

Na prawach rękopisu

INSTYTUT KONSTRUKCJI I EKSPLOATACJI MASZYN
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport Serii PREPRINTY Nr 004/93

PRACA DOKTORSKA

ANALIZA WPŁYWU WYPEŁNIACZY
NA MECHANIZM TARCIA I ZUŻYCIA
KOMPOZYTÓW NA OSNOWIE
POLICZTEROFLUOROETYLENU (PTFE)

Wojciech Wieleba

Promotor: Prof. dr inż. Kazimierz Ziemiański

Słowa kluczowe:
PTFE,
kompozyty,
własności ślizgowe,

Wrocław 1993

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	4
2. AKTUALNY STAN WIEDZY	7
2.1. Charakterystyka PTFE	7
2.1.1. Otrzymywanie PTFE	7
2.1.2. Budowa i charakterystyka własności PTFE	9
2.2. Charakterystyka wybranych wypełniaczy	16
2.2.1. Brąz	17
2.2.2. Grafit	18
2.2.3. Włókno szklane	19
2.2.4. Włókno węglowe	20
2.3. Rola wypełniaczy w kompozytach PTFE	21
2.4. Przegląd literaturowy mechanizmów tarcia i zużycia PTFE oraz jego kompozytów	25
3. CEL, TEZA I PROGRAM PRACY	45
4. CZĘŚĆ BADAWCZA	47
4.1. Plan eksperymentu	47
4.2. Wybór wypełniaczy i określenie składów badanych kompozytów	49
4.3. Badania tribologiczne	52
4.3.1. Stanowisko badawcze	52
4.3.2. Warunki badań	57
4.3.3. Wyniki badań	58
4.4. Badania wytrzymałościowe	86
4.4.1. Warunki badań	86
4.4.2. Wyniki badań	87
4.5. Badania rentgenograficzne	103
4.5.1. Warunki badań	104
4.5.2. Wyniki badań	104
4.6. Badania mikrokalorymetryczne	124

4.7. Badania mikroskopowe	127
4.7.1. Warunki badań	127
4.7.2. Wyniki badań	127
5. UWAGI I WNIOSKI KOŃCOWE	142
6. PODSUMOWANIE	149
7. LITERATURA	153

Motto:

"Melius non incipient..." - ("Łatwiej nie zaczynać...", Seneka)

1. WPROWADZENIE

Trwałość i niezawodność są jednymi z najważniejszych cech maszyn i urządzeń. O jakości pracy całego urządzenia decyduje niezawodność jego zespołów i podzespołów. W urządzeniach realizujących ruch jednym ze słabszych, pod tym względem, elementów są węzły ślizgowe, dlatego nadal prowadzone są dla nich poszukiwania nowych rozwiązań zarówno konstrukcyjnych jak i materiałowych. W dziedzinie materiałów konstrukcyjnych stosowanych na elementy ślizgowe (tj. łożyska, uszczelnienia itp.) dużym powodzeniem cieszą się tworzywa sztuczne. Opracowywanie nowych tworzyw sztucznych jest jednak zajęciem niezwykle kosztownym i czasochłonnym, dlatego najczęściej do tworzenia nowych materiałów ślizgowych stosuje się modyfikację już istniejących tworzyw. Sam proces modyfikacji może być prowadzony w różnych fazach przetwórstwa, tzn. podczas produkcji tworzywa bazowego, na etapie półfabrykatu lub po wykonaniu gotowego wyrobu. Niekiedy proces ten może zachodzić samoistnie np. podczas docierania w materiałach ślizgowych tworzy się warstwa wierzchnia o polepszonych właściwościach tribologicznych.

Do najczęściej spotykanych sposobów modyfikacji należą:

- modyfikacja chemiczna,
- obróbka cieplna
- modyfikacja samej warstwy wierzchniej elementu z tworzywa za pomocą np. implantacji jonowej, różnego rodzaju napromieniowa-

- niem, wykorzystując środki chemicznie aktywne, a także poprzez odkształcenia mechaniczne (np. obróbka plastyczna),
- modyfikacja przez napełnianie polimeru bazowego wypełniaczami (modyfikatorami).

Stosunkowo szeroko rozpowszechniona jest ostatnia z wymienionych wyżej metod modyfikacji tworzyw sztucznych. Modyfikację tