składów ilościowych czteroskładnikowych kompozytów, w którym współczynnik tarcia ma stosunkowo małe wartości $\mu < 0,20$. Obszar ten obejmuje składy kompozytów charakteryzujące się tym, że wraz ze zmniejszeniem ilości proszku PTFE z 15–25% objętościowo do 5–10% objętościowo, musi następować wzrost ilości proszku brązu, począwszy od około 15% objętościowo do nawet 40–50% objętościowo.

Na podstawie analizy przebiegu wartości I_h oraz μ (prezentowanych na omawianych wykresach) trudno jest jednoznacznie wskazać skład kompozytu o najlepszych właściwościach tribologicznych. Minimalne I_h i μ nie odpowiadają tym samym składom kompozytów, tzn. nie można określić ilościowych składów kompozytów zapewniających jednocześnie najmniejsze z możliwych wymienionych wskaźników tribologicznych. Przy wyborze składu kompozytu do zastosowań w podanych warunkach tarcia, decyzja powinna być podejmowana arbitralnie w zależności od tego, która z właściwości (I_h czy μ) jest istotniejsza. Można natomiast wskazać następujący zakres składów ilościowych kompozytów POM + 15–25% objętościowo proszku PTFE + 0–35% objętościowo proszku brązu + 6–9% objętościowo napelnacza szklanego, w których podczas tarcia technicznie suchego z dużym naciskiem jednostkowym (do $p = 5 \text{ MPa}$ i dla $v = 1 \text{ m/s}$), kompozyty te mają stosunkowo dobre właściwości tribologiczne, tzn. $I_h < 10 \mu\text{m}/\text{km}$, dla $\mu < 0,20$.

7.1.3. WYNIKI III ETAPU BADAŃ

Celem tego etapu badań było określenie wpływu poszczególnych napelnaczy na maksymalną (dopuszczalną) prędkość ślizgania v_{max} kompozytów POM, w warunkach tarcia technicznie suchego po stali przy nacisku jednostkowym $p = 1 \text{ MPa}$. Wyniki badań zestawiono w tabeli 7.6, w której także zawarto wyznaczone współczynniki funkcji regresji mierzonych wielkości wyjściowych (v_{max} , μ , T_f) i ich test istotności. Natomiast w tabeli 7.7 przedstawiono statystyczną ocenę wyników badań oraz testy statystyczne funkcji regresji.

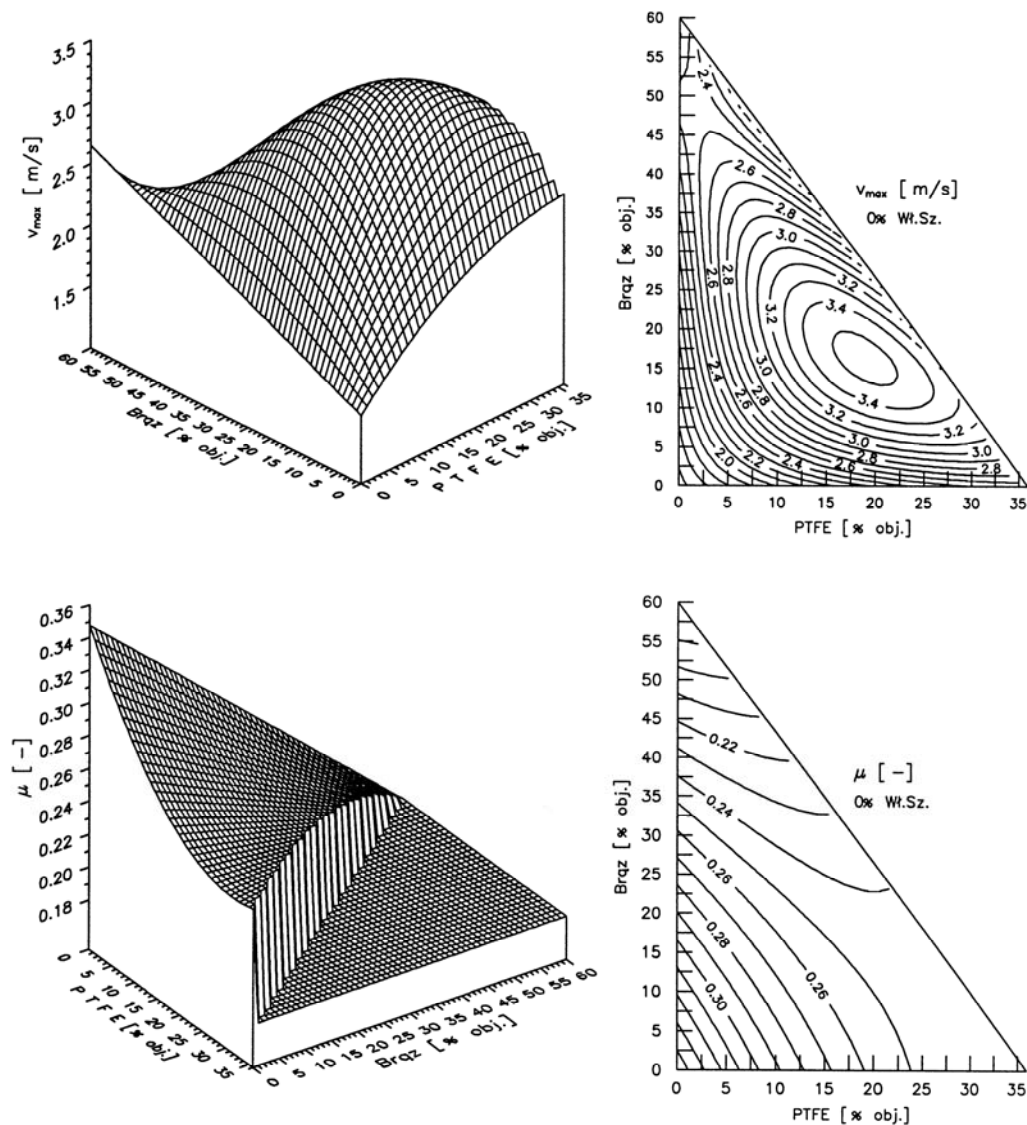
Tabela 7.6. Wyniki III etapu badań tribologicznych kompozytów oraz współczynniki funkcji regresji mierzonych wielkości

Nr materiału	Wyniki III etapu badań: $p = 1 \text{ MPa}$, $v = v_{\max}$									Współczynniki funkcji regresji						
	$v_{\max} [\text{m/s}]$			$\mu [-]$			$T_t [^\circ\text{C}]$			Symbol	$v_{\max} [\text{m/s}]$		$\mu [-]$		$T_t [^\circ\text{C}]$	
	I	II	III	I	II	III	I	II	III		b_k	t_k	b_k	t_k	b_k	t_k
1	1,4	1,5	1,9	0,343	0,349	0,367	114	114	117	b_1	0,015570	13,143	0,003474	33,124	1,144513	91,313
2	2,3	2,4	2,8	0,244	0,258	0,269	122	123	127	b_2	0,0	—	0,007308	3,401	1,397806	30,973
3	2,7	2,7	3,1	0,175	0,181	0,202	140	141	145	b_3	0,033757	10,727	0,000620	3,094	1,229192	15,553
4	1,0	1,2	1,4	0,490	0,511	0,526	127	130	133	b_4	0,0	—	0,143277	20,065	-11,361894	14,435
5	1,15	2,3	2,6	0,243	0,258	0,267	117	117	120	b_5	0,000673	7,706	-0,000104	3,072	0,0	—
6	1,7	1,8	2,2	0,249	0,265	0,275	134	135	139	b_6	0,0	—	0,0	—	0,009306	5,388
7	1,1	1,3	1,5	0,169	0,183	0,191	144	145	149	b_7	0,0	—	-0,001750	18,853	0,172927	16,888
8	2,6	2,7	3,1	0,208	0,224	0,234	147	151	152	b_8	-0,012445	4,003	0,0	—	0,269989	11,754
9	2,8	2,9	3,3	0,207	0,215	0,232	149	150	154	b_9	0,004836	4,718	-0,007036	6,969	0,0	—
10	1,4	1,5	1,9	0,444	0,459	0,486	134	135	139	b_{10}	0,0	—	-0,000729	10,757	0,091861	11,496
11	3,1	3,3	3,5	0,237	0,246	0,264	118	119	123	b_{11}	0,000251	4,403	0,0	—	-0,004696	11,042
12	2,0	2,3	2,6	0,241	0,258	0,266	145	148	151	b_{12}	0,0	—	0,000082	5,879	0,002466	21,618
13	1,9	2,1	2,3	0,262	0,272	0,291	143	144	148	b_{13}	0,0	—	0,0	—	-0,092941	7,495
14	3,7	3,8	4,2	0,158	0,170	0,185	123	123	126	b_{14}	7,201E-6	3,340	-4,939E-6	3,179	0,001415	6,941
15	3,4	3,5	3,9	0,190	0,206	0,219	138	140	142		$v = 8, t_{kr} = 2,306$		$v = 5, t_{kr} = 2,571$		$v = 3, t_{kr} = 3,182$	

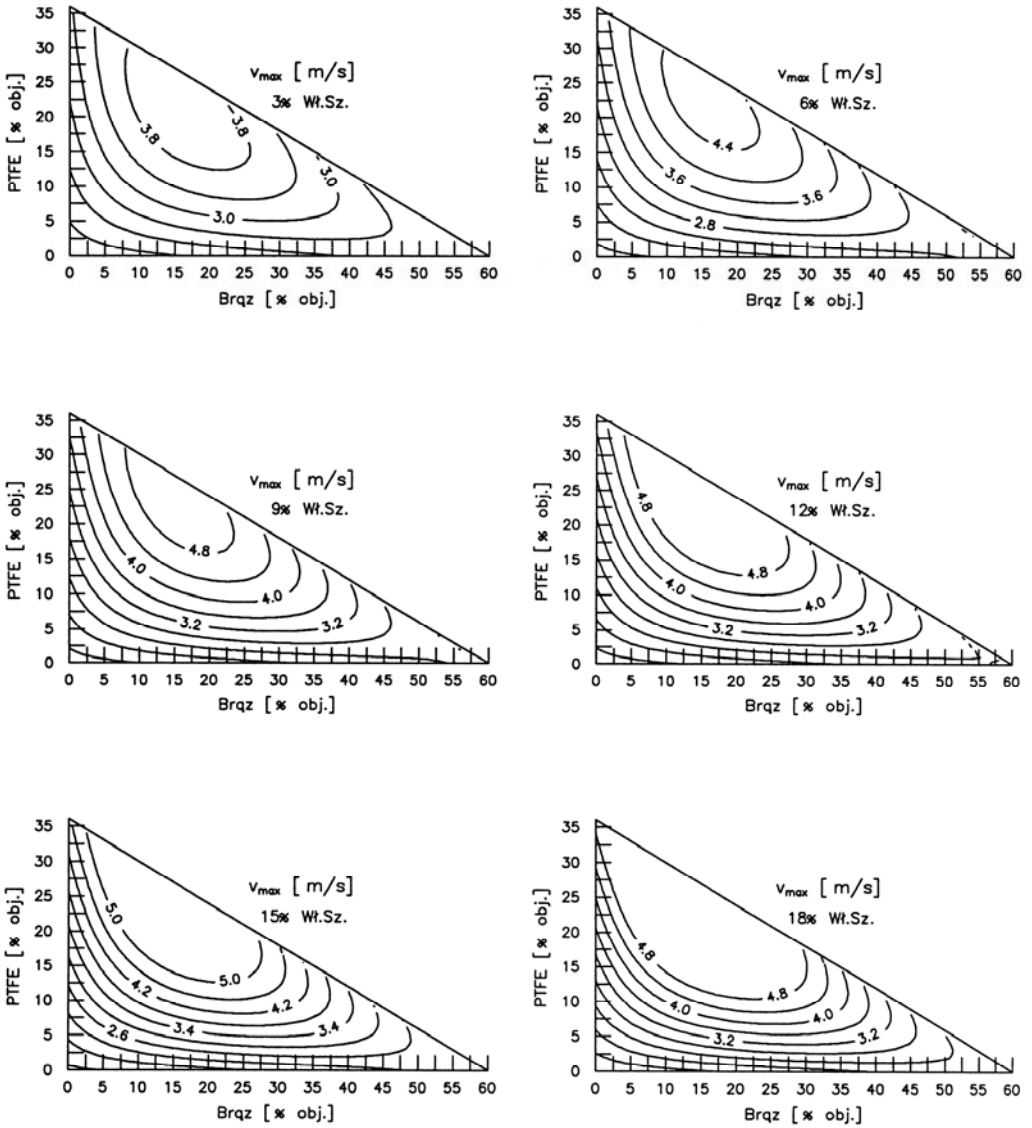
Tabela 7.7. Ocena statystyczna wyników badań i funkcji regresji III etapu badań tribologicznych: $p = 1 \text{ m/s}$, $v = v_{\max}$

Testy statystyczne i ocena statystyczna wyników oraz funkcji regresji III etapu badań	Wielowymiarowe funkcje regresji (wg tab. 7.6)		
	$v_{\max} [\text{m/s}]$	$\mu [-]$	$T_t [^\circ\text{C}]$
Test istotności $F > F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N_b - 1$	7	9	11
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N - N_b$	8	5	3
wartość krytyczna funkcji F , dla $\alpha = 0,05 F_{kr}$	3,50	4,77	8,77
wartość obliczona funkcji testowej: F	30	104	101
Test adekwatności $F < F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N - N_b$	8	5	3
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N \cdot (r - 1)$	30	30	30
wartość krytyczna funkcji F , dla $\alpha = 0,05 F_{kr}$	2,27	2,53	2,91
wartość obliczona funkcji testowej F	2,08	2,148	0,913
Odchylenie standardowe			
wyników pomiarów $S(y)$	0,249	0,0142	2,503
funkcji regresji $S(y - \hat{y})$	0,152	0,0069	0,618
Przedział ufności			
wyników pomiarów, dla $\nu = N \cdot (r - 1)$: $t_{kr} \cdot S(y)$	0,509	0,0291	5,112
funkcji regresji, dla $\nu = N_w - N_b$: $t_{kr} \cdot S(y - \hat{y})$	0,350	0,0179	1,965
Współczynnik korelacji wielowymiarowej			
wartość krytyczna, dla $\alpha = 0,05 R_{kr}$	0,811	0,899	0,987
wartość obliczona R	0,98163	0,99734	0,99866

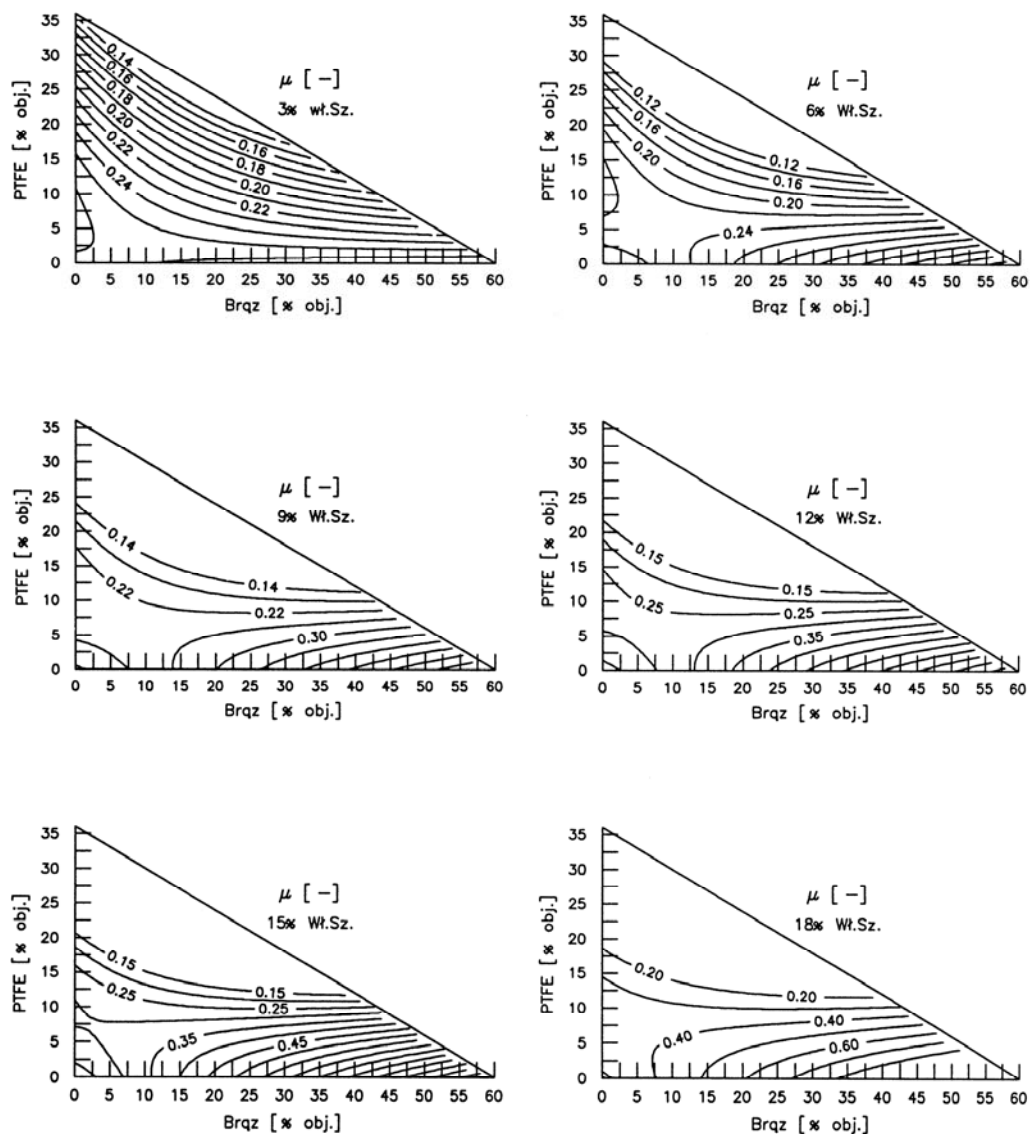
Podobnie jak w poprzednich etapach badań, na podstawie funkcji regresji, sporządzono przestrzenne i warstwiczne wykresy zmian wartości v_{\max} oraz μ w funkcji ilościowego udziału napelniaczy w kompozytach POM (rysunki 7.10–7.12).



Rys. 7.10. Maksymalna prędkość ślizgania v_{\max} [m/s] i współczynnik tarcia μ kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu (bez napelniacza szklanego) w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, dla $p = 1$ MPa



Rys.7.11. Maksymalna prędkość ślizgania v_{max} [m/s] kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu dla 3, 6, 9, 12, 15 i 18% objętościowo napelniacza szklanego w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, dla $p = 1$ MPa



Rys. 7.12. Współczynnik tarcia μ kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu dla 3, 6, 9, 12, 15 i 18% objętościowo napełniacza szklanego w warunkach tarcia technicznie suchego po stali, dla $p = 1$ MPa

Z wykresów przedstawionych na rysunku 7.10 wynika istotny wpływ ilościowego udziału proszku PTFE i proszku brązu na zmiany wartości v_{\max} i na współczynnik tarcia μ kompozytów POM. Wraz ze wzrostem ilości tych napełniaczy w kompozytach dwuskładnikowych z POM, maksymalna prędkość ślizgania zwiększa się i jednocześnie

śnie zmniejsza się współczynnik tarcia. Jeśli jednak proszek PTFE nieco efektywniej zwiększa wartość v_{\max} (np. $v_{\max} = 2,4$ m/s uzyskuje się przy 22% objętościowo proszku PTFE lub przy 46% objętościowo proszku brązu), to proszek brązu w tych warunkach tarcia skuteczniej zmniejsza współczynnik tarcia (np. $\mu \approx 0,20$ przy 52% objętościowo proszku brązu w porównaniu do $\mu \approx 0,25$ przy około 24% objętościowo proszku PTFE). Łączne wprowadzenie do POM obu wymienionych napełniaczy jest bardziej efektywne z perspektywy zwiększenia dopuszczalnej prędkości ślizgania. Gdy ilość napełniaczy 16–22% objętościowo proszku PTFE i 13–18% proszku brązu w kompozytach POM, wówczas $v_{\max} = 3,5$ m/s, dla wartości współczynnika tarcia $\mu \approx 0,25$.

Wprowadzenie do POM napełniacza szklanego daje korzystne efekty jedynie pod warunkiem stosowania go łącznie z proszkiem PTFE, podobnie jak to obserwowano w dwóch pierwszych etapach badań. Największe wartości $v_{\max} \approx 4,8$ m/s osiągają kompozyty zawierające 6–15% objętościowo napełniacza szklanego (rys. 7.11). Biorąc jednak pod uwagę także wartość μ , z którą wiąże się temperatura tarcia, to przy nieznaczących tylko różnicach w wartości v_{\max} , za zalecaną ilość napełniacza szklanego należałoby przyjąć około 9% objętościowo (rys. 7.12). Największą dopuszczalną prędkość ślizgania, wynoszącą $v_{\max} \approx 4,8$ m/s, ma wówczas kompozyt POM + 12–25% objętościowo proszku PTFE + 12–20% objętościowo proszku brązu + 9% objętościowo napełniacza szklanego, z jednocześnie małą wartością współczynnika tarcia $\mu = 0,14$. W odniesieniu do niemodyfikowanego POM, osiągającego w analogicznych warunkach tarcia zaledwie $v_{\max} = 1,6$ m/s dla $\mu \approx 0,35$, jest to znaczące polepszenie właściwości tribologicznych, umożliwiające rozszerzenie zakresu wykorzystania takiego kompozytu ślizgowego. Z przedstawionych wykresów wynika, że, oprócz wymienionego składu kompozytu wykazującego największą wartość v_{\max} , wyróżnić można także inne składy zapewniające równie wysokie wartości $v_{\max} = 3,8 - 4,8$ m/s, ponieważ w otoczeniu podanego składu zmniejszenie maksymalnej prędkości ślizgania jest tylko nieznaczne.

7.2. WYBÓR OPTIMALNYCH SKŁADÓW KOMPOZYTÓW ŚLIZGOWYCH

Informacje podane w punktach 7.1.1–7.1.3 mogą być jedynie pomocne w wyborze najkorzystniejszego składu kompozytu. Poza właściwościami tribologicznymi skojarzeń ślizgowych i warunkami zewnętrznymi wymuszeń procesu tarcia, o składzie najlepszego kompozytu mogą decydować również inne własności i właściwości kompozytu, specyficzne dla danej dziedziny zastosowania albo też względy technologiczne, ekonomiczne i inne. Takich czynników zwykle bywa kilka, ale również może ich być

kilkanaście czy nawet kilkadziesiąt [150]. Problem wyboru optymalnego składu kompozytu wieloskładnikowego może stać się zadaniem stosunkowo trudnym, nawet dla tylko dwóch kryteriów, gdzie nie ma jednoznacznego rozwiązania. W takich sytuacjach pozostają rozwiązania kompromisowe, których może być wiele, a ostateczna decyzja wyboru jednego z nich jest najczęściej podejmowana arbitralnie. Po zastosowaniu formalnych procedur optymalizacji wspomaganych techniką komputerową, możliwe jest szybkie i skuteczne określenie zbioru rozwiązań dopuszczalnych (spełniających wszystkie ograniczenia) oraz wybór spośród nich rozwiązania najlepiej spełniającego zakładane kryteria oceny.

Do przeprowadzenia obliczeń optymalizacyjnych posłużono się programem POLIOPT [259], przeznaczonym do optymalizacji lub polioptymalizacji (optymalizacji wielokryterialnej) dwóch ciągłych i ograniczonych funkcji kryterialnych wielu zmiennych. W przypadku większej liczby kryteriów (funkcji kryterialnych) do polioptymalizacji należy wybrać dwa kryteria najistotniejsze, a pozostałe zamienić na ograniczenia nierównościowe lub równościowe, opisane wzorem (5.29). Polioptymalizacja dwóch funkcji kryterialnych realizowana jest jako minimalizacja ich sumy ważonej – funkcji celu (5.27). Gdy jedno z kryteriów jest maksymalizowane (lub oba), wówczas należy odpowiednio zmodyfikować funkcję celu, tak by mogła być ona minimalizowana (5.28). Ograniczenia nakładane na funkcje kryterialne wynikają z jednej strony z określenia zbioru rozwiązań dopuszczalnych, a z drugiej strony łączą się z możliwościami obliczeniowymi oprogramowania. Odnośnie do omawianych badań właściwości tribologicznych lub innych właściwości kompozytów zależnych od ich składu, ograniczenia nakładane na funkcje kryterialne w zasadzie dotyczą ograniczeń argumentów tych funkcji określających dopuszczalne składy kompozytów. Ograniczenia te dla badanych kompozytów czteroskładnikowych oznaczają, że udziały ilościowe poszczególnych napełniaczy nie mogą być równe zero, ale też nie mogą przekraczać wartości maksymalnych określonych w planie badań. Można je zapisać, jako poniższe ograniczenia nierównościowe, które w formalnym zapisie (dołączanym do programu obliczeniowego) powinny być dodatnie, jeśli są spełniane:

Nr	w zapisie ogólnym	w zapisie formalnym
1	$PTFE > 0$	$og_n[1] = x[2]$
2	$PTFE < 36$	$og_n[2] = 36 - x[2]$
3	$Brąz > 0$	$og_n[3] = x[3]$
4	$Brąz < 60$	$og_n[4] = 60 - x[3]$
5	$Szkło > 0$	$og_n[5] = x[4]$
6	$Szkło < 24$	$og_n[6] = 24 - x[4]$
7	$PTFE + brąz + szkło < 60$	$og_n[7] = 60 - (x[2] + x[3] + x[4])$

(7.1)

oraz jedno ograniczenie równościowe (alternatywnie można go zastąpić z pewnym przybliżeniem dwoma ograniczeniami nierównościami), które w formalnym zapisie powinno równać się zeru, jeśli jest spełnione:

Nr	w zapisie ogólnym	w zapisie formalnym
1	POM + PTFE + Brąz + Szkło = 100,	$og_r[1] = 100 - (x[1] + x[2] + x[3] + x[4])$

(7.2)

W podanych wyżej zapisach ograniczeń przyjęto następujące oznaczenia określające procentowy udział objętościowy składników w kompozytach: POM – matryca kompozytów, PTFE – proszek PTFE, brąz – proszek brązu, szkło – wypełniacz szklany (włókno szklane cięte i mikrokulki szklane).

Ograniczenia uwzględniane są metodą zewnętrznej funkcji kary, tzn. do funkcji celu F , określonej wzorem (5.27), dodawana jest funkcja o postaci:

$$G = \sum_{i=1}^M g_i \quad (7.3)$$

gdzie

$$g_i = \begin{cases} og_i^2 k_i, & \text{gdy } og_i < 0 \\ 0, & \text{gdy } og_i \geq 0 \end{cases} \quad (7.4)$$

og_i – wartość przekroczenia i -tego ograniczenia, k_i – współczynnik kary, M – liczba ograniczeń.

Gdy w procesie obliczeniowym jakieś ograniczenia są stale niespełniane, wówczas należy zwiększyć dla tych ograniczeń współczynnik kary. Chcąc jednak uzyskać najlepsze rozwiązanie, współczynniki kary powinny być możliwie małe. W przypadku zatem ograniczeń stale spełnianych należy zmniejszać wartości ich współczynników kary, aż do uzyskania rozwiązania satysfakcjonującego. Dla przykładu dalej przedstawiono wyniki obliczeń optymalizacyjnych przeprowadzonych dla dwóch pierwszych etapów badań (pkt 7.3.1 i 7.3.2). Obliczenia realizowano z użyciem programu komputerowego [259] metodą Davidona-Fletchera-Powella [114], rozpoczynając od punktu startowego:

$$POM = 100, \quad PTFE = 0, \quad Brąz = 0, \quad Szkło = 0 \quad (7.5)$$

Współczynnik wagi w' we wzorze (5.27) zmieniano od $w' = 0$ (gdy decyduje kryterium 1), przez wartości pośrednie, aż do $w' = 1$ (gdy decyduje kryterium 2), uzyskując zbiór rozwiązań Pareto. Wyniki obliczeń optymalizacyjnych zestawiono w tabeli 7.8 i 7.9. Podobieństwo niektórych wyników jest efektem małych zmian wartości funkcji I_h i μ w pobliżu ich minimum i zaokrągleniem wyników obliczeń. Za najlepszy kom-

pozyt można uznać ten, dla którego wartość funkcji celu jest najmniejsza i wartości kryteriów spełniają narzucone wymagania. Ocenę wyników i wybór składu kompozytu pozostawia się użytkownikom. Wskazać można skład kompozytu odpowiadający współczynnikiowi wagi 0,80 (lub współczynnikiowi 0,50), w którym funkcja celu ma małą wartość i jednocześnie właściwości tribologiczne są korzystne.

Tabela 7.8. Wyniki obliczeń polioptymalizacyjnych składu kompozytów dla I etapu badań tribologicznych $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$

Współczynnik wagi	Kryterium 1 $I_h [\mu\text{m}/\text{km}]$	Kryterium 2 $\mu [-]$	Funkcja celu F	Udział składnika w % objętościowo			
				POM	PTFE	Brąz	Szkło
0,00	0,52	0,19	0,52	69,988	18,824	5,641	5,611
0,20	0,54	0,19	0,47	70,045	18,835	5,569	5,603
0,40	0,56	0,19	0,412	70,150	18,857	5,438	5,594
0,60	0,52	0,18	0,316	70,448	18,905	5,082	5,591
0,80	0,62	0,17	0,26	71,350	19,075	4,010	5,578
1,00	1,30	0,12	0,12	75,554	20,067	0,000	4,380

Tabela 7.9. Wyniki obliczeń polioptymalizacyjnych składu kompozytów dla II etapu badań tribologicznych $p = 5 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$

Współczynnik wagi	Kryterium 1 $I_h [\mu\text{m}/\text{km}]$	Kryterium 2 $\mu [-]$	Funkcja celu F	Udział składnika w % objętościowo			
				POM	PTFE	Brąz	Szkło
0,00	0,12	0,20	0,12	50,142	19,832	23,484	6,696
0,20	0,22	0,20	0,216	50,113	19,825	23,506	6,696
0,40	0,31	0,20	0,266	50,085	19,816	23,524	6,668
0,60	0,41	0,20	0,284	50,056	19,804	23,532	6,669
0,80	0,50	0,20	0,26	50,028	19,777	23,507	6,718
1,00	7,9	0,15	0,15	72,334	25,134	0,000	0,000
*) 0,00	3,9	0,16		73,293	20,994	0,000	5,716

*) Wyniki uzyskano dla zwiększonych wartościach współczynników kary.

7.3. TRIBOLOGICZNE BADANIA RUCHOWE NAJLEPSZEGO KOMPOZYTU POM

Tribologiczne charakterystyki par polimerowo-stalowych są w zasadzie jedynym pewnym źródłem informacji dotyczących ich właściwości tribologicznych. Wykorzy-

stywane są one tak w procesie projektowania, jak i w eksploatacji węzłów ślizgowych. Dalej przedstawiono tribologiczne badania ruchowe czteroskładnikowego kompozytu ślizgowego POM, w których do określenia charakterystyk tribologicznych wykorzystano czynny eksperyment planowany (plan rotalny – pkt 5.1.2).

7.3.1. CEL RUCHOWYCH BADAŃ TRIBOLOGICZNYCH

Celem ruchowych badań tribologicznych było wyznaczenie charakterystyk tribologicznych najlepszego spośród badanych kompozytów na osnowie POM. Obejmowały one funkcyjne zależności: intensywności zużywania liniowego I_h , wartości współczynnika tarcia μ oraz temperatury współpracujących elementów podczas tarcia T_t od nacisku jednostkowego p , względnej prędkości ślizgania v i od wartości parametru chropowatości Ra powierzchni stalowego współpartnera ślizgowego. Charakterystyki te miały umożliwić określenie optymalnych wartości parametru Ra oraz p i v (w których występują minimalne wartości I_h i μ), a także określenie dopuszczalnych wartości p i v , ze względu na graniczne wartości I_h , μ i T_t .

7.3.2. ZAŁOŻENIA DO RUCHOWYCH BADAŃ TRIBOLOGICZNYCH

Do badań wybrano kompozyt POM oznaczony numerem 14 o składzie zbliżonym do składu optymalnego, tj. 60% objętościowo POM + 12% objętościowo proszku PTFE + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napełniacza szklanego (włókno szklane i mikrokulki szklane). Kompozyt ten w tribologicznych badaniach porównawczych (pkt 7.1) charakteryzował się najkorzystniejszymi właściwościami tribologicznymi. Założenia ruchowych badań tribologicznych wynikały z określonego wcześniej celu badań. Za parametry zmienne w badaniach przyjęto następujące wielkości wejściowe i zakresy zmienności ich wartości:

średni nacisk jednostkowy (x_1) – $p = 0,5\text{--}2,5$ MPa,

względna prędkość ślizgania (x_2) – $v = 0,5\text{--}2,5$ m/s,

chropowatość powierzchni przeciwpróbek (x_3) – $Ra = 0,20\text{--}1,0$ μm .

Zakresy wartości tych parametrów ruchowych określono uwzględniając właściwości cieplne i tribologiczne POM oraz na podstawie wstępnych badań rozpoznawczych i danych literaturowych odnośnie do ich granicznych wartości, jakie są stosowane w węzłach polimerowo-stalowych w warunkach tarcia technicznie suchego.

Za wielkości ustalone w badaniach przyjęto:

- twardość powierzchni przeciwpróbek – $H = 45 \pm 1$ HRC,
- początkową temperaturę stalowego elementu (otoczenia) – $T_p = 22 \pm 2$ °C,
- minimalną drogę tarcia – $l_t = 5000$ m.

Do badań tribologicznych wykorzystano urządzenie badawcze typu *pin on disc*, na którym prowadzono badania porównawcze kompozytów POM (pkt 5.2). Badania tribologiczne prowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego po stali C45 twardości równej 45 ± 1 HRC. Przyjęcie takiej twardości stalowego elementu współpracującego wynikało z jego możliwie dużej odporności na zużycie. Zwykle elementem wymiennym w procesie eksploatacji węzłów jest element z materiału ślizgowego (łożyskowego), ze względu na łatwość jego wykonania oraz znacznie mniejsze całkowite koszty wymiany. Podana droga tarcia l_t nie uwzględnia okresu docierania par ślizgowych, które prowadzono w znacznie łagodniejszych warunkach tarcia, niż podczas pomiarów właściwych. Drogę docierania ustalano w zależności od wartości wymuszeń zewnętrznych w poszczególnych układach eksperymentu. Drogę tarcia l_t zwiększano w tych układach eksperymentu (punktach pomiarowych), w których wartości zmierzonego zużycia były bardzo małe, określane więc z dużym błędem względnym.

Wielkościami wyjściowymi w badaniach tribologicznych były:

- intensywność zużywania liniowego próbek I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$],
- wartość współczynnika tarcia μ ,
- końcowa (ustalona) temperatura elementów podczas tarcia T_t [$^{\circ}\text{C}$] – mierzona w elemencie współpracującym w odległości 1 mm pod ścieżką tarcia.

Ze względu na małe wartości zużycia stalowego elementu (niemierzalne dostępnymi metodami pomiarowymi), co jest cechą pozytywną w takich parach ślizgowych, nie brano pod uwagę tego parametru tribologicznego za wielkości wyjściową w realizowanym eksperymencie.

7.3.3. PLAN ROTALNY EKSPERYMENTU

Do określenia wpływu przyjętych parametrów ruchowych na właściwości tribologiczne badanego skojarzenia ślizgowego wykorzystano plan rotalny eksperymentu na 5 poziomach dla $S = 3$ zmiennych (pkt 5.1.2). Zalecana liczba doświadczeń w punkcie centralnym planu eksperymentu wynosi $N_0 = 6$ [182, 203]. Całkowita liczba doświadczeń w badaniach, zgodnie ze wzorem (5.10) wynosiła $N = 20$. Wykorzystując zależności (5.11)–(5.14), wyznaczono wartości poszczególnych zmiennych wejściowych na 5 poziomach, uwzględniając podane wcześniej zakresy ich zmienności. Następnie według planu rotalnego utworzono 20 układów planu eksperymentu dla naturalnych wartości zmiennych wejściowych (6 ostatnich układów stanowi punkt centralny eksperymentu), które jako „wejścia” podano w tabeli 7.10. Podany plan eksperymentu przeznaczony jest do czynnikowych badań tribologicznych, tzn. dla tych układów dokonywano pomiarów wielkości wyjściowych, zgodnie z przyjętymi założeniami.

Tabela 7.10. Wyniki tribologicznych badań ruchowych kompozytu nr 14*)
oraz współczynniki funkcji regresji mierzonych wielkości

Nr materiału	Wyniki badań tribologicznych						Współczynniki funkcji regresji						
	wejścia			wyjścia			Wielkości wyjściowe						
	p [MPa]	v [m/s]	R_a [μm]	I_h [μm/km]	μ [-]	T_i [°C]	Symbol współczynnika	I_h [μm/km]		μ [-]		T_i [°C]	
							b_k	t_k	b_k	t_k	b_k	t_k	
1	0,905	0,905	0,362	0,5	0,199	54	b_0	0,0	—	-0,309670	4,842	-86,434914	15,035
2	2,095	0,905	0,362	3,6	0,314	106	b_1	-2,066844	3,679	0,369044	7,239	95,475044	17,324
3	0,905	2,095	0,362	0,8	0,318	98	b_2	-1,739256	3,468	0,436999	7,920	92,019144	17,001
4	2,095	2,095	0,362	7,6	0,236	148	b_3	4,429681	3,533	0,0	—	0,0	—
5	0,905	0,905	0,838	0,6	0,162	50	b_4	1,315971	4,697	-0,057208	4,115	-15,902812	8,997
6	2,095	0,905	0,838	2,4	0,227	96	b_5	2,302517	7,001	-0,120754	6,457	0,0	—
7	0,905	2,095	0,838	1,3	0,305	95	b_6	-3,070767	3,735	0,0	---	-9,306596	5,379
8	2,095	2,095	0,838	6,3	0,225	140	b_7	0,0	—	-0,090708	6,525	-17,902812	10,128
9	0,5	1,5	0,6	0,15	0,215	50	b_8	0,0	—	0,092382	2,364	0,0	—
10	2,5	1,5	0,6	7,0	0,283	139	b_9	0,0	—	-0,190994	3,818	0,0	—
11	1,5	0,5	0,6	0,9	0,175	52							
12	1,5	2,5	0,6	3,8	0,256	133			$t_{kr} = 2,145$		$t_{kr} = 2,179$		$t_{kr} = 2,145$
13	1,5	1,5	0,2	1,9	0,317	116							
14	1,5	1,5	1,0	2,6	0,321	104	dla $v=N-N_b=14$			dla $v=N-N_b=12$		dla $v=N-N_b=14$	
15	1,5	1,5	0,6	2,8	0,325	109							
16	1,5	1,5	0,6	1,9	0,281	107							
17	1,5	1,5	0,6	3,0	0,332	108							
18	1,5	1,5	0,6	2,0	0,328	113							
19	1,5	1,5	0,6	1,8	0,296	114							
20	1,5	1,5	0,6	2,0	0,298	112							

7.3.4. POSTAĆ FUNKCJI REGRESJI

Wielowymiarową funkcją regresji w planowaniu rotalnym z założenia jest wielomian drugiego stopnia, określony ogólnym wzorem (5.18), który dla $S = 3$ zmiennych wielkości wejściowych przyjmuje następującą postać:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 + b_6x_3^2 + b_7x_1x_2 + b_8x_1x_3 + b_9x_2x_3 \quad (7.6)$$

gdzie: y – wielkość wyjściowa w badaniach (I_h , μ , T_i), b_0, b_1, \dots, b_9 – współczynniki funkcji regresji, x_1, x_2, x_3 – zmienne wielkości wejściowe, oznaczające odpowiednio zmienne p, v, R_a .

Wartości współczynników b_0, b_1, \dots, b_9 tych funkcji wyznaczano na podstawie wyników badań metodą najmniejszych kwadratów, według wzoru (5.19). Współczynniki funkcji oraz całe funkcje poddawano testom statystycznym i określano ich podstawowe parametry statystyczne.

7.3.5. WYNIKI RUCHOWYCH BADAŃ TRIBOLOGICZNYCH

Wartości mierzonych wielkości wyjściowych w badaniach tribologicznych (I_h , μ , T_t), przedstawiono jako „wyjścia” w tabeli 7.10. W tej samej tabeli, zestawiono wartości współczynników b_0, b_1, \dots, b_9 funkcji regresji (7.6) poszczególnych wielkości wyjściowych. W tabeli 7.11 podano statystyczną analizę wyników badań oraz ocenę statystyczną wyznaczonych funkcji regresji. W planowaniu rotalnym eksperymentu funkcje regresji z założenia są jednostajnie dokładne tylko w otoczeniu punktu centralnego planu o promieniu $\rho = 1$ unormowanych wartości wielkości wejściowych. Oznacza to, że w tym obszarze wartości zmiennych wejściowych funkcje regresji mają stałą wariancję.

Tabela 7.11. Testy statystyczne i ocena statystyczna wyników oraz funkcji regresji tribologicznych badań ruchowych kompozytu nr 14

Testy statystyczne i ocena statystyczna wyników badań tribologicznych	Wielowymiarowe funkcje regresji (wg tab. 7.10)		
	I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$]	μ [-]	T_t [$^{\circ}\text{C}$]
Test istotności $F > F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N_b - 1$	5	7	5
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N - N_b$	14	12	14
wartość krytyczna funkcji F , dla $\alpha = 0,05 F_{kr}$	4,64	3,75	4,64
wartość obliczona funkcji testowej F	97	21	591
Test adekwatności $F < F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N - N_b$	13	11	13
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N \cdot (r - 1)$	5	5	5
wartość krytyczna funkcji F , dla $\alpha = 0,05 F_{kr}$	4,66	4,77	4,66
wartość obliczona funkcji testowej F	4,127	4,502	4,593
Odchylenie standardowe			
wyników pomiarów $S(y)$	0,513	0,0210	2,881
funkcji regresji $S(y - \hat{y})$	0,400	0,0145	2,304
Przedział ufności			
wyników pomiarów, dla $\nu = N \cdot (r - 1) t_{kr} \cdot S(y)$	1,318	0,0541	7,407
funkcji regresji, dla $\nu = N_w - N_b t_{kr} \cdot S(y - \hat{y})$	0,858	0,0316	4,942
Współczynnik korelacji wielowymiarowej			
wartość krytyczna, dla $\alpha = 0,05 R_{kr}$	0,590	0,627	0,590
wartość obliczona R	0,98583	0,96089	0,99764

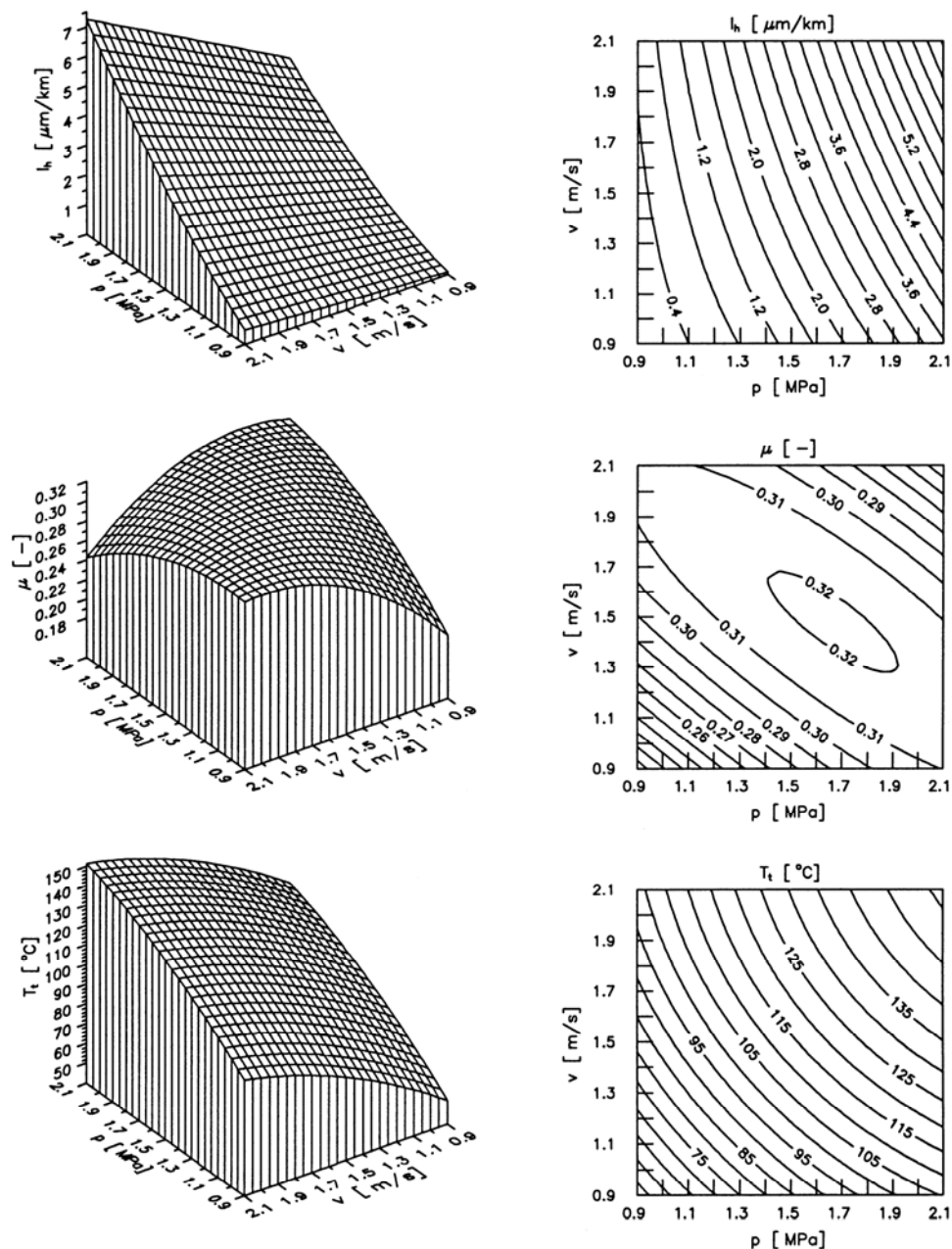
7.3.6. CHARAKTERYSTYKI TRIBOLOGICZNE BADANEGO KOMPOZYTU

Wyniki badań przedstawione za pomocą funkcji regresji nie są wygodne dla korzystania z nich przez użytkowników. W celu uzyskania na podstawie tych funkcji informacji dotyczących właściwości tribologicznych danego skojarzenia ślizgowego

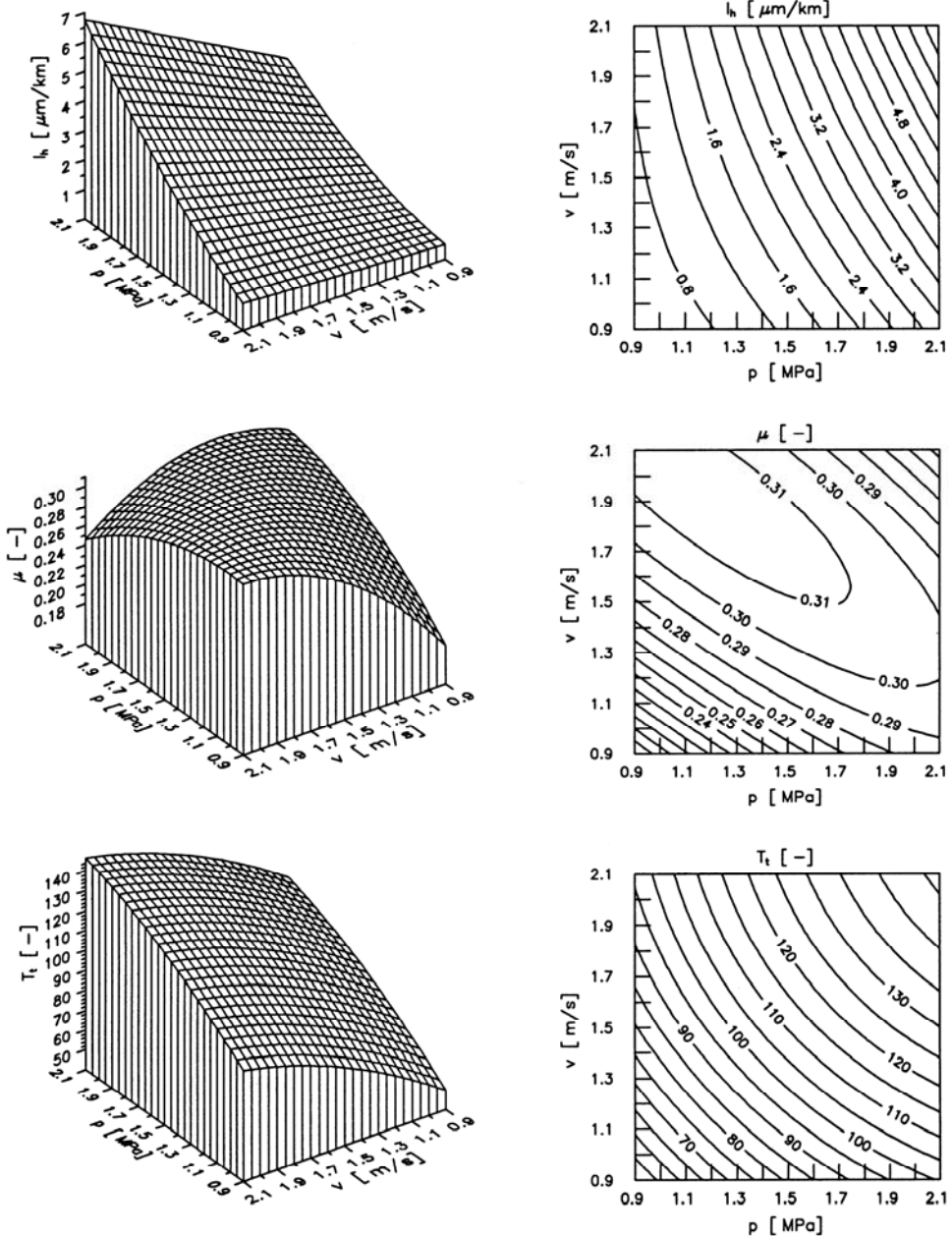
(w określonych warunkach tarcia) lub dotyczących granicznych wartości wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia (dla założonych właściwości tribologicznych, np. dopuszczalnych wartości I_h , czy μ), należy przeprowadzić odpowiednie obliczenia. Wygodniejsze w użyciu są charakterystyki tribologiczne danego skojarzenia ślizgowego w postaci różnych wykresów umożliwiających wprost odczytać z nich potrzebne informacje. Tworzyć można dowolne takie charakterystyki odpowiednio do potrzeb, korzystając z wyznaczonych funkcji regresji i pamiętając o ograniczeniach, jakie nałożone są na te funkcje.

Na rysunkach 7.13–7.15 przedstawiono wykresy przestrzenne i warstwiczne ilustrujące zależności mierzonych w badaniach tribologicznych wielkości wyjściowych I_h , μ , T_t , od nacisku jednostkowego p i prędkości ślizgania v , dla różnych ustalonych wartości parametru chropowatości Ra stalowego elementu współpracującego. Wartości te są równe: $Ra = 0,35 \mu\text{m}$ – na rysunku 7.13, $Ra = 0,60 \mu\text{m}$ – na rysunku 7.12 oraz $Ra = 0,85 \mu\text{m}$ – na rysunku 7.13. Wykresy przestrzenne w czytelny sposób przedstawiają wpływ rozpatrywanych parametrów ruchowych procesu tarcia na przebieg wartości zmiennych wyjściowych (właściwości tribologicznych). Wykresy warstwiczne są natomiast bardziej praktyczne dla analizy ilościowej (określenia wartości zmiennych, np. właściwości tribologicznych lub wartości parametrów ruchowych procesu tarcia).

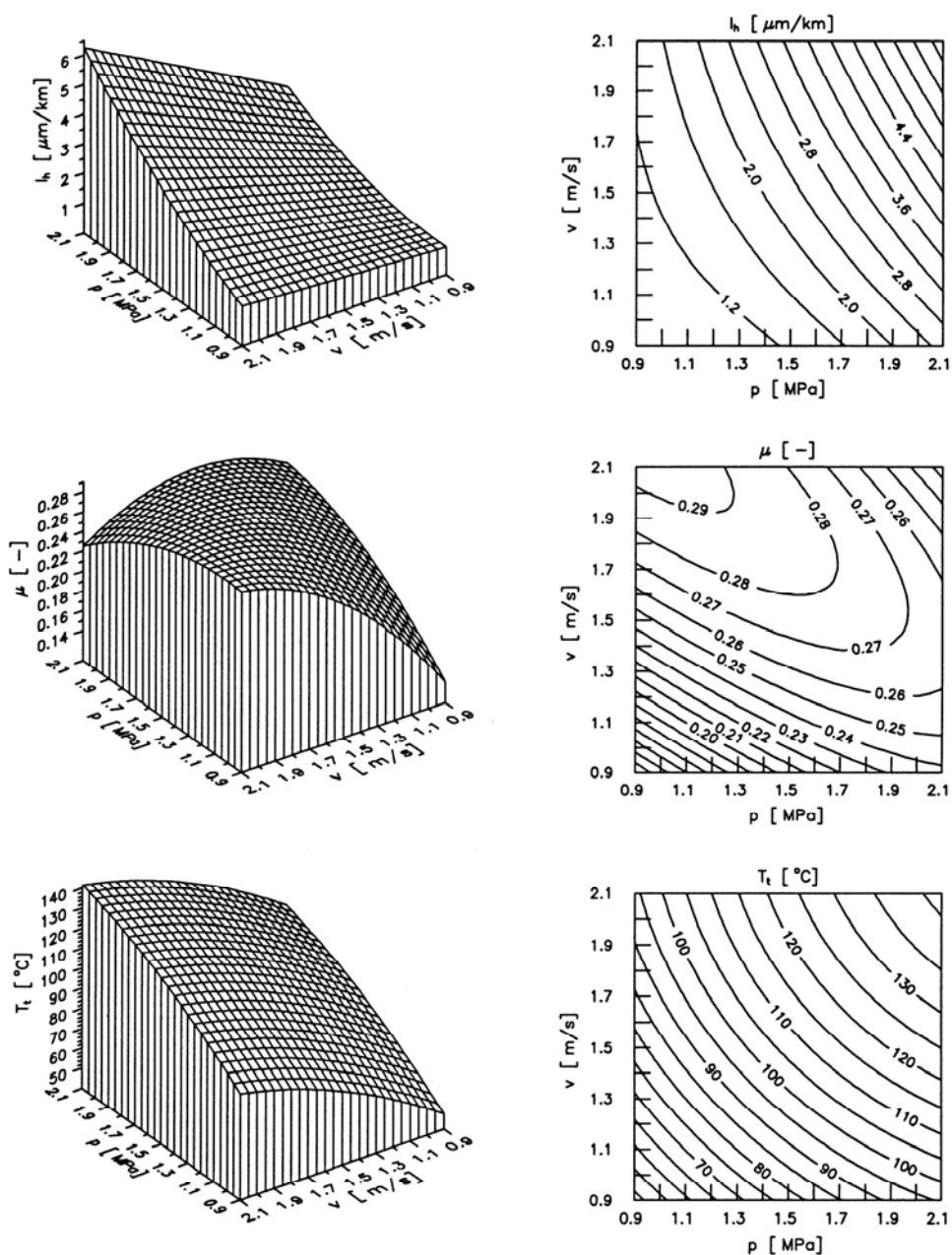
Z prezentowanych wykresów wynika, że ze zwiększeniem chropowatości stalowego współpartnera ślizgowego (od $Ra = 0,35 \mu\text{m}$ do $Ra = 0,85 \mu\text{m}$) następuje nieznaczne zmniejszenie wartości współczynnika tarcia μ , ale jednocześnie zwiększa się intensywność zużycia kompozytu I_h . W gładkich powierzchniach stalowego elementu współpracującego intensywność zużycia kompozytu I_h przebiega bardziej stromo (tzn. wartości I_h szybciej zwiększają się razem z parametrem ruchowym), zwłaszcza ze wzrostem nacisku jednostkowego p . Także większy jest wzrost temperatury tarcia T_t w przypadku bardziej gładkich powierzchni stalowego elementu współpracującego, szczególnie dla dużych wartości p oraz v . Takie zmiany właściwości tribologicznych skojarzenia ślizgowego wraz ze wzrostem gładkości powierzchni stalowego współpartnera wynikają z rosnącego udziału oddziaływań adhezyjnych podczas tarcia. Oddziaływania te intensyfikują się wraz ze zwiększaniem się nacisku jednostkowego, co jest przyczyną większych wartości μ oraz T_t . Stosunkowo małe wartości I_h przy gładkich powierzchniach stalowego elementu współpracującego, wynikają z mniejszej wrażliwości kompozytu na zużycie adhezyjne na skutek oddziaływania napełniacza (zwłaszcza proszku PTFE zmniejszającego adhezję i napełniacza szklanego wzmacniającego POM).



Rys. 7.13. Intensywność zużywania I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$], wartość współczynnika tarcia μ oraz temperatura T_t [$^{\circ}\text{C}$] powierzchni stalowego elementu współpracującego podczas tarcia technicznie suchego kompozytu nr 14 po powierzchni stali o parametrze chropowatości $Ra = 0,35 \mu\text{m}$, w zależności od nacisku jednostkowego p [MPa] oraz prędkości ślizgania v [m/s]



Rys. 7.14. Intensywność zużywania I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$], wartość współczynnika tarcia μ oraz temperatura T_t [°C] powierzchni stalowego elementu współpracującego podczas tarcia technicznie suchego kompozytu nr 14 po powierzchni stali o parametrze chropowatości $Ra = 0,60 \mu\text{m}$, w zależności od nacisku jednostkowego p [MPa] oraz prędkości ślizgania v [m/s]



Rys. 7.15. Intensywność zużywania I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$], wartość współczynnika tarcia μ oraz temperatura T_t [$^{\circ}\text{C}$] powierzchni stalowego elementu współpracującego podczas tarcia technicznie suchego kompozytu nr 14 po powierzchni stali o parametrze chropowatości $Ra = 0,85 \mu\text{m}$, w zależności od nacisku jednostkowego p [MPa] oraz prędkości ślizgania v [m/s]

W zakresie jednocześnie dużych wartości p i v ($p > 1,5$ MPa, $v > 1,5$ m/s) współczynnik tarcia zmniejsza się. Przyczyną tego jest wysoka temperatura tarcia, wynikająca z dużych wymuszeń zewnętrznych, wskutek czego zmniejsza się wytrzymałość matrycy kompozytu na ścinanie i tym samym zmniejsza się adhezyjna składowa siły tarcia. Stosunkowo duże zużycie w omawianym zakresie warunków tarcia dodatkowo jest spowodowane zużyciem cieplnym matrycy kompozytu. Wskazywać na to może wysoka temperatura występująca podczas tarcia $T_t > 135$ °C, w której mniejsze sferolity mogą ulegać topnieniu (pkt 3.3.3). Opisane efekty przejawiają się jeszcze wyraźniej przy gładkich powierzchniach stalowego współpracującego elementu, co może tylko potwierdzać podaną interpretację. Naturalnie, omawiane skojarzenie ślizgowe w podanym wcześniej zakresie wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia, ze względu na dużą wartość intensywności zużywania kompozytu i wysoką temperaturę tarcia, nie powinno być stosowane w praktyce eksploatacyjnej.

7.3.7. OPTYMALNE WARUNKI TARCIA BADANEGO KOMPOZYTU

Jeśli przyjmując intensywność zużywania liniowego kompozytu za kryterium oceny właściwości tribologicznych omawianego skojarzenia ślizgowego, to minimalna wartość I_h występuje dla $Ra \leq 0,35$ μm oraz z jednocześnie małymi wartościami nacisku jednostkowego do $p \approx 0,9$ MPa i prędkości ślizgania do $v \approx 0,9$ m/s. W wymienionym zakresie wartości parametrów tarcia I_h nie przekracza 0,1 $\mu\text{m}/\text{km}$ (rys. 7.13). Z kolei, jeśli przyjmując za kryterium oceny minimalną wartość współczynnika tarcia, to występuje on również przy małych jak poprzednio wartościach nacisku jednostkowego i prędkości ślizgania, ale przy wartości parametru chropowatości $Ra \approx 0,85$ μm , (rys. 7.15). W tych warunkach współczynnik tarcia jest mniejszy od 0,14. Wynika z tego, że nie można określić takich wartości parametrów procesu tarcia, w których są spełnione jednocześnie oba wymienione kryteria, gdyż występują one dla różnych wartościach parametru chropowatości stalowego elementu. Określenie optymalnych warunków tarcia, w których omawiany kompozyt POM (nr 14) charakteryzuje się korzystnymi właściwościami tribologicznymi, możliwe jest jedynie na zasadzie kompromisu – optymalizacji wielokryterialnej (polioptymalizacji).

Polioptymalizację dwóch funkcji kryterialnych $I_h = f(p, v, Ra)$ i $\mu = f(p, v, Ra)$ skojarzenia ślizgowego kompozyt nr14/stal C45 przeprowadzono za pomocą programu POLIOPT [259]. Realizowano ją jako minimalizację sumy ważonej funkcji kryterialnych – funkcji celu (5.27). Polioptymalizację parametrów tarcia prowadzono dla punktu startowego:

$$p = 1,0 \text{ MPa}, \quad v = 1,0 \text{ m/s}, \quad Ra = 0,5 \text{ } \mu\text{m} \quad (7.7)$$

oraz następujących ograniczeń nierównościowych wynikających z warunku dopuszczalnego zakresu stosowania podanych funkcji:

Nr kol.	w zapisie ogólnym	w zapisie formalnym	
1	$p > 0,90$ MPa	$og_n[1] = x[1] - 0,9$	(7.8)
2	$p < 2,10$ MPa	$og_n[2] = 2,1 - x[1]$	
3	$v > 0,90$ m/s	$og_n[3] = x[2] - 0$	
4	$v < 2,10$ m/s	$og_n[4] = 2,1 - x[2]$	
5	$Ra > 0,35$ mm	$og_n[5] = x[3] - 0,35$	
6	$Ra < 0,85$ mm	$og_n[6] = 0,85 - x[3]$	

Wyniki obliczeń optymalizacyjnych zestawiono w tabeli 7.12. Wartość współczynnika wagi zmieniano co 0,1 począwszy od $w' = 0$, gdy decyduje kryterium $I_{h(\min)}$, poprzez wartości pośrednie, aż do $w' = 1$, gdy decyduje kryterium $\mu_{(\min)}$, stanowiące zbiór rozwiązań Pareto (pkt 5.1.4).

Tabela 7.12. Wyniki obliczeń polioptymalizacyjnych warunków tarcia technicznie suchego skojarzenia ślizgowego: kompozyt POM nr 14*/stal C45

Współczynnik wagi	Kryterium 1	Kryterium 2	Funkcja celu	Parametry ruchowe tarcia		
	I_h [$\mu\text{m}/\text{km}$]	μ [-]		$x[1]$ p [MPa]	$x[2]$ v [m/s]	$x[3]$ Ra [$\mu\text{m}/\text{km}$]
0,00	0,086	0,086	0,086	0,899	0,900	0,349
0,10	0,087	0,20	0,098	0,899	0,900	0,349
0,20	0,096	0,21	0,12	0,898	0,928	0,350
0,30	0,087	0,20	0,12	0,900	0,900	0,349
0,40	0,087	0,20	0,13	0,900	0,900	0,350
0,50	0,087	0,20	0,15	0,900	0,900	0,350
0,60	0,088	0,20	0,16	0,900	0,900	0,350
0,70	0,088	0,20	0,17	0,900	0,900	0,350
0,80	0,088	0,20	0,18	0,900	0,900	0,350
0,90	0,088	0,20	0,19	0,900	0,900	0,350
1,00	0,920	0,13	0,13	0,900	0,900	0,851

*) Skład chemiczny kompozytu nr 14 podano w tabeli 6.1.

Korzystając z charakterystyk tribologicznych, można też wyznaczyć graniczne wartości parametrów ruchowych (np. p oraz v), dla dopuszczalnych wartości wskaźników charakteryzujących właściwości tribologiczne (I_h , μ , T_t). Na przykład zakładając, że właściwości tribologiczne projektowanego węzła ślizgowego scharakteryzowane są przez $I_h \leq 1,6 \mu\text{m}/\text{km}$, $\mu \leq 0,22$ oraz $T_t \leq 85 \text{ }^\circ\text{C}$, wówczas, korzystając z wykresów na rysunkach 7.13–7.15, można określić graniczne parametry ruchowe, które zdeterminowane są zadaną wartością współczynnika tarcia $\mu = 0,22$. Ze względu na dopuszczalną wartość μ oraz T_t należy przyjąć chropowatość stalowego elementu równą $Ra = 0,85 \mu\text{m}$ (rys. 7.15). Z wykresu $\mu = f(p, v)$ na rysunku 7.15 można odczytać graniczny

zakres wartości parametrów ruchowych, leżący poniżej izolinii $\mu = 0,22$, gdzie największą wartością nacisku jednostkowego jest $p = 1,7$ MPa dla $v = 0,9$ m/s. Jednak wraz ze zwiększeniem prędkości ślizgania, aż do $v \approx 1,33$ m/s, graniczna wartość nacisku jednostkowego zmniejsza się do $p = 0,9$ MPa.

W przypadku istniejących rozwiązań konstrukcyjnych węzłów ślizgowych, wartości wymuszeń zewnętrznych, jak np. p i v , są zwykle określone przez wymiary elementów ślizgowych oraz warunki ich eksploatacji. Chcąc dobrać odpowiednie materiały na te elementy, np. ze względu na ich wymaganą trwałość lub dopuszczalne opory ruchu (albo chcąc określić trwałość lub opory ruchu dla zastosowanego już skojarzenia ślizgowego), należy wyznaczyć z charakterystyk tribologicznych wartości I_h oraz μ . Zakładając, że w rozważanym węźle ślizgowym powierzchnia ślizgowa stalowego elementu współpracującego ma chropowatość o parametrze $Ra = 0,85$ μm , a z wymiarów elementów współpracujących i warunków eksploatacji wynikają: $p = 1,5$ MPa, oraz $v = 1,1$ m/s, to, korzystając z charakterystyk na rysunku 7.15, odczytujemy, że w zadanych warunkach tarcia: $I_h \approx 1,4$ $\mu\text{m}/\text{km}$, a $\mu \leq 0,24$. Jeżeli w otoczeniu węzła ślizgowego jest temperatura pokojowa, to podczas dobrego odprowadzania ciepła z węzła temperatura tarcia nie powinna przekraczać 90–95 °C.

8. BADANIA FIZYKOCHEMICZNE KOMPOZYTÓW POM

W ocenie kompozytów ślizgowych na osnowie polimerów termoplastycznych, poza ich właściwościami tribologicznymi, ważne znaczenie mają również ich właściwości fizyko mechaniczne [208, 306]. Zależą one w dużej mierze od własności i właściwości polimeru bazowego, ponieważ polimerowa matryca łączy poszczególne składniki w całość [303]. Istotne zatem są jej: wytrzymałość mechaniczna, moduł sprężystości, granica plastyczności, zdolność do orientacji i rekrytalizacji w wyniku oddziaływań wymuszeń zewnętrznych itp. Własności te z kolei są silnie skorelowane ze strukturą nadcząsteczkową polimeru [105–108]. Na przykład, większy stopień krystaliczności oraz małe rozmiary krystalitów i sferolitów poprawiają własności wytrzymałościowe, a także na ogół polepszają zarówno właściwości tribologiczne polimerów semikrystalicznych, jak i kompozytów tworzonych na ich osnowie (pkt 3.3.4). W kolejnych podrozdziałach przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych i strukturalnych kompozytów POM. Badania te były pomocne w wyjaśnieniu procesów zachodzących podczas tarcia oraz w interpretacji mechanizmu tarcia i procesu zużywania badanych kompozytów we współpracy ze stalowym elementem w warunkach tarcia technicznie suchego.

8.1. GĘSTOŚĆ KOMPOZYTÓW

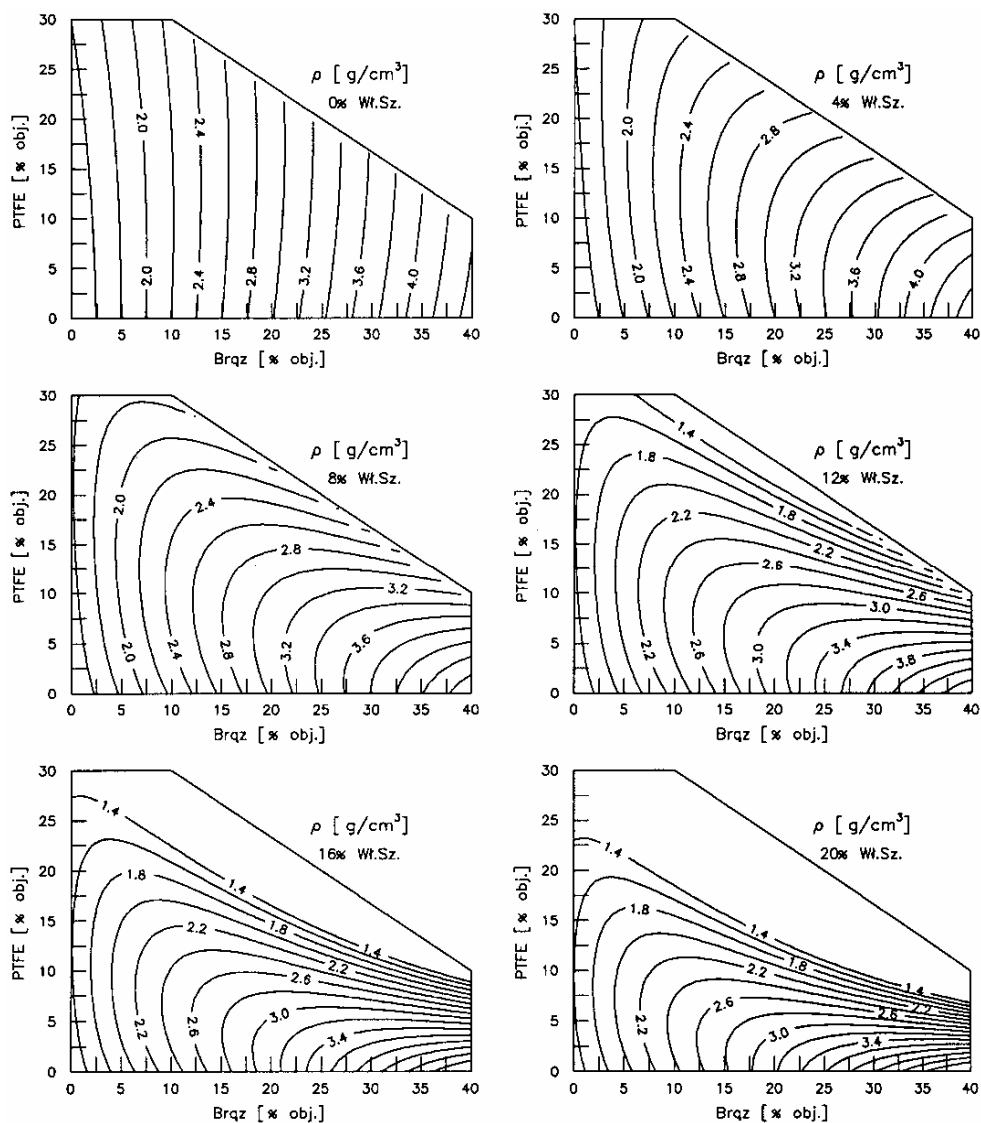
Gęstość materiałów, poza przydatnością do obliczania masy elementów wykonywanych z danego materiału, jest wykorzystywana do wyznaczania jego gęstości i innych wielkości fizycznych, chemicznych lub różnych wskaźników odnoszących się do rozważanych właściwości (wytrzymałościowe, cieplne itp.) [79]. Obliczona teoretycznie gęstość kompozytu, na podstawie składu chemicznego (udziału ilościowego poszczególnych komponentów o znanych gęstościach), może się znacznie różnić od jej rzeczywistej wartości. Przyczyn tego może być co najmniej kilka. Kształt i wielkość cząsteczek napełniaczy wpływa na ich upakowanie w matrycy polimerowej, na porowatość kompozytu itp. Natomiast parametry przetwórstwa wpływają na stopień

krystaliczności matrycy polimerowej lub innych składników polimerowych kompozytu (np. PTFE), a także wpływają na stopień degradacji makrocząsteczek polimeru, w wyniku oddziaływań cieplnych i mechanicznych podczas przygotowywania mieszanek kompozytów i ich późniejszego procesu wtrysku [104, 303]. Ze względu na możliwość istotnej różnicy między rzeczywistą gęstością i jej wartością wyznaczoną na podstawie obliczeń teoretycznych przeprowadzono laboratoryjne pomiary gęstości badanych kompozytów POM.

Tabela 8.1. Wyniki pomiarów i funkcja regresji gęstości kompozytów POM oraz ich ocena statystyczna

Wyniki pomiarów gęstości kompozytów ρ_k [g/cm ³]					Współczynniki funkcji regresji test <i>t</i> -Studenta		
Materiał	I	II	III	$\rho_{k(sr)}$	Symbol	b_k	t_k
1	1,399	1,402	1,411	1,404	b_1	0,014044	196,695
2	1,660	1,666	1,678	1,668	b_2	0,028733	17,601
3	5,886	5,891	5,902	5,893	b_3	0,084450	213,482
4	1,544	1,556	1,559	1,553	b_4	0,046078	18,103
5	1,491	1,495	1,505	1,497	b_5	-0,000115	4,646
6	3,730	3,741	3,749	3,740	b_6	0,000110	12,724
7	1,428	1,431	1,443	1,434	b_7	-0,000338	9,733
8	3,613	3,662	3,628	3,621	b_8	0,0	–
9	1,576	1,580	1,590	1,582	b_9	-0,004331	6,626
10	3,850	3,855	3,866	3,857	b_{10}	0,0	–
11	2,911	2,915	2,928	2,918	b_{11}	-7,896E-6	23,090
12	1,542	1,545	1,557	1,548	b_{12}	0,000059	6,447
13	3,032	3,040	3,051	3,041	b_{13}	-0,001261	18,579
14	2,942	2,948	2,957	2,949	b_{14}	0,000021	19,513
15	2,768	2,772	2,782	2,774	test	$t_{kr} = 12,706$	
					<i>t</i> -Studenta:	$\nu = N - N_b = 1$	
Test istotności $F > F_{kr}$ stopień swobody licznika $\nu_1 = N - 1$ stopień swobody mianownika: $\nu_2 = N - N_b$ wartość krytyczna funkcji <i>F</i> , dla $\alpha = 0,05$ F_{kr} wartość obliczona funkcji testowej <i>F</i>					11 3 8,77 39601		
Test adekwatności $F < F_{kr}$ stopień swobody licznika $\nu_1 = N - N_b$ stopień swobody mianownika $\nu_2 = N(r - 1)$ wartość krytyczna funkcji <i>F</i> , dla $\alpha = 0,05$ F_{kr} wartość obliczona funkcji testowej <i>F</i>					3 30 2,69 2,465		
Odchylenie standardowe wyników pomiarów $S(y)$ funkcji regresji $S(y - \hat{y})$					0,00807 0,00327		
Przedział ufności: wyników pomiarów, dla $\nu = N \cdot (r - 1)$: $t_{kr} \cdot S(y)$ funkcji regresji, dla $\nu = N_w - N_b$: $t_{kr} \cdot S(y - \hat{y})$					0,0165 0,0104		
Współczynnik korelacji wielowymiarowej wartość krytyczna, dla $\alpha = 0,05$ R_{kr} wartość obliczona <i>R</i>					0,961 0,999997		

Wyniki pomiarów gęstości badanych kompozytów i ich ocenę statystyczną przedstawiono w tabeli 8.1. W tabeli tej podano również obliczone wartości współczynników funkcji regresji, opisującej zależność gęstości kompozytów od ich składu, wraz z jej testami statystycznymi i oceną statystyczną. Jako wielowymiarową funkcję regresji przyjęto zredukowany wielomian uproszczony (5.17).



Rys. 8.1. Gęstość ρ [g/cm³] kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i proszku brązu, o stałej zawartości napełniacza szklanego, równej: 0, 4, 8, 12, 16 i 20% objętościowo

Na podstawie funkcji regresji sporządzono wykresy warstwicowe (rys. 8.1), ilustrujące zmianę wartości ρ_{sr} kompozytów w zależności od ilościowego udziału proszku PTFE i proszku brązu, przy ustalonych ilościach napelnacza szklanego, wynoszących kolejno: 0; 4; 8; 12; 16; 20% objętościowo.

8.2. BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE

Badania krystalograficzne miały na celu określenie wpływu stosowanych napelnaczy na stopień krystaliczności i wielkość krystalitów Tarnoformu 300, jako matrycy tworzonych kompozytów. Badania obejmowały wpływ różnych zestawień składu kompozytów zarówno ze względu na rodzaj napelnaczy, jak i ich ilościowy udział. Stopień krystaliczności niemodyfikowanego Tarnoformu określono wykorzystując zależność między gęstością polimeru i zawartością w nim fazy krystalicznej [286], według wzoru

$$Kr = \frac{(\rho - \rho_a)\rho_k}{(\rho_k - \rho_a)\rho} 100\% \quad (8.0)$$

w którym: ρ – gęstość badanego polimeru, ρ_a – gęstość fazy amorficznej polimeru ($Kr = 0\%$), ρ_k – gęstość fazy krystalicznej polimeru ($Kr = 100\%$).

Do obliczeń wartości ρ_a i ρ_k przyjęto według danych z literatury

- gęstość POM (kopolimeru) amorficznego $\rho_a = 1,3197 \text{ g/cm}^3$, według [285],
- gęstość POM krystalicznego $\rho_k = 1,4920 \text{ g/cm}^3$, według [85].

Gęstość Tarnoformu, wynoszącą $\rho = 1,4040 \text{ g/cm}^3$, określono metodą kolumny gradientowej. Kolumna napelniona była roztworem ZnCl_2 o zakresie gęstości $1,3481\text{--}1,4420 \text{ g/cm}^3$. Odpowiadająca temu różnica wysokości w kolumnie wynosiła 402 mm. Dawało to sporą czułość kolumny, równą $0,0002 \text{ g/cm}^3$ na 1 mm wysokości kolumny, a więc także dużą dokładność określenia wartości stopnia krystaliczności. Podstawiając dane do wzoru (8.0), otrzymano stopień krystaliczności polioksymetylenu nienapelnionego (Tarnoformu) $Kr_{\text{POM}} = 52\%^1$.

Do wyznaczenia stopnia krystaliczności polioksymetylenowej matrycy badanych kompozytów wykorzystano metodę dyfraktometryczną. Badania prowadzono na dyfraktometrze DRON-2 w promieniowaniu Co filtrowanym Fe z napięciem przyspieszającym 40 kV i natężeniem prądu anodowego 6 mA. Dyfraktogramy do analizy jakościowej wykonano metodą zapisu ciągłego z prędkością licznika scyntylicyjnej-

¹ Badania przeprowadzono w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie.

go 2 [°/min]. Badaniom dyfraktometrycznym poddano produkty wyjściowe POM, proszek PTFE, proszek brązu i napełniacz szklany (stanowiące następnie wzorce w badaniach kompozytów POM) oraz wykonane z tych składników kompozyty². Dyfraktogramy poszczególnych składników i niektórych kompozytów przedstawiono w pracy [42].

Odległości międzypłaszczyznowe d obliczono z położen kątowych maksimum refleksów dyfrakcyjnych, zgodnie z prawem Bragga

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (8.1)$$

w którym: n – rząd odbicia (liczba całkowita), λ – długość fali użytego promieniowania, $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ dla Co, Θ – kąt maksimum dyfrakcyjnego, D – odległość między płaszczyznami dyfrakcyjnymi w \AA .

Z analizy jakościowej produktów wyjściowych wynika, że POM, PTFE oraz brąz zawierają fazy krystaliczne (występują refleksy dyfrakcyjne), natomiast napełniacz szklany, który ma strukturę amorficzną nie wywołuje refleksów dyfrakcyjnych. Intensywność linii dyfrakcyjnych wzorca Tarnoformu 300, dla którego wyznaczono stopień krystaliczności z zależności (8.0), jest taka sama jak materiału 1. Świadczy to o występowaniu tego samego stopnia krystaliczności wynoszącego 52%. Pomiary ilościowego udziału fazy krystalicznej i wielkości krystalitów POM wykonano metodą krokową z przesuwem $0,1^\circ$ i czasem zliczeń 10 s na każdym kroku. W obliczeniach ilości fazy krystalicznej uwzględniono duże zróżnicowanie współczynników masowych adsorpcji, wynoszących 6,4 dla POM, 14 dla PTFE i $109 \text{ cm}^2/\text{g}$ dla brązu. Określając wielkości krystalitów POM, uwzględniono poprawki na składową $K_{\omega 2}$ dubletu K_{α} i poszerzenie aparaturowe linii dyfrakcyjnych.

Wyniki obliczeń odległości międzypłaszczyznowych d , intensywność I linii dyfrakcyjnych próbek badanych kompozytów oraz dane wzorcowe i tablicowe poszczególnych składników kompozytów zestawiono w tabeli 8.2. Preparat wyjściowy brązu, obok linii dyfrakcyjnych odpowiadającym Cu i Pb (kolumna 23–26 w tab. 8.2) ma linie innych związków, co wynika z zanieczyszczeń brązu pierwiastkami śladowymi. Słabe linie dyfrakcyjne wskazują, że miedź jest silnie zdefektowana. Wynika to ze sposobu otrzymywania proszku brązu przez jego rozdrabnianie w młynie kulowym. W próbkach kompozytów podczas ich przetwórstwa Cu ulega rekryształizacji, o czym świadczy wzrost intensywności I w stosunku do wzorca (wiersze 16, 20 i 26 w tab. 8.2).

W tabeli 8.3 zostały zawarte wyniki badań krystalograficznych, gdzie w kolumnie 4 przedstawiono wielkości krystalitów D polioksymetylenu występujące w poszczególnych kompozytach. W kolumnie 3 podano natomiast wyznaczone względne pro-

² Badania przeprowadzono w Oddziale Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu.

centowe udziały fazy krystalicznej w kompozytach δKr odniesione do fazy krystalicznej materiału nr 1, tj. nienapełnionego POM, przyjmując udział fazy krystalicznej w POM za 100%. Na podstawie stopnia krystaliczności nienapełnionego Tarnoformu ($Kr_{POM} = 52\%$) obliczono wartości stopnia krystaliczności Kr polioksymetylenu zawartego w poszczególnych kompozytach, a także bezwzględny procentowy udział fazy krystalicznej Kr_k polioksymetylenu w tychże kompozytach (podane odpowiednio w kolumnach 5 i 6 w tab. 8.3), według następujących zależności:

Tabela 8.2. Odległości międzypłaszczyznowe d oraz intensywność I próbek badanych kompozytów w zależności od ich składu

Lp.	d [Å]	Intensywności I badanych próbek															Dane wzorcowe składników						Dane tablicowe			
		Numer badanego materiału															POM		PTFE		brąz		Cu		Pb	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
1	4,950	–	140	–	–	120	–	–	25	70	–	15	60	–	20	15	–	–	4,980	300	5,920	3	–	–	–	–
2	3,900	210	180	10	170	200	40	160	30	150	45	50	170	50	40	60	3,900	310	–	–	–	–	–	–	–	–
3	3,060	–	–	30	–	–	20	–	15	–	15	10	–	15	10	10	–	–	–	–	3,070	15	–	–	–	–
4	2,940	–	–	10	–	–	7	–	4	–	4	5	–	5	3	3	–	–	–	–	2,950	40	–	–	–	–
5	2,860	–	5	40	–	4	30	–	20	3	20	30	5	25	20	20	–	–	2,820	9	2,860	7	–	–	2,85	100
6	2,810	–	–	10	–	–	3	–	1	–	1	–	–	1	1	–	–	–	–	–	2,813	1	–	–	–	–
7	2,750	–	–	5	–	–	1	–	1	–	–	–	–	1	–	–	–	–	–	–	2,742	3	–	–	–	–
8	2,630	–	–	5	–	–	5	–	10	–	8	10	–	10	10	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
9	2,601	80	25	–	25	50	10	30	10	20	7	10	40	10	10	10	2,605	85	–	–	–	–	–	–	–	–
10	2,508	–	–	10	–	–	–	–	1	–	–	–	–	–	1	–	–	–	–	–	2,480	7	–	–	–	–
11	2,469	–	–	25	–	–	15	–	10	–	10	15	5	10	10	10	–	–	–	–	–	–	–	–	2,47	50
12	2,442	–	10	–	–	8	–	–	1	3	–	–	–	–	–	–	–	–	2,420	30	–	–	–	–	–	–
13	2,373	–	–	5	–	–	3	–	–	–	–	–	3	–	1	–	–	–	–	–	2,379	2	–	–	–	–
14	2,258	8	3	–	2	3	–	2	–	1	–	–	4	–	–	–	2,258	8	–	–	–	–	–	–	–	–
15	2,192	–	10	–	–	8	–	–	–	5	–	3	–	–	–	–	–	–	2,179	30	–	–	–	–	–	–
16	2,090	–	–	120	–	–	110	–	90	–	70	100	–	90	70	70	2,090	3	–	–	2,090	35	2,080	100	–	–
17	2,198	3	2	–	–	2	2	1	3	–	–	–	3	–	1	–	1,988	3	–	–	2,006	2	–	–	–	–
18	1,888	30	10	–	10	15	–	10	–	5	3	2	15	5	5	5	1,893	32	–	–	1,964	2	–	–	–	–
19	1,863	–	–	5	–	–	1	–	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,840	6	1,852	5	–	–	–	–
20	1,809	–	–	60	–	–	40	–	35	–	20	40	40	30	25	25	–	–	–	–	1,809	13	1,810	53	–	–
21	1,750	–	–	10	–	–	10	–	5	–	3	7	–	5	5	5	–	–	1,776	3	1,750	1	–	–	1,74	50
22	1,700	10	–	5	5	7	3	5	1	–	–	–	7	–	–	–	1,700	10	1,695	3	1,722	4	–	–	–	–
23	1,541	–	–	3	–	–	2	–	1	–	–	2	–	–	–	–	–	–	–	–	1,634	3	–	–	–	–
24	1,492	–	–	10	–	–	7	–	3	–	1	5	–	3	3	4	–	–	–	–	1,499	3	–	–	1,49	50
25	1,428	–	–	3	–	–	2	–	2	–	1	1	–	1	–	1	–	–	1,360	3	1,473	3	–	–	–	–
26	1,279	–	–	30	–	–	20	–	20	–	10	20	–	15	15	15	–	–	1,300	9	1,280	6	1,277	33	–	–

Tabela 8.3. Wyniki badań krystalograficznych kompozytów POM oraz współczynniki funkcji regresji mierzonych wielkości

Nr materiału	Wyniki badań krystalograficznych					Współczynniki wielowymiarowe Funkcji regresji							
	U_v [%]	δKr [-]	D [%]	Kr [%]	Kr_k [%]	Symbol	D [nm]		Kr [%]		Kr_k [%]		
	2	3	4	5	6	7	b_k	t_k	b_k	t_k	b_k	t_k	
1	100	1,0	15,5	52,00	52,00	b_1	0,154763	87,722	0,537972	14,098	0,530060	23,015	
2	64	0,9219	17,0	47,94	30,68	b_2	0,0	–	2,667902	3,663	1,502729	3,419	
3	40	0,6000	9,5	31,20	12,48	b_3	0,055434	15,820	0,977902	4,773	0,553171	4,474	
4	76	0,7763	14,7	40,37	30,68	b_4	-1,541437	12,527	4,946848	3,698	3,320813	4,113	
5	82	0,8537	17,1	44,39	36,40	b_5	0,003052	31,288	-0,034321	2,985	-0,024046	3,466	
6	70	0,4857	12,6	25,26	17,68	b_6	0,0	–	-0,019556	4,471	-0,016973	6,430	
7	88	0,8182	18,4	42,55	37,44	b_7	0,021911	13,711	-0,064086	3,500	-0,048267	4,368	
8	52	0,9038	14,3	47,00	24,44	b_8	0,013821	4,523	0,0	–	0,0	–	
9	70	0,7143	14,1	37,14	26,00	b_9	0,149201	8,674	-0,824910	3,451	-0,533663	3,699	
10	58	0,8448	13,1	43,93	25,48	b_{10}	0,015466	13,117	0,0	–	0,0	–	
11	68	0,6323	14,1	32,88	22,36	b_{11}	-0,000204	3,652	0,0	–	0,0	–	
12	80	0,9375	14,7	48,75	39,00	b_{12}	-0,002163	9,103	0,011131	3,271	0,007223	3,517	
13	72	0,5833	14,7	30,33	21,84	b_{13}	-0,000823	4,412	0,0	–	0,0	–	
14	60	0,6000	13,9	31,20	18,72	b_{14}	0,0	–	0,0	–	0,0	–	
15	70	0,6114	14,1	31,94	22,36	$\nu = N - N_b = 4$ $t_{kr} = 2,776$		$\nu = N - N_b = 6$ $t_{kr} = 2,447$		$\nu = N - N_b = 6$ $t_{kr} = 2,447$			

$$Kr = \frac{\delta Kr}{U_v} 100\% \quad (8.2)$$

$$Kr_k = \frac{\delta Kr}{100} Kr_{\text{POM}} \quad (8.3)$$

gdzie: δKr – procentowy udział fazy krystalicznej POM w kompozycie po założeniu 100% krystaliczności nienapełnionego POM (materiał nr 1), U_v – procentowy udział objętościowy POM w kompozycie, Kr – stopień krystaliczności POM zawartego w kompozycie, Kr_k – procentowy udział fazy krystalicznej POM w kompozycie, Kr_{POM} – stopień krystaliczności nienapełnionego POM, wynoszący 52%.

W tabeli 8.3 podano także współczynniki b_i wielowymiarowych funkcji regresji omawianych wielkości (D , Kr , Kr_k), o postaci zredukowanych wielomianów uproszczonych określonej wzorem (5.17), a ich ocenę statystyczną przedstawiono w tabeli 8.4.

Na podstawie tych funkcji sporządzono wykresy warstwiczne, przedstawiające wpływ ilości proszku PTFE i proszku brązu (dla ustalonych ilości napełniacza szklanego: 0; 4; 8; 12; 16; 20% objętościowo) na wartości D , Kr i Kr_k , które pokazano na rysunkach 8.2–8.4.

Tabela 8.4. Ocena statystyczna wyników badań i funkcji regresji w badaniach krystalograficznych

Testy statystyczne i ocena statystyczna wyników badań i funkcji regresji	Wielowymiarowe funkcje regresji		
	(wg tab. 8.3)		
	D	Kr	Kr_k
Test istotności $F > F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N - 1$	10	8	8
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N - N_b$	4	6	6
wartość krytyczna F ($\alpha = 0,05$) F_{kr}	5,96	5,15	5,15
wartość obliczona funkcji test F	147	7	31
Odchylenie standardowe			
funkcji regresji $S(y - \hat{y})$	0,018	2,478	1,495
Przedział ufności			
funkcji regresji, dla $\nu = N_w - N_b$ $t_{kr} \cdot S(y - \hat{y})$	0,228	1,058	3,659
Współczynnik korelacji wielowymiarowej			
wartość krytyczna, dla $\alpha = 0,05$ R_{kr}	0,930	0,867	0,867
wartość obliczona R	0,99864	0,95041	0,98819

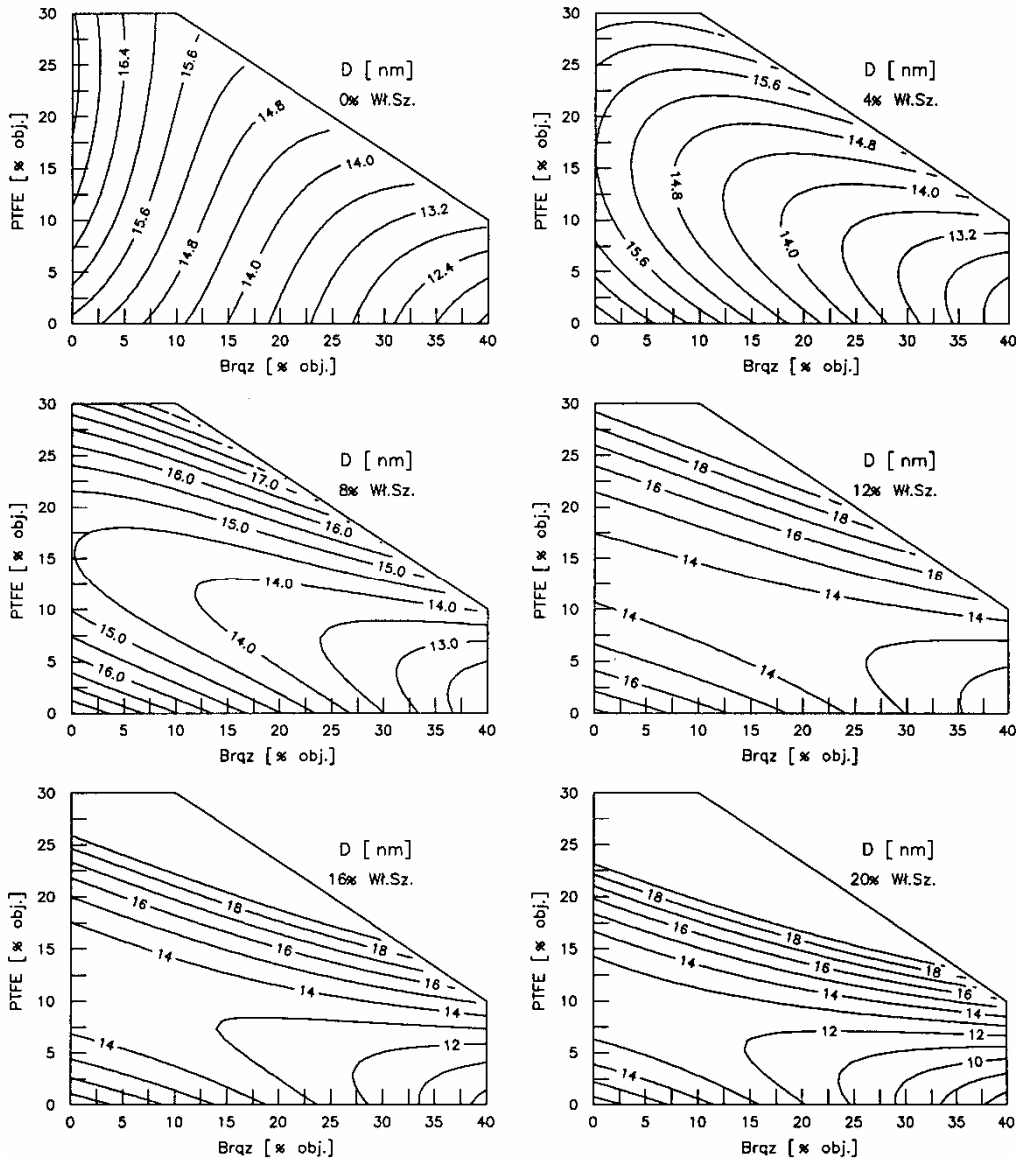
W kompozytach bez napelniacza szklanego wzrost ilości proszku PTFE powoduje zwiększenie wielkości krystalitów POM z 15,5 nm do 17 nm. Natomiast wzrost ilości proszku brązu zmniejsza ich wielkość, nawet do 9,5 nm przy jego zawartości 60% objętościowo (tab. 8.1 i rys. 8.2). Jednoczesne wprowadzenie obu tych napelniaczy daje efekt pośredni, tzn. PTFE osłabia wpływ brązu zmniejszający wielkość krystalitów POM. Napelniacz szklany w kompozytach z POM zwiększa wielkość krystalitów POM do 18,7 nm, przy jego ilości około 12% objętościowo, a następnie po dalszym wzroście jego udziału następuje nieznaczne zmniejszenie wielkości krystalitów POM do około 14,7 nm. Napelniacz szklany łącznie z pozostałymi napelniaczami powoduje nieznaczne tylko zmniejszenie wyjściowej wielkości krystalitów POM do 13–14,7 nm. Zmienia on jednak charakter oddziaływań proszku PTFE i proszku brązu na wielkość krystalitów POM w porównaniu do ich oddziaływania w kompozytach bez napelniacza szklanego. W kompozytach POM z napelniaczem szklanym i proszkiem PTFE wraz ze wzrostem ilości proszku PTFE początkowo następuje zmniejszanie wielkości krystalitów POM, po czym od około 15% objętościowo proszku PTFE wielkość krystalitów wzrasta. Natomiast w kompozytach z proszkiem brązu napelniacz szklany w ilości do 12% objętościowo osłabia oddziaływanie brązu zmniejszające wielkość krystalitów POM. W kompozytach zawierających wszystkie napelniacze wielkość krystalitów zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości napelniacza szklanego, z jednoczesnym – opisanym wcześniej – pośrednim efektem oddziaływań proszku PTFE i proszku brązu na wielkość krystalitów.

Zmiany wartości stopnia krystaliczności Kr polioksymetylenu pokazano na rysunku 8.3, natomiast na rysunku 8.4 przedstawiono udział fazy krystalicznej Kr_k polioksymetylenu w kompozytach POM. Wraz ze wzrostem zawartości proszku PTFE

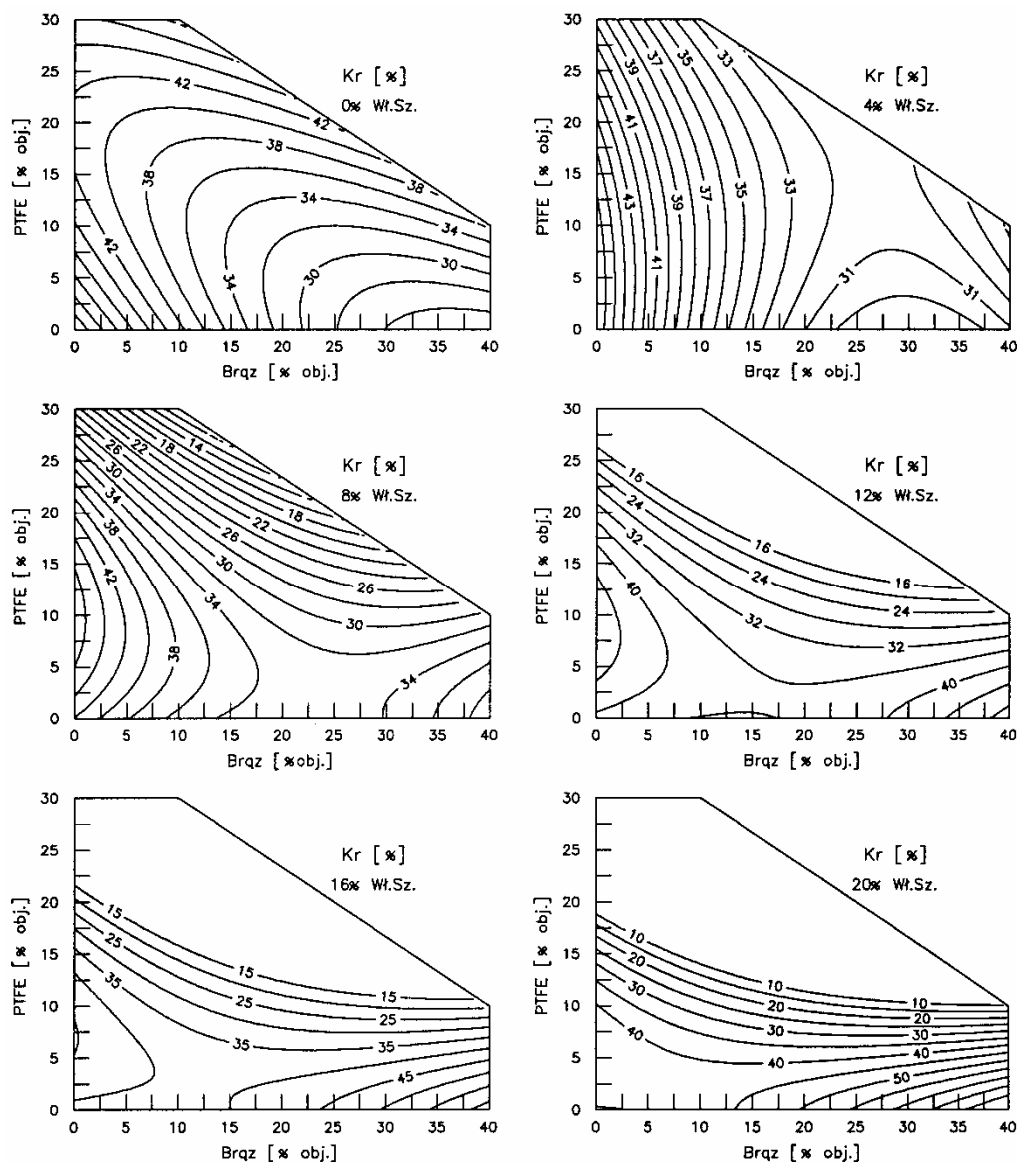
i proszku brązu w kompozytach następuje zmniejszenie wartości Kr matrycy POM. Należy jednak zauważyć, że, podobnie jak w zmianach wielkości kryształów D , również tutaj większy wpływ na zmniejszenie stopnia krystaliczności poliosymetyleny Kr wywiera proszek brązu. Wprowadzenie obu tych napełniaczy jednocześnie do POM powoduje, że przy ilości większej od 10–17% objętościowo proszku PTFE następuje osłabienie oddziaływania proszku brązu zmniejszającego stopień krystaliczności POM, a nawet powoduje nieznaczne zwiększenie jego wartości. Napełniacz szklany w kompozytach z POM również powoduje zmniejszenie Kr , przy czym największe zmiany jego wartości, do $Kr \approx 40\%$, przypadają na 12–16% objętościowo tego napełniacza. W kompozytach POM z proszkiem PTFE i z proszkiem brązu nieduże ilości napełniacza szklanego (ok. 4% objętościowo) powodują, że do około 17% objętościowo proszku brązu zmniejszenie wartości Kr spowodowane jest wzrostem ilości tylko tego napełniacza, natomiast w nieznacznej mierze zależy ono od ilości proszku PTFE w kompozycie. Z kolei przy około 8% objętościowo napełniacza szklanego i przy takim samym jak poprzednio zakresie ilości proszku brązu, można zauważyć zwiększenie wartości Kr nawet o 2–6% wraz ze wzrostem ilości proszku PTFE w zakresie do 5–17% objętościowo.

Z podanych rozważań wynika, że napełniacze wprowadzone w odpowiednich zestawieniach i udziałach ilościowych mogą korzystnie wpływać na strukturę nadcząsteczkową polioksymetylenowej matrycy kompozytu. W rezultacie można otrzymać kompozyty, w których wielkość kryształów POM zmniejsza się, a stopień krystaliczności nie ulega zmniejszeniu. Efekt ten nie jest zgodny z zasadą superpozycji oddziaływań poszczególnych napełniaczy wprowadzanych osobno. Wynika to z wzajemnego oddziaływania napełniaczy na siebie samych i następnie łącznego oddziaływania na matrycę kompozytu (synergia oddziaływania napełniaczy). Częstki proszku brązu i napełniacza szklanego są otoczone pasmami PTFE (co stwierdzono w badaniach mikroskopowych), spełniającymi rolę izolatora cieplnego. Zmienia to kinetykę procesu krystalizacji matrycy POM podczas przetwórstwa kompozytu. Ponadto rodzaj i udział ilościowy napełniaczy ma wpływ na liczbę tworzących się zarodków krystalizacji. Pełne wyjaśnienie kinetyki procesu krystalizacji badanych kompozytów jest ważnym zagadnieniem, jednak znacznie wykraczającym poza zakres tej pracy.

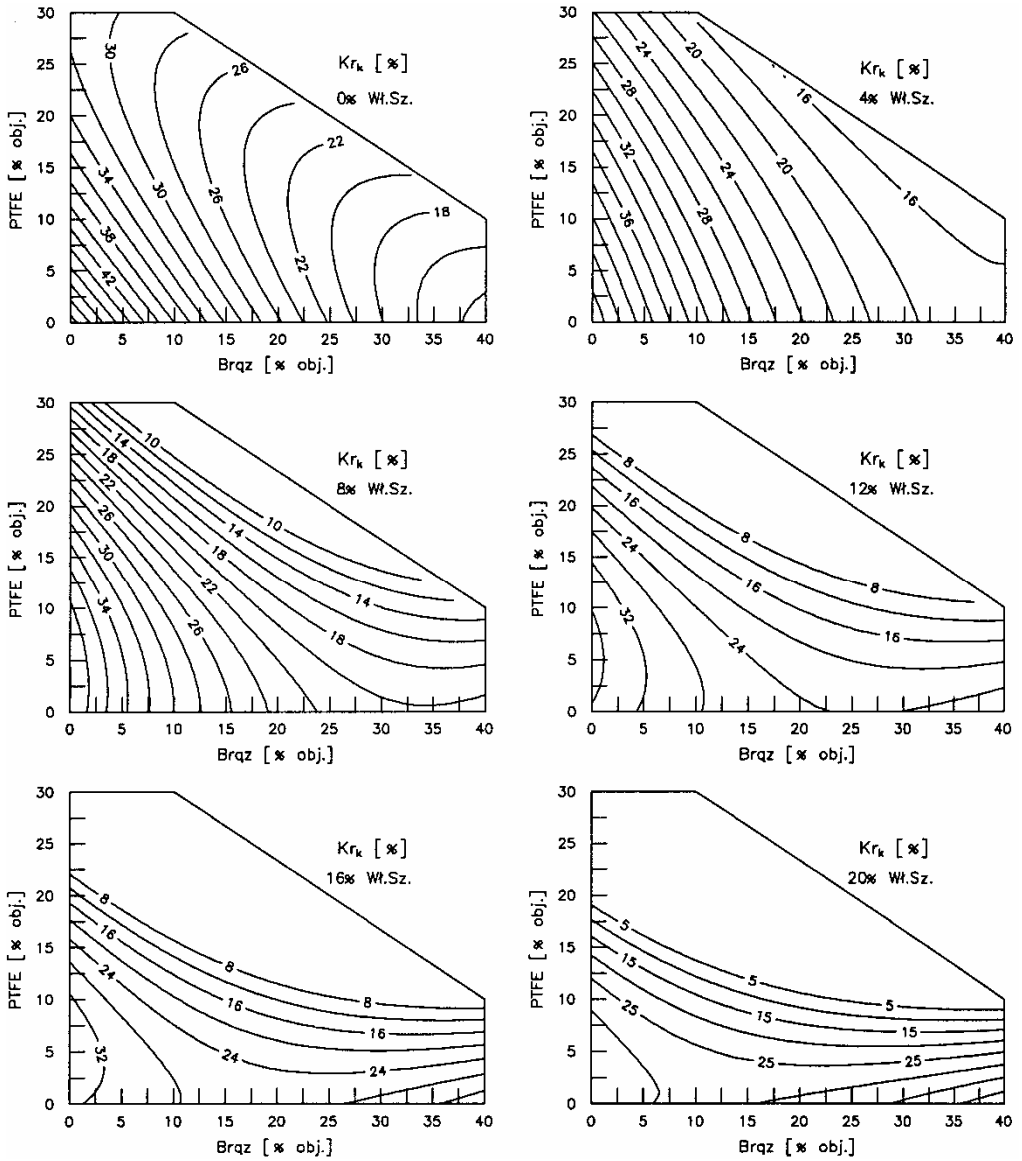
Przedstawiony na rysunku 8.4 procentowy udział fazy krystalicznej Kr_k polioksymetyleny w badanych kompozytach jest wypadkową procentowego udziału fazy krystalicznej Kr zawartej w polioksymetylenie i procentowego udziału objętościowego POM w poszczególnych kompozytach jako ich matrycy. Stąd też, wraz ze wzrostem objętościowego udziału stosowanych napełniaczy w poszczególnych kompozytach, maleje procentowy udział matrycy POM, a zatem także zmniejsza się udział fazy krystalicznej Kr_k polioksymetyleny w kompozytach na osnowie POM.



Rys. 8.2. Wielkość kryształitów polioksymetyleny D [nm] w zależności od zawartości w kompozytach proszku PTFE i brązu, dla stałej zawartości napelnacza szklanego, równej 0, 4, 8, 12, 16 i 20% objętościowo



Rys. 8.3. Stopień krystaliczności Kr [%] polioksymetylenu zawartego w kompozytach w zależności od zawartości proszku PTFE i brązu, dla stałej zawartości napełniacza szklanego, równej 0, 4, 8, 12, 16 i 20% objętościowo



Rys. 8.4. Udział fazy krystalicznej Kr_k [%] POM w kompozytach, w zależności od zawartości proszku PTFE i brązu, dla stałej zawartości wypełniacza szklanego, równej 0, 4, 8, 12, 16 i 20% objętościowo

8.3. BADANIA MIKROKALORYMETRYCZNE

Odporność cieplna kompozytów jest determinowana odpornością cieplną matrycy polimerowej. Napelniacze wprowadzone do polimerowej matrycy mogą wpływać na ilość przejmowanego ciepła i na jego rozkład w kompozycie, a więc w ten sposób mogą one oddziaływać na jego odporność cieplną. Napelniacze wpływają także na strukturę nadcząsteczkową polimeru (co wykazano w badaniach krystalograficznych), od której zależą własności cieplne polimerów. Struktury krystaliczne o mniejszych wymiarach (krystalitów, sferolitów) ulegają szybciej topnieniu, dla mniejszej ilości dostarczonego ciepła i niższej temperatury początku topnienia T_0 . Zmiany temperatury T_0 początku topnienia fazy krystalicznej mogą wskazywać na zmiany wielkości struktur krystalicznych tworzących się w matrycy polimerowej kompozytu. Jeżeli zatem temperatura topnienia T_0 kompozytów ulegnie obniżeniu, świadczyć to może o wzroście udziału sferolitów POM o mniejszych wymiarach. Poza tym napelniacze mogą wchodzić w reakcje chemiczne z matrycą polimerową, pełnić rolę katalizatorów reakcji itp. Oddziaływania te mogą mieć istotne znaczenie dla odporności cieplnej kompozytu. W celu stwierdzenia czy wymienione lub podobne efekty występują w kompozytach tworzonych na podstawie polioksymetylenu, przeprowadzono badania wpływu użytych napelnaczy na temperaturę początku przemiany fazowej (topnienia fazy krystalicznej) POM i na jego entalpię topnienia (ciepło przemiany fazowej).

Do badań tych wykorzystano metodę różnicowej analizy termicznej (DTA). Pomiary wykonano na termoanalyzerze TA 2000 firmy METTLER z prędkością grzania $5\text{ }^\circ/\text{min}$ i przesuwem papieru $5\text{ mm}/\text{min}$ w atmosferze powietrza. Za substancję obojętną przyjęto Al_2O_3 ³. Z krzywych DTA wyznaczono temperatury początku przemiany fazowej T_0 badanych kompozytów (także temperatury maksimum T_{max} i końca T_k tej przemiany, nie prezentowanych jednak w tej pracy ze względu na ich mniejsze znaczenie tribologiczne). Entalpię topnienia ΔH , przypadającą na jednostkę masy kompozytu, obliczono z wzoru

$$\Delta H = \frac{A}{E_{in} E_{rel} m} \quad (8.4)$$

gdzie: ΔH – ciepło przemiany fazowej (entalpii topnienia) przypadające na jednostkę masy kompozytu [cal/g], A – powierzchnia piku na wykresie DTA w [mVs/mg], E_{in} – wartość stałej kalorymetrycznej $E_{in} = 52,3$ [mVs/cal], obliczonej z wzorcowej krzywej DTA otrzymanej dla indu, E_{rel} – współczynnik relatywny określający wartość E_{in} w zależności od temperatury topnienia, m – naważka badanego kompozytu [mg].

³ Badania przeprowadzono w Oddziale Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu.

Wyznaczone według wzoru (8.4) wartości ΔH [cal/g] dla poszczególnych kompozytów nie są wygodne dla celów porównawczych ze względu na różne gęstości kompozytów i różny udział wagowy POM w tych kompozytach. Dla celów porównawczych obliczono więc entalpię topnienia POM przypadającą na jednostkę masy polioksymetylenu zawartego w kompozycie ΔH_{POM} [cal/g] oraz entalpię topnienia polioksymetylenu, przypadającą na jednostkę objętości kompozytu ΔH_v [cal/cm³]. Obliczenia przeprowadzono według następujących wzorów:

$$\Delta H_{POM} = \frac{\Delta H}{U_w} 100\% \quad (8.5)$$

$$\Delta H_v = \Delta H \rho_{sr} \quad (8.6)$$

gdzie: ΔH – entalpia topnienia POM na jednostkę masy kompozytu w [cal/g], ΔH_{POM} – entalpia topnienia POM na jednostkę masy POM zawartego w kompozycie w [cal/g], ΔH_v – entalpia topnienia POM na jednostkę objętości kompozytu [cal/cm³], U_w – procentowy udział wagowy POM w kompozycie w [%], ρ_{sr} – średnia gęstość kompozytu [g/cm³].

Wyniki badań obliczone współczynniki funkcji regresji (5.17) dla T_0 , ΔH_{POM} , ΔH_v zestawiono w tabeli 8.5, a ich ocenę statystyczną w tabeli 8.6.

Tabela 8.5. Wyniki badań mikrokalorymetrycznych kompozytów POM oraz współczynniki funkcji regresji

Nr materiał	Wyniki badań						Współczynniki wielowymiarowych							
	mikrokalorymetrycznych						funkcji regresji							
	U_w [%]	T_0 [°C]	ΔH [cal/g]	ΔH_{POM} [cal/g]	ΔH_v [cal/cm ³]	Symbol	T_0 [°C]		ΔH_{POM} [cal/g]		ΔH_v [cal/cm ³]			
						b_k	T_k	b_k	t_k	b_k	t_k			
1	100,0	151,0	22,01	22,01	30,90	b_1	1,511009	154,68	0,215697	40,427	0,309151	268,89		
2	53,66	153,0	9,63	17,95	16,06	b_2	2,507683	9,112	0,105417	5,221	0,192151	7,577		
3	9,10	151,0	3,84	42,20	22,63	b_3	1,523335	81,732	0,556046	49,706	0,0	–		
4	64,30	153,5	15,09	23,47	23,43	b_4	1,596365	28,715	1,335299	4,103	1,447543	21,315		
5	74,80	148,0	14,72	19,68	22,04	b_5	-0,014666	3,528	0,0	–	-0,004623	11,931		
6	25,90	152,5	8,19	31,62	30,63	b_6	0,0	–	0,0	–	0,004290	93,688		
7	80,60	151,0	17,02	21,12	24,41	b_7	0,0	–	-0,013776	3,208	-0,019083	21,572		
8	18,60	151,0	4,73	25,43	17,13	b_8	0,096389	4,677	-0,008136	5,946	0,0	–		
9	59,00	143,0	12,59	21,34	19,92	b_9	0,0	–	0,0	–	0,0	–		
10	20,80	152,5	8,64	41,54	33,32	b_{10}	0,0	–	0,015333	4,752	0,010859	16,202		
11	30,94	141,5	7,76	25,08	22,64	b_{11}	-0,002020	5,522	0,0	–	-0,000170	30,788		
12	71,10	143,5	13,86	19,49	21,46	b_{12}	-0,000616	6,807	0,0	–	-0,000051	5,047		
13	32,80	153,0	10,17	31,01	30,93	b_{13}	0,049896	4,740	0,0	–	-0,009435	9,193		
14	26,60	134,0	7,13	26,80	21,03	b_{14}	-0,000918	5,303	-0,00003	4,701	0,000131	7,810		
15	36,00	131,5	8,86	24,61	24,58	$\nu = N - N_b = 5$	$t_{br} = 2,571$		$\nu = N - N_b = 7$	$t_{br} = 2,365$		$\nu = N - N_b = 4$	$t_{br} = 2,776$	

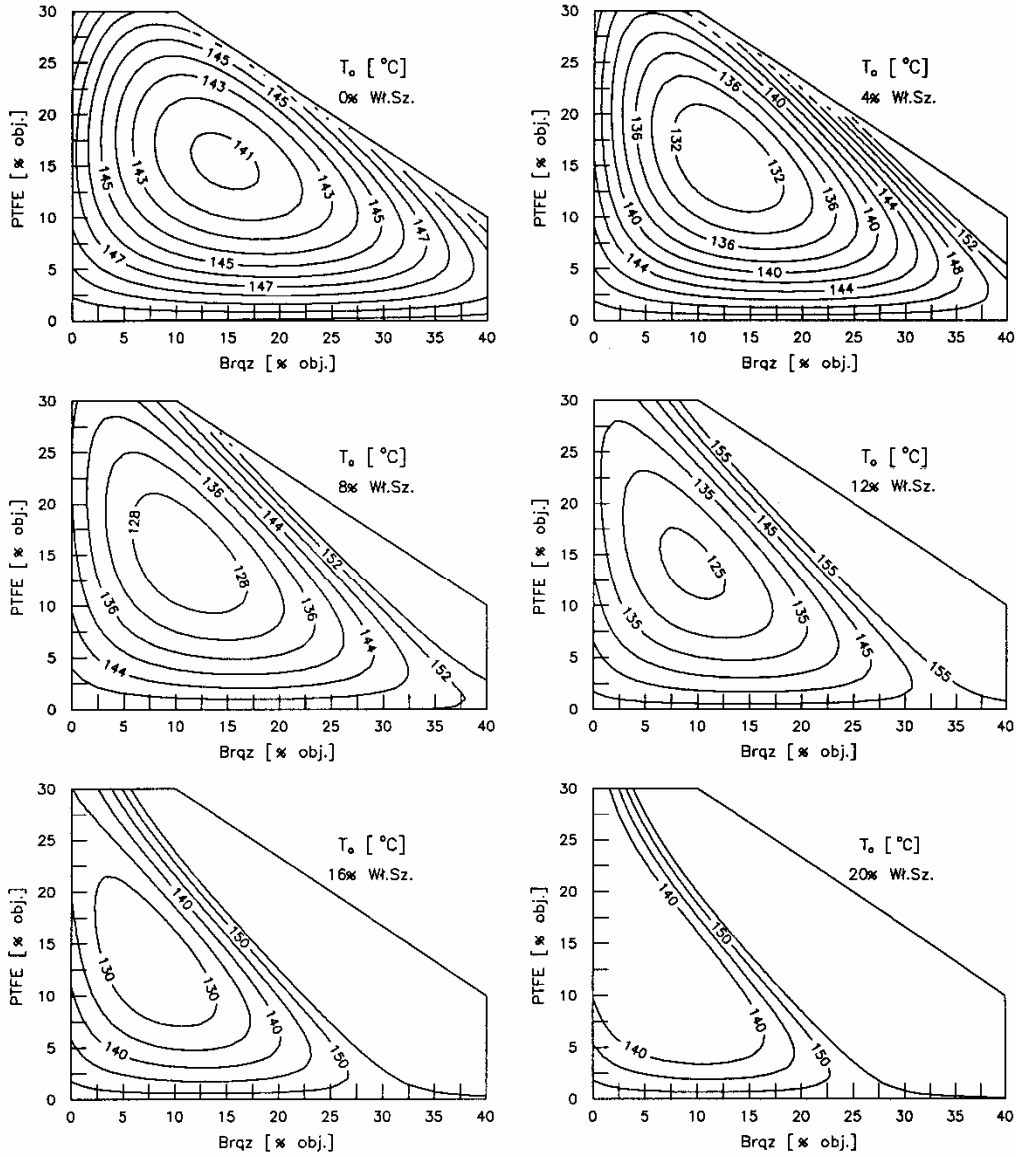
Tabela 8.6. Ocena statystyczna wyników badań i funkcji regresji w badaniach mikrokalorymetrycznych

Testy statystyczne i ocena statystyczna wyników badań i funkcji regresji	Wielowymiarowe funkcje regresji (wg tabeli 8.5)		
	T_0	ΔH_{POM}	ΔH_v
Test istotności $F > F_{kr}$			
stopień swobody licznika $\nu_1 = N - 1$	9	7	10
stopień swobody mianownika $\nu_2 = N - N_b$	5	7	4
wartość krytyczna $F (\alpha = 0,05) F_{kr}$	4,77	3,79	5,96
wartość obliczona funkcji test F	55	258	2641
Odchylenie standardowe funkcji regresji $S(y - \hat{y})$	0,688	0,448	0,062
Przedział ufności funkcji regresji, dla $\nu = N_w - N_b t_{kr} S(y - \hat{y})$	1,768	1,058	0,171
Współczynnik korelacji wielowymiarowej			
wartość krytyczna, dla $\alpha = 0,05 R_{kr}$	0,898	0,838	0,867
wartość obliczona R	0,99496	0,99807	0,99992

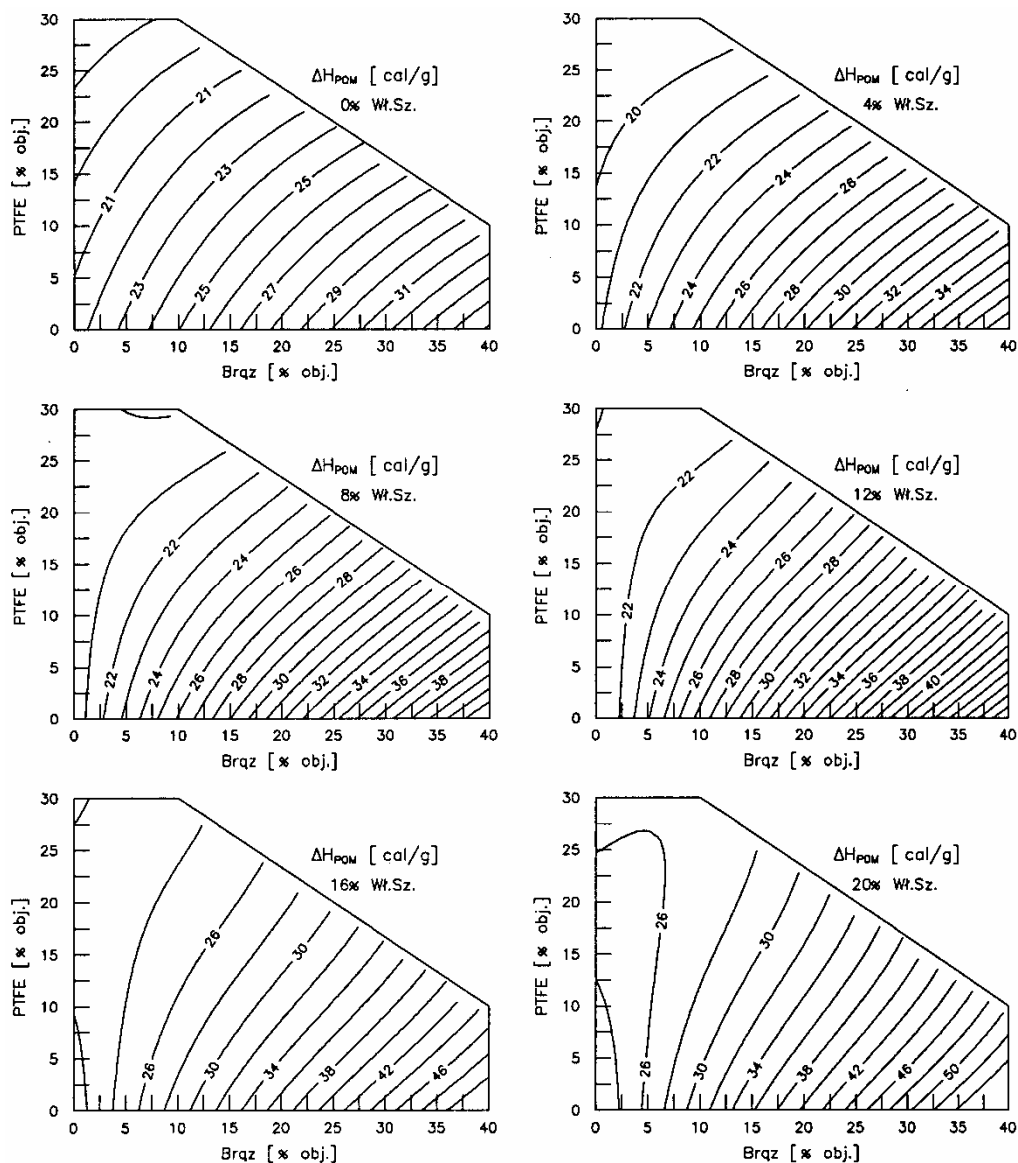
Na podstawie tych funkcji sporządzono wykresy warstwiczne, przedstawiające wpływ zawartości proszku PTFE i brązu (dla ustalonej ilości napełniacza szklanego, równej odpowiednio: 0, 4, 8, 12, 16, 20% objętościowo) na zmianę wartości T_0 , ΔH_{POM} i ΔH_v . Wykresy te pokazano na kolejnych rysunkach 8.5–8.7.

Proszek brązu w ilości do 30% objętościowo nie powoduje znaczącej zmiany temperatury T_0 . Dopiero jego większa ilość powoduje niewielki, o około 2 °C, wzrost wartości T_0 . Natomiast proszek PTFE wraz ze wzrostem jego ilości do 15–20% objętościowo zmniejsza T_0 po czym przy większej ilości tego napełniacza, nie następuje już tak znaczące zmniejszenie T_0 (rys. 8.5). Jednoczesne wprowadzenie obu napełniaczy od POM obniża temperaturę T_0 , głównie z powodu oddziaływania proszku PTFE. W zakresie małych ilości proszku PTFE, do około 6% objętościowo, zwiększanie ilości proszku brązu do 35% objętościowo nie powoduje istotnych zmian wartości T_0 . Przy większych ilościach PTFE, powyżej 10% objętościowo, wzrost udziału proszku brązu w kompozytach do 15% objętościowo wyraźnie obniża temperaturę T_0 . Najniższa temperatura początku topnienia fazy krystalicznej POM w takich kompozytach dwuskładnikowych wynosi $T_0 \approx 141$ °C, która występuje przy ilości około 15% objętościowo zarówno proszku PTFE, jak i proszku brązu. Napełniacz szklany wprowadzany osobno do POM wpływa na nieznaczny wzrost T_0 (tab. 8.5). Wprowadzany łącznie z proszkiem PTFE i brązu zmniejsza wartość T_0 – najbardziej przy jego ilości około 12% objętościowo, nie zmieniając jednak charakteru oddziaływań pozostałych napełniaczy.

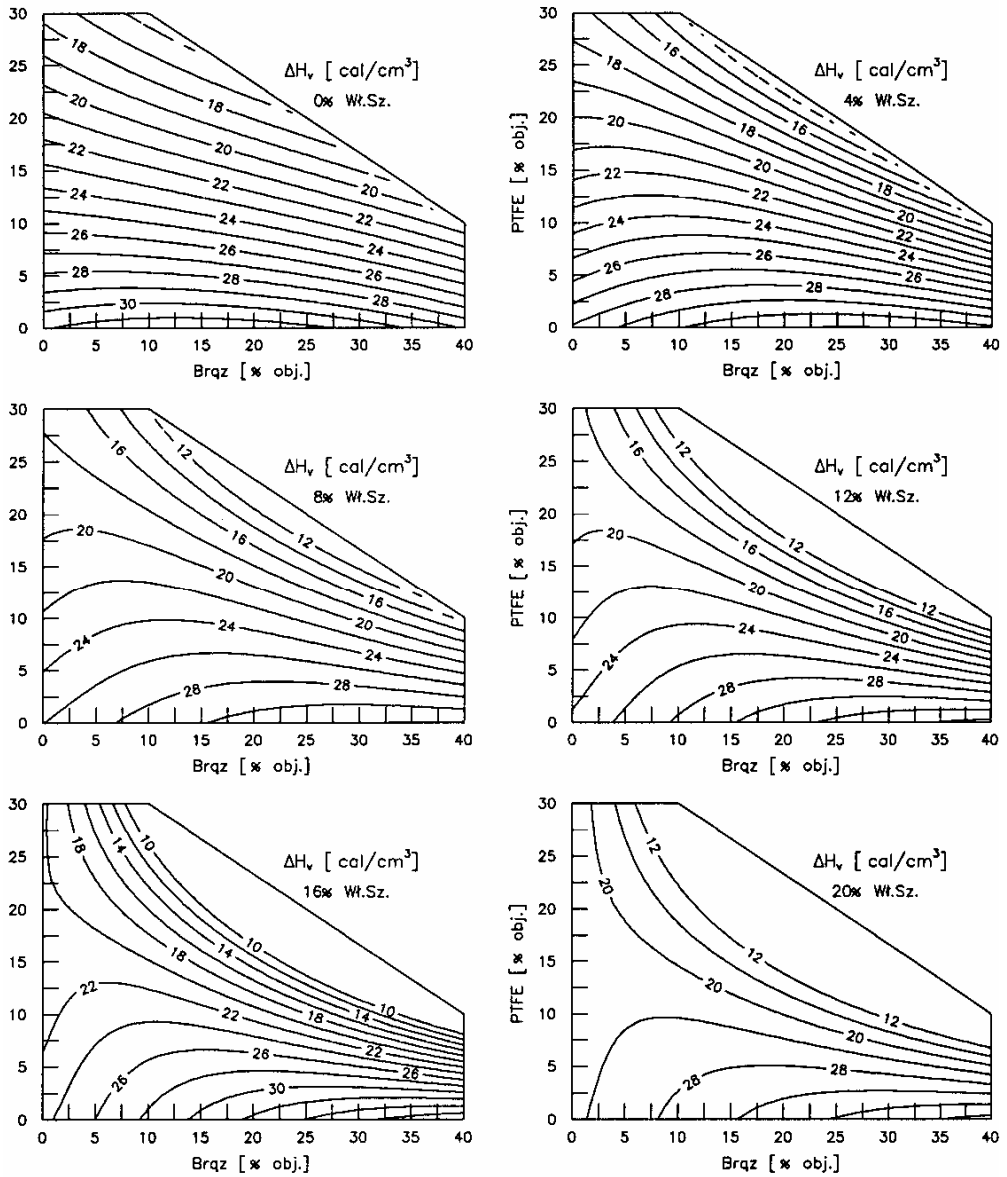
Do oceny wpływu napełniaczy na entalpię topnienia POM bardziej obiektywną wielkością jest ΔH_{POM} – entalpia topnienia POM przypadająca na jednostkę masy POM zawartego w kompozycie (rys. 8.6). Wynika to z tego, że entalpia topnienia POM przypadająca na jednostkę objętości kompozytu ΔH_v jest trudna do porównań ze



Rys. 8.5. Temperatura początku topnienia T_0 [°C] kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i brązu dla stałej zawartości napełniacza szklanego, równej: 0, 4, 8, 12, 16 i 20% objętościowo



Rys.8.6. Entalpia topnienia ΔH_{POM} [cal/g^3] polioksymetylenu w kompozytach w zależności od zawartości proszku PTFE i brązu, przy stałej zawartości wypełniacza szklanego, równej 0, 4, 8, 12, 16 i 20% objętościowo



Rys. 8.7. Entalpia topnienia ΔH_v [cal/cm³] kompozytów w zależności od zawartości proszku PTFE i brązu dla stałej zawartości napelniacza szklanego, równej: 0, 4, 8, 12, 16 i 20% objętościowo

względem na zmieniający się udział POM w poszczególnych kompozytach (dla poszczególnych odciętych wykresów), rysunek 8.7. Wykresy ΔH_v mają jednak inne praktyczne znaczenie, ułatwiają bowiem wprost odczytać ilość ciepła potrzebną do

stopienia jednostki objętości kompozytu. Ze zmian ΔH_{POM} w funkcji udziału objętościowego napelniaczy wynika (rys. 8.6), że proszek PTFE powoduje tylko nieznaczne zmniejszenie jej wartości. Proszek brązu natomiast istotnie zwiększa wartość ΔH_{POM} wraz ze wzrostem jego ilości w kompozycie. Jednoczesne wprowadzenie obu tych napelniaczy daje efekt pośredni. Proszek PTFE zmniejsza wzrost entalpii topnienia POM, jaki wynikałby z oddziaływania tylko samego proszku brązu. Napelniacz szklany tylko w nieznacznym stopniu zwiększa wartość ΔH_{POM} , nie wpływając na charakter oddziaływań omawianych napelniaczy.

Przedstawione oddziaływania napelniaczy na entalpię topnienia POM można wyjaśnić dobrą przewodnością cieplną brązu oraz jego znacznie większą pojemnością cieplną od POM i pozostałych napelniaczy. Brąz przejmuje większość ciepła dostarczanego do kompozytu, pozornie zwiększając entalpię topnienia POM. Proszek PTFE, jak wcześniej stwierdzono, zmniejsza temperaturę T_0 . Świadczy to o tworzeniu się w kompozycie sferolitów POM o mniejszych wymiarach, do których stopienia potrzebna jest mniejsza ilość ciepła. Proszek PTFE wprowadzony łącznie z proszkiem brązu powoduje odizolowanie cząstek brązu od matrycy POM, otaczając je cienką warstewką pasm i włókien PTFE, przez co zmniejsza ilość ciepła przejmowanego przez te cząstki brązu.

8.4. BADANIA MIKROSKOPOWE

Badania mikroskopowe prowadzono w celu określenia nadcząsteczkowej budowy warstwy wierzchniej (WW) kompozytów i jej zmian zachodzących podczas tarcia. Struktura fizyczna WW materiałów ślizgowych (zwłaszcza polimerowych) ma istotny wpływ na ich właściwości tribologiczne [175, 195, 252, 253]. Struktura kompozytów zależy głównie od rodzaju poszczególnych komponentów, tj. matrycy oraz napelniaczy (ich rodzaju, kształtu, wielkości i ilości). Istotny wpływ na strukturę fizyczną ma także technologia wytworzenia kompozytów oraz obróbka półfabrykatów czy gotowych wyrobów (cieplna, mechaniczna, chemiczna, napromieniowanie itp.).

W zależności od warunków tarcia polimerów i ich kompozytów (wymuszeń wewnętrznych, własności elementu współpracującego, środowiska itp.) następują zmiany ich struktury WW. Mogą one przybierać różny charakter zarówno ze względu na rodzaj tworzących się (modyfikowanych) struktur, jak i intensywność występowania tych zmian. W kompozytach na bazie polimerów zmiany struktury WW zachodzące podczas tarcia są szczególnie ważne dla właściwości tribologicznych skojarzenia ślizgowego i dla samego przebiegu procesu tarcia. Poznanie tych zmian struktury jest podstawą do wyjaśnienia mechanizmu tarcia i zużywania polimerowych kompozytów [72, 73, 81].

Badania mikroskopowe, umożliwiające ocenę zmian struktury WW kompozytów i wygląd powierzchni ślizgowej próbek oraz współpracujących elementów, obejmowały:

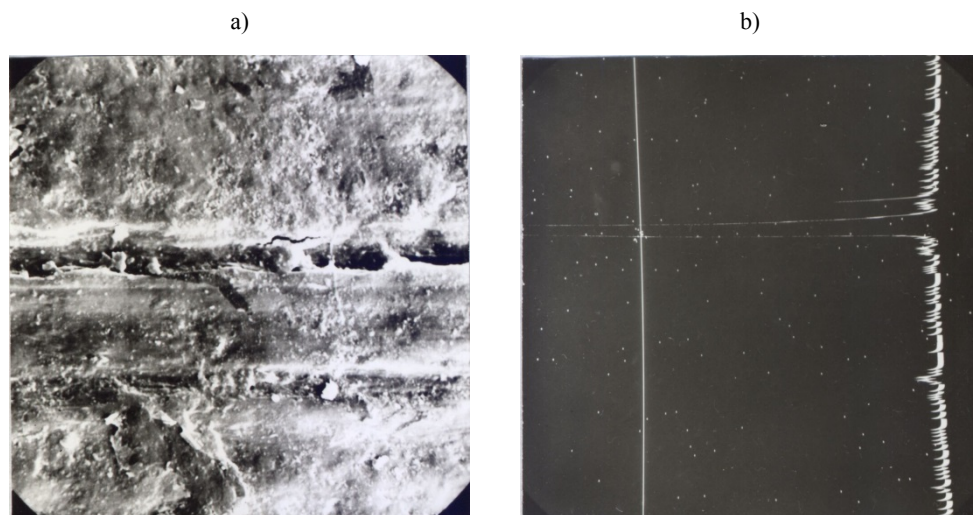
- obserwację powierzchni ślizgowej próbek i współpracujących elementów przed i po procesie tarcia,
- obserwację zglądów nietrawionych i trawionych przekrojów WW próbek,
- rozmieszczenie wybranych pierwiastków (Cu, Pb, Si oraz Fe) na powierzchni ślizgowej i na przekrojach (zglądach) trawionych i nietrawionych WW próbek.

W badaniach wykorzystano optyczny mikroskop metalograficzny do obserwacji w świetle odbitym (z polaryzacją światła) oraz elektronowy mikroskop skaningowy ze spektrometrycznym analizatorem pierwiastków⁴. W celu ukazania sferolitów POM, rozmieszczenia PTFE (niewidocznego na tle matrycy POM) oraz napełniacza szklanego (włókien i mikrokulek) w WW kompozytów zglądy trawiono 75-procentowym H_2SO_4 w czasie około 5 minut, po czym płukano je wodą destylowaną [103, 238, 239]. PTFE i napełniacz szklany, które są odporne na działanie kwasu siarkowego w odróżnieniu od POM oraz proszku brązu (ulegającemu tylko częściowemu wytrawieniu), były dobrze wyeksponowane na tle matrycy POM. Identyfikację rozmieszczenia proszku brązu i napełniacza szklanego na powierzchni ślizgowej oraz w WW badanych próbek dokonywano także na podstawie spektrometrycznej analizy rozmieszczenia pierwiastków (Cu, Pb, Si). Ułatwiało to określenie zmiany kształtu cząstek napełniaczy i ich wzajemne rozmieszczenie w kompozycie po procesie tarcia. Analiza rozmieszczenia Fe umożliwiała stwierdzenie obecności produktów zużycia stalowego elementu współpracującego i określenie intensywności oraz miejsca ich osadzania na powierzchni ślizgowej i w WW kompozytów POM.

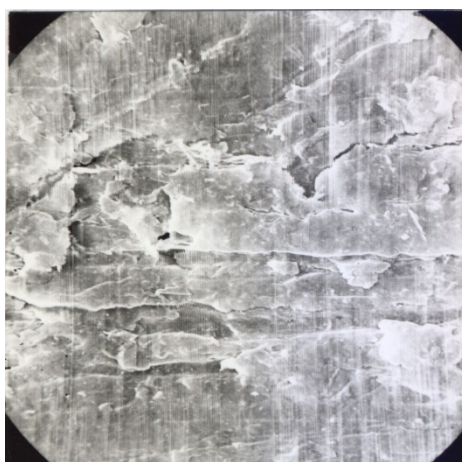
8.4.1. POM NIEMODYFIKOWANYNY

Zmiany struktury nienapełnionego POM, zachodzące podczas tarcia technicznie suchego ze stalą, opisano między innymi w pracach [293–296]. Dlatego też ograniczono się tu do zaprezentowania jedynie charakterystycznych mikrografii powierzchni ślizgowej i WW. Na rysunku 8.8a przedstawiono wygląd powierzchni ślizgowej POM po tarcu ze stalą w pierwszym etapie porównawczych badań tribologicznych (dla $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s). Ospowate ślady po wyrwanych cząstkach materiału z powierzchni polimeru świadczą o typowym w tych warunkach tarcia zużyciu adhezyjnym. Obecność cząstek żelaza na powierzchni ślizgowej polimeru (rys. 8.8b) również wskazuje na dominujący udział oddziaływań adhezyjnych.

⁴ Badania wykonano w Wojskowym Instytucie Techniki Pancernej i Samochodowej w Sulejówku oraz w Centralnym Laboratorium Mikroskopowym Politechniki Wrocławskiej.



Rys. 8.8. Mikrofotografie nienapełnionego POM: a) powierzchnia ślizgowa po tarcu ze stalą w warunkach $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s, b) rozmieszczenie na niej cząstek żelaza; pow. $\times 800$, (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.9. Mikrofotografia powierzchni ślizgowej nienapełnionego POM po tarcu ze stalą w warunkach dużego nacisku: $p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s; pow. $\times 800$ (1 cm = 50 μm)

W warunkach dużego nacisku jednostkowego (w drugim etapie badań, dla $p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s), powierzchnia ślizgowa charakteryzuje się rozwarstwieniem polimeru, wskazującym na dominujące w tym przypadku zużycie zmęczeniowe (rys. 8.9). Mikrofotografia na rysunku 8.10 przedstawia trawiony przekrój WW, ukazujący sferolityczną strukturę nadcząsteczkową POM. Będzie mogła ona stanowić odniesienie do porównań ze strukturami WW innych badanych kompozytów POM.



Rys. 8.10. Sferolityczna struktura warstwy wierzchniej nienapełnionego POM po tarceniu ze stalą w warunkach $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s; pow. $\times 800$ (1 cm = 50 μm)

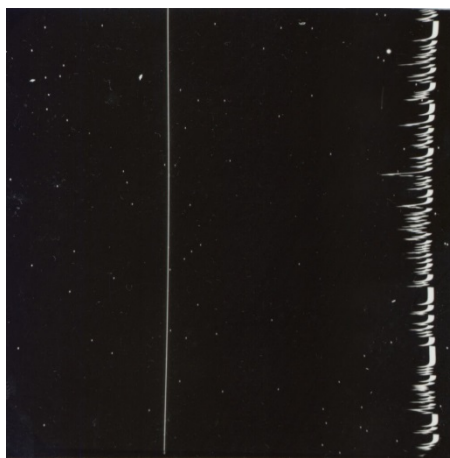
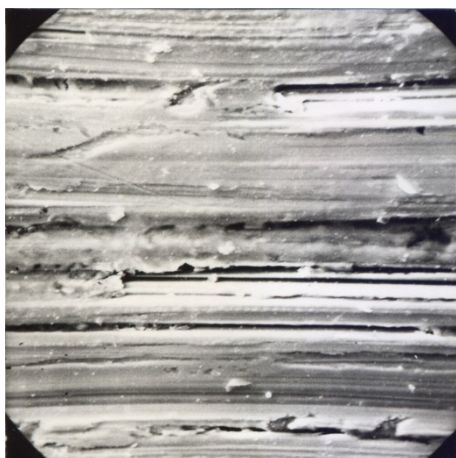
8.4.2. KOMPOZYTY DWUSKŁADNIKOWE

Kompozyt POM + proszek PTFE

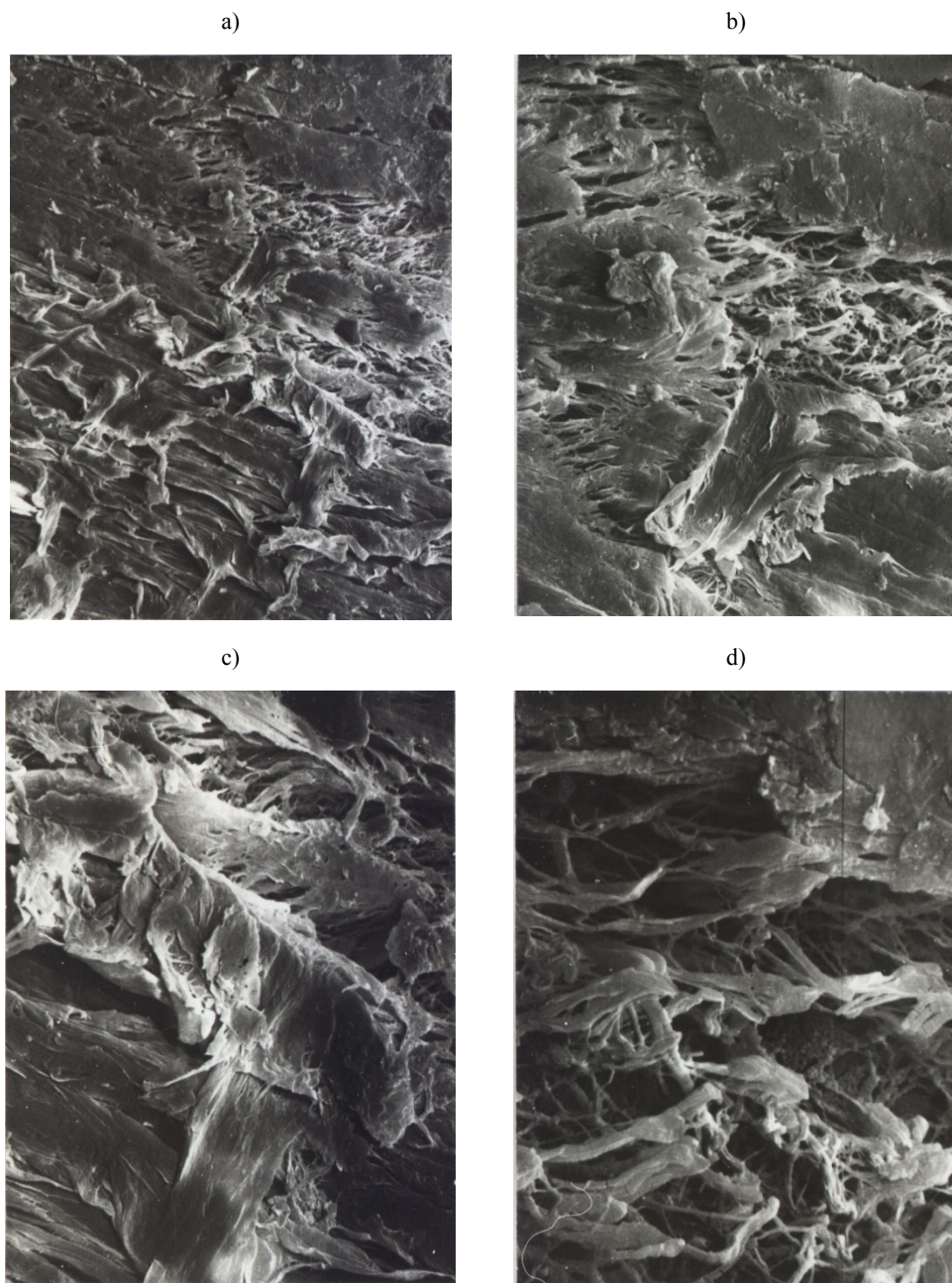
Powierzchnię ślizgową kompozytu POM z proszkiem PTFE (rys. 8.11a) jest stosunkowo gładka, bez „ospowatych” śladów zużycia adhezyjnego. Nieliczne mikrorysy

a)

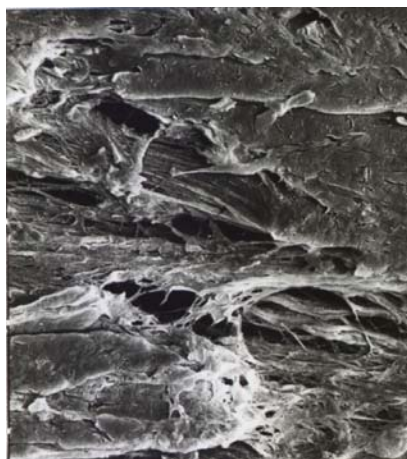
b)



Rys. 8.11. Mikrofotografie kompozytu POM + 36% objętościowo proszku PTFE: a) powierzchnia ślizgowa, b) rozmieszczenie na niej cząstek żelaza, po tarcieniu ze stalą w warunkach $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s; pow. $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.12. Trawiony przekrój warstwy wierzchniej kompozytu: POM + 36 % objętościowo proszku PTFE po tarceniu ze stalą w warunkach $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s; pow.: a) $\times 300$ (1 cm = 135 μm), b) $\times 800$ (1 cm = 50 μm), c) $\times 1000$ (1 cm = 40 μm), d) $\times 3000$ (1 cm = 13 μm)



Rys. 8.13. Trawiony przekrój warstwy wierzchniej kompozytu: POM + 36% objętościowo proszku PTFE po tarcia z stalą w warunkach $p = 5 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$; pow. $\times 800$ ($1 \text{ cm} = 50 \text{ }\mu\text{m}$)

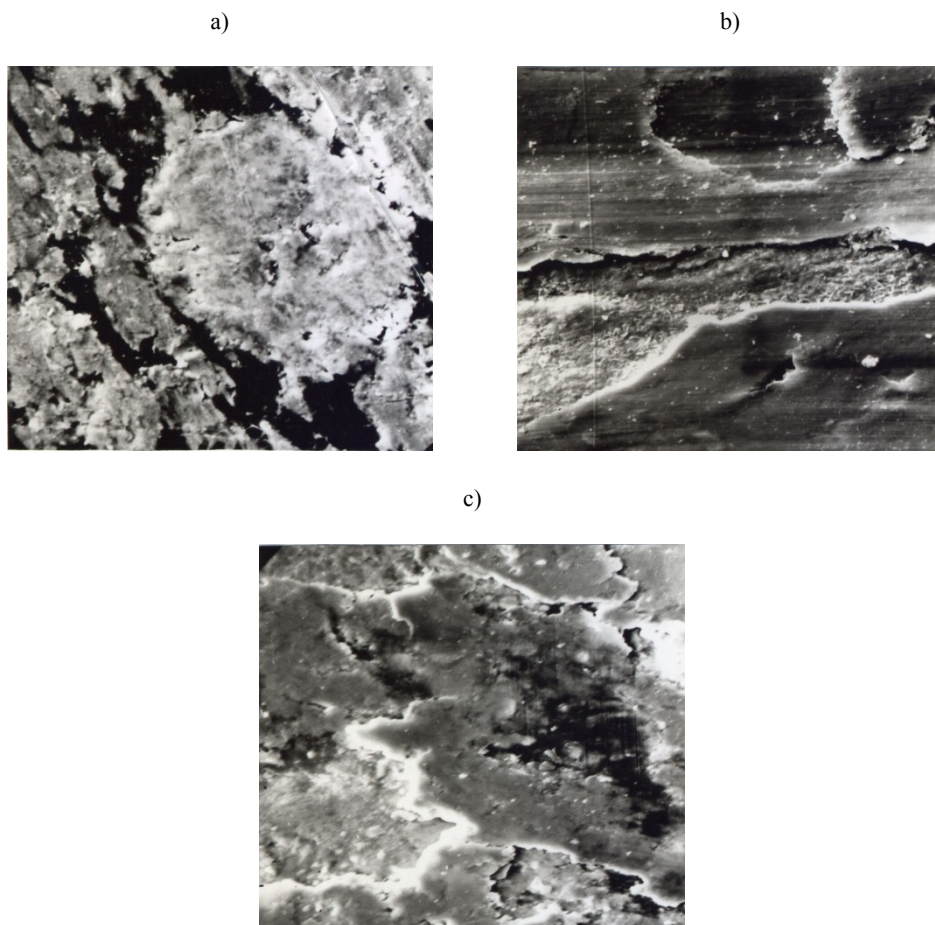
i bruzdy powstałe na skutek oddziaływania z mikronierównościami stalowego elementu współpracującego mają łagodne krawędzie. Świadczy to o znacznym zredukowaniu tarcia POM po stali przez zawarty w nim PTFE, spełniający rolę smaru stałego, zmniejszający adhezję kompozytu do stali. Fakt ten potwierdza mała liczba cząstek żelaza na powierzchni ślizgowej kompozytu (rys 8.11b).

Podczas tarcia następuje zgniot WW kompozytu (rys. 8.12), zwłaszcza podczas tarcia z dużym naciskiem jednostkowym, co przedstawiono na rysunku 8.13. W strefie ukierunkowanej występują odkształcenia plastyczne, spowodowane oddziaływaniem siły normalnej (obciążenia) i stycznej (siły tarcia). Lamelle PTFE są zgniecione i zorientowane w kierunku tarcia (rys.8.12a, c), a w strefie przypowierzchniowej są rozciągnięte do postaci włókien (rys. 8.12b, d). PTFE pokrywa powierzchnię ślizgową POM cienką warstwą, zmniejszając siłę tarcia i zużycie kompozytu.

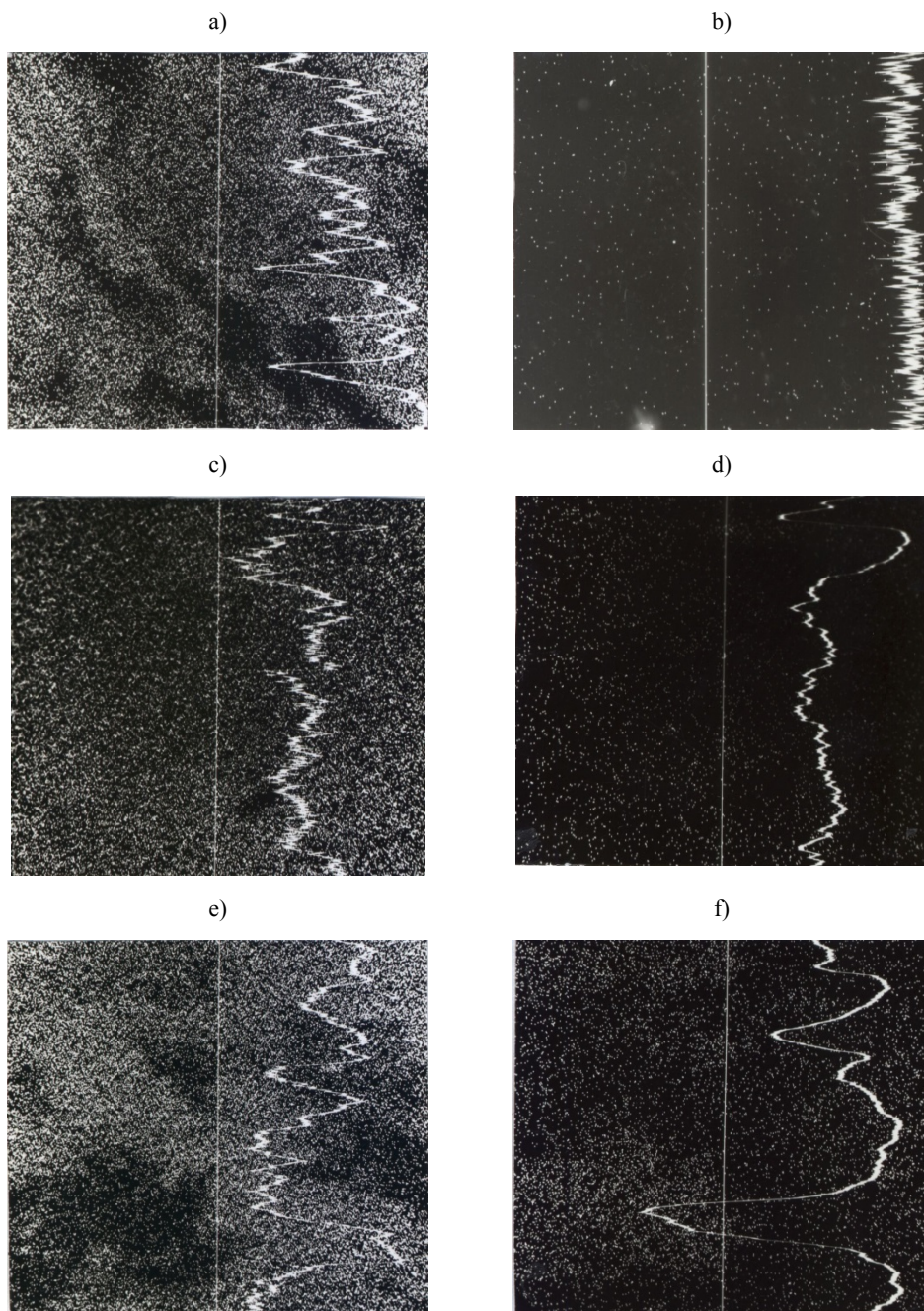
Kompozyt POM + proszek brązu

Mikrofotografie powierzchni ślizgowej kompozytu POM z proszkiem brązu (60% objętościowo proszku brązu) po współpracy ze stalą w różnych warunkach tarcia technicznie suchego, przedstawiono na rysunku 8.14, a odpowiadające im rozmieszczenie Cu i Pb pokazano na rysunku 8.15. W przeciętnych warunkach tarcia ($p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$) występuje lokalne rozmazywanie miedzi i ołowiu na powierzchni ślizgowej kompozytu (rys. 8.15a, b). Podczas tarcia z dużą prędkością ślizgania następuje miejscowe nadtapianie miedzi i ołowiu oraz rozmazywanie ich na całej powierzchni ślizgowej (rys. 8.14b). W efekcie tworzy się cienka metaliczna warstewka Cu + Pb, pokrywająca szczelnie całą powierzchnię ślizgową kompozytu (rys. 8.15c, d), która tylko miejscami jest gładka. Widoczne są liczne ślady jej mechanicznego niszczenia (mikroskrawanie,

wgniecenia, pęknięcia). Ślady wyrwań adhezyjnych świadczą o intensywnym przeniesieniu materiału z tej warstewki na powierzchnię ślizgową stalowego elementu współpracującego. W warunkach tarcia z dużym naciskiem jednostkowym ($p = 5$ MPa, rys. 8.14c) rozmazywanie brązu zachodzi na większych obszarach niż dla $p = 1$ MPa. Nie tworzy się jednak metaliczna warstewka pokrywająca całą powierzchnię, jak podczas tarcia z dużą prędkością ślizgania. Ziarna miedzi są odkształcone plastycznie, a lokalnie są również rozkruszone. Ołów jest rozmazywany bardziej równomiernie i występuje w większej ilości niż w poprzednio omawianych warunkach tarcia.



Rys. 8.14. Powierzchnia ślizgowa kompozytu POM + 60% objętościowo proszku brązu po tarcii ze stalą w warunkach: a) $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s, b) $p = 1$ MPa, $v = 1,8$ m/s, c) $p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s; pow. $\times 800$ (1 cm = 60 μm)



Rys. 8.15. Rozmieszczenie Cu – a), c), e) oraz Pb – b), d), f) na powierzchni ślizgowej kompozytu: POM + 60% objętościowo proszku brązu, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.14; a), b) $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s, c), d) – $p = 1$ MPa, $v = 1,8$ m/s, e), f) – $p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s; pow. $\times 800$ (1 cm = 60 μm)

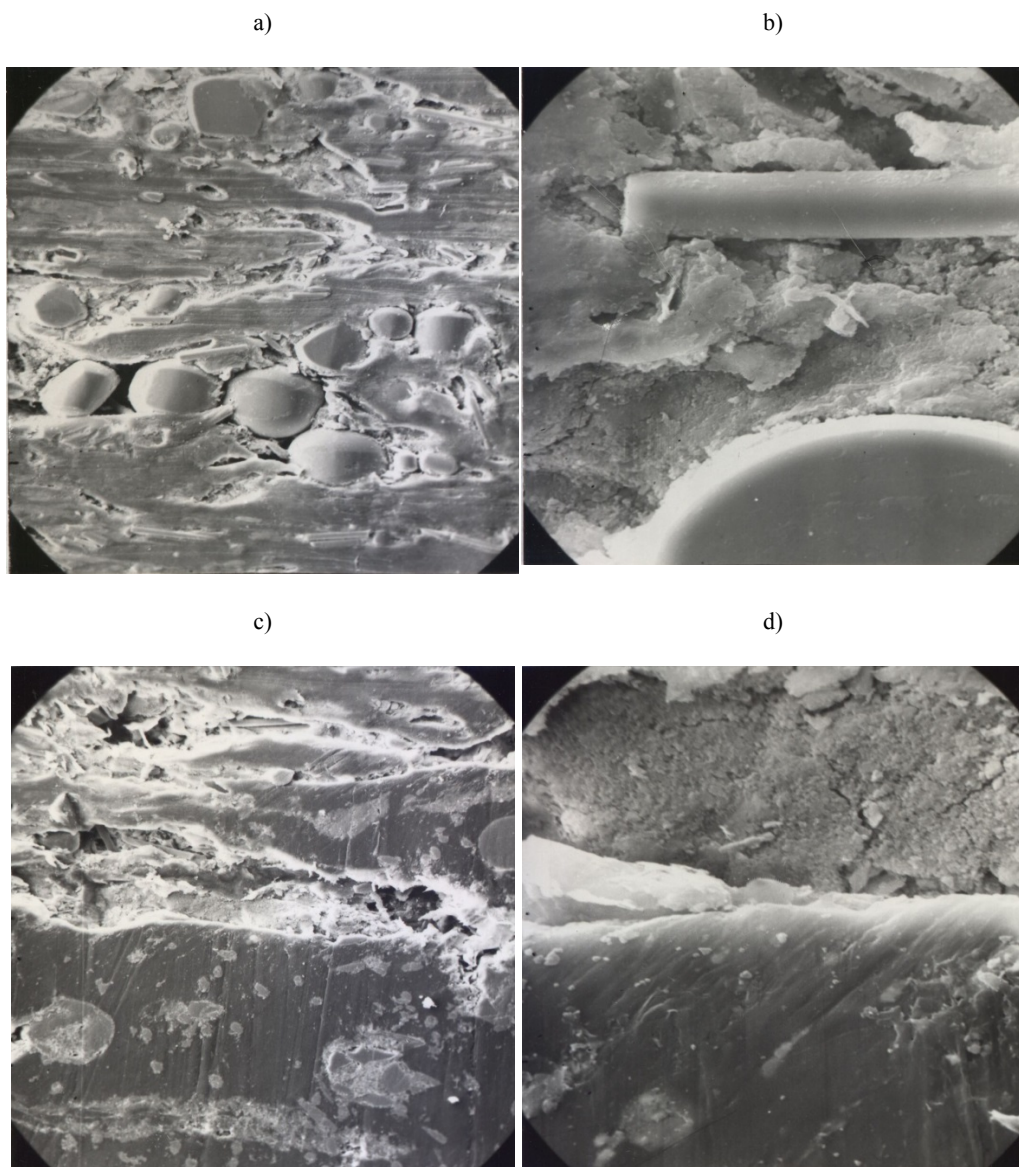
Tworząca się podczas tarcia cienka metaliczna warstewka z rozmażanej miedzi i ołowiu, pokrywająca nawet tylko fragmenty powierzchni ślizgowej kompozytu, przewodzi ciepło z mikroobszarów, w których następuje lokalny wzrost temperatury (wywołany oddziaływaniami na rzeczywistych powierzchniach styku), do obszarów dalej położonych. Powoduje to obniżenie temperatury w polu rzeczywistego styku, a tym samym zmniejsza prawdopodobieństwo cieplnej degradacji i termicznej destrukcji POM. Należy jednak zastrzec, że proces ten może przebiegać tylko do temperatury nieprzekraczającej temperatury topnienia POM. Powyżej tej temperatury (w zakresie temperatury początku termicznej destrukcji POM) miedź oddziałuje katalitycznie, prowadząc do egzotermicznej reakcji rozkładu POM. Dochodzi wówczas do lawinowego wzrostu temperatury na powierzchni ślizgowej i wskutek tego do zużywania ciepłego POM.

Kompozyt POM + napelniaz szklany

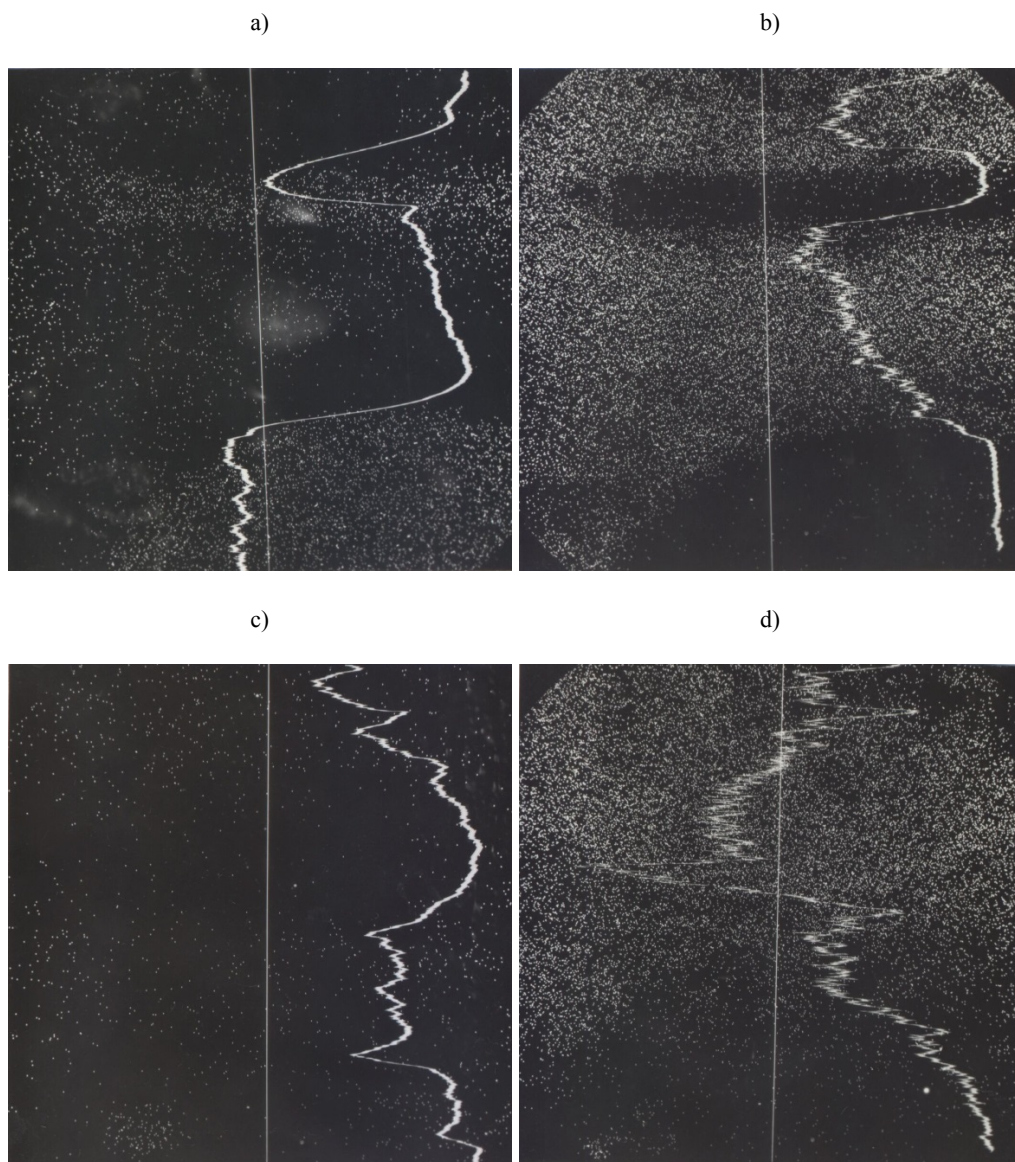
Powierzchnię ślizgową kompozytu POM + napelniaz szklany (zawierającego łącznie 12% objętościowo włókien szklanych i mikrokulek) po współpracy ze stałą w warunkach tarcia $p = 1$ MPa i $v = 1$ m/s pokazano na rysunku 8.16a i b. Jest ona silnie zniszczona, charakteryzuje się licznymi śladami mikroskrawania oraz rozległymi obszarami nadtopień i mikropęknięć matrycy POM. W sąsiedztwie napelniacza szklanego występują duże ubytki matrycy kompozytu spowodowane termiczną destrukcją polimeru. Mikrokulki szklane, o początkowo regularnym kształcie, ulegają znacznej deformacji w wyniku zużywania ściernego. Na powierzchniach mikrokulek występuje kilka płaszczyzn tarcia świadczących o ich przetaczaniu się po powierzchni ślizgowej kompozytu, co dodatkowo niszczy matrycę POM. Włókna szklane były natomiast wyrywane są z matrycy POM, a następnie łamane i rozkruszane na drobniejsze cząstki między trącymi się powierzchniami. Wskazuje na to także duża koncentracja i sposób rozmieszczenia Si na powierzchni ślizgowej kompozytu (rys. 8.17a). Dominujący ścierny charakter oddziaływań podczas tarcia potwierdza bardzo duża koncentracja Fe w polimerowej matrycy (rys. 8.17b, d).

Twarde włókna i mikrokulki szklane, osadzone w stosunkowo sztywnej i o dużej wytrzymałości mechanicznej matrycy POM, oddziałują w procesie tarcia jak mikroostrza. Powodują mikroskrawanie stalowej powierzchni elementu współpracującego i przy tym same ulegają niszczeniu (ścieraniu, łamaniu, kruszeniu). Powstające przy tym stalowe mikrowióry, łącznie z pokruszonymi cząstkami szklanego napelniacza, działają jak luźne ścierniwo prowadząc do intensywnego zużywania również kompozytu z jednocześnie bardzo dużym współczynnikiem tarcia ($I_h \approx 50$ $\mu\text{m}/\text{km}$, $\mu \approx 0,72$ dla $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s). Intensywnie powstające ciepło tarcia wskutek dużej wartości μ powoduje znaczny wzrost temperatury tarcia ($T_t \approx 130$ $^\circ\text{C}$). Wzrost temperatury powoduje z kolei także i udział oddziaływań adhezyjnych między powierzchniami ślizgowymi. Jednak głównym czynnikiem tak dużego zużycia kompozytu, poza zwięk-

szenie zużywania kompozytu ściernym, jest zużycie cieplne POM i jego termiczna destrukcja w sąsiedztwie cząstek napelnacza szklanego.



Rys. 8.16. Powierzchnia ślizgowa – a), b) oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej – c), d) kompozytu: POM + 12% objętościowo napelnacza szklanego, po tarcii ze stalą w warunkach: $p = 1$ MPa i $v = 1$ m/s; powiększenia: a), c) $\times 100$ (1 cm = 400 μm); b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



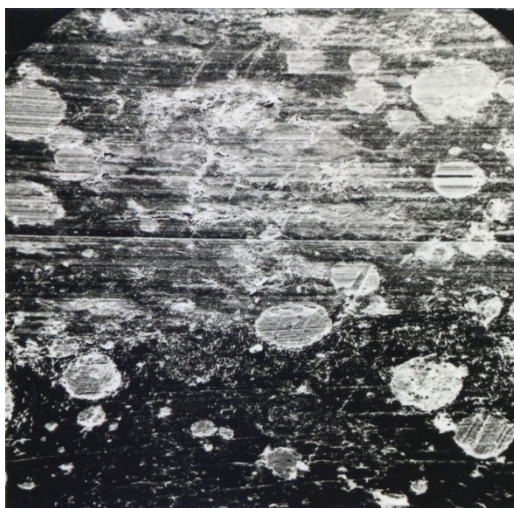
Rys. 8.17. Rozmieszczenie Si – a), c) oraz Fe – b), d) na powierzchni ślizgowej – a), b) oraz na przekroju warstwy wierzchniej – c), d) kompozytu: POM +12% objętościowo napełniacza szklanego, po tarcii ze stalą w warunkach $p = 1$ MPa i $v = 1$ m/s, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.16; pow.: a), c) $\times 100$ (1 cm = 400 μ m); b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μ m)

8.4.3. KOMPOZYTY TRÓJSKŁADNIKOWE

Kompozyt POM + proszek PTFE + proszek brązu

Struktura warstwy wierzchniej tego kompozytu łączy w sobie cechy struktur kompozytów wcześniej opisanych, czyli POM z proszkiem PTFE oraz POM z proszkiem

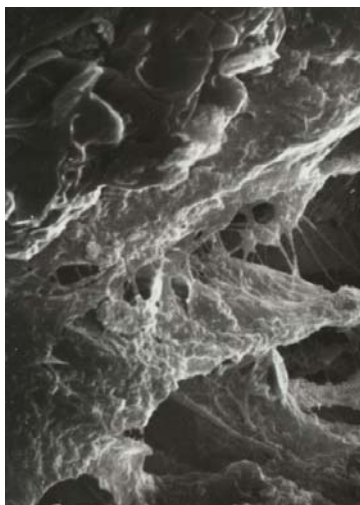
a)



b)

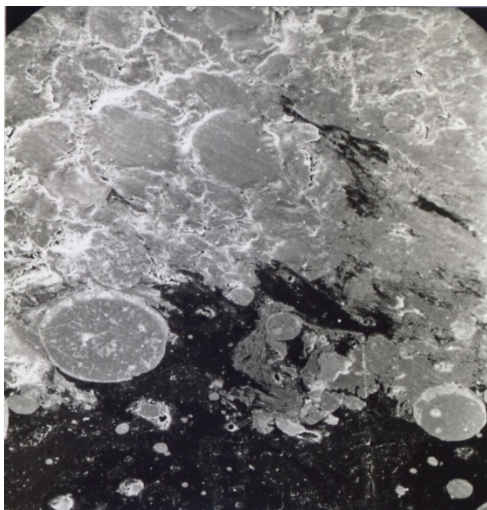


c)



Rys. 8.18. Kompozyt: POM +12% objętościowo proszku PTFE + 20% objętościowo proszku brązu po tarcii ze stalą w warunkach: $p = 5 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$; a) – powierzchnia ślizgowa oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej, b), c) – trawiony przekrój warstwy wierzchniej; pow.: a) $\times 100$ (1 cm = 135 μm), b) $\times 800$ (1 cm = 50 μm), c) $\times 3000$ (1 cm = 13 μm)

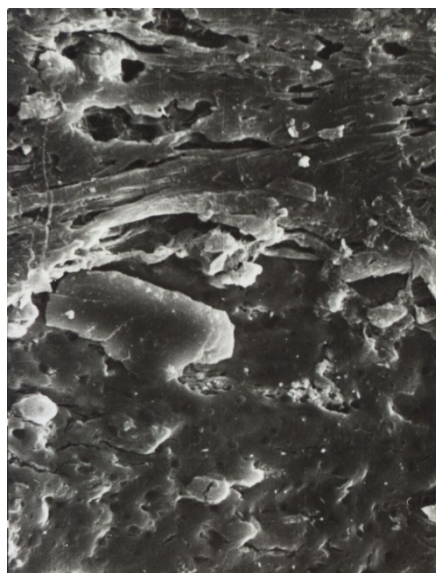
a)



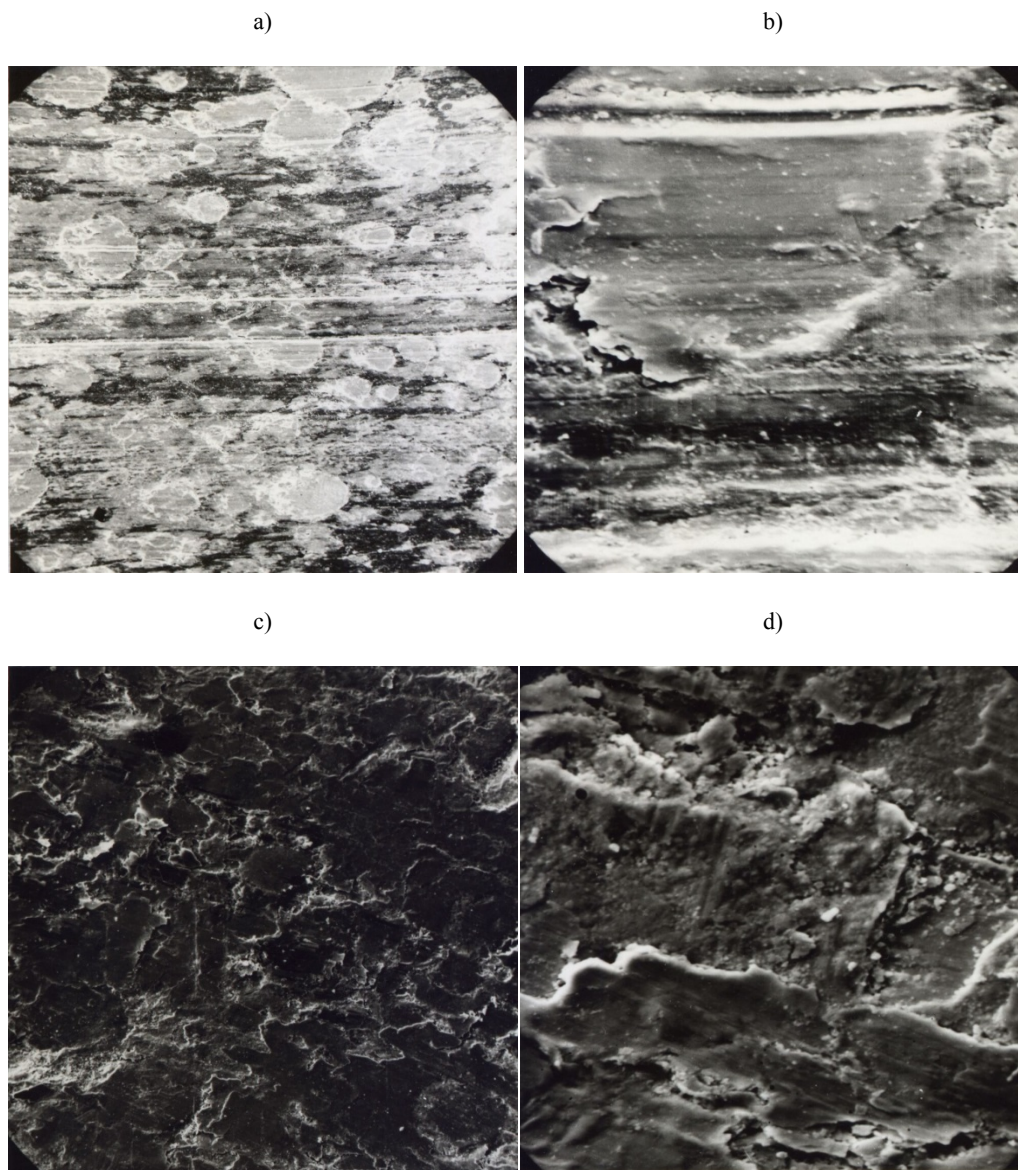
b)



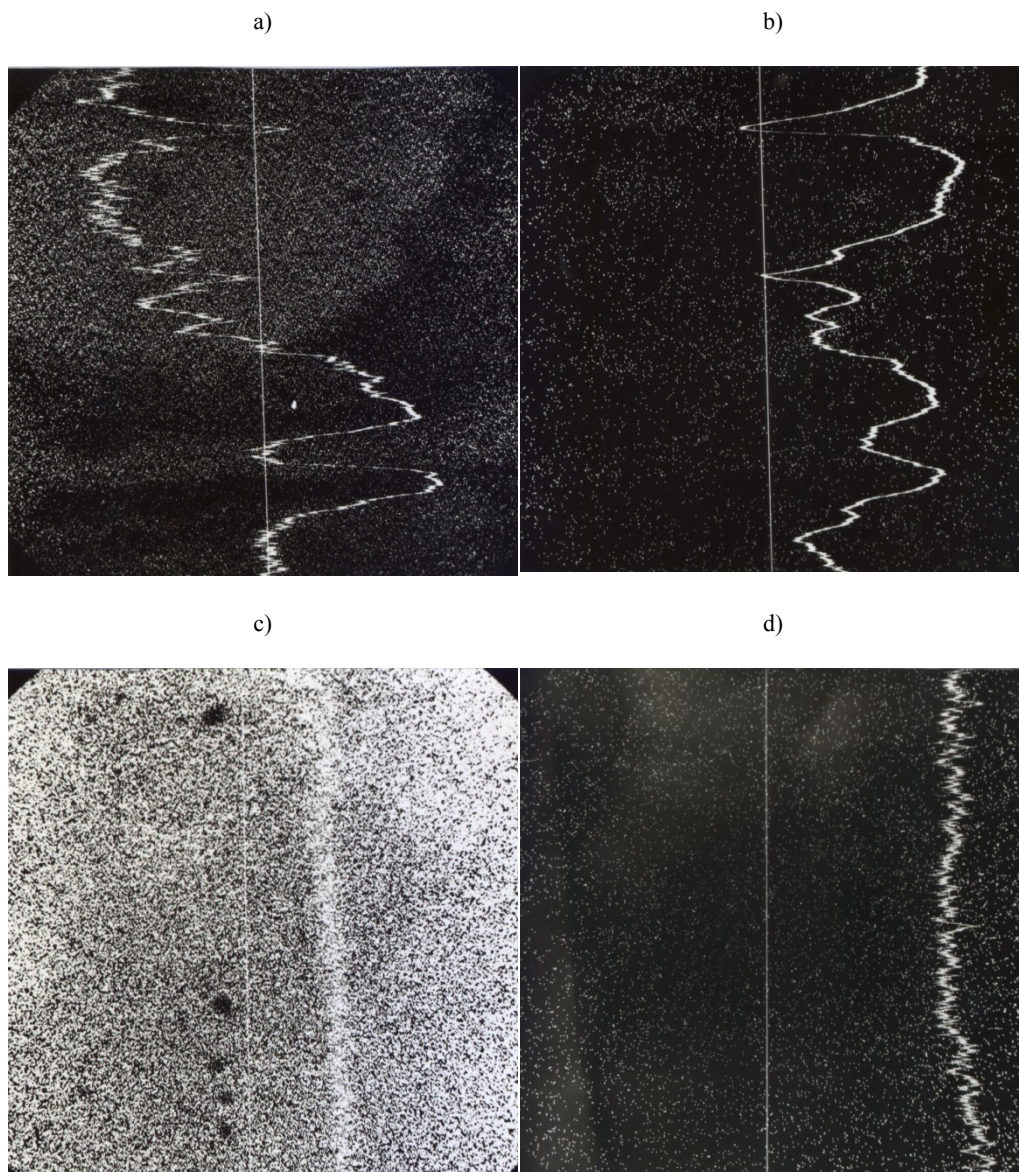
c)



Rys. 8.19. Kompozyt: POM + 12% objętościowo proszku PTFE + 20% objętościowo proszku brązu po tarcu ze stalą w warunkach: $p = 1$ MPa, $v = 3,3$ m/s; a) powierzchnia ślizgowa oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej, b), c) trawiony przekrój warstwy wierzchniej; pow.: a) – $\times 100$ (1 cm = 135 μm), b) $\times 800$ (1 cm = 50 μm), c) $\times 2000$ (1 cm = 20 μm)



Rys. 8.20. Powierzchnia ślizgowa kompozytu: POM +18% objętościowo proszku PTFE + 30% objętościowo proszku brązu po tarcii ze stalą w warunkach: a), b) $p = 5$ MPa i $v = 1$ m/s, c), d) $p = 1$ MPa i $v = 2,8$ m/s; pow.: a), c) $\times 100$ (1 cm = 135 μm); b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.21. Rozmieszczenie Cu – a), c) oraz Pb – b), d) na powierzchni ślizgowej kompozytu: POM + 18% objętościowo proszku PTFE + 30% objętościowo proszku brązu, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.20; a), b) $p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s; c) d) $p = 1$ MPa, $v = 2,8$ m/s, pow. $\times 800$ (1 cm = 50 μ m)

brązu. Cząstki brązu są otoczone pasmami i włóknami PTFE, co jest widoczne na trawionych przekrojach WW (rys. 8.18b, c). Na powierzchni ślizgowej kompozytu pod-

czas tarcia tworzy się metaliczna warstewka z rozmazanego brązu, pokryta cienką warstewką lamel PTFE (rys. 8.18a). Ta metaliczna warstewka ma jednak inną budowę niż w kompozycie POM + proszek brązu. Płaty rozmazanego brązu zachodzą na siebie „na zakładkę”. Możliwe jest to dzięki temu, że PTFE zawarty w kompozycie zmniejsza siłę tarcia wewnętrznego i płaty rozmazanego brązu podczas tarcia łatwiej przemieszczają się po powierzchni ślizgowej kompozytu. To przemieszczanie płatów rozmazanego brązu trwa aż do momentu, gdy napotkają przeszkodę w postaci innych płatów (wtedy nasuwają się na siebie) lub cząstki brązu utwierdzone w matrycy POM (rys. 8.19a oraz rys. 8.20).

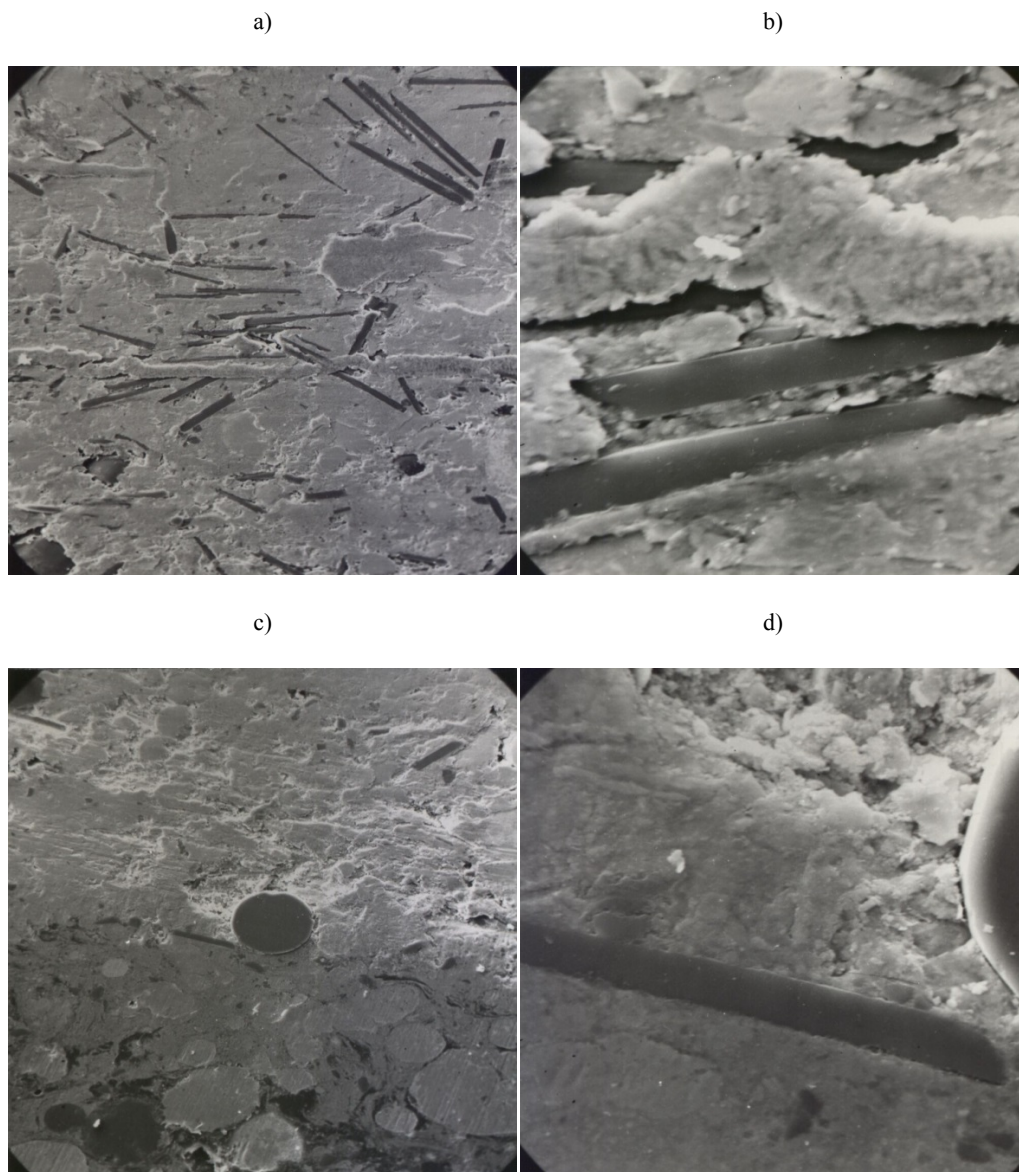
W ekstremalnych warunkach tarcia (np. graniczna prędkość ślizgania) na powierzchni ślizgowej, lokalnie w mikroobszarach, panuje wysoka temperatura i tam zachodzi termiczna destrukcja nawet stosunkowo odpornego termicznie PTFE. Przez to w WW kompozytu, a przede wszystkim w strefie przypowierzchniowej, jest znacznie mniej PTFE (rys. 8.19). Prowadzi to do zwiększenia adhezji między trącymi się powierzchniami i w konsekwencji do wzrostu współczynnika tarcia oraz intensywności zużywania kompozytu. Zachodzące na siebie płaty rozmazanego brązu w tych warunkach tarcia ulegają szepianiu (zgrzewaniu), tworząc jednolitą metaliczną warstewkę (widoczną na rys. 8.20c, d). Potwierdza to rozkład Cu i Pb na powierzchni ślizgowej kompozytu (rys. 8.21). W dłuższym czasie tarcia dochodzi do lawinowego wzrostu temperatury w strefie tarcia i w rezultacie do cieplnego zużywania kompozytu. Z perspektywy eksploatacji skojarzenia ślizgowego jest to niedopuszczalny rodzaj tarcia – tarcie katastroficzne (nazywane również tarciem patologicznym lub awaryjnym).

Kompozyt POM + proszek brązu + napelniaz szklany

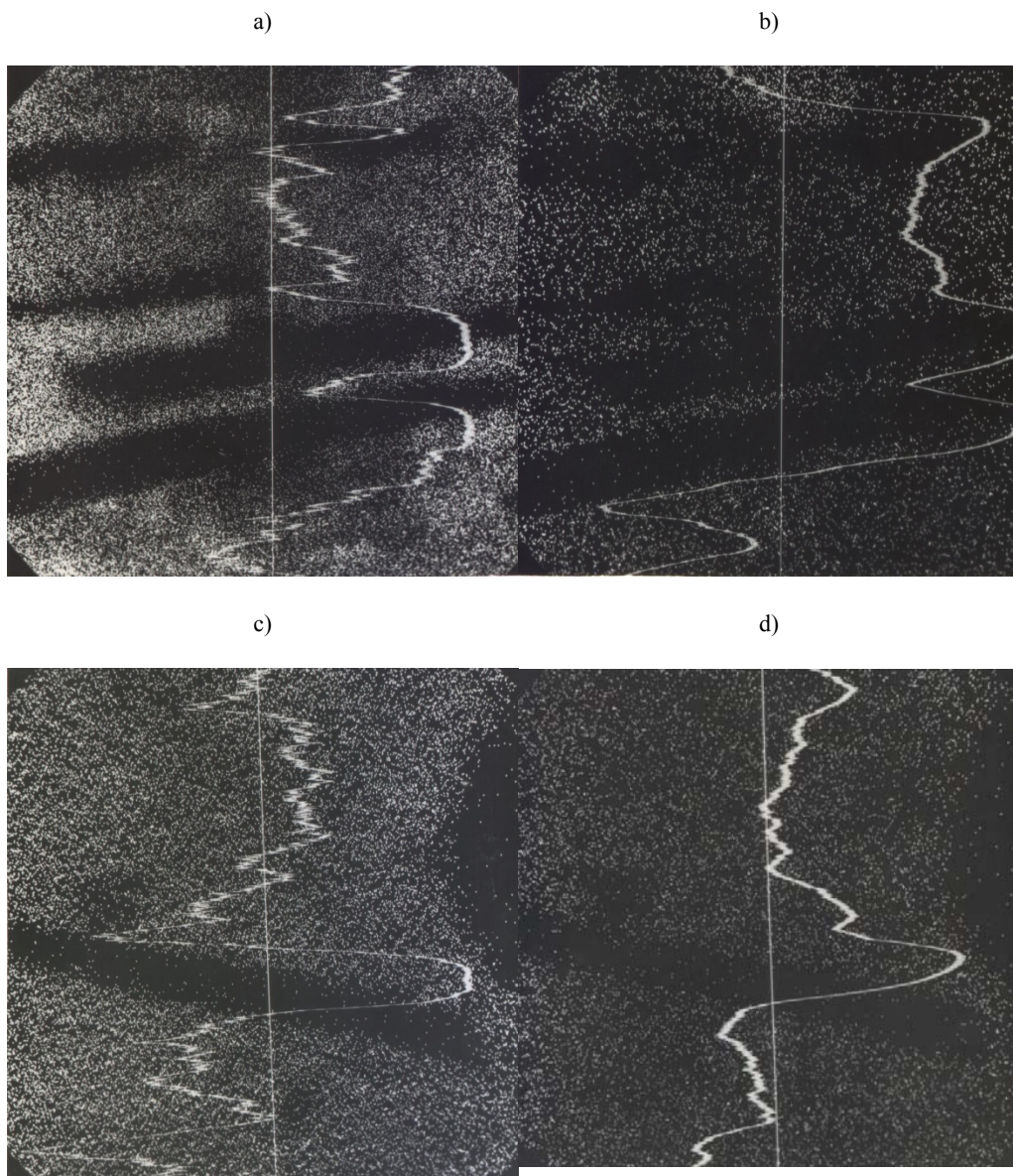
Mikrofotografie powierzchni ślizgowej i nietrawionego przekroju WW kompozytu POM + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napelniacza szklanego po tarcu ze stałą, dla $p = 5$ MPa i $v = 1$ m/s (rys. 8.22). Rozmieszczenie Cu i Pb, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.22b i d, zamieszczono na rysunku 8.23, a rozmieszczenie Si oraz Fe – na rysunku 8.24.

Omawiany kompozyt ma mniej zniszczoną powierzchnię ślizgową w porównaniu do kompozytu POM z samym tylko napelniaczem szklanym, nawet po tarcu z 5-cio krotnie większym naciskiem jednostkowym (rys. 5.38). Włókna szklane są mniej połamane, a mikrokulki szklane zachowują swój regularny kształt. Wygląd powierzchni ślizgowej oraz rozmieszczenie na niej Cu i Pb (rys. 5.35) świadczą, że podczas tarcia proszek brązu jest rozmazywany. Na powierzchni ślizgowej kompozytu tworzy się metaliczna warstewka z rozmazanego podczas tarcia proszku brązu wraz z umiejscowionymi w niej włóknami i mikrokulkami szklanymi.

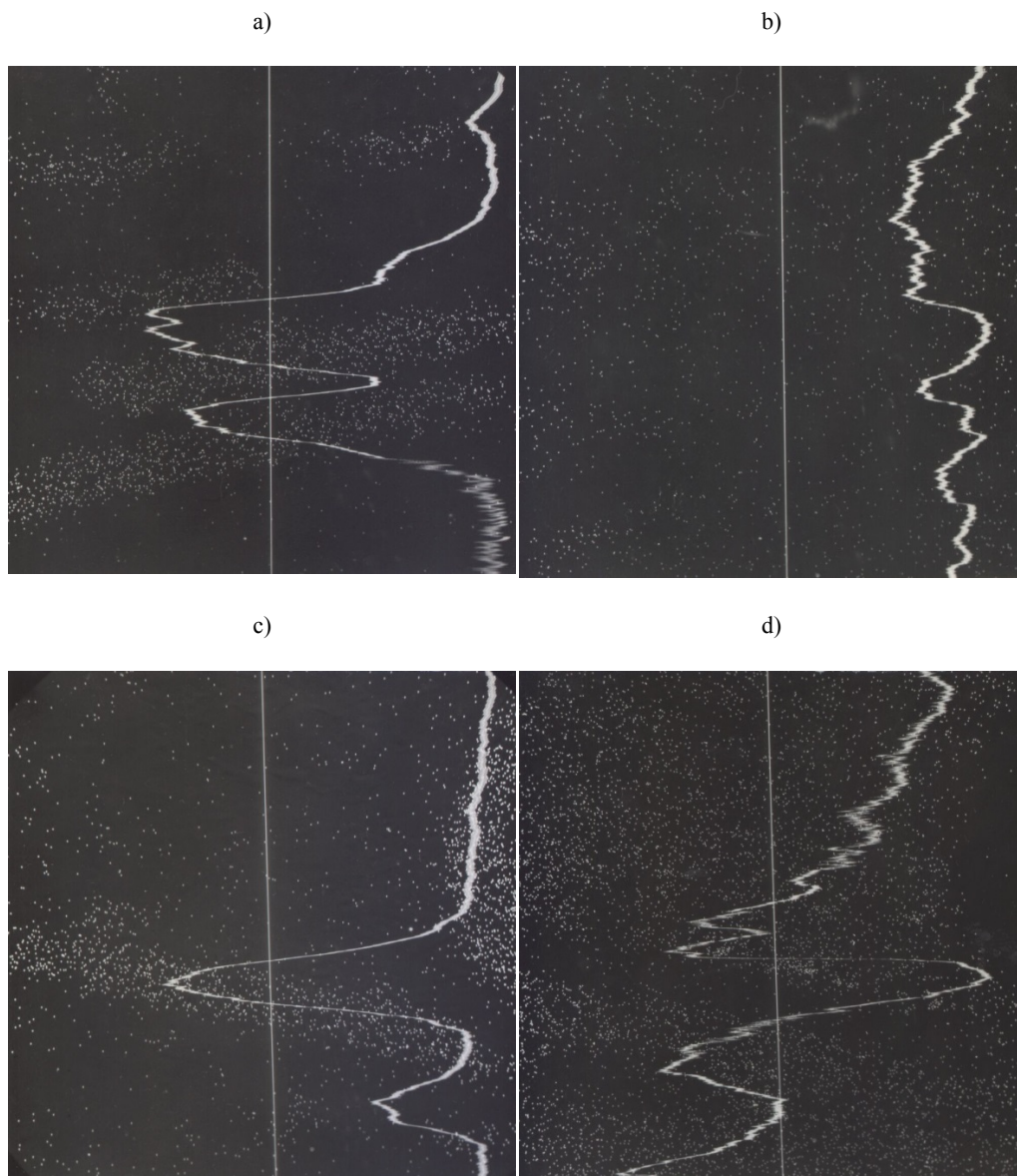
Pomimo korzystnego stanu powierzchni ślizgowej kompozytu, jego właściwości tribologiczne są równie niezadowolające, jak w przypadku kompozytu POM + napelniaz szklany. Chociaż obserwowano (w polaryzacyjnym mikroskopie optycznym, a nawet nieuzbrojonym okiem) intensywne przenoszenie brązu na powierzchnię



Rys. 8.22. Powierzchnia ślizgowa – a), b) oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej – c), d) kompozytu: POM + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napelnacza szklanego, po tarcii ze stalą w warunkach: $p = 5$ MPa i $v = 1$ m/s; pow.: a), c) $\times 100$ (1 cm = 400 μm), b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



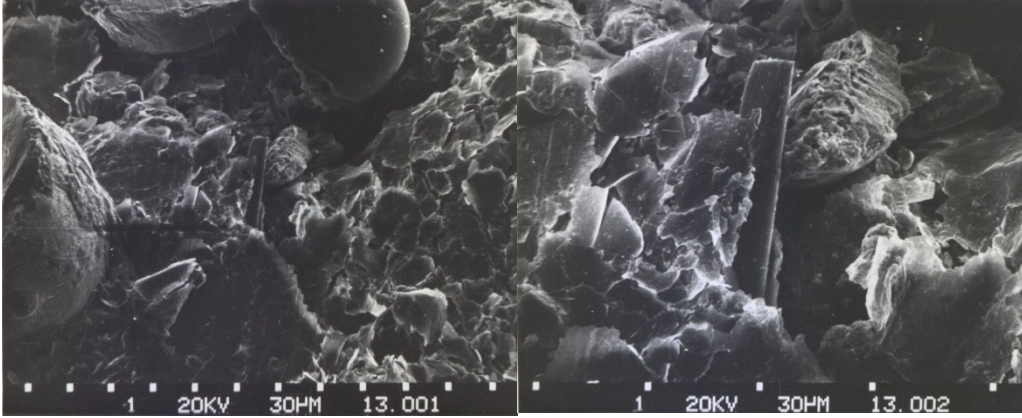
Rys. 8.23. Rozmieszczenie Cu – a), c) oraz Pb – b), d) na powierzchni ślizgowej kompozytu: POM + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napełniacza szklanego, odpowiadające mikrofotografom z rysunku 8.22; pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.24. Rozmieszczenie Si – a), c) oraz Fe – b), d) na powierzchni ślizgowej kompozytu: POM + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napełniacza szklanego, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.22; pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)

a)

b)



Rys. 8.25. Trawiony przekrój warstwy wierzchniej kompozytu: POM + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napelnacza szklanego, po tarcii ze stalą w warunkach: $p = 5 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$; pow.: a) $\times 300$, b) $\times 800$

stalowego elementu współpracującego, to jednak włókna i mikrokulki szklane mocno osadzone w WW kompozytu i nie pokryte żadnym materiałem (rys. 8.22a i b oraz trawiony przekrój WW na rysunku 8.25) oddziałują jak mikroostrza, niszcząc przeniesioną warstewkę brązu. Proces selektywnego przenoszenia materiału z kompozytu na powierzchnię elementu współpracującego rozpoczyna się od nowa, co jest przyczyną tak dużego zużycia kompozytu. Opisany mechanizm tarcia i zużycia potwierdza także fakt stosunkowo małej ilości cząstek żelaza na powierzchni ślizgowej kompozytu (rys. 8.24 w porównaniu z rys. 8.27), jak też liczne ślady wyrwań adhezyjnych (rys. 8.22), świadczące o przeniesieniu materiału z kompozytu na powierzchnię stalowego elementu współpracującego tarciowo z kompozytem.

Kompozyt POM + proszek PTFE + napelniaz szklany

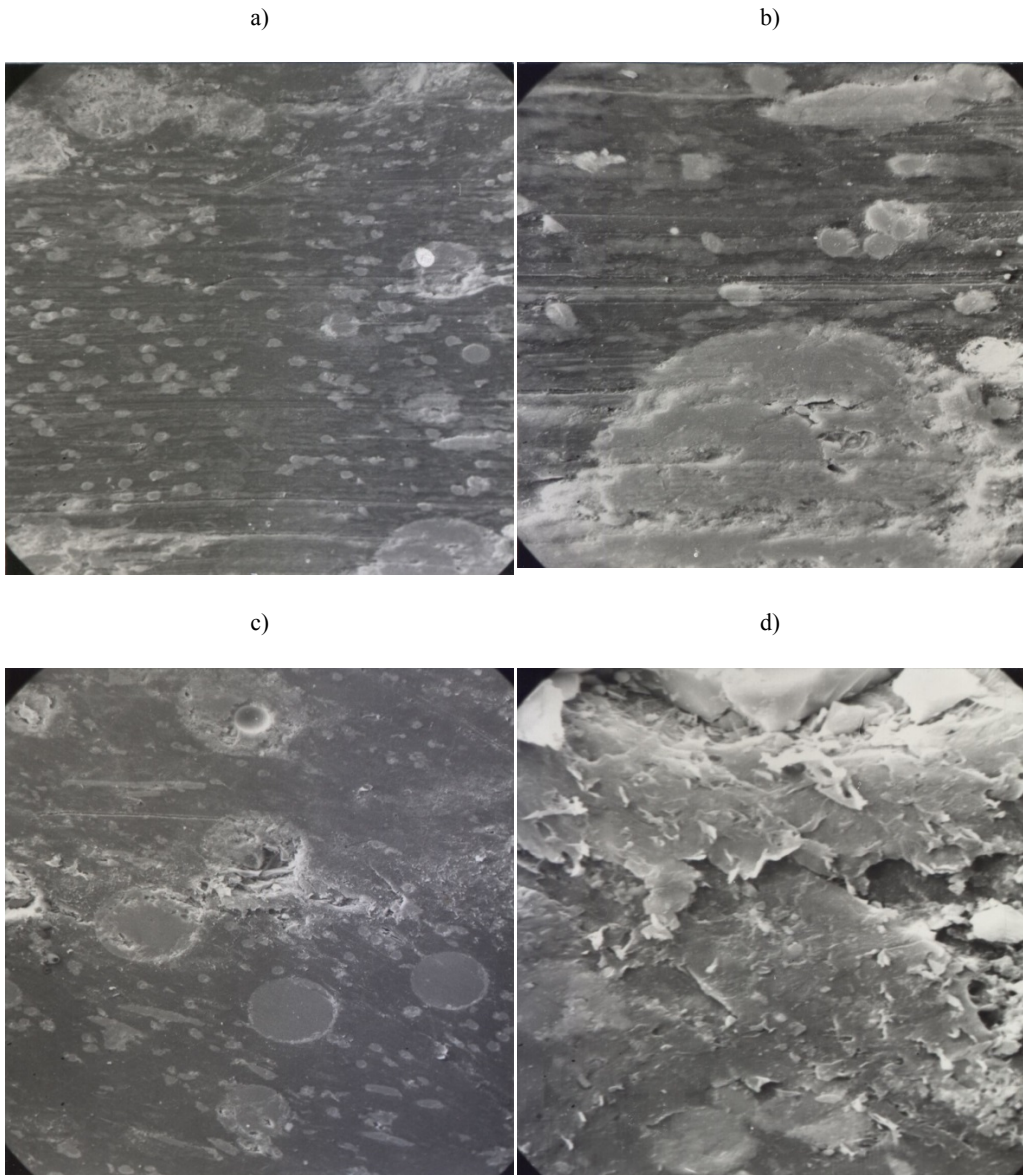
Powierzchnie ślizgowe i nietrawione przekroje WW kompozytu POM + 18% objętościowo proszku PTFE + 12% objętościowo napelnacza szklanego po tarcii ze stalą w różnych warunkach wymuszeń zewnętrznych, przedstawiono na kolejnych rysunkach 8.26, 8.28 i 8.30. Odpowiadające tym mikrografiom rozmieszczenia Si i Fe pokazano na rysunkach 8.27, 8.29 i 8.31. Natomiast mikrografie trawionego przekroju WW kompozytu o różnych powiększeniach przedstawiono na rysunku 8.32.

Istotnym elementem odróżniającym strukturę tego kompozytu od struktur poprzednio omawianych jest to, że włókna i mikrokulki szklane są pokryte pasmami i włóknami PTFE dobrze do nich utwierdzonymi (rys. 8.32). Osłonięte przez PTFE cząstki twardego napelnacza szklanego przemieszczają się podczas tarcia po powierzchni stalowej bez znaczącego udziału oddziaływań ściernych. Podczas tarcia na-

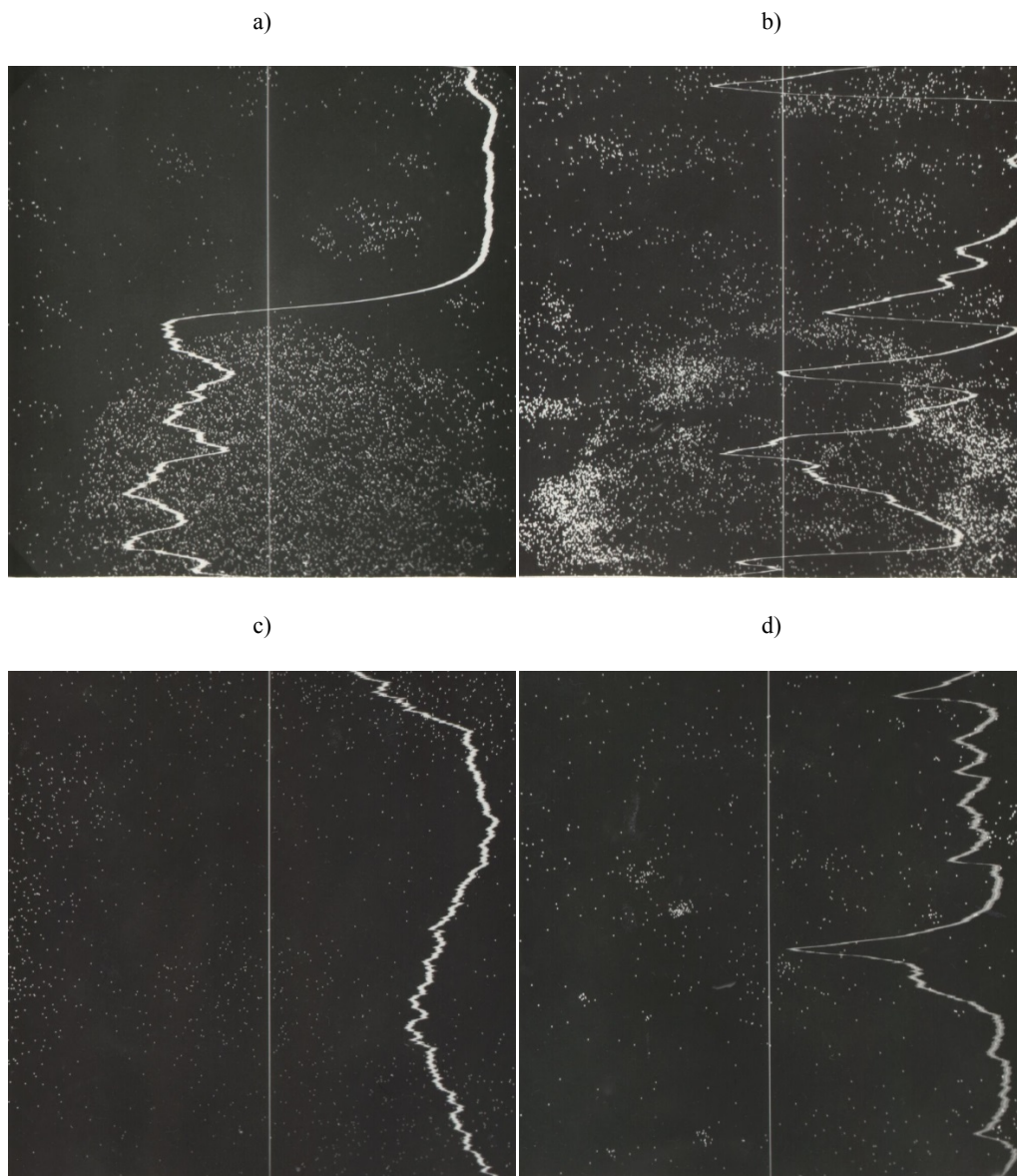
stępuje też przenoszenie płatków PTFE z kompozytu na element współpracujący, tworząc na jego powierzchni cienką warstewkę ślizgową zbudowaną z lamel PTFE. Dzięki temu zmniejsza się adhezja kompozytu do stali. Świadczy o tym wygląd powierzchni ślizgowej kompozytu (rys. 8.26) oraz mała intensywność występowania na tej powierzchni Fe (rys. 8.27b), znacznie mniejsza niż w kompozycie POM + napelniaz szklany. Ponadto, mniejsza sztywność matrycy polimerowej wynikająca z rozmieszczenia w POM miękkich płatków PTFE powoduje, że powierzchnia ślizgowa kompozytu przemieszcza się łagodnie po powierzchni stalowego elementu. Umożliwia ona cząstkom napelniaacza szklanego (w przypadku natrafienia na mikronierówności stalowej powierzchni) sprężyste zagłębienie się w nią, nie powodując mikroskrawania powierzchni ślizgowej stalowego elementu współpracującego. Zauważyć można tu analogię budowy struktury tego kompozytu do struktury tradycyjnych stopów łożyskowych na bazie białych metali. PTFE zawarty w kompozycie spełnia głównie rolę smaru stałego wyciskanego podczas tarcia z matrycy na powierzchnię ślizgową w postaci luźnych płatków (lamel). Stanowi on w procesie tarcia trzecie ciało oddzielające współpracujące powierzchnie, a także uzupełnia ubytki w warstewkach PTFE pokrywających powierzchnię stalowego elementu współpracującego i cząstki napelniaacza szklanego (rys. 8.26d).

W cięższych warunkach tarcia ($p = 5$ MPa, $v = 1$ m/s), wskutek lokalnego wzrostu temperatury tarcia, politetrafluoroetylenowa osłona napelniaacza szklanego wraz z preparacją jest niszczone. Odbudowa tej osłaniającej warstewki PTFE, ze względu na wysoką temperaturę powodującą częściową destrukcję PTFE oraz zbyt małą adhezję PTFE do napelniaacza szklanego pozbawionego preparacji, jest utrudniona i odbudowa jej w pełni nie jest możliwa. Lokalnie dochodzi więc do zużywania ściernego napelniaaczem szklanym, jednak bez groźniejszych uszkodzeń powierzchni ślizgowej kompozytu (rys. 8.28 i rys. 8.29a) i bez znaczącego pogorszenia właściwości tribologicznych. W wyniku zwiększonej podatności matrycy kompozytu i stosunkowo dużych odkształceń włókien szklanych (wywołanych dużym naciskiem jednostkowym), są one łamanie i nie oddziałują niszcząco na powierzchnię elementu współpracującego jako mikroostrza. Natomiast cykliczne oddziaływania cząstek napelniaacza szklanego (również tych połamanych) na matrycę POM, prowadzą do zwiększenia zużycia kompozytu na skutek zużycia zmęczeniowego matrycy (mikropęknięcia matrycy – rys. 8.30d). Wady te jednak są mniej istotne w porównaniu z zaletami wynikającymi z dodatkowego udziału PTFE w kompozytach z napelniaaczem szklanym.

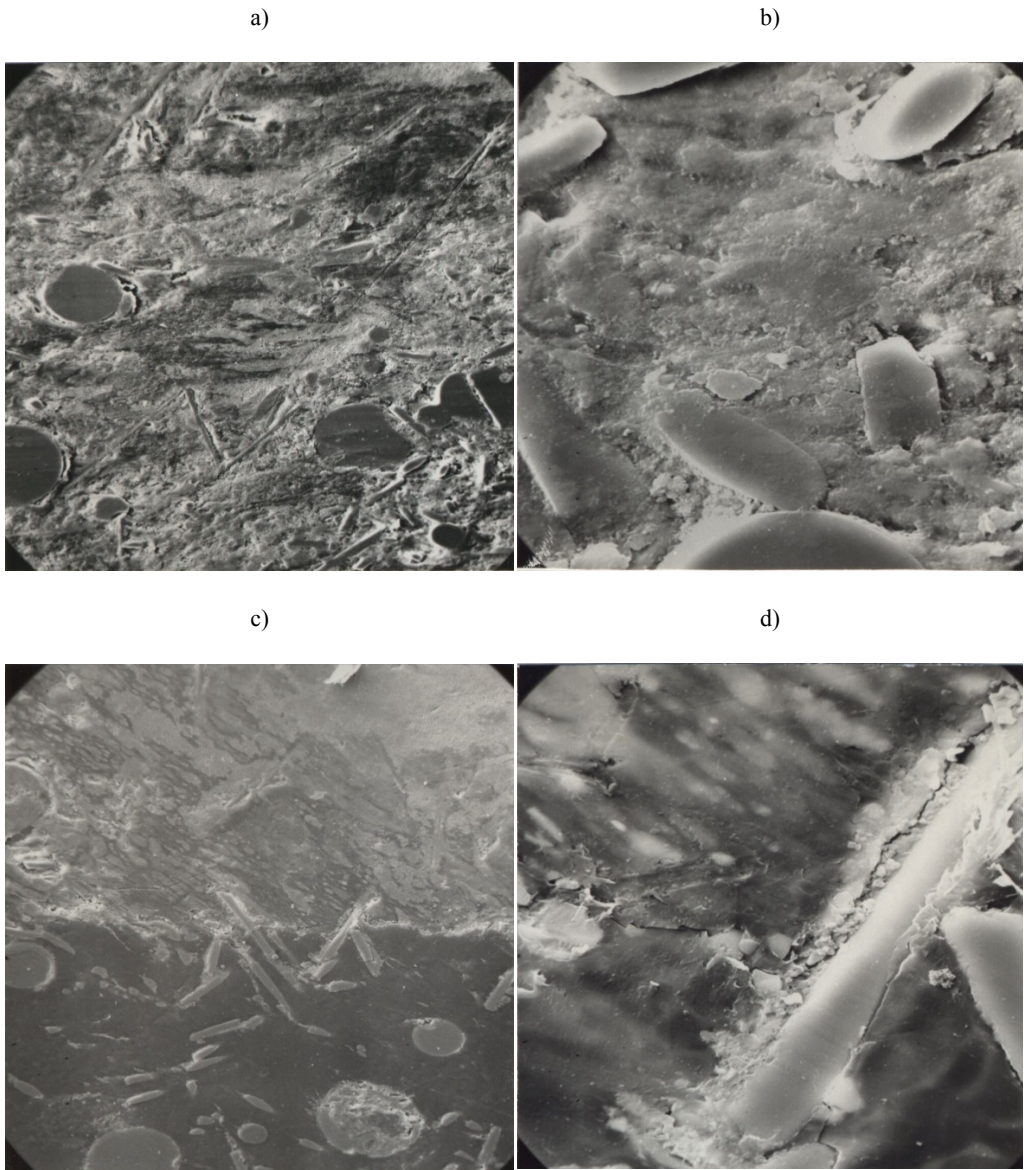
Podczas tarcia z dużą prędkością ślizgania ($v \approx 3$ m/s, dla $p = 1$ MPa), obok wymienionych zjawisk, dochodzą efekty związane z oddziaływaniem wysokiej temperatury. Pomimo że nie obserwuje się istotnego wzrostu udziału oddziaływań adhezyjnych, łagodzonych obecnością PTFE, to zwiększa się udział oddziaływania ściernego i mechanicznego niszczenia powierzchni. Związane to jest głównie z dwoma czynnikami, będącymi pochodnymi wysokiej temperatury tarcia. Pierwszy z nich, to niszczenie warstewki PTFE osłaniającej cząstki napelniaacza szklanego w wyniku termicznej



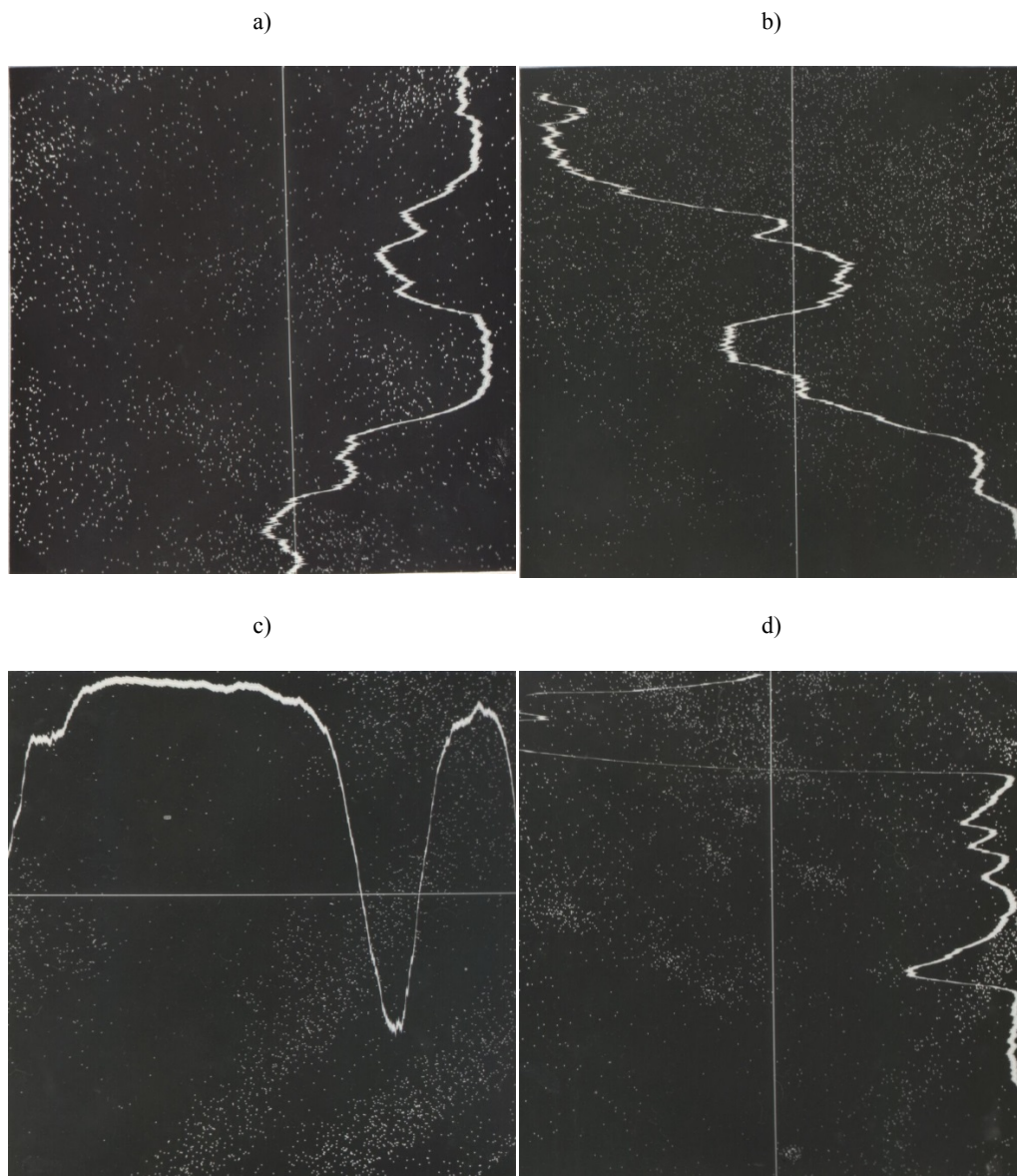
Rys. 8.26. Powierzchnia ślizgowa – a), b) oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej – c), d) kompozytu: POM + 18% objętościowo proszku PTFE + 12% objętościowo napelnacza szklanego po tarcii ze stalą w warunkach: $p = 1$ MPa i $v = 1$ m/s; pow.: a), c) $\times 100$ (1 cm = 400 μm); b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



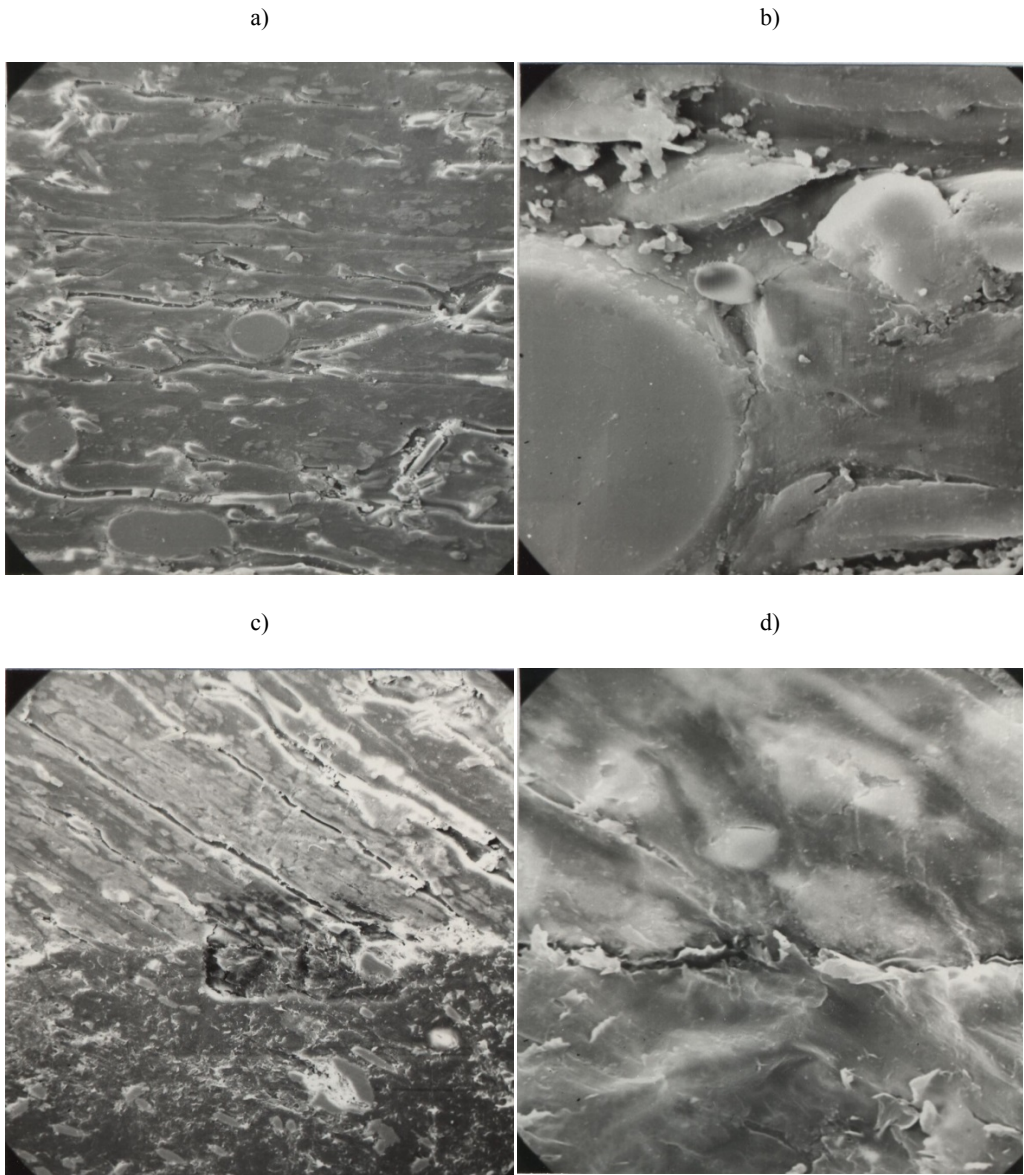
Rys. 8.27. Rozmieszczenie Si – a), c) oraz Fe – b), d) na powierzchni ślizgowej (a, b) i w przekroju warstwy wierzchniej (c, d) kompozytu: POM + 18% objętościowo brązu + 12% objętościowo napelniacza szklanego, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.26 b) i d); pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



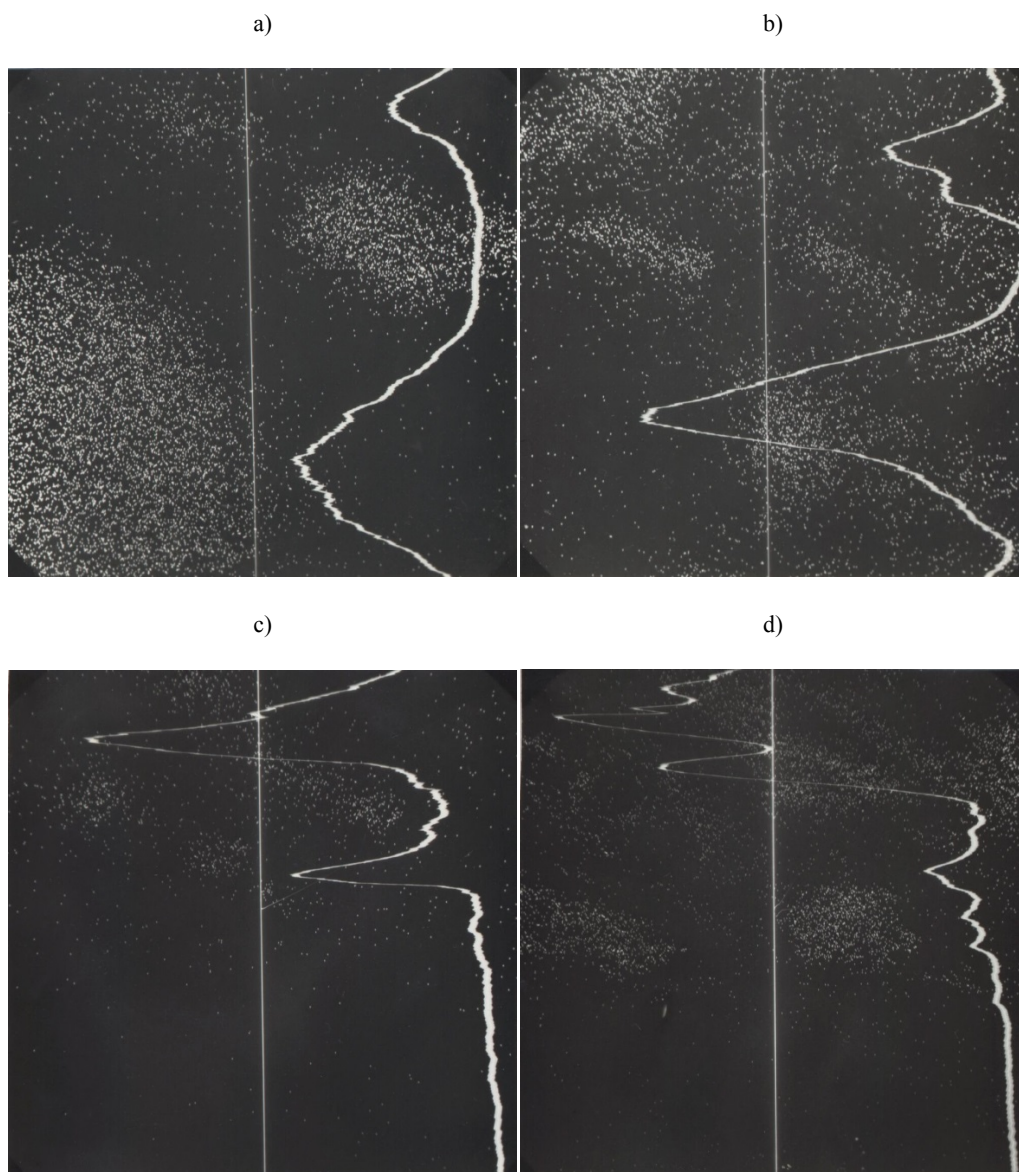
Rys. 8.28. Powierzchnia ślizgowa – a), b) oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej – c), d) kompozytu: POM + 18% objętościowo proszku PTFE + 12% objętościowo napelnacza szklanego po tarcii ze stalą w warunkach: $p = 5 \text{ MPa}$ i $v = 1 \text{ m/s}$; pow.:
 a), c) $\times 100$ (1 cm = 400 μm), b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



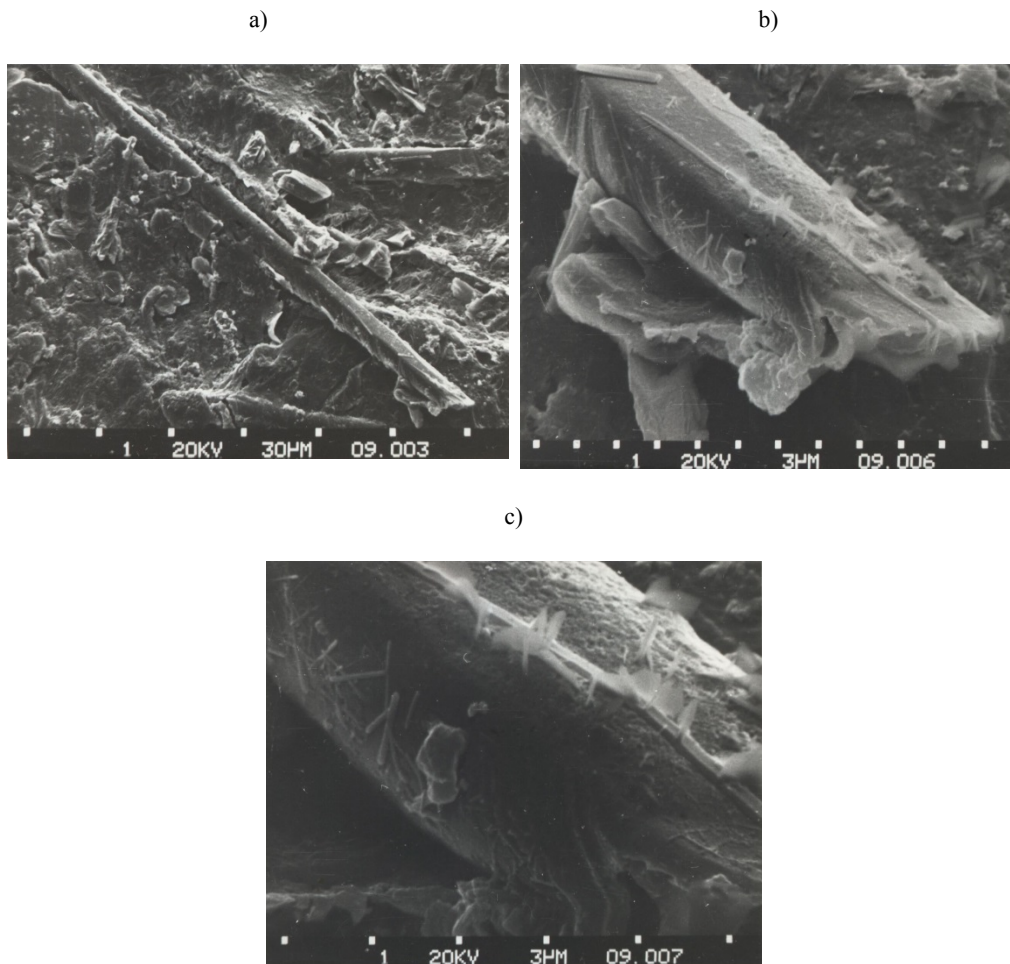
Rys. 8.29. Rozmieszczenie Si – a), c) oraz Fe – b), d) na powierzchni ślizgowej (a, b) i w przekroju warstwy wierzchniej (c, d) kompozytu: POM + 18% objętościowo brązu + 12% objętościowo napelniacza szklanego, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.28 b i 8.28 d; pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.30. Powierzchnia ślizgowa – a), b) oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej – c), d) kompozytu: POM + 18% objętościowo proszku PTFE + 12% objętościowo napelnacza szklanego, po tarcii ze stalą w warunkach: $p = 1$ MPa i $v = 3$ m/s; pow.: a), c) $\times 100$ (1 cm = 400 μm) b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.31. Rozmieszczenie Si – a), c) oraz Fe – b), d) na powierzchni ślizgowej (a, b) i w przekroju warstwy wierzchniej (c, d) kompozytu: POM + 18% objętościowo brązu + 12% objętościowo napelnacza szklanego, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.30 b i 8.30 d; pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.32. Trawiony przekrój warstwy wierzchniej kompozytu: POM + 18% objętościowo PTFE + 12% objętościowo napelniacza szklanego, po tarcia z stalą: $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s;
pow.: a) $\times 500$, b) $\times 3000$, c) $\times 6000$

destrukcji PTFE i związany z tym zwiększenie współczynnika tarcia. Drugi, to zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej matrycy kompozytu (POM) spowodowane jej mięknięciem i tym samym zmniejszenie sił kohezji między matrycą i napelniaczem szklanym. Wskutek tego wyrwane z matrycy luźne cząstki napelniacza szklanego przemieszczają się podczas tarcia na powierzchni ślizgowej kompozytu, powodując jej mechaniczne niszczenie (bruzdy, rysy, wyrwy – rys. 8.30), co pogarsza właściwości tribologiczne skojarzenia ślizgowego.

Kompozyt ten, niezależnie od wymienionych mankamentów, ma cenne właściwości tribologiczne (wynikające z budowy jego struktury nadcząsteczkowej) sytuujące

go w grupie najlepszych spośród badanych kompozytów ślizgowych podczas tarcia technicznie suchego ze stalą.

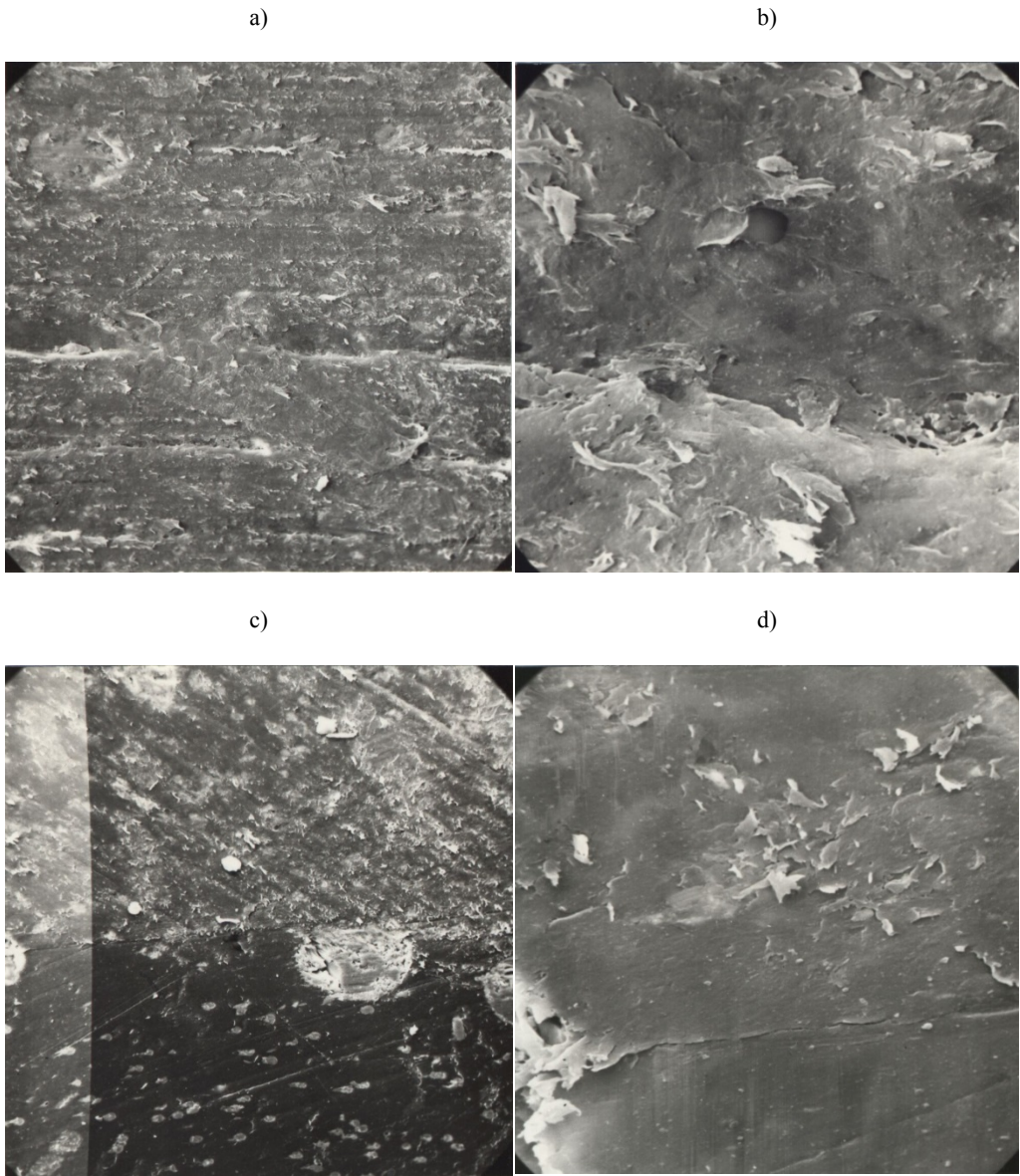
8.4.4. KOMPOZYT CZTEROSKŁADNIKOWY

Kompozyt POM + PTFE + brąz + napelniaz szklany

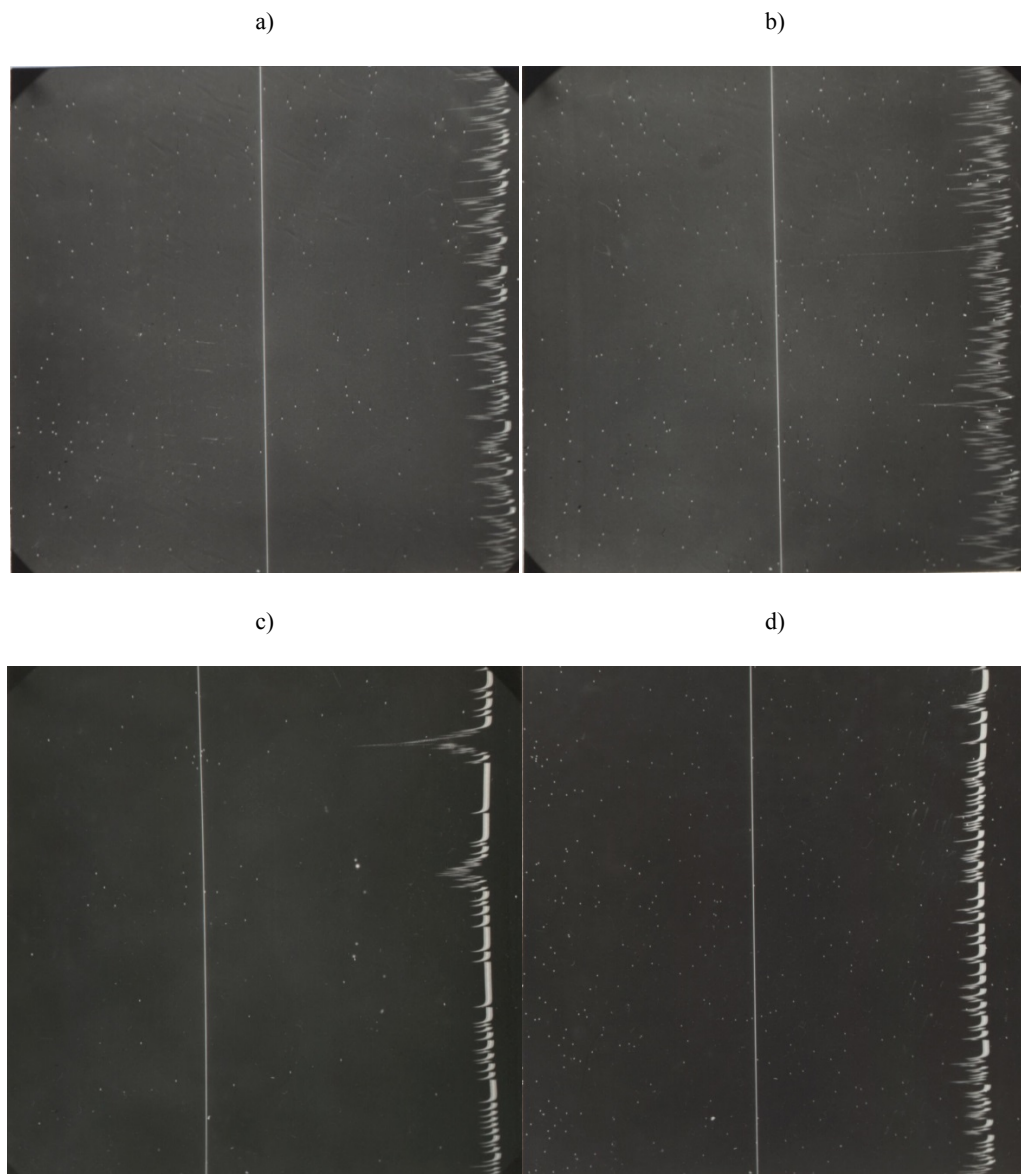
Mikrofotografie powierzchni ślizgowej i WW kompozytu POM + 12% objętościowo proszku PTFE + 20%, objętościowo proszku brązu + 8%, objętościowo napelniacza szklanego oraz rozmieszczenie pierwiastków (Cu, Pb, Si, Fe) na tych powierzchniach, w różnych warunkach wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia, przedstawiono na rysunkach 8.33–8.42. Struktura tego kompozytu łączy w sobie najlepsze cechy omawianych wcześniej materiałów. W porównaniu do poprzedniego kompozytu dodatek proszku brązu sprawia, że na powierzchni ślizgowej kompozytu tworzy się (jak w innych kompozytach z proszkiem brązu) cienka warstewka z rozmażanego proszku brązu, polepszająca warunki odprowadzania ciepła. W odróżnieniu jednak od kompozytu POM + proszek brązu + napelniaz szklany, ta metaliczna warstewka pokryta jest dodatkową warstewką pasm i włókien PTFE, co jest widoczne na rysunku 8.33. Potwierdza to także mała intensywność Cu i Pb na mikrofotografiach tej powierzchni ślizgowej (rys. 8.34), spowodowana tłumieniem sygnału przez pokrywającą ją PTFE. Dopiero w ekstremalnych warunkach tarcia, na skutek wystąpienia wysokiej temperatury podczas tarcia w mikroobszarach rzeczywistego styku, lokalnie następuje termiczna destrukcja PTFE i wówczas intensywność występowania pierwiastków Cu i Pb jest większa (rys. 8.37 i 8.40).

W procesie tarcia następuje również selektywne przenoszenie brązu z kompozytu na powierzchnię stalowego elementu współpracującego, gdzie tworzy się bardzo trwała warstewka z Cu i Pb pokryta dodatkowo pasmami PTFE. Nie jest ona niszczone przez cząstki napelniacza szklanego, ponieważ są one również szczelnie osłonięte pasmami i włóknami PTFE oraz dodatkowo drobnymi cząstkami brązu przyczepionymi do PTFE. Widoczne jest to na trawionym przekroju WW, przedstawionym na rysunku 8.42. Zmodyfikowana w procesie tarcia powierzchnia ślizgowa stalowego współpracownika ślizgowego z kolei nie oddziałuje niszcząco na powierzchnię ślizgową współpracującego z nim kompozytu. Istotnie zmniejszają się oddziaływania adhezyjne w procesie tarcia, a więc także zmniejszają się opory ruchu i zużywanie kompozytu. O małej adhezji świadczy też mała ilość cząstek żelaza przenoszonych na powierzchnię ślizgową kompozytu (rys. 8.35b, d), nawet w ekstremalnych warunkach tarcia (rys. 8.38 i 8.41).

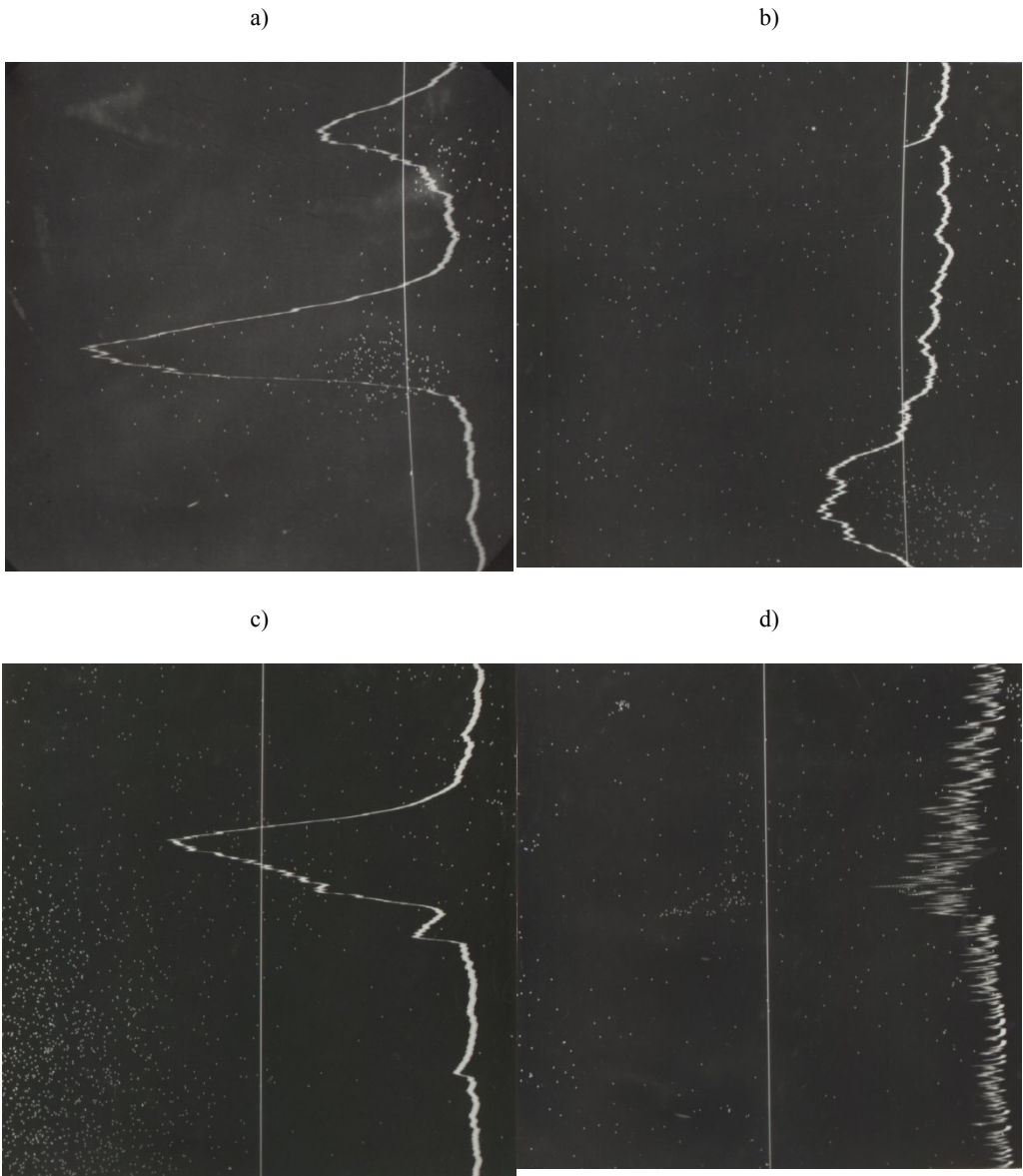
Przedstawiony czteroskładnikowy kompozyt na bazie POM osiąga najlepsze właściwości tribologiczne w warunkach tarcia technicznie suchego ze stalą. Wynikają one z budowy jego struktury nadcząsteczkowej i z modyfikacji tej struktury zachodzącej



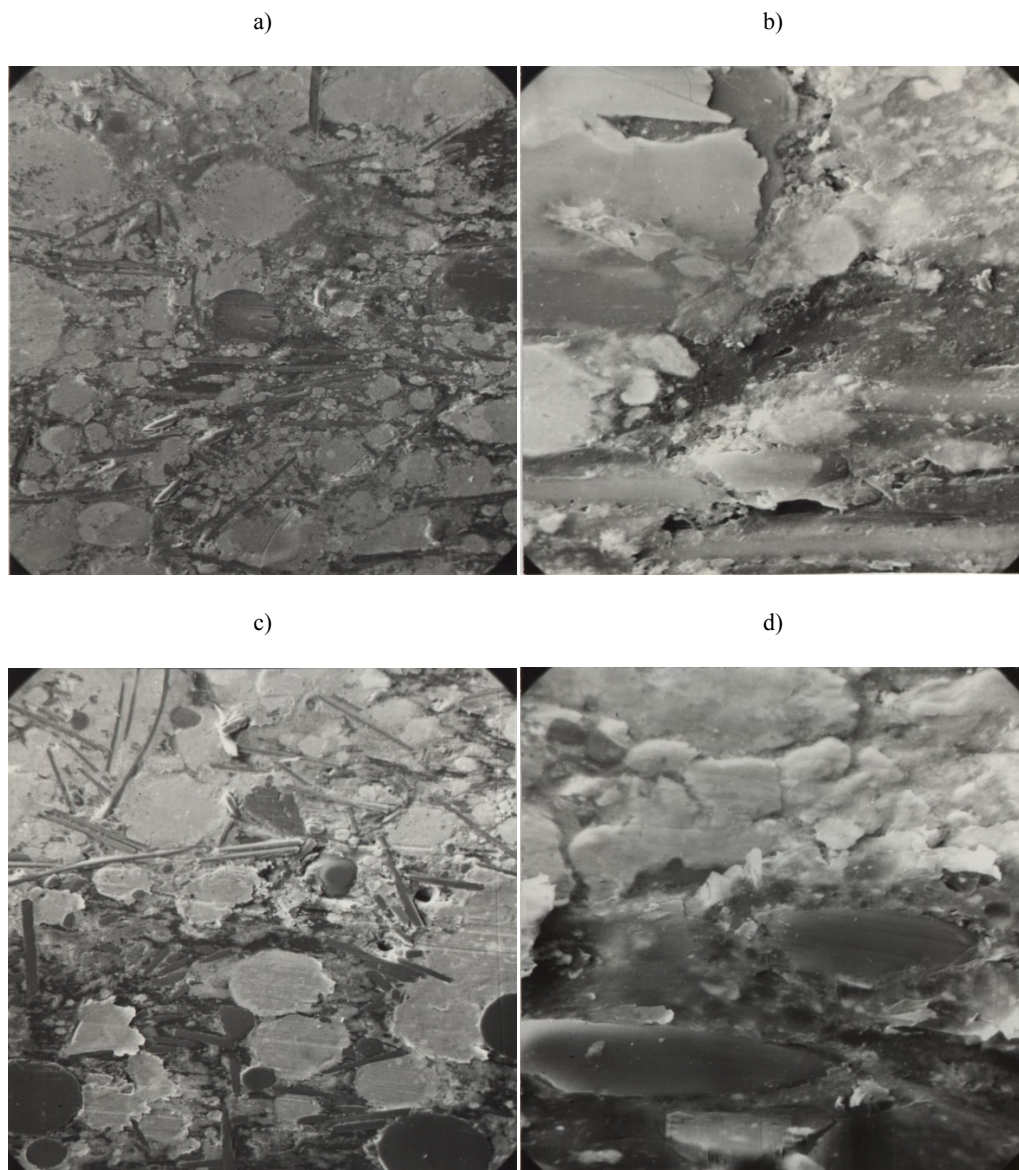
Rys. 8.33. Powierzchnia ślizgowa – a), b) oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej – c), d) kompozytu POM + 12% objętościowo proszku PTFE + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napełniacza szklanego po tarcu ze stalą w warunkach: $p = 1$ MPa i $v = 1$ m/s; pow.: a), c) $\times 100$ (1 cm = 400 μm); b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



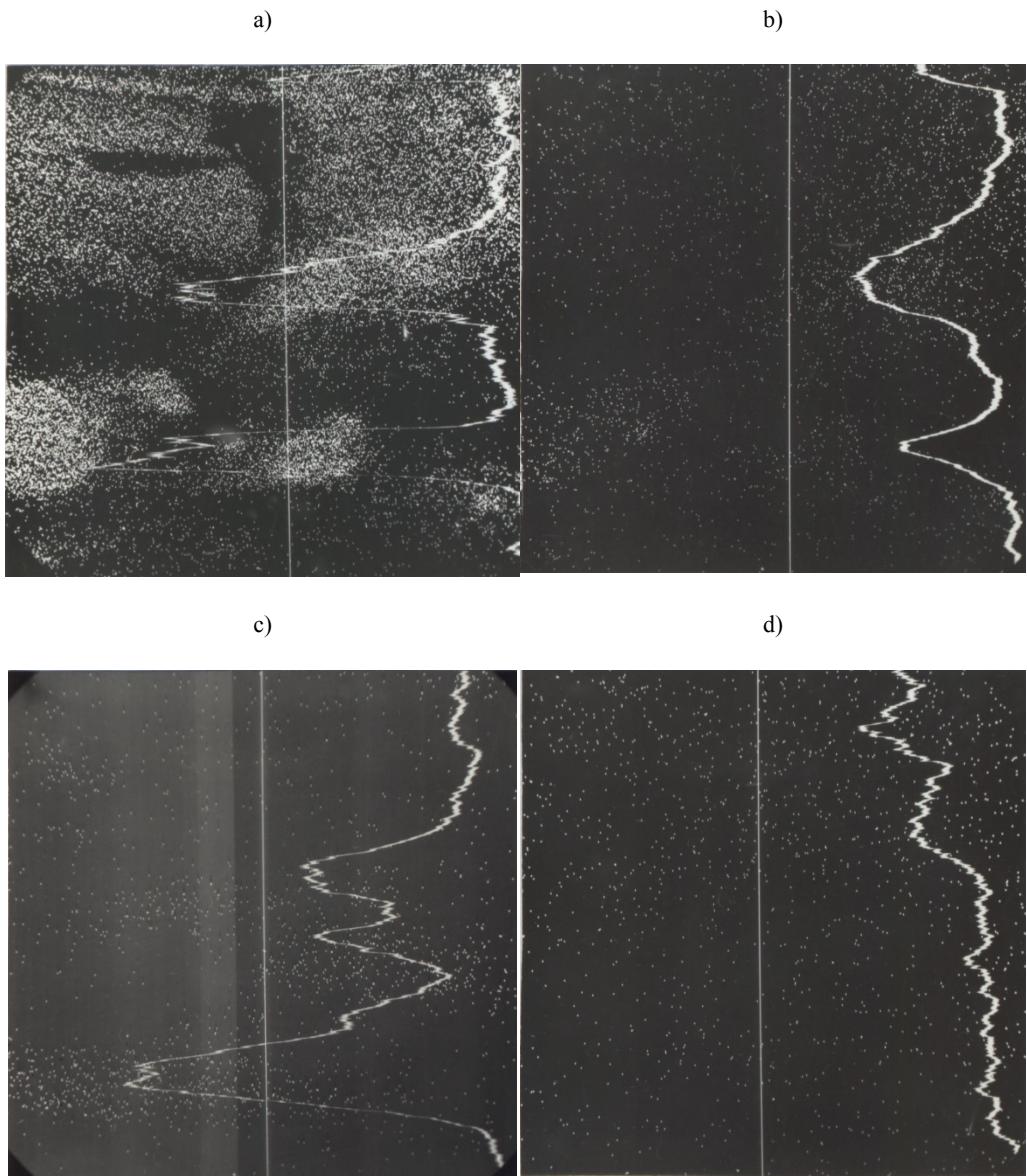
Rys. 8.34. Rozmieszczenie Cu – a), c) oraz Pb – b), d) na powierzchni ślizgowej (a, b) i w przekroju warstwy wierzchniej (c, d) kompozytu: POM + 12% objętościowo PTFE + 20% objętościowo brązu + 8% objętościowo napełniacza szklanego, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.33 b) i d); pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



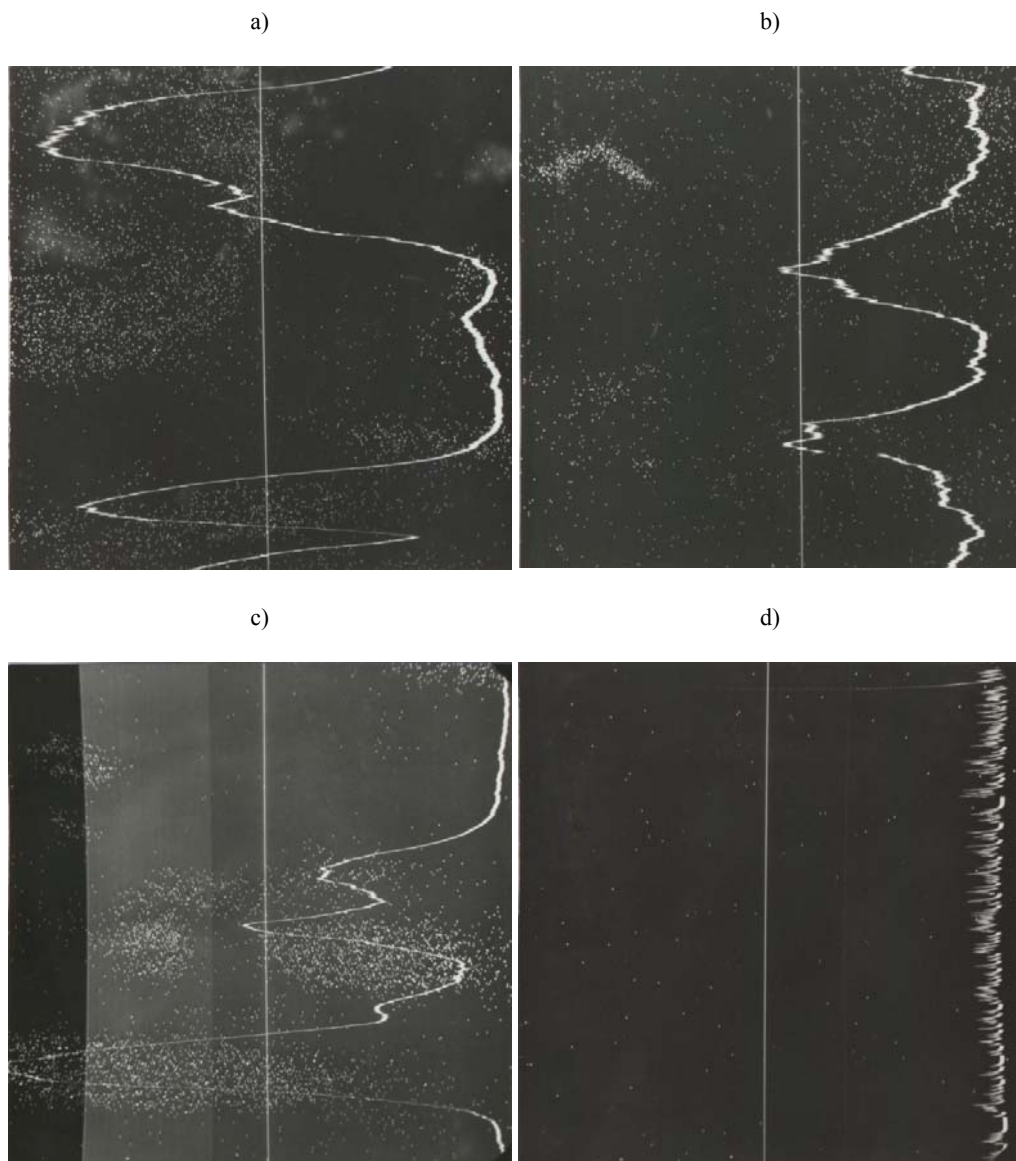
Rys. 8.35. Rozmieszczenie Si – a), c) oraz Fe – b), d) na powierzchni ślizgowej (a, b) i w przekroju warstwy wierzchniej (c, d) kompozytu: POM + 12% objętościowo PTFE + 20% objętościowo brązu + 8% objętościowo napelnacza szklanego, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.33 b) i d);
pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



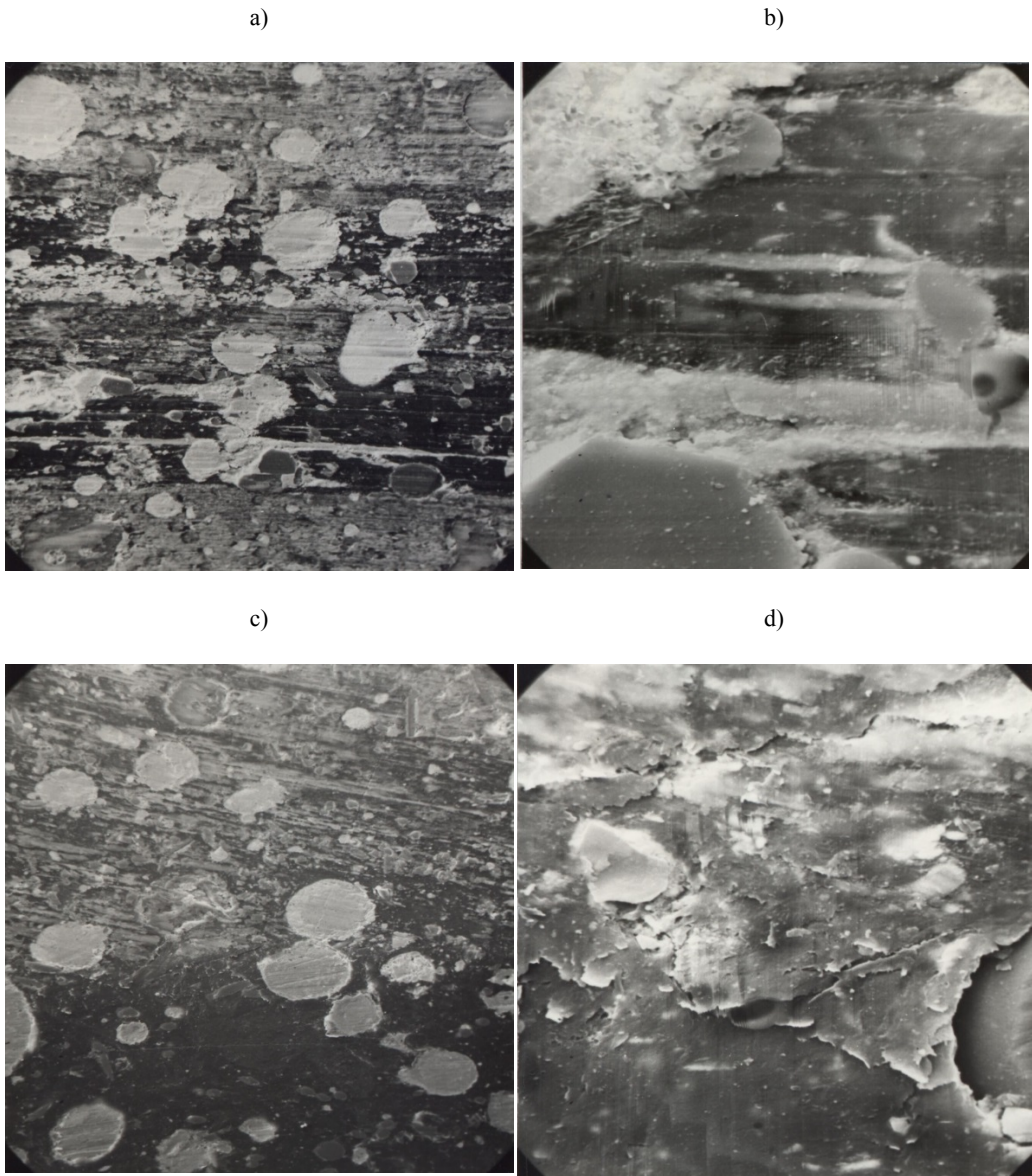
Rys. 8.36. Powierzchnia ślizgowa – a), b) oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej – c), d) kompozytu: POM + 12% objętościowo proszku PTFE + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napełniacza szklanego po tarcia ze stalą w warunkach: $p = 5$ MPa i $v = 1$ m/s; pow.: a), c) $\times 100$ (1 cm = 400 μm) b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



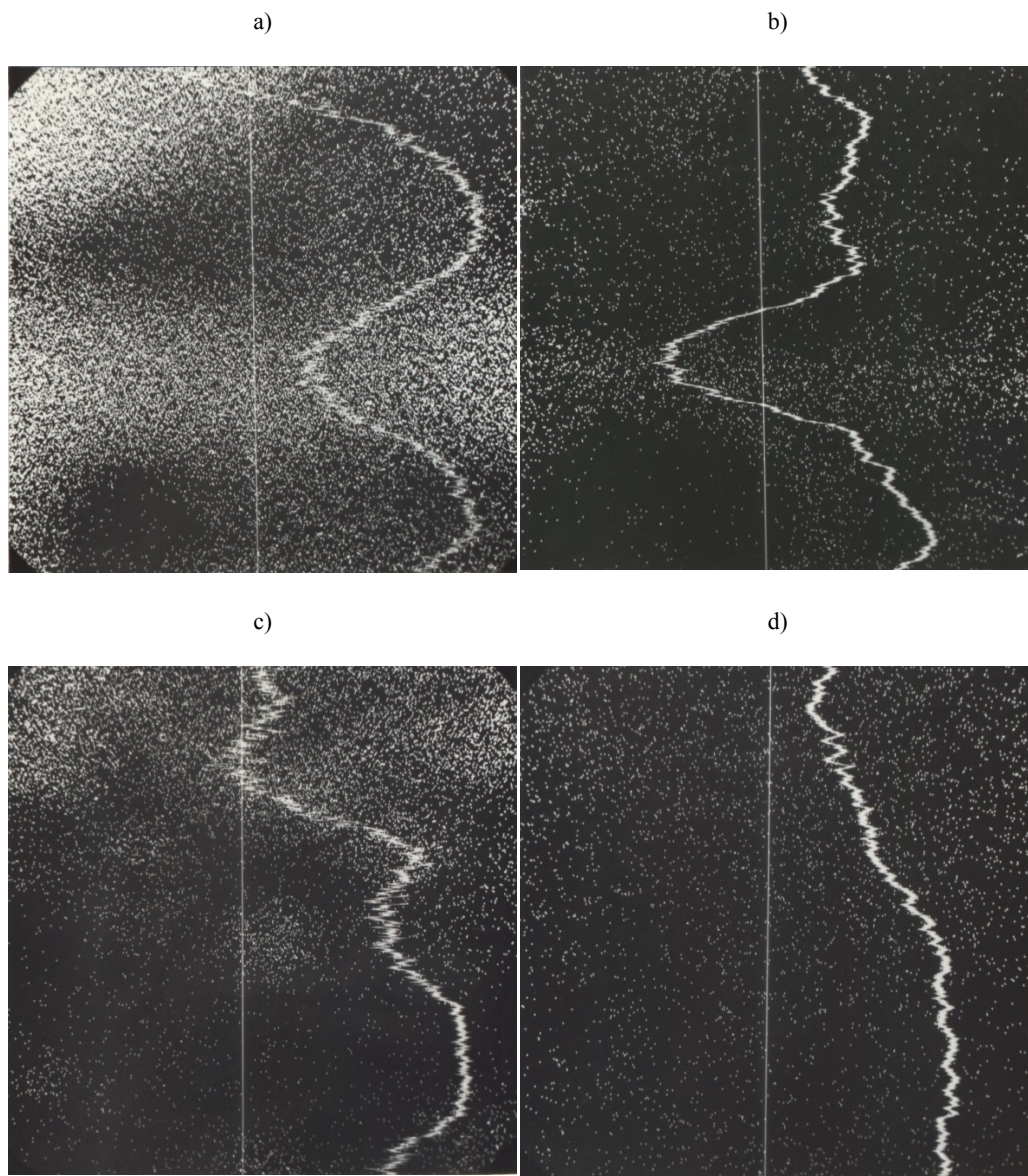
Rys.8.37. Rozmieszczenie Cu – a), c) oraz Pb – b), d) na powierzchni ślizgowej (a, b) i w przekroju warstwy wierzchniej (c, d) kompozytu: POM + 12% objętościowo PTFE + 20% objętościowo brązu + 8% objętościowo napełniacza szklanego, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku. 8.36 b) i d); pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



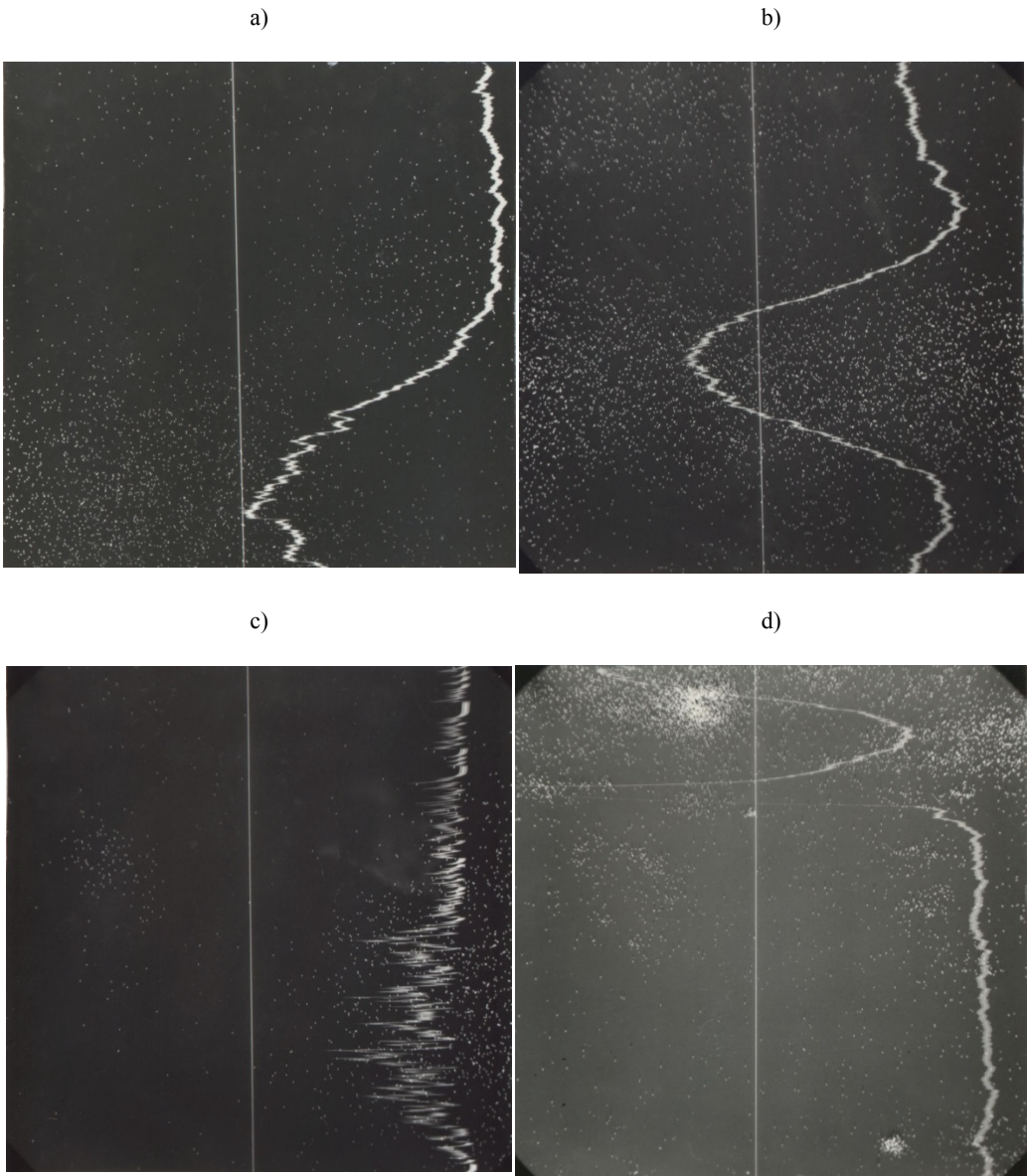
Rys. 8.38. Rozmieszczenie Si – a), c) oraz Fe – b), d) na powierzchni ślizgowej (a, b) i w przekroju warstwy wierzchniej (c, d) kompozytu: POM + 12% objętościowo PTFE + 20% objętościowo brązu + 8% objętościowo napelnacza szklanego, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.36 b) i d);
pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



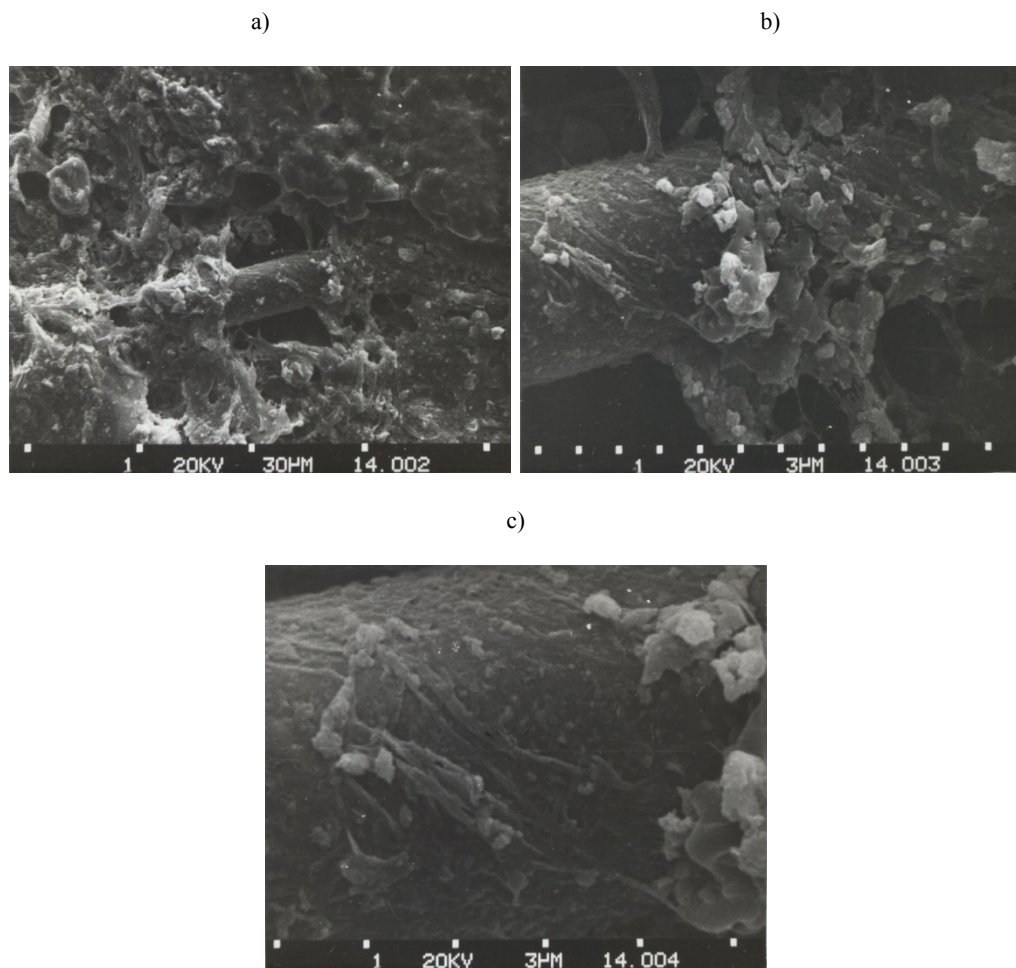
Rys. 8.39. Powierzchnia ślizgowa – a), b) oraz nietrawiony przekrój warstwy wierzchniej – c), d) kompozytu: POM + 12% objętościowo proszku PTFE + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napełniacza szklanego po tarcii ze stalą w warunkach: $p = 1$ MPa i $v = 3,9$ m/s; pow.: a), c) $\times 100$ (1 cm = 400 μm), b), d) $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.40. Rozmieszczenie Cu – a), c) oraz Pb – b), d) na powierzchni śluzowej (a, b) i w przekroju warstwy wierzchniej (c, d) kompozytu: POM + 12% objętościowo PTFE + 20% objętościowo brązu + 8% objętościowo napełniacza szklanego, odpowiadające mikro fotografiom z rysunku 8.39 b) i d); pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.41. Rozmieszczenie Si – a), c) oraz Fe – b), d) na powierzchni ślizgowej (a, b) i w przekroju warstwy wierzchniej (c, d) kompozytu: POM + 12% objętościowo PTFE + 20% objętościowo brązu + 8% objętościowo napelnacza szklanego, odpowiadające mikrofotografiom z rysunku 8.39 b) i d); pow.: $\times 800$ (1 cm = 50 μm)



Rys. 8.42. Trawiony przekrój warstwy wierzchniej kompozytu: POM + 12% objętościowo proszku PTFE + 20% objętościowo proszku brązu + 12% objętościowo napelnacza szklanego, po tarcii ze stalą w warunkach: $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$; pow. a) $\times 500$, b) $\times 3000$ c) $\times 6000$

w procesie tarcia. Poprzednio, można było doszukać się podobieństwa struktury kompozytu do struktury stopów łożyskowych na bazie białych metali. Tutaj natomiast nasuwa się analogia zmodyfikowanej struktury, wskutek wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia, do struktury łożyskowych materiałów warstwowych napełnianych typu Glacier DU i Glacier DX. W pierwszym z nich, na podłożu stalowym, warstewka nośna z brązu spiekane (porowatego) nasycona jest mieszaniną PTFE i proszku Pb, która stanowi warstwę ślizgową. Natomiast w drugim – także na podłożu stalowym, warstwie nośnej ze spiekane brązu i żywicy acetalowej (POM), warstwę ślizgową stanowi nienapełniony POM [64, 81, 172, 173].

9. MECHANIZM TARCIA I ZUŻYWANIA BADANYCH KOMPOZYTÓW

W opisie wyników badań mikroskopowych przedstawiono wyjaśnienie wpływu rodzaju stosowanych napełniaczy na mechanizm tarcia i zużycia kompozytów POM. Z tego powodu tutaj ograniczono się do sformułowań i interpretacji bardziej ogólnych. Z przedstawionych wyników badań, jak również na podstawie dostępnej wiedzy literaturowej dotyczącej własności poszczególnych napełniaczy i ich wpływu na tribologiczne właściwości modyfikowanego nimi polioksymetylenu, można było zauważyć pewne prawidłowości.

Proszek PTFE charakteryzujący się bardzo dobrymi właściwościami ślizgowymi oraz niezwykle małą adhezją do stali, jako napełniacz polioksymetylenu, zmniejsza przede wszystkim udział oddziaływań adhezyjnych między współpracującymi powierzchniami elementów pary ślizgowej. Podczas tarcia na powierzchni ślizgowej współpracującego stalowego elementu tworzy się cienka warstewka zbudowana z lamel PTFE, a między trącymi się powierzchniami pozostają luźne płatki tego napełniacza. Stanowią one tzw. trzecie ciało, pełniąc rolę smaru stałego. Powoduje to znaczne zmniejszenie zarówno wartości współczynnika tarcia, jak i intensywności zużycia kompozytu i współpracującego z nim stalowego elementu.

Proszek brązu, mający znacznie większą od polimerów przewodność i pojemność cieplną, wpływa na własności cieplne kompozytu, zwiększając wartość entalpii topnienia POM i temperatury początku jego przemiany fazowej. W procesie tarcia ze stalowym elementem współpracującym rozmazuje się on na powierzchni ślizgowej kompozytu, tworząc cienką metaliczną warstewkę, polepszając warunki odprowadzania z niej ciepła tarcia. Selektywne przenoszenie materiału (Cu + Pb) z kompozytu na powierzchnię stalowego elementu współpracującego, chroni ją podczas tarcia przed nadmiernym zużyciem, jak również polepsza właściwości tribologiczne skojarzenia ślizgowego.

Włókna szklane cięte wprowadza się do kompozytów polimerowych przede wszystkim w celu zwiększenia ich wytrzymałości mechanicznej oraz dla polepszenia stabilności wymiarowej. **Mikrokulki szklane** powodują natomiast zmniejszenie anizotropii naprężeń wewnętrznych w matrycy polimerowej wywołaną zaburzeniami jej struktury wsku-

tek obecności włókien, a także zwiększają wytrzymałość kompozytu na naciski. Kompozyty POM z samym tylko napelniaczem szklanym, podczas tarcia technicznie suchego ze stalą, wykazują niekorzystne właściwości tribologiczne. Wynika to głównie z intensywnego ściernego mechanizmu oddziaływań między powierzchniami współpracujących elementów, które są spowodowane przez twarde cząstki tego napelniacza.

Tworzenie kompozytów ślizgowych tylko z samym napelniaczem szklanym nie jest więc korzystne i nie mogą one mieć zastosowań tribotechnicznych. Podobnie też, kompozyty typu: POM + proszek brązu + napelniacz szklany, tak jak kompozyt POM + napelniacz szklany, z powodu niedostatecznych właściwości tribologicznych – wręcz ich pogorszenia – nie może mieć wykorzystania technicznego jako materiał ślizgowy. Z tej przyczyny, podczas tworzenia kompozytów ślizgowych na osnowie POM, dobór napelniaczy również w takim zestawieniu nie jest wskazany. Warunkiem korzystnego oddziaływania napelniacza szklanego na właściwości tribologiczne jest wprowadzanie tylko niewielkich jego ilości, nieprzekraczających 10% objętościowo, łącznie z odpowiednią ilością proszku PTFE, która wynika z możliwości pokrycia powierzchni cząstek napelniacza szklanego warstewką z lamel PTFE oraz dostarczenia płatków PTFE (lamel, pasm) w strefę tarcia między powierzchnie ślizgowe. Potrzebny jest on tam (jak trzecie ciało), między innymi zarówno w celu utworzenia warstewki PTFE na powierzchni stalowego elementu współpracującego i jej regeneracji w procesie tarcia, jak też do odnowienia niszczonej warstewki ochronnej PTFE na powierzchni cząstek napelniacza szklanego. Warstewka ta zmniejsza adhezję między współpracującymi materiałami, a pozostałe luźne cząstki w strefie tarcia pełnią rolę smaru stałego (łagodzące skutki tarcia technicznie suchego), zmniejszając wartości nacisków na powierzchniach rzeczywistego styku i osłaniając powierzchnie przed opisanymi wcześniej oddziaływaniami ściernymi.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że to odpowiedni dobór rodzaju i ilości poszczególnych składników (napelniaczy w tworzonych kompozytach) ma najistotniejszy wpływ na ich właściwości tribologiczne w warunkach technicznie suchego tarcia ze stalowym elementem współpracującym. Wynika to z wpływu napelniaczy na powstającą nadcząsteczkową strukturę matrycy polimerowej kompozytów – polioksymetylenu, co wykazały badania krystalograficzne i mikrokalorymetryczne, i z wpływu napelniaczy na strukturę samego kompozytu, co z kolei wykazano w badaniach mikroskopowych. Istotnym czynnikiem decydującym o właściwościach tribologicznych skojarzenia ślizgowego jest „podatność” kompozytów na modyfikację ich struktury w warstwie wierzchniej i modyfikację powierzchni ślizgowej elementu współpracującego w wyniku oddziaływań wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia (modyfikacji rozumianej w sensie pozytywnym). Jakkolwiek taka modyfikacja struktury zachodzącej w procesie tarcia w dużym stopniu zależy od już utworzonej – wyjściowej struktury kompozytu i od warunków tarcia – to wpływ rodzaju, jak i ilości w kompozycie napelniaczy, jest najbardziej znaczący. Ogólnie należy stwierdzić, że napelniacze w zasadniczy sposób wpływają na procesy zachodzące na powierzchniach ślizgowych i w WW współpracujących elementów, decydując o przebiegu procesu tarcia.

10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W praktyce inżynierskiej coraz częściej stosowane są specjalne materiały o adresowanych własnościach i właściwościach użytkowych. Do tej grupy materiałów również należą materiały ślizgowe. W zakresie tworzenia nowych samosmarnych materiałów ślizgowych ogromne potencjalne możliwości tkwią w wieloskładnikowych kompozytach polimerowych. Wynika to z właściwości samych polimerów, ale przede wszystkim z dużej skuteczności kształtowania właściwości polimerów przez ich fizyczną modyfikację. Tworzone w ten sposób kompozyty najczęściej nie wymagają istotnych zmian w technologii oraz w sposobie i warunkach przetwórstwa w stosunku do polimeru bazowego. Produkcja tych kompozytów nie wymaga znaczących dodatkowych nakładów finansowych, technicznych i organizacyjnych.

W pracy wykazano, że kształtowanie własności i właściwości tworzonych kompozytów przez odpowiedni dobór rodzajów i ilości napelnaczy (ich udziałów wagowych lub objętościowych), jakkolwiek jest bardzo skuteczne, to jednak nie jest łatwym zadaniem. Właściwości kompozytów wieloskładnikowych nie zawsze wynikają z superpozycji cech poszczególnych składników. Powodem tego jest synergia napelnaczy, czyli ich wzajemne oddziaływanie na siebie i ich łączne oddziaływanie na polimerową matrycę kompozytu. Z innych powodów można wymienić trudność w zbudowaniu modelu fizycznego i opisu matematycznego własności kompozytów – ze stochastycznym rozkładem napelnaczy w matrycy polimerowej. W przypadku opisu właściwości tribologicznych trudność ta dodatkowo wiąże się ze zmianami struktury WW kompozytu (a więc i własności kompozytu), zachodzącymi podczas tarcia wskutek oddziaływań z elementem współpracującym. Zmiany te mogą mieć różny charakter i zasięg w zależności od wartości wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia. Dlatego też, dotychczas nie opracowano podstaw teoretycznych umożliwiających z zadowalającym przybliżeniem określenie właściwości kompozytów wieloskładnikowych na podstawie ich składu chemicznego. Wpływ rodzaju napelnaczy i ich ilościowego udziału na właściwości wieloskładnikowych kompozytów w pełni można określić jedynie doświadczalnie. Jednak i ten sposób rozpoznania wpływu napelnaczy na właściwości kompozytów nie jest łatwy. Zadanie to staje się tym trudniejsze, im liczba kombinacji składów zarówno pod względem rodzaju jednocześnie występujących na-

pełniaczy, jak i ich ilości będzie większa, albo też wtedy, gdy nie można przyjąć tylko jednego ściśle określonego kryterium oceny kształtowanych własności kompozytów.

W rozwiązywaniu tego zagadnienia bardzo pomocne okazały się: teoria planowania eksperymentu oraz wielokryterialna optymalizacja oparta na formalnych procedurach matematycznych. W doświadczalnym rozwiązywaniu wspomnianych zagadnień zaproponowano kompleksowy sposób postępowania. Obejmuje on między innymi: planowanie badań tribologicznych i ich realizację, opracowanie wyników badań łącznie z analizą statystyczną i merytoryczną, sposoby prezentacji wyników, opracowanie charakterystyk użytkowych oraz wielokryterialną optymalizację wyników badań. Zastosowanie sympleksowego planu eksperymentu w zasadniczy sposób zmienia metodykę badań kompozytów wieloskładnikowych. Umożliwia to badanie wybranych właściwości kompozytów ze względu na różne zestawienia jednocześnie wprowadzanych rodzajów napelniaczy i ze względu na ich udziały ilościowe. Przedstawiona w rozdziale 7 metodyka badań umożliwia, przy stosunkowo małym nakładzie pracy (liczby niezbędnych doświadczeń), wyznaczenie funkcyjnych zależności jako wielowymiarowych funkcji regresji mierzonych wielkości (właściwości) od jakościowego i ilościowego składu kompozytów. Matematyczny opis właściwości kompozytów w postaci funkcji aproksymujących ułatwia zastosowanie w procesie badawczym techniki komputerowej. Wykorzystuje się ją zarówno do planowania badań, statystycznej oceny wyników badań, jak i do opracowania wyników w formie charakterystyk użytkowych, a także do optymalizacji składu kompozytów w świetle przyjętych kryteriów oceny. Zdecydowanie zmniejsza to zarówno koszty, pracochłonność i czas badań, jak również podnosi komfort pracy realizatorom badań. Opracowane w ten sposób wyniki umożliwiają utworzenie komputerowej bazy danych składającą się ze zbiorów funkcji regresji – wyznaczonych w toku badań eksperymentalnych – obejmujących całe „rodziny kompozytów”. Realne staje się spełnienie hasła „materiały na zamówienie”, gdyż informacje zawarte w takich funkcjach, z wykorzystaniem odpowiednich procedur optymalizacyjnych, umożliwiają szybki i oparty na obiektywnych ocenach dobór składu kompozytu w zależności od jego kształtowanych właściwości.

W monografii przedstawiono wyniki badań nad wpływem wybranych napelniaczy na tribologiczne właściwości krajowego polioksymetylenu (POM) o nazwie handlowej Tarnoform. W wyniku fizycznej modyfikacji tego termoplastycznego polimeru tworzono samosmarne kompozyty ślizgowe z proszkiem PTFE, brązu i z hybrydowym napelniaczem szklanym (włókno cięte i mikrokulki). Wykorzystując plan sympleksowy eksperymentu stosowano różne zestawienia wymienionych napelniaczy w tych kompozytach, od kompozytów dwuskładnikowych do czteroskładnikowych, o różnych ilościowych udziałach poszczególnych składników (pkt 5.1). Badania potwierdziły zasadność przyjętej koncepcji tworzenia nowych samosmarnych kompozytów ślizgowych na osnowie polioksymetylenu. Uzyskano znaczne polepszenie właściwości tribologicznych tych kompozytów w odniesieniu do niemodyfikowanego POM (pkt 7.1). Na przykład, kompozyty zawierające jeden rodzaj napelniacza wyka-

zywały podczas tarcia technicznie suchego ze stałą 3–9 krotnie mniejsze wartości intensywności zużywania (odpowiednio z proszkiem brązu i PTFE) i prawie o połowę mniejszy współczynnik tarcia (odpowiednio $\mu = 0,17$ i $\mu = 0,15$) w stosunku do niemodyfikowanego POM, dla którego $I_h \approx 19 \mu\text{m}/\text{km}$, $\mu \approx 0,29$ przy $p = 1 \text{ MPa}$ i $v = 1 \text{ m/s}$. Kompozyty trójskładnikowe, typu: POM + proszek PTFE + proszek brązu oraz POM + proszek PTFE + napelniaz szklany, wykazywały dalsze zmniejszenie intensywności zużywania w zakresie 12–18 razy, z jeszcze mniejszą wartością współczynnika tarcia $\mu = 0,12\text{--}0,14$. Najlepsze efekty polepszenia właściwości tribologicznych uzyskano w przypadku kompozytów czteroskładnikowych (POM + proszek PTFE + proszek brązu + napelniaz szklany), których intensywność zużywania zmniejszyła się ponad 20-krotnie, osiągając $I_h < 1 \mu\text{m}/\text{km}$ dla wartości współczynnika tarcia $\mu \approx 0,20$. Określono optymalne składy różnych typów kompozytów POM w zależności od zewnętrznych wymuszeń tarcia technicznie suchego po stali (pkt 7.3.6). Najlepszy z spośród wytworzonych kompozytów, o składzie zbliżonym do optymalnego, zawierający: 60% objętościowo POM + 12% objętościowo proszku PTFE + 20% objętościowo proszku brązu + 8% objętościowo napelniacza szklanego, poddano dalszym badaniom tribologicznym, w celu wyznaczenia ruchowych charakterystyk tribologicznych. Stosując plan rotalny eksperymentu zbadano wpływ p , v i Ra na właściwości tribologiczne tego kompozytu dla tarcia ze stałą oraz określono optymalne wartości tych parametrów (pkt 7.3.7).

Przedstawione wyniki badań nad omawianymi kompozytami mają duże znaczenie poznawcze. Wyjaśniono mechanizm oddziaływania poszczególnych napelniazczy wprowadzanych osobno i łącznie na zmiany struktury i niektóre własności matrycy polimerowej POM w tworzonych kompozytach (pkt 8). Określono także wpływ tego oddziaływania na zmiany własności i właściwości badanych kompozytów ślizgowych. W szczególności wyjaśniono zjawiska procesów zachodzących podczas tarcia technicznie suchego badanych kompozytów ze stałą w różnych warunkach jego wymuszeń zewnętrznych. Określono wpływ tych oddziaływań i wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia na zmiany struktury WW kompozytów i modyfikację powierzchni ślizgowej współpracującego stalowego elementu. Przedstawiono konsekwencje tych zmian struktury POM dla właściwości tribologicznych badanych skojarzeń ślizgowych (pkt 8.2–8.4). Wnosi to istotne informacje do dotychczasowego stanu wiedzy dotyczącej wpływu fizycznej modyfikacji polioksymetylenu na zmiany jego struktury i na właściwości tribologiczne tworzonych kompozytów, zwłaszcza wieloskładnikowych o różnym zestawieniu i ilości wprowadzanych napelniazczy. Należy jednak zaznaczyć, że poruszana tematyka łączy w sobie wiedzę z wielu dziedzin nauki (tak jak tribologia jest nauką interdyscyplinarną) i od stosunkowo niedawna jest obiektem zainteresowania badaczy. Dlatego też aktualny stan tej wiedzy ciągle nie jest jeszcze pełny. Obecnie nie ma również podstaw (ze względu na dużą złożoność tej tematyki), aby można było sądzić, że w dającym się przewidzieć przedziale czasu wiedza ta będzie pełna. Niezależnie jednak od tych

trudności, wiedza ta jest ciągle rozwijana i uzupełniana o nowe elementy teoretyczne i empiryczne.

Badania prezentowane w pracy mają także duże znaczenie użytkowe. Utworzono nowe materiały ślizgowe – kompozyty na bazie POM – o bardzo korzystnych właściwościach tribologicznych, które już zastosowane technicznie w produkcji przemysłowej, a na niektóre spośród nich uzyskały krajowe patenty.

Dalej przedstawiono wnioski wynikające z przeprowadzonych badań, które ze względu na ich charakter podzielono na poznawcze, użytkowe i rozwojowe.

Wnioski poznawcze

- W badaniach została sprawdzona hipoteza, że **tylko odpowiednio dobrane zestawienia napelniaczy i o odpowiedniej zawartości wywołują synergizm ich oddziaływania na właściwości tribologiczne ślizgowych kompozytów na osnowie polioksymetylenu.**

- Celowość tworzenia wieloskładnikowych kompozytów ślizgowych na osnowie POM wynika z synergizmu jednocześnie wprowadzonych napelniaczy, odpowiednio dobranych pod względem rodzaju i ich udziału ilościowego. W rezultacie następuje addytywne oddziaływanie napelniaczy na wybrane właściwości kompozytów, powodując wzmocnienie oddziaływania stosowanych napelniaczy wprowadzanych łącznie, w porównaniu do efektów, jakie one wywoływałyby stosowane oddzielnie, np.:

- napelniacze wprowadzone w odpowiednich zestawieniach i udziałach ilościowych mogą korzystnie wpływać na strukturę nadcząsteczkową polioksymetylenowej matrycy kompozytu. Można otrzymać kompozyty, w których wielkość kryształitów POM zmniejsza się, a stopień krystaliczności nie ulega zmniejszeniu (pkt 8.2),

- zwiększenie ilości proszku PTFE w kompozytach nieznacznie zmniejsza entalpię topnienia ΔH_{POM} matrycy polioksymetylenowej, natomiast wzrost ilości proszku brązu zwiększa jej wartość. Napelniacz szklany nieznacznie zwiększa wartość ΔH_{POM} . Jednoczesne wprowadzenie wymienionych napelniaczy daje efekt pośredni; proszek PTFE istotnie zmniejsza wzrost entalpii topnienia POM, jaki wynikałby z oddziaływania proszku brązu i napelniacza szklanego (pkt 8.3).

- Stosowane napelniacze w zasadniczy sposób wpływają na zmiany struktury WW kompozytów POM i na procesy zachodzące między trącymi się powierzchniami badanych par ślizgowych. W efekcie ma to decydujący wpływ na rodzaje występującego tarcia i na związane z nimi procesy zużywania współpracujących materiałów (pkt 8.4):

- proszek PTFE (spełniający rolę smaru stałego w kompozytach POM) istotnie zmniejsza adhezję kompozytu do stali. Lamle PTFE pokrywają powierzchnię ślizgową kompozytu i ślizgową stalowego elementu współpracującego z cienką warstwą, przez co następuje redukcja sił tarcia i zmniejszenie zużycia kompozytu;

- proszek brązu w kompozytach POM tworzy podczas tarcia cienką metaliczną warstewkę Cu + Pb zarówno na powierzchni ślizgowej kompozytu, jak i na po-

wierzchni ślizgowej stalowego elementu współpracującego. W zależności od zewnętrznych wymuszeń procesu tarcia warstewka ta może pokrywać fragmenty lub całą powierzchnię ślizgową kompozytu. Przewodzi ona ciepło z mikroobszarów, w których następuje lokalny wzrost temperatury (wywołany oddziaływaniami na rzeczywistych powierzchniach styku) do obszarów dalej położonych. Powoduje to obniżenie temperatury w polu rzeczywistego styku, a tym samym zmniejsza prawdopodobieństwo cieplnej degradacji i termicznej destrukcji POM. Warstewka ta również powoduje zmniejszenie sił tarcia i zwiększenie odporności kompozytu na zużycie, zwłaszcza w warunkach dużego nacisku jednostkowego;

- napełniacz szklany (włókna i mikrokulki) wprowadzany do POM pogarsza właściwości tribologiczne tworzonych kompozytów. Twarde włókna i mikrokulki szklane, osadzone w stosunkowo sztywnej i o dużej wytrzymałości mechanicznej matrycy POM, oddziałują w procesie tarcia jak mikroostrza. Powodują mikroskrabanie stalowej powierzchni i przy tym same ulegają mechanicznemu niszczeniu. Ponadto, tworzące się podczas tarcia stalowe mikrowióry łącznie z pokruszonymi cząstkami szklanego napełniacza, działają jak luźne ścierniwo, prowadząc do intensywnego zużywania kompozytu, z jednocześnie bardzo dużą wartością współczynnika tarcia. Powstające ciepło tarcia powoduje znaczny wzrost temperatury na powierzchni ślizgowej, prowadząc do zużywania ciepłego POM w sąsiedztwie cząstek napełniacza szklanego;

- napełniacz szklany należy wprowadzać do POM łącznie z proszkiem PTFE, gdyż tylko wtedy następuje polepszenie właściwości tribologicznych takich kompozytów. Włókna i mikrokulki szklane osłonięte są wówczas pasmami i włóknami PTFE, dobrze do nich przytwierdzonymi, przez co przemieszczają się podczas tarcia po powierzchni stalowej bez znaczącego udziału oddziaływań ściernych. Podczas tarcia następuje też przenoszenie płatków PTFE z kompozytu na element współpracujący, tworząc na jego powierzchni cienką warstewkę ślizgową zbudowaną z lamel PTFE. Dzięki temu zmniejsza się adhezja kompozytu do stali i znacznie złagodzone są skutki tarcia i zużywania pary ślizgowej;

- spośród kompozytów POM najlepsze właściwości tribologiczne w warunkach tarcia technicznie suchego ze stalą wykazał kompozyt czteroskładnikowy. Wynika to głównie z budowy jego struktury nadcząsteczkowej w WW i z modyfikacji tej struktury zachodzącej w procesie tarcia. Struktura ta ma budowę podobną do struktury łożyskowych materiałów warstwowych napełnianych typu Glacier DU i Glacier DX, czym też należy tłumaczyć znakomite właściwości ślizgowe tego kompozytu POM.

Wnioski uylitarne

- Do rozwiązywania zagadnień związanych z doświadczalnym kształtowaniem właściwości tribologicznych polimerów bardzo pomocna i skuteczna okazała się zaproponowana metodyka badań, wykorzystująca teorię planowania eksperymentu

i optymalizację składu kompozytów opartą na formalnych procedurach matematycznych (pkt 7.1 i 6).

- Istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości tribologiczne skojarzeń ślizgowych wykorzystujących materiały polimerowe jest stan powierzchni stalowego elementu współpracującego. Dla kompozytów na osnowie POM, powierzchnia ślizgowa stalowego elementu współpracującego powinna być utwardzona powyżej 45 HRC i szlifowana do wartości parametru chropowatości $Ra = 0,35-0,50 \mu\text{m}$ (dla śladów obróbki zgodnych z kierunkiem względnego ruchu współpracujących elementów).

- Podczas doboru typu kompozytu na osnowie POM i jego składu ilościowego, w celu zapewnienia najkorzystniejszych właściwości tribologicznych w skojarzeniu ze stalowym elementem współpracującym w warunkach tarcia technicznie suchego, należy uwzględnić wartości wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia:

- w przeciętnych warunkach tarcia technicznie suchego, dla: $p \leq 1 \text{ MPa}$ i $v \leq 1 \text{ m/s}$, zaleca się stosować następujące kompozyty:

dwuskładnikowe:

- POM + 28–33% objętościowo proszku PTFE, dla którego $I_h \approx 2 \mu\text{m/km}$ oraz $\mu \approx 0,15$,

- POM + 30–60% objętościowo proszku brązu, przy czym intensywność zużywania maleje ze wzrostem ilości proszku brązu, osiągając $I_h \approx 5,5 \mu\text{m/km}$ dla 60% objętościowo, natomiast najmniejsza wartość współczynnika tarcia $\mu \approx 0,17$ przypada na około 30% objętościowo tego napelnacza,

trójskładnikowe:

- POM + 20–25% objętościowo proszku PTFE + 7–18% objętościowo proszku brązu, dla którego $I_h \approx 1-1,6 \mu\text{m/km}$ oraz $\mu \approx 0,18-0,20$,

- POM + 16–22% objętościowo proszku PTFE + 6% objętościowo napelnacza szklanego $I_h = 1-1,5 \mu\text{m/km}$ oraz $\mu = 0,18$,

czteroskładnikowe:

- ze względu na małą wartość zużywania POM + 16–20% objętościowo proszku PTFE + 4–8% objętościowo proszku brązu + 6% objętościowo napelnacza szklanego, których $I_h < 1 \mu\text{m/km}$ oraz $\mu = 0,18$,

- ze względu na małą wartość μ POM + 12–16% objętościowo proszku PTFE + 25–30% objętościowo proszku brązu + 6% objętościowo napelnacza szklanego, których $\mu = 0,12$ dla jednak stosunkowo dużej wartości $I_h = 3,5-5 \mu\text{m/km}$.

- w warunkach tarcia technicznie suchego o dużym nacisku $p \leq 5 \text{ MPa}$ i $v \leq 1 \text{ m/s}$, zaleca się stosować następujące kompozyty:

dwuskładnikowe:

- POM + 20% objętościowo (i więcej) proszku PTFE, w której I_h stabilizuje się na poziomie wartości mniejszych od $8 \mu\text{m/km}$, a współczynnik tarcia nie przekracza $\mu = 0,20$,

- POM + 25–30% objętościowo proszku brązu,

trójskładnikowy:

– POM + 10–15% objętościowo proszku PTFE + 38–43% objętościowo proszku brązu,

czteroskładnikowy:

– POM + 24–30% objętościowo proszku PTFE + 15–25% objętościowo proszku brązu + 6–9% objętościowo napelnacza szklanego, wykazujący najlepsze spośród badanych kompozytów POM właściwości tribologiczne,

o w warunkach tarcia technicznie suchego dla $p \leq 1$ MPa i o możliwie największej prędkości v_{\max} , zaleca się stosować następujące kompozyty,

trójskładnikowy:

– POM + 16–22% objętościowo proszku PTFE + 13–18% objętościowo proszku brązu, którego maksymalna prędkość ślizgania $v_{\max} \approx 3,5$ m/s,

czteroskładnikowy:

– POM + 12–25% objętościowo proszku PTFE + 12–20% objętościowo proszku brązu + 9% objętościowo napelnacza szklanego, którego $v_{\max} \approx 4,2$ m/s przy małej wartości współczynnika tarcia $\mu \approx 0,14$ (niemodyfikowany POM osiąga zaledwie $v_{\max} = 1,6$ m/s dla $\mu \approx 0,35$).

Wnioski dotyczące kierunków dalszych badań

- Wymienione kompozyty POM mogłyby stosunkowo szybko znaleźć zastosowanie na ślizgowe elementy maszyn i urządzeń, jak np.: tuleje łożysk ślizgowych, koła zębate, prowadnice ślizgowe, krzywki, popychacze, części uszczelnień technicznych, a także na inne odpowiedzialne elementy konstrukcyjne. Wymaga to jednak przeprowadzenia badań tribologicznych na odpowiednich modelach par trących lub na rzeczywistych obiektach.

- Do technicznego wykorzystania opracowanych kompozytów należy podejmować starania o uruchomienie przemysłowej produkcji ślizgowych kompozytów POM i ich odpowiedniej promocji.

- W celu rozszerzenia zakresu zastosowania opracowanych kompozytów POM należałoby prowadzić dalsze badania tribologiczne, które uwzględniałyby: rodzaj materiału współpracującego elementu ślizgowego (np. inne stale, żeliwo, aluminium i jego stopy), rodzaj smarowania (smarami plastycznymi, olejami, wodą) i sposób smarowania (montażowe, okresowe, ciągłe), a także dodatkową obróbkę powierzchni ślizgowej kompozytów w celu wytworzenia WW o korzystnych właściwościach (np. różne rodzaje nagniatania, w celu uzyskania zgniotu i ukierunkowania struktury).

- Należy prowadzić dalsze badania nad kształtowaniem właściwości tribologicznych POM przez jego fizyczną modyfikację, uwzględniając dodatkowo takie napelniacze, jak: grafit, dwusiarczek molibdenu, włókno węglowe, olej silikonowy itp.

- Przyszłościowe wydają się ślizgowe nanokompozyty POM, w których już kilkuprocentowa zawartość napelnacza wywołuje znaczne zmiany własności i właściwości

tribologicznych i innych oraz hybrydowe kompozyty POM z tradycyjnymi napełniaczami i odpowiednio wzbogaconymi o nanonapełniacze.

Wyniki badań mogą być wykorzystane w praktyce inżynierskiej. Zasygnalizowane zagadnienia będą kontynuowane w dalszych własnych pracach badawczych. Przeprowadzone badania mogą się przyczynić do poszerzenia wiedzy dotyczącej tribologii kompozytów polimerowych i do rozwoju technik badawczych nad wieloskładnikowymi kompozytami. Wiedza ta jest niezbędna dla rozwoju prac o charakterze utylitarnym, związanych z tworzeniem i badaniami wieloskładnikowych polimerowych kompozytów ślizgowych, o coraz lepszych właściwościach użytkowych, jak również może ona stanowić podstawę dla rozwijania nowych rozwiązań konstrukcyjnych ślizgowych węzłów maszyn wykorzystujących kompozyty polimerowe.

LITERATURA

- [1] Adamson A.W., *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, Warszawa 1963.
- [2] Ahrens H., *Analiza wariancji*, PWN, Warszawa, 1970.
- [3] Ajnbinder S.B., *Antifrikcionnye svojstva kompozicij na osnove polimernih materialov, napolnennyh odnositel'no tverdymi napolniteljami*, *Trenie i iznos*, t. 3, nr 4, 1982, 610–620.
- [4] Ajnbinder S.B., Il'ič V.I., Liberman L.M., *Tribologičeskie issledovanija mikropodšipnikov skolženija. (podšipniki s vtylkami iz polimernih materialov)*, *Trenie i iznos*, t. 3, nr 6, 1980, 965–967.
- [5] Ajnbinder S.B., Tunina E.L., *Vvedenie v teoriju trenija polimerov*, Izdatelstvo ZINATIE, Riga, 1978.
- [6] Akkurt S., *On the effect roughness on wear of acetal-metal gear pairs*, *Wear*, 184, 1995, 107–109.
- [7] Archodoulaki V.M., Lüftl S., Seidler S., *Thermal degradation behaviour of poly(oxyethylene)*: 1. *Degradation and stabilizer consumption*, *Polymer Degradations and Stability*, 86, 1, 2004, 75–83.
- [8] Ashby M.F., Jones D.R.H., *Engineering materials. 2. An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, 2006.
- [9] Bahadur S., *The Effect of Annealing on Mechanical Anisotropy of Cold Rolled Polyoxymethylene*, SPE PACTEC 75, Las Vegas, 1975.
- [10] Baier R., *Kunststoffe contra Verschleißein Überblick*, *Industrie*, nr 40, Vol. 20.5, 1981/103 Jg., 14–16.
- [11] Barker S.J., Price M.B., *Polyacetals*, London, 1970.
- [12] Baranovskij V.M., Lapinskij V.V., Chomik A.A., Zelenev Ju.V., Molotkov A.P., *Prognozirovanije svojstv mnogokomponentnyh kompozicionnyh materialov*, *Plast massy*, nr 10, 1989, 49–52.
- [13] Belyj V.A., Pleskačevskij Ju.M., Struk V.A., Utc Ch., Richter K., Videmajer I., *Issledovanie frikcionnyh charakteristik kompozicionnyh materialov na osnove termoplastičnyh polimerov*, *Trenie i iznos*, t. 1, nr 6, 1980, 970–975.
- [14] Belyj V.A., Sviridenok A.I., Petrokovec M.I., Savkin V.G., *Trenie polimerov*, Nauka, Moskva, 1972.
- [15] Belyj V.A., Sviridenok A.I., Petrokovec M.I., Savkin V.G., *Trenie i iznos materialov na osnove polimerov*, Minsk 1976.
- [16] Belyj V.A., *Problema sozdaniya kompozicionnyh materialov i upravlenija ich frikcionnymi svojstvami*, *Trenie i iznos*, t. 3, nr 3, 1982, 389–395.
- [17] Belyj V.A., Michnievič N.N., Smurugov V.A., *O roli i mehanizme vlijanija polimernih nopolnitelej na nesuščuju sposobnost' smazočnogo sloja*, *Trenje i iznos*, t. 7, 1986, 408–413.
- [18] Benabdallah H., *Friction and wear of blended polyoxymethylene sliding against coated steel plates*, *Wear*, 254, 2003, 1239–1246.
- [19] Benabdallah H., Olender D., *Finite element simulation of the wear of polyoxymethylene in pin-on-disc configuration*, *Wear*, 261, 2006, 1213–1224.
- [20] Benabdallah H.S., *Static friction coefficient of some plastics against steel and aluminum under different contact conditions*, *Tribology International*, 40, 2007, 64–73.

- [21] Benabdallah H., *Friction wear and acoustic emissions of some plastics sliding against Si₃N₄*, *Wear*, 264, 2008, 152–156.
- [22] Bhimaraj P., Burris D.L., Action J., Sawyer W.G., Toney C.G., Siegel W., Schadler L.S., *Effect of matrix morphology on the wear and friction behavior of alumina nanoparticle/ poly(ethylene) terephthalate composites*, *Wear*, 258, 2005, 1437–1443.
- [23] Bhushan B., Wilcock D.F., *Wear behavior of polymeric compositions in dry reciprocating sliding*, *Wear*, 75, 1982, 41–70.
- [24] Bijwe J., Logani C.M., Tewari U.S., *Influence of fillers and fibre reinforcement on abrasive wear resistance of some polymeric*, *Wear*, 138, 1990, 77–92.
- [25] Bijwe J., Tewari U.S., *Friction and wear studies of polyetherimide composites*, *Wear*, 138, 1990, 61–76.
- [26] Bijwe J., Sen S., Ghosh A., *Influence of PTFE content in PEEK–PTFE blends on mechanical properties and tribo-performance in various wear modes*, *Wear*, 258, 2005, 1536–1542.
- [27] Bilik Š.M., Belen'kij M.V., *Pročnost' I antifrikcionnye svojstva nekotorych polimernych materialov*, *Vestnik mašinostroenija*, nr 2, 1972, 37–39.
- [28] Blanchet T.A., Kennedy F.E., *Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites*, *Wear*, 153, 1992, 229–243.
- [29] Boczkowska A., Kapuściński J., Lindeman Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S., *Kompozyty*, Wydanie II zmienione. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2003.
- [30] Boehme E., *Structure studies on Polyoxymethylene and their practical application*, *Plastica*, nr 25, 1972, 114–118.
- [31] Bowden T.P., Tabor D., *Wprowadzenie do trybologii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [32] Brandrup J., Immergut E.H., Wiley J., *Polymer Handbook*, 1975.
- [33] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomala J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa, 2000.
- [34] Briscoe B.J., Tweedale P.J., *A view of polymer composite tribology*, Conference: „Tribology of Composite Materials”, ASM International, Oak Ridge, 1990, 15–23.
- [35] Budinski K.G., *Resistance to particle abrasion of selected plastics*, *Wear*, 203–204, 1997, 302–309.
- [36] Cadman P., Gossedge G.M., *Studies of polytetrafluoroethylene transfer layers produced by rubbing in ultrahigh vacuum using a relatively simple apparatus*, *Wear*, 51, 1978, 57–65.
- [37] Capanidis D., Cichosz P., *Wpływ chropowatości powierzchni na właściwości tribologiczne skojarzenia poliformaldehyd-stal*, 4-ta Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna pt. *Wpływ technologii na stan warstwy wierzchniej – WW 99*, Gorzów Wlkp.–Lubniewice 1999, 321–326.
- [38] Capanidis D., Klebańska M., *Badania tribologiczne kompozytów POM z włóknem aramidowym i z proszkiem PTFE współpracujących ze stalą*, *Tribologia*, 5, 2011, 21–30.
- [39] Capanidis D., Kowalewski P., Wieleba W., *Wpływ wartości nacisku oraz czasu jego działania w okresie spoczynku na współczynnik tarcia statycznego PA i POM po stali*, Międzynarodowa XII Konferencja Naukowo-Techniczna: *Uszczelnienia i technika uszczelniania maszyn i urządzeń*, pod red. Marka Gawlińskiego, Wrocław–Kudowa Zdrój 2010, 50–58.
- [40] Capanidis D., Lawrowski Z., Ziemiański K., Bielec J., Fryc Z., *Rozwiązania konstrukcyjne polimerowych węzłów ślizgowych zastępujących węzły z łożyskowaniem tocznym*, VII Seminarium Tworzywa sztuczne w budowie maszyn, Kraków 1994, 55–60.
- [41] Capanidis D., Marzouk W., *Tribologiczne badania kompozytów ślizgowych na bazie polioksymetyleny z proszkiem PTFE i z proszkiem brązu*, II Sympozjum *Tworzywa sztuczne*, Prace Naukowe IKiEM Politechniki Wrocławskiej, Nr 49, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1986, 119–130.
- [42] Capanidis D., Marzouk W., Ziemiański K., *Wpływ modyfikacji polioksymetyleny na właściwości tribologiczne przy tarcii suchym po stali*, Krajowa Konferencja Naukowo Techniczna *Problemy tarcia i zużycia elementów maszyn z tworzyw sztucznych*, Częstochowa 1987, 153–163.

- [43] Capanidis D., Marzouk W., Ziemiański K., *The effect of friction on structural changes of polyoxymethylene-based composites*, Prace Naukowe IKiEM Politechniki Wrocławskiej, nr 62, Seria Współpraca, nr 4, *Problems in design and operation of heavy duty machines and vehicles*, Wrocław 1991, 12–21.
- [44] Capanidis D., Tański A., *Badania odporności na zużycie ściernie wybranych polimerów inżynierskich*, Tribologia, 4, 2012, 25–32,
- [45] Capanidis D., Wieleba W., *Tarflen (PTFE) porowaty nasączony żywicą EP jako materiał ślizgowy*, Tribologia, 4, 2002, 1113–1120.
- [46] Capanidis D., Wieleba W., *Badania odporności na ścieranie materiałów polimerowych stosowanych na opakowania transportowe*, Czasopismo Techniczne M, Mechanika, r. 106, z. 1-M, 2009, 51–55,
- [47] Capanidis D., Wieleba W., Woźniak J., *Właściwości tribologiczne pary ślizgowej stal-polimerowy materiał hybrydowy na osnowie kompozytu PTFE*, Czasopismo Techniczne, M, Mechanika, r. 103, z. 6-M, 2006, 95–98.
- [48] Capanidis D., Wieleba W., Woźniak J., *Właściwości mechaniczne polimerowych materiałów hybrydowych na osnowie kompozytów PTFE*, Czasopismo Techniczne, M, Mechanika, r. 103, z. 6-M, 2006, 99–102.
- [49] Capanidis D., Wieleba W., Woźniak J., Wierciak M., *Właściwości tribologiczne wybranych materiałów polimerowych wytworzonych z recyklatu*, Tribologia, 2, 2007, 117–126.
- [50] Capanidis D., Wieleba W., Ziemiański K., *Badania porównawcze kompozytów ślizgowych na bazie PTFE produkcji krajowej i zagranicznej*, VI Seminarium Tworzywa sztuczne w budowie maszyn, Kraków, 1991, 7–12.
- [51] Capanidis D., Wieleba W., Ziemiański K., *Zmodyfikowane stanowisko badawcze typu „pin on disc” do badań właściwości tribologicznych materiałów ślizgowych i ciernych*, VI Seminarium Tworzywa sztuczne w budowie maszyn, Kraków, 1991, 13–18.
- [52] Capandis D., Wieleba W., Ziemiański K., *Tribological investigations of new multicomponent slide composites on the basis of PTFE*, Vth International Symposium INTERTRIBO'93 „Tribological Problems in Exposed Friction System”, Bratislava, 1993, 82–87.
- [53] Capandis D., Wieleba W., Ziemiański K., *Computer Techniques for Optimization the Polymer Composites Content by Tribologic Measurements*, EUROTRIB'93, Budapeszt, 106–111.
- [54] Capanidis D., Wieleba W., Ziemiański K., *Zastosowanie tworzyw termoplastycznych w budowie węzłów ślizgowych*, Prace Naukowe IKiEM PWr., nr 78, Seria Konferencje, nr 24, „Projektowanie i budowa maszyn – kierunki rozwoju”. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995, 87–96.
- [55] Capanidis D., Wieleba W., Ziemiański K., *Dobór ślizgowych kompozytów polimerowych w zależności od warunków eksploatacji*, [w:] *Projektowanie, stosowanie i eksploatacja elementów maszyn i urządzeń z tworzyw sztucznych*, pod redakcją Józefa Koszkuła, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 1996, 201–210.
- [56] Capanidis D., Wieleba W., Ziemiański K., *Wpływ warunków eksploatacji na dobór polimerów i kompozytów polimerowych jako materiałów ślizgowych*, Tribologia, 28, 5–6 1997, 529–539.
- [57] Capanidis D., Wieleba W., Ziemiański K., *Polimerowe łożyska ślizgowe*, w: *Tribologia i Tribo-technika*, red. naukowa Szczerek M., Wisniewski M., Wydawnictwo i Zakład Poligrafii Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000, 683–699.
- [58] Capanidis D., Ziemiański K., *Urządzenie badawcze do określania kompleksowych charakterystyk tribologicznych skojarzenia ślizgowego polimer-metal*, III Seminarium Tworzywa sztuczne w budowie maszyn, Kraków–Janowice, Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, 1982, 89–99.
- [59] Capanidis D., Ziemiański K., *The influence of slide counter partsurface conditions upon tribological properties of a polymer-steel combination*, Zeszyty naukowe PAN, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, No. 4 (56), 1983, 499–511.

- [60] Capanidis D., Ziemiański K., *Zmiany stopnia krystaliczności POM przy tarcii technicznie suchym po stali i ich wpływ na własności tribologiczne*. Zeszyty naukowe PAN, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, nr 1–2 (57–58), 1984, 111–133.
- [61] Capanidis D., Ziemiański K., *Wpływ fizycznej modyfikacji polioksymetyleny napelniającymi dyspersyjnymi na jego stopień krystaliczności*, Prace Naukowe IKiEM Politechniki Wrocławskiej, nr 54, Studia i Materiały, nr 24, Wrocław 1989, 143–154.
- [62] Capanidis D., Ziemiański K., *Własności tribologiczne wieloskładnikowych kompozytów na bazie polioksymetyleny*, IX Konferencja Naukowa *Modyfikacja polimerów*, PWr., Inst. Techn. Organ. Tworzyw Sztucznych, Polanica Zdrój, 1989, STRONY
- [63] Capanidis D., Ziemiański K., *Planowanie sympleksowe eksperymentu w badaniach właściwości wieloskładnikowych kompozytów polimerowych*, Ogólnopolskie Sympozjum *Kompozyty i kompozycje polimerowe*, Szczecin, 1994, 257–260.
- [64] Capanidis D., Ziemiański K., *Wpływ wymuszeń zewnętrznych procesu tarcia na kształtowanie warstwy wierzchniej kompozytów polioksymetyleny (POM)*, Tribologia, nr 5, (143), 1995, 545–553.
- [65] Capanidis D., Ziemiański K., Patent Nr 152082, *Kompozyt ślizgowy (na bazie polioksymetyleny o polepszonych właściwościach ślizgowych)*, zgłoszenie nr P 267433 z 21.08.1987, opublikowano 1991.04.30. 2, I16/91/Z–002.
- [66] Capanidis D., Ziemiański K., Patent Nr 152090, *Kompozyt ślizgowy (czteroskładnikowy na bazie POM – Tarnoformu 300, o polepszonych właściwościach tribologicznych)*, zgłoszenie nr P 275772 z 21.08.1987, opublikowano 1991.04.30. 2, I16/91/Z–003.
- [67] Capanidis D., Ziemiański K., *Właściwości tribologiczne kompozytów polioksymetyleny z policzterofluoroetylenem przy współpracy ze stalą*, Tribologia sprzyja (wy)trwałości, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000, 62–66.
- [68] Capanidis D., *Wpływ parametrów ruchowych na własności tribologiczne i zmiany w warstwie wierzchniej polioksymetyleny przy tarcii technicznie suchym po stali*, praca doktorska, Politechnika Wroclawska IKiEM, Raport Serii PREPRINTY, nr 005/81, Wrocław 1981.
- [69] Capanidis D., *Wpływ fizycznej modyfikacji polioksymetyleny na jego entalpię topnienia*, XI Konferencja Naukowa *Modyfikacja polimerów*, Duszniki Zdrój 1993, 93–97.
- [70] Capanidis D., *Metody polioptymalizacji w projektowaniu właściwości wieloskładnikowych kompozytów*. Ogólnopolskie Sympozjum *Kompozyty i kompozycje polimerowe*, Szczecin 1994, 261–265.
- [71] Capanidis D., *Zastosowanie metod optymalizacji w określaniu składu kompozytów o żądanych właściwościach użytkowych*, XII Krajowa Konferencja *Polioptymalizacja i Komputerowe Wspomaganie Projektowania*, Koszalin–Mielno 1994, 45–52.
- [72] Capanidis D., *Wpływ wypełniaczy na zmiany struktury polimerowej matrycy kompozytów ślizgowych na bazie polioksymetyleny (POM)*, XX Jesienna Szkoła Tribologiczna *Tribologia a inżynieria powierzchni*, Spała 1995. Materiały konferencyjne, 107–112.
- [73] Capanidis D., *Struktura warstwy wierzchniej kompozytów polioksymetyleny (POM) po tarcii technicznie suchym ze stalą*, XXII Jesienna Szkoła Tribologiczna *Zużycie tribologiczne – teoria, badania i problemy użytkitarne*, Gliwice–Ustroń 1998, 15–22.
- [74] Capanidis D., *Ocena degradacji polioksymetyleny (POM) zachodzącej podczas jego tarcia po stali*, Tribologia, 3, 2002, 801–809.
- [75] Capanidis D., *Badania tribologiczne kompozytów ślizgowych na bazie polioksymetyleny (POM) – Tarnoformu*, Tribologia, 3, 2004, 25–33.
- [76] Capanidis D., *Wpływ chropowatości stalowego elementu na właściwości tribologiczne kompozytów na osnowie polioksymetyleny (POM) modyfikowanego proszkami PTFE i PE-UHMW*, [w:] *XXII Sympozjon Podstaw Konstrukcji Maszyn*, t. 2, Wydawnictwo Fundacji Rozwoju Akademii Morskiej, Gdynia 2005, 159–166.

- [77] Capanidis D., *Tribologiczne właściwości polioksymetylenu (POM) modyfikowanego proszkowymi napelniaczami polimerowymi*, Czasopismo Techniczne, M, Mechanika, 2006, r. 103, z. 6-M, 91–94.
- [78] Capanidis D., *Tribologiczne właściwości kompozytów polioksymetylenu zawierających napelniacz proszkowy PTFE lub PE-UHMW*, Tribologia, 2, 2007, 105–115.
- [79] Capanidis D., *Gęstość wieloskładnikowych kompozytów ślizgowych wytworzonych na osnowie polioksymetylenu (POM)*, XXIII Sympozjon Podstaw Konstrukcji Maszyn, t. 4, red. nauk. Tadeusz Markowski, Rzeszów–Przemysł 2007, 75–84.
- [80] Capanidis D., *Selected aspects of the methodology of tribological investigations of polymer materials*, Archives of Civil and Mechanical Engineering, Vol. 7, No. 4, 2007, 39–55.
- [81] Capanidis D., *Zmiany struktury warstwy wierzchniej wieloskładnikowych kompozytów POM podczas tarcia ze stalą*, Tribologia, 2, 2008, 81–89.
- [82] Capanidis D., *Tribologiczne badania wieloskładnikowego kompozytu na osnowie polioksymetylenu podczas tarcia ze stalą*, Tribologia, 3, 2009, 19–30.
- [83] Capanidis D., *Kompozyty POM jako materiały na elementy ślizgowe uszczelnień technicznych*, XIII międzynarodowa konferencja naukowo-techniczna *Uszczelnienia i technika uszczelniania maszyn i urządzeń*, Wrocław–Kudowa Zdrój 2013, 76–83.
- [84] Capanidis D., *Wpływ modyfikacji polioksymetylenu (POM) napelniaczem szklanym na efektywność trwałościową elementów maszyn*, w: *Efektywność wykorzystania maszyn roboczych i urządzeń w przemyśle: eksploatacja – niezawodność – bezpieczeństwo*, monografia pod red. nauk. Adam Idzikowski, Sekcja Wydawnictw Wydziału Zarządzania Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2013, 59–68.
- [85] Carrazzo G.A., *Structure of the Normal Crystal Form of Polyoxymethylene*, Journal of Polymer Science, Part A, Vol. 1, 1963, 1573–1583.
- [86] Chajmovič A.M., Bulygin A.S., Martynov N.V., Marachova G.K., Rabinovič È.I., *Izmenenie mikrostruktury kak faktor povyšeniya iznosostojkosti storoplastsoderžaščich elastomernych kompozitov*, Trenje i Izнос, t. 9, nr 4, 1988, 744–748.
- [87] Chen J., Cao Y., Li H., *Investigation of the friction and wear behaviors of polyoxymethylene/linear low-density polyethylene/ethylene-acrylic-acid blends*, Wear 260, 2006, 1342–1348.
- [88] Cho M.H., Bahadur S., Pogosian A.K., *Friction and wear studies using Taguchi method on polyphenylene sulfide filled with a complex mixture of MoS₂, Al₂O₃, and other compounds*, Wear 258, 2005, 1825–1835.
- [89] Clarke A.R., Archenhold G., Davidson N.C., *A novel technique for determining the 3D spatial distribution of glass fibres in polymer composites*, Composites Science and Technology, 55, 1, 1995, 75–91.
- [90] Clerico M., *Tribological behaviour of polyacetals*, Wear, 64, 1980, 259–272.
- [91] Cogdell J.F., Hardesty R.H., *Delrin – A New Thermoplastic*, SPE Journal (Plastics Engineers Journal), Vol. 14, No. 4, April 1958.
- [92] Czichos H., *Influence of adhesive and abrasive mechanisms on the tribological behaviour of thermoplastic polymers*, Wear, 88, 1983, 27–43.
- [93] Čičinadze A.V., Levin A.L., Borodulin M.M., Zino'nev E.V., *Polimery v uzlach trenija mašin I priborov*, Mašinostroenie, Moskva 1988.
- [94] DeArmitt C., *Understanding filler interactions improves impact resistance*, Plastics Additives & Compounding, July/August, 2006, 34–39.
- [95] Dobrosz K., Matysiak A., *Tworzywa sztuczne. Właściwości i zastosowanie*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1990.
- [96] Dobrzański L., *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.

- [97] Duda P., Bara M., Kaptacz S., *Ocena odporności zużyciowej tworzyw polimerowych we współpracy z powłoką tlenkową*, Tribologia, 4, 2010, 77–85.
- [98] Duda P., Bara M., Kaptacz S., *Wpływ napromieniowania wiązką elektronów na charakterystyki tribologiczne PTFE, POM, i PA w skojarzeniu z anodowaną powłoką twardą*, Tribologia, 3, 2012, 53–60.
- [99] Dziadur W., *The effect of some elastomers on the structure and mechanical properties of polyoxymethylene*. Materials Characterization, 46, (2–3), 2001, 131–135.
- [100] Dziadur W., *Fractographic features of modified polyamide and polyoxymethylene*, Materials Chemistry and Physics, 81, (2–3), 2003, 356–359.
- [101] El-Rahman Mustafa A., Marzouk Wagih W., Capanidis D., *Dependence of tribological properties of polyoximethylene on melt flow index*, Journal of Engineering Sciences, Assiut University, Vol. 31, No. 2, 2003, 291–303.
- [102] Endo H., Marui E., *Effect of the specimen geometry on wear – combination of polyacetal (POM) and carbon steel for machine structures*, Wear, 258, 2005, 1525–1530.
- [103] Engel L., Ehrenstein G., Klingele H., Schaper H., *Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Kunststoffschäden*, Carl Hanser Verlag München Wien 1978.
- [104] Eppel' P.A., Sinijuchina A.A., Kuzniecov V.V., *Vlijanie technologičeskich režimov litija na strukturu i svojstva izdelij iz poliamidov I poliacetalej*, Plastičeskie massy, nr 6, 1976, 34–35.
- [105] Erhard G., *Sliding friction behavior of polymer-polymer material combination*, Wear, 84, 1983, 167–181.
- [106] Erhard G., *Designing with plastics*, Carl Hanser Verlag, Munich 2006.
- [107] Erhard G., Strickle E., *Gleitelemente aus thermoplastischen Kunststoffen*, Kunststoffe, 62, 1, 1972, 4 und 5.
- [108] Erhard G., Strickle E., *Gleitelemente aus thermoplastischen Kunststoffen*, Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, BW 2204, 1–21.
- [109] Eriksen E., *The influence of surface roughness on the mechanical strength properties of machined short-fibre-reinforced thermoplastics*, Composites Science and Technology, 60, 1, 2000, 107–113.
- [110] Evdokimkov Ju.A., Kolesnikov V.I., Teterin A.I., *Planirovanie i analiz eksperimentov pri rešenii zadač trenija i iznosa*, Izdatelstvo Nauka, Moskva 1980.
- [111] Fejgin J., Bojarski J., Sadowska W., Tomaszewicz M., *Wpływ modyfikowania poli(tlenkiem etylenu) kopolimerów trioksanu z dioksolanem na zależność wskaźnika szybkości płynięcia od ciężaru cząsteczkowego i lepkości zredukowanej*, Polimery – tworzywa wielkocząsteczkowe, 1969, 110–114.
- [112] Ferry J.D., *Lepkosprężystość polimerów*, WNT, Warszawa 1965.
- [113] Feyzullahoglu E., Saffak Z., *The tribological behaviour of different engineering plastics under dry friction conditions*, Materials and Design, 29, 1, 2008, 205–211.
- [114] Findeisen W., Szymanowski I., Wierzbicki A., *Teoria i metody obliczeniowe optymalizacji*, Wyd. 2., PWN, Warszawa 1980.
- [115] Fote A.A., Wildvank A.H., Slade R.A., *Coefficient of friction of PTFE-impregnated porous bronze versus temperature*, Wear, 47, 1978, 255–261.
- [116] Franklin S.E., *Wear experiments with selected engineering polymers and polymer composites under dry reciprocating sliding conditions*, Wear, 251, 2001, 1591–1598.
- [117] Franklin S.E., Kraker A., *Investigation of counterface surface topography effects on the wear and transfer behaviour of a POM-20% PTFE composite*, Wear, 255, 2003, 766–773.
- [118] Friedrich K., Jacobs O., Cirino M., Marom G., *Hybrid effects on sliding wear of polymer composites*, Conference: “Tribology of Composite Materials”, ASM International, Oak Ridge 1990, 277–285.
- [119] Friedrich K., Lu Z., Hager A.M., *Recent advances in polymer composites' tribology*, Wear, 190, 1995, 139–144.
- [120] Friedrich K., Walter R., *Microstructure and tribological properties of short fiber/thermoplastic composites*, Conference, Tribology of Composite Materials, ASM International, Oak Ridge 1990, 217–226.

- [121] Friedrich K., Zhang Z., Schlarb A.K., *Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites*, Composites Science and Technology, 65, 2005, 2329–2343.
- [122] *Functional Fillers for Plastics*, Pod red. Xantos M., VILEY-VCH, Weinheim 2005.
- [123] Geil P.H., *Morphology of an Acetal Resin*, Journal Polymer Science, Vol. XLVII, 1960, 65–74.
- [124] Gola-Kucharczyk W., Kiciński J., *Klasyczne materiały tożyskowe*, [w:] *Tribologia i Tribotechnika*, red. naukowa Szczerek M., Wisniewski M., Wydawnictwo i Zakład Poligrafii Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000, 371–383.
- [125] Gong D.L., Zhang B., Xue Q.J., Wang H.L., *Effect of tribological reaction of polytetrafluoroethylene transferred film with substrates on its wear behaviour*, Wear, 137, 1990, 267–273.
- [126] Gong D., Xue Q., Wang H., *Physical models of adhesive wear of polytetrafluoroethylene and its composites*, Japan International Tribology Conference, Nagoya 1990, 959–964.
- [127] Goročovskij G.A., Alugov I.I., *Vlijanie orientacii i kristaličnosti na trenie i iznos politetraforetlena*, Mechanika polimerov, nr 1, 1965, strony
- [128] Gradt T., Schneider T., Hübner W., Börner H., *Friction and wear at low temperatures*, International Journal of Hydrogen Energy, 23, (5), 1998, 397–403.
- [129] Graham I.D., West G.H., *Wear mechanism of a composite plastic bearing*, Wear 36, 1976, 111–117.
- [130] Gruin I., *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [131] Gumen R.G., Kovriga V.V., Kuzniecova I.G., *Issledovanie mehaničeskich svojstv poliformal'degida s rosličnoj strukturoj v bloke*, Vysokomolekularnye coedinenija, t. (A) XV, nr 12, 1973, 2681–2686.
- [132] Guo Q., Luo W., *Mechanisms of fretting wear resistance in terms of material structures for unfilled engineering polymers*, Wear, 249, 2002, 924–931.
- [133] Hammer C.F., Koch T.A., Whitney J.F., *Fine Structure of Acetal Resins and its Effect on Mechanical Properties*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. I, 1959, 169–178.
- [134] Hebda M., Wachal A., *Tribologia*, WNT, Warszawa 1980.
- [135] Hiratsuka K., Hosotani K., *Effects of friction type and humidity on triboelectrification and triboluminescence among eight kinds of polymers*, Tribology International, 55, 2012, 87–99.
- [136] Holmberg K., Wickström G., *Friction and wear test of polymers*, Wear 1987, 115, 95–105.
- [137] Hooke C.J., Kukureka S.N., Liao P., Rao M., Chen Y.K., *The friction and wear polymers in non-conformal contacts*, Wear, 200, 1996, 83–94.
- [138] Hu K.H., Wang J., Schraube S., Xu Y.F., Hu X.G., Stengler R., *Tribological properties of MoS₂ nano-balls as filler in polyoxymethylene-based composite layer of three-layer self-lubrication bearing materials*, Wear, 266, 2009, 1198–1207.
- [139] Hu X., *Tribological behaviour of modified polyacetal against MC nylon without lubrication*, Tribology Letters, 5, 1998, 313–317.
- [140] Hu X., *Friction and wear behaviours of toughened polyoxymethylene blend under water lubrication*, Polymer-plastics technology and engineering, 39, 1, 2000, 137–150.
- [141] Hu X., Hu K., Xu Y., Stengler R., *Synthesis of Nano-MoS₂ Particles and Its Role in the Self-Lubrication of Polyacetal-Based Composite*, Advanced Tribology, 3, III, 2010, 491–492.
- [142] Huang C.K., *Filling and wear behaviors of micro-molded parts made with nanomaterials*, European Polymer Journal, 42, 2006, 2174–2184.
- [143] Hyla I., *Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych*. PWN, Warszawa 1978.
- [144] Jain V.K., *Investigation of the wear mechanism of carbon-fiberreinforced acetal*, Wear, 92, 1983, 279–292.
- [145] Kar M.K., Bahadur S., *The wear equation for unfilled and filled polyoxymethylene*, Wear, 30, 1974, 337–348.
- [146] Kar M.K., Bahadur S., *Micromechanism of wear at polymer-metal sliding interface*, Wear, 46, 1978, 189–202.

- [147] Kar M.K., Bahadur S., *Estimation of wear particle thickness in polymer metal sliding*, Wear, 63, 1980, 105–112.
- [148] Kar M.K., Bahadur S., *An investigation of the temperature rise in polymer-metal sliding*, Wear, 82, 1982, 81–92.
- [149] Kochno U.A., Lebedinskaja E.A., Men' S.M., Sergienko L.A., Felikson A.M., Šagijan B.F., *Poli-formaldegid*, Technika, Kijev, 1964.
- [150] Kołodziej E., *Metoda wstępnego doboru tworzyw sztucznych dla określonego węzła ślizgowego*, VII Krajowe Sympozjum Eksploatacji Urządzeń Technicznych, Radom–Kozubnik, Tribologia, Teoria i Praktyka, nr 4/5, 1993, 181–190.
- [151] Koršak V.V., Gribova I.A., Krasnov A.P., Taratuta I.K., Pogosjan A.K., Karapetjan A.N., Trochova S.Š., *Issledovanie tribochimičeskich prevraščenij pri trenii sopolimera formaldegida c 1,3-dioksolanom*, Trenie i Iznos, t. 9, nr 5, 1988, 773–778.
- [152] Kosteckij B.J., *O roli wtoričnych struktur v formirovanii mechnizmov trenia, smazačnogo dejstva i iznašivania*, Trenie i Iznos, t. I, nr 4, 1980, STRONY
- [153] Koszkuł J., Kwiatkowski D., *The creep tests of polyoxymethylene composites reinforced with the microspheres from fly ashes*, Journal of Materials Processing Technology, 157–158, 2004, 360–363.
- [154] Kovriga V.V., Gumen R.G., Saakjan E.A., *Metodika issledovanija nadsferolitnych struktur poli-formaldegida*, Plastičeskije massy, nr 3, 1967, 60–62.
- [155] Kragelsky I.V., Alisin V.V., Friction, wear, lubrication. Tribology handbook, Mir Publishers, Moscow 1981.
- [156] Krawiec S., Krawiec M., *Badania właściwości tribologicznych litowego smaru plastycznego zmodyfikowanego proszkiem ołowiu i PTFE*, Tribologia nr 4/2010 (232), 235–243.
- [157] Krawiec S., *Wpływ synergizmu wybranych napelnaczy w smarze na zwiększenie trwałości ślizgowych węzłów maszyn*, Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej, nr 81, seria Monografie nr 27, Oficyna Wydawnicza PWR., Wrocław 1998.
- [158] Krawiec S., *On the mechanism of the synergistic effect of PTFE and copper in a lithium grease lubricant*, Industrial Lubrication and Tribology, 2011, Vol. 63, No. 3, 171–177.
- [159] Krawiec S., *The synergistic effect of copper powder with PTFE in grease lubricant under mixed friction conditions*, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2011, Vol. 11, No. 2, 379–390.
- [160] Krawiec S., *Kompozycje smarów plastycznych i stałych w procesie tarcia stalowych węzłów maszyn*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011.
- [161] Królikowski W., *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2012.
- [162] Kučinka M.Ju., Gržimalovskij A.S., Egorov B.A., Tverdochleb V.S., Bo'jar O.A., Anochin V.B., *Issledovanie processa orientacji poliformal'degidnych volokon, Vysokomolekularnye soedinenija*, Tom (A) XIII, nr 1, 1971, 111–117.
- [163] Kukielka L., *Podstawy badań inżynierskich*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [164] Kukureka S.N., Chen Y.K., Hooke C.J., Liao P., *The wear mechanisms of acetal in unlubricated rolling-sliding contact*, Wear, 185, 1995, 1–8.
- [165] Kut'kov A.A., Gosteva L.M., *Termofrikcionnye svojstva fluoroplasta-4 i ego kompozicii s latunnym poroškem v intervale 70-320 K*. Trenie i Iznos, 1981, t. II, nr 1, 38–42.
- [166] Kut'kov A.A., Grečko V.O., Kužarov A.S., Sučkov V.V., Vlasenko L.A., *Issledovanie mehanizma trenia mednoftoroplastovogo kompozita*, Trenie i Iznos, t. I, nr 6, 1980, 993–999.
- [167] Kusy R.P., Whitley J.Q., *Degradation of plastic polyoxymethylene brackets and the subsequent release of toxic formaldehyde*, American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, 127, 4, 2005, 420–427.
- [168] Lancaster J.K., *Polymer – based bearing materials: The role of fillers and fibre reinforcement*, Tribology, 6, 1972, 249–255.

- [169] Lancaster J.K., *Dry bearings: a survey of materials and factors affecting their performance*, Tribology, 6, 1973, 219–251.
- [170] Lapšin V.V., Andreeva T.I., *Vlijanje kemičeskogo stroenija polimerov na ich coefficient trenija*, nr 7, 1979, 57.
- [171] Lawrowski Z., *Technika smarowania*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
- [172] Lawrowski Z., *Bezobsługowe łożyska ślizgowe*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [173] Lawrowski Z., *Tribologia. Tarcie, zużywanie i smarowanie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- [174] Leszek W., *Fizyko-chemiczne zjawiska występujące na powierzchni ciał stałych przy tarcniu*, Materiały na III Sympozjum Tribologiczne *Szkoła jesienna, Tribologiczne problemy warstwy wierzchniej*, 1973, 221–239.
- [175] Leszek W., *Wybrane zagadnienia metodologii badań tribologicznych*, Praca zbiorowa „*Wybrane problemy tribologii*”, PWN, Warszawa 1990, 209–219.
- [176] Lipatov Ju. S., *Fizičeskaja chimija napolniennych polimerov*, Izdatelstvo CHIMIJA, Moskva 1977.
- [177] Low K.O., Wong K.J., *Influence of ball burnishing on surface quality and tribological characteristics of polymers under dry sliding conditions*, Tribology International, 44, 2011, 144–153.
- [178] Low M.B.J., *The effect of the transfer film on the friction and wear of dry bearing materials for a power plant application*, Wear, 52, 1979, 347–363.
- [179] Lüftl S., V.-M. Archodoulaki V. -M, Seidler S., *Thermal-oxidative induced degradation behaviour of polyoxymethylene (POM) copolymer detected by TGA/MS*. Polymer Degradation and Stability, 91, 3, 2006, 464–471.
- [180] Łączyński B., *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i własności*, WNT, Warszawa 1982.
- [181] Łączyński B., *Niemetalowe element maszyn*, WNT, Warszawa 1982.
- [182] Mańczak K., *Technika planowania eksperymentu*, WNT, Warszawa 1976.
- [183] Mańczak K., *Metody identyfikacji wielowymiarowych obiektów sterowania*, WNT, Warszawa 1979.
- [184] Marzouk W., Ziemiański K., Capanidis D., *Effect of bronze and PTFE fillers on the improvement of the tribological properties of polyoxymethylene (POM)*, 3 Symposium Intertribo'87, Czechosłowacja Wysokie Tatry 1987, 183–190.
- [185] Mazurkiewicz S., *Badanie własności mechanicznych tworzyw sztucznych*, II Sympozjum „*Tworzywa sztuczne*”, Prace Naukowe IKiEM Politechniki Wrocławskiej 49, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1986, 5–14.
- [186] McKeen L.W., *The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers*, 2nd ed., William Andrew, Inc., Norwich 2008.
- [187] Meldt R., Röber H., *Polyacetale und Polyalkylenterephthalate helfen Gleitprobleme lösen*, Konstruktion, 25, nr 9, 1973, 357–363.
- [188] Mens J.W.M., de Gee A.W.J., *Friction and wear behaviour of 18 polymers in contact with steel in environments of air and water*, Wear, 149, 1–2, 1991, 255–268.
- [189] Mergler Y.J., Schaake R.P., Huis in't Veld A.J., *Material transfer of POM in sliding contact*, Wear, 256, 2004, 294–301.
- [190] Odi-Owei S., Schipper D.J., *Tribological behavior of unfilled and composite polyoxymethylene*, Wear, 148, 1991, 363–376.
- [191] Osswald T.A., Baur E., Brinkmann S., Oberach K., Schmachtenberg E., *International Plastics Handbook. The Resource for Plastics Engineers*, Carl Hanser Verlag, Munich 2006.
- [192] Ostayen R.A.J., Beek A., *Thermal analysis of an LPV test-rig*, Tribology International, 32, 1, 1999, 33–38.
- [193] Park S.M., Kim G.H., Lee Y.Z., *Investigation of the wear behaviour of polyacetal bushings by the inflow of contaminants*, Wear, 271, 2011, 2193–2197.

- [194] Peschel M., Riedel C., *Poliptymalizacja*, WNT, Warszawa 1979.
- [195] Piekoszewski W., Szczerek M., Wiśniewski M., *Warstwa wierzchnia elementów trących*, w: *Tribologia i Tribotechnika*, red. naukowa Szczerek M., Wisniewski M., Wydawnictwo i Zakład Poligrafii Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000, 333–339.
- [196] Piekoszewski W., Szczerek M., Wiśniewski M., *Metody identyfikacji charakterystyk tribologicznych*, w: *Tribologia i Tribotechnika*, red. naukowa Szczerek M., Wisniewski M., Wydawnictwo i Zakład Poligrafii Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000, 103–122.
- [197] Plaza S., *Fizykochemia procesów tribologicznych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 1997.
- [198] Plaza S., Margielewski L., Celichowski G., *Wstęp do tribologii i tribochemia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 2005.
- [199] Pocock G., Cadman P., *The application of differential scanning calorimetry and electron spectroscopy to PTFE-metal reactions of interest in dry bearing technology*, *Wear*, 37, 1976, 129–141.
- [200] Polak A., *Przenoszenie materiału w łożysku ślizgowym stal – tworzywo sztuczne*, Politechnika Krakowska, 1998.
- [201] Polak A., *Wpływ energii powierzchniowej polimeru na zużycie podczas przenoszenia materiału w parze tribologicznej polimer–stal w obecności twardych cząstek ściernych*, *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, t. 123, z. 3, 2000, 69–79.
- [202] Polański Z., *Współczesne metody badań doświadczalnych*, WP, Warszawa 1978.
- [203] Polański Z., *Planowanie doświadczeń w technice*, PWN, Warszawa 1984.
- [204] Polański Z., *Badania mogą mniej kosztować*, *Sprawy Nauki*, Biuletyn Komitetu Badań Naukowych, 3 (17), 1994, 10–12.
- [205] Przepiórka J., Szczerek M., Wpływ swobodnej energii powierzchniowej na charakterystyki tribologiczne polimerowo-metalowych węzłów tarcia, *Tribologia*, 5, 2003, 419–425.
- [206] Przepiórka J., Szczerek M., Materiałowo-energetyczne podstawy kształtowania charakterystyk tribologicznych układu metal-polimer, *Tribologia*, 4, 2009, 167–177.
- [207] Przepiórka J., Szczerek M., Piekoszewski W., Specyfika tribologicznych problemów skojarzeń polimerowo-metalowych, *Tribologia*, 3, 2008, 289–301.
- [208] Przygocki W., Włochowicz A., *Fizyka polimerów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [209] Ptak A., Wieleba W., Kowalewski P., Capanidis D., *Wpływ wilgotności i temperatury powietrza na współczynnik tarcia statycznego wybranych par ślizgowych metal-polimer*, *Tribologia*, 5, 2011, 181–188.
- [210] Pytko S., Lewitowicz J., *Zagadnienia tarcia i zużycia*, Praca zbiorowa *Wybrane problemy tribologii*, PWN, Warszawa 1990, 25–38.
- [211] Pytko S., Marzec S., *Ocena tribologicznych właściwości cieczy opartych na kompleksach miedzi i niklu stosowanych podczas skrawania*, *Tribologia*, 1995, 4, 373–381.
- [212] Quaglini V., Dubini P., Ferroni D., Poggi C., *Influence of counterface roughness on friction properties of engineering plastics for bearing applications*, *Materials and Design*, 30, 5, 2009, 1650–1658.
- [213] Rabek J.F., *Współczesna wiedza o polimerach. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [214] Rajesh J.J., Bijwe J., Tewari U.S., *Influence of fillers on abrasive wear of short glass fibre reinforced polyamide composites*, *Journal of Materials Science*, 36, No. 2, 2001, 351–356.
- [215] Roberts J.C., Xiang H.W., *Two-body abrasion of some polymers against 6–50 μm SiC abrasives*, *Wear*, 79, 1982, 363–374.
- [216] Rymuza Z., *The role of interfacial energy in the wear of polymeric journal bearings*, *Wear*, 104, 1985, 65–76.
- [217] Rymuza Z., *Tribologia polimerów ślizgowych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1986.
- [218] Rymuza Z., *Prognozowanie zużycia polimerów*. *Tribologia*, 4–5, 1987, 17–21.
- [219] Rymuza Z., *Predicting wear in miniature steel-polymer journal bearings*, *Wear*, 137, 1990, 211–249.
- [220] Rymuza Z., *Adhesion and wear in miniature plastic bearings*, *Wear*, 142, 1991, 185–193.

- [221] Rymuza Z., *Tribology of polymers*, Archives of Civil and Mechanical Engineering, Vol. 7, No. 4, 2007, 177–184.
- [222] Rymuza Z., Kusznerewicz Z., Solarski T., Kwacz M., Chyzhik S.A., Goldade A.V., *Static friction and adhesion in polymer–polymer microbearings*, Wear, 238, 2000, 56–69.
- [223] Sadowski J., *Termodynamika procesów tarcowych*, w: *Tribologia i Tribotechnika*, red. naukowa Szczerek M., Wisniewski M., Wydawnictwo i Zakład Poligrafii Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000, 83–102.
- [224] Saechtling H., *Tworzywa sztuczne – poradnik*. WNT, Warszawa 2000.
- [225] Samyn P., De Baetr P., *Friction and wear of acetal: A matter of scale*, Wear, 259, 2005, 697–702.
- [226] Samyn P., De Baets P., Schoukens G., Quintelier J., *Wear transitions and stability of polyoxymethylene homopolymer in highly loaded applications compared to small-scale testing*, Tribology International, 40, 2007, 819–833.
- [227] Sawyer W.G., Freudenberg K.D., Bhimaraj P., Schadler L.S., *A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles*, Wear, 254, 2003, 573–580.
- [228] Schelling A., Kausch H.H., *The influence of long term reciprocating dry friction on the wear behaviour of short fibre reinforced composite materials*, Conference: *Tribology of Composite Materials*, ASM International, Oak Ridge 1990, 227–238.
- [229] Schwartz C.J., Bahadur S., *Development and testing of a novel joint wear simulator and investigation of the viability of an elastomeric polyurethane for total-joint arthroplasty devices*, Wear, 262, 2007, 331–339.
- [230] Sedov F., *The self-energizing effect in certain pin-disc wear test machines*, Wear, 71, 1981, 259–262.
- [231] Shen C., Dumbleton J.H., *The friction and wear behavior of polyoxymethylene in connection with joint replacement*, Wear, 38, 1976, 291–303.
- [232] Shen C., Dumbleton J.H., *The wear of a polytetrafluoroethylene-filled polyoxymethylene composite in connection with joint replacement*, Wear, 40, 1976, 371–382.
- [233] Silva C.H., Sinatora A., *Development of severity parameter for wear study of thermoplastics*, Wear, 263, 2007, 127, 957–964.
- [234] Simonov-Emeljanov I.D., Kuleznev V.I., Trofimičeva L.È., *Vlijanie razmera častic napolnitelja na nekotorye charakteristiki polimerov*, Plast. Massy, nr 5, 1989, 61–64.
- [235] Sinha S.K., Chong W.L.M., Lim S.C., *Scratching of polymers-Modeling abrasive wear*, Wear, 262, 2007, 1038–1047.
- [236] Sinha S.K., Lim D.B.J., *Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces*, Wear, 260, 2006, 751–765.
- [237] Sittig M., *Polyacetal Resins*, Princeton University, Houston 1963.
- [238] Skarga J., *Badania nad strukturą i własnościami poliformaldehydu*, Polimery – tworzywa wielkocząsteczkowe, 8, 1963, 142–147.
- [239] Skarga J., *Badania nad strukturą i własnościami poliformaldehydu, II*, Polimery – tworzywa wielkocząsteczkowe, 1963, 181–186, brak numeru.
- [240] Sochocka M., *Poliacetale – nowe tworzywa konstrukcyjne dla przemysłu maszynowego*, cz. 1, Przegląd Mechaniczny, 34, z. 17–18, 1975, 586–587.
- [241] Sochocka M., *Poliacetale – nowe tworzywa konstrukcyjne dla przemysłu maszynowego*, cz. 2, Przegląd Mechaniczny, 34, z. 20, 1975, 667.
- [242] Sochocka M., *Poliacetale – tworzywa konstrukcyjne dla przemysłu maszynowego*, Wydawnictwo Przemysłu Maszynowego WEMA, Warszawa 1978.
- [243] Sochocka M., Smorawiński A., *Poliacetale – współczesne tworzywa konstrukcyjne dla przemysłu maszynowego*, Mechanik, 3, 1976, 142–144.
- [244] Solski P., Ziemia S., *Zużycie elementów maszynowych spowodowane tarciami*, PWN, Warszawa 1979.

- [245] Song J., Ehrenstein G.W., *Comparison of tribological properties of thermoplastic-based composites and self-reinforced thermoplastics*, Conference: Tribology of Composite Materials, ASM International, Oak Ridge, 1990, 265–275.
- [246] Song J., Ehrenstein G.W., *Effect of sliding velocity on the wear-effect of time-temperature equivalence*, Wear, 162–164, cz. B, 1993, 662–668.
- [247] Sorocziszyn A.G. *Tworzywa sztuczne wzmocnione włóknem szklanym*, tłum. Urban L., Wydawnictwo ARKADY, Warszawa 1969.
- [248] Sun L.H., Yang Z.G., Li H.X., *Study on the friction and wear behaviour of POM/Al₂O₃ nanocomposites*, Wear, 2008, 264, 2008, 693–700.
- [249] Sviridyonok A.I., Bely V.A., Smurugov V.A., Savkin V.G., *A study of transfer in frictional interaction of polymers*, Wear, 25, 1973, 301–308.
- [250] Szczerek M., *Badania tribologicznych własności materiałów*, Tribologia, Teoria i Praktyka, Nr 4/5'93, VII Krajowe Sympozjum Eksploatacji Urządzeń Technicznych, Radom–Kozubnik 1993, 43–70.
- [251] Szlezzyngier W., *Tworzywa sztuczne. Chemia, technologie wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie*, t. 2, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1998.
- [252] Szumniak J., *Warstwa wierzchnia elementów trących. Budowa, własności i ich identyfikacja, wpływ na tarcie*, Poradnik tribologii i tribotechniki (4–5), Tribologia, 1991.
- [253] Szumniak J., *Warstwa wierzchnia elementów trących. Przegląd metod konstytuowania warstwy wierzchniej (WW)*, Poradnik tribologii i tribotechniki (6), Tribologia, 1991.
- [254] Tan Z.H., Guo Q, Zhao Z.P., Liu H.B., Wang L.X., *Characteristics of fretting wear resistance for unfilled engineering thermoplastics*, Wear, 271, 2011, 2269–2273.
- [255] Tanaka K., Ueda S., *The mechanism of wear of polytetrafluoroethylene above the melting point*, Wear, 39, 1976, 323–333.
- [256] Tanaka K., Kawakami S., *Effects of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites*, Wear, 79, 1982, 221–234.
- [257] Tanaka K., *Effects of Various Fillers on the Friction and Wear of PTFE-Based Composites*, Friction and Wear of Polymer Composites, Vol. 1, 5, 1986, 137–174.
- [258] Tanaka K., *Some interesting problems that remain unsolved in my work on polymer tribology*, Tribology International, 28/1, 1995, 19–22.
- [259] Tarnowski W., Kiczkiowiak T., *Komputerowe wspomaganie projektowania*, Skrypt WSI w Koszalinie, Koszalin 1994.
- [260] *Technologia tworzyw sztucznych*, Pod redakcją W.W. Korszaka (tłumaczenie Makaruk L., Słowikowska I.). Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1981.
- [261] Trzos M., *Modele i prognozowanie w tribologii*, w: *Tribologia i tribotechnika*, Praca zbiorowa po red. M. Szczerka i M. Wiśniewskiego, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu 2000, 32–55.
- [262] Unal H., Mimaroglu A., *Friction and wear behaviour unfilled engineering thermoplastics*, Material and Design, 24, 2003 183–187.
- [263] Unal H., Mimaroglu A., Arda T., *Friction and wear performance of some thermoplastic polymers and polymer composites against unsaturated polyester*, Applied Surface Science, 252, 2006, 8139–8146.
- [264] Unal H., Mimaroglu A., Serdar V., *Dry sliding performance of thermoplastics against reinforced unsaturated polyester (BMC): In use in electrical contact breakers components*, Wear, 261, 2006, 841–847.
- [265] Unal H., Sen U., Mimaroglu A., *Dry sliding wear characteristics of some industrial polymers against steel counterface*, Tribology International, 37(9), 2004, 727–732.
- [266] Unal H., Sen U., Mimaroglu A., *Abrasive wear behaviour of polymeric materials*, Material and Design, 26, 8, 2005, 705–710.

- [267] Ünlü B.S., Atik E., Köksal S., *Tribological properties of polymer-based journal bearings*, Materials and Design, 30, 7, 2009, 2618–2622.
- [268] Ünlü B.S., Atik E., Yilmaz S.S., *Tribological behaviors of polymer based journal bearings manufactured from particle reinforced bakelite composites*, Materials and Design, 30, 9, 2009, 3896–3899.
- [269] Vaziri M., Stott F.H., Spurr R.T., *Studies of the friction of polymeric materials*, Wear, 122, 1988, 313–327.
- [270] Vaziri M., Stott F.H., Spurr R.T., *An investigation of the wear of polymeric materials*, Wear, 122, 1988, 329–342.
- [271] Wacharawichanant S., Thongyai S., Phutthaphan A., Eiamsam-ang C., *Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites*, Polymer Testing, 27, 2008, 971–976.
- [272] Ward J.M., *Mechaniczne własności polimerów jako tworzywa konstrukcyjnych*, PWN, Warszawa 1975.
- [273] Werner P., Altstädt V., Jaskulka R., Jacobs O., Sandler J.K.W., Shaffer M.S.P., Windle A.H., *Tribological behavior of carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone)*, Wear, 257, 2004, 1006–1014.
- [274] Wieleba W., *Analiza wpływu wypełniaczy na mechanizm tarcia i zużycia kompozytów na podstawie policzterofluoroetyleny*. Praca doktorska, Politechnika Wroclawska IKiEM, Raport Serii Preprinty nr 004/93, Wrocław 1993.
- [275] Wieleba W., *The statistical correlation of the coefficient of friction and wear rate of PTFE composites with steel counterface roughness and hardness*, Wear, 252, 2002, 719–729.
- [276] Wieleba W., *Analiza procesów tribologicznych zachodzących podczas współpracy kompozytów PTFE ze stalą*, Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej, nr 84, seria Monografie nr 30, Oficyna Wydawnicza PWr., Wrocław 2002.
- [277] Wieleba W., *The mechanism of tribological wear of thermoplastic materials*. Archives of Civil and Mechanical Engineering, Vol. 7, No. 4, 2007, 185–199.
- [278] Wieleba W., *Wpływ ukształtowania struktury geometrycznej powierzchni stali na współczynnik tarcia statycznego współpracujących materiałów*, Tribologia, 5, 2009, 203–209.
- [279] Wieleba W., *Bezobsługowe łożyska ślizgowe z polimerów termoplastycznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013.
- [280] Wieleba W., Capanidis D., Kowalewski P., Paszkowski M., *Tarcie statyczne materiałów polimerowych stosowanych w uszczelnieniach technicznych*, Międzynarodowa XII Konferencja Naukowo-Techniczna *Uszczelnienia i technika uszczelniania maszyn i urządzeń*, pod red. Marka Gawlińskiego, Wrocław–Kudowa Zdrój 2010, 84–91.
- [281] Wieleba W., Capanidis D., Woźniak J., Patent. Polska, nr 210216. *Sposób wytwarzania materiału na elementy ślizgowe maszyn i materiał na elementy ślizgowe maszyn*, zgłoszenie nr 373980 z 29.03.2005, opublikowano 30.12.2011.
- [282] Wieleba W., Capanidis D., Kowalewski P., Paszkowski M., *Materiały polimerowe w uszczelnieniach – tarcie statyczne*, Hydraulika i Pneumatyka, 6, 2011, 10–13.
- [283] Wieleba W., Capanidis D., Żeliszewski J., *Wpływ wybranych napelniaczy stosowanych w kompozytach PTFE na współczynnik tarcia statycznego po stali*, Tribologia, 6, 2010, 187–197.
- [284] Wilczyński A.P., *Polimerowe kompozyty włókniste*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
- [285] Wilski H., *Der kristalline Anteil des Polyoxymethylenes*, Die Makromolekulare Chemie, 150, Nr 3732, 1971, 209–222.
- [286] Włochowicz A., Kramer M., *Ocena krystalicznej struktury poliformaldehydu*, Polimery – tworzywa wielkocząsteczkowe, nr 2, 1980, STRONY
- [287] Yamada Y., *Investigation of transfer phenomenon by X-ray photoelectron spectroscopy and tribological properties of polymers sliding against polymers*, Wear, 201, 1997, 59–66.

- [288] Yang E-L., Hirvonen J.-P., Toivanen R.O., *Effect of temperature on the transfer film formation in sliding contact of PTFE with steel*, *Wear*, 146, 1991, 367–376.
- [289] Yu L., Yang S., Wang H., Xue Q., *An Investigation of the Friction and Wear Behaviors of Micrometer Copper Particle- and Nanometer Copper particle-Filled Polyoxymethylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (11), 2000, 2404–2410.
- [290] Zahran R.R., Abolmagd A.A., *Structure-thermal expansivity relation for isotropic polyoxymethylene sheets*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, No. 2, 1994, 153–158.
- [291] Zhao X., Ye L., *Structure and mechanical properties of polyoxymethylene/multi-walled carbon nanotube composites*. *Composites: Part B*, 42, 4, 2011, 926–933.
- [292] Ziemiański K., *Zastosowanie tworzyw sztucznych w budowie maszyn – wybrane zagadnienia*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
- [293] Ziemiański K., Capanidis D., *The mechanism of dry friction of polyoxymethylene against steel*, *Wear*, 82, 1982, 317–332.
- [294] Ziemiański K., Capanidis D., *Mechanizm vznoknovenija katastrofičeskogo iznosa pri suchom trenii polioksimetilena po poverhnosti stali*, *Trenie i Iznos*, t. 4, nr 2, 211–217.
- [295] Ziemiański K., Capanidis D., *Einfluß der Reibungstemperatur auf die tribologischen Eigenschaften der Gleitpaarung Polyazetal-Stahl*, *Schmierungschnik*, nr 3, 1985, 70–75.
- [296] Ziemiański K., Capanidis D., *Einfluß der Stahloberfläche auf die tribologischen Eigenschaften und Veränderungen der Gleitpaarung Polymer/Stahl*, *Tribologie und Schmierungschnik*, Jg. 34, nr 3, 1987, 173–178.
- [297] Ziemiański K., Capanidis D., *Neue Konstruktionsverbundwerkstoffe auf Polyoxymethylenbasis*, *Konstruktion*, Jg. 41, H. 1, 1989, 13–17.
- [298] Ziemiański K., Capanidis D., Wieleba W., *Tribologic investigations of PTFE composites against steel*, *Journal of Polymer Engineering*, Vol. 12, No. 3, 1993, 239–255.
- [299] Ziemiański K., Capanidis D., Wieleba W., *Physical modification of PTFE with glass fibre, carbon fibre and graphite and its influence on tribologic properties of the composite*, *Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 4, 1999, 251–257.
- [300] Zsidai L., De Baets P., Samyn P., Kalacska G., Van Peteghem A.P., Van Parys F., *The tribological behavior of engineering plastics during sliding friction investigated with small-scale specimens*, *Wear*, 253, 2002, 673–688.
- [301] Zwierzycki W., *Zagadnienia identyfikacji procesów zużywania w styku tarciovym*, *Tribologia sprzyja (wy)trwałości*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000, 53–61.
- [302] Zwierzycki W., *Prognozowanie trwałości par ślizgowych*, w: *Tribologia i Tribotechnika*, red. naukowa Szczerek M., Wisniewski M., Wydawnictwo i Zakład Poligrafii Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000, 67–82.
- [303] Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa 2000.

Materialy firmowe

- [304] Hostaform, Kunststoffe Hoechst, grudzień 1971.
- [305] Hostaform, Kunststoffe Hoechst, październik 1978.
- [306] Hostaform, Kunststoffe Hoechst, sierpień 1993.
- [307] Tarnoform 300 i Tarnoform 400, Z.A. Tarnów, Nr 60/67.
- [308] Warunki techniczne WT-75/ZA-76: Tworzywa sztuczne – Tarnoform.
- [309] <http://grupaaoty.com/pl/oferta/tworzywa/34/36> [04.09.2013 – zakładka: Tarnoform® (POM) wzmacniany].
- [310] <http://www.katalog.itee.radom.pl/images/stories/karty/59.t-07.pdf> [04.09.2013 – urządzenie T07].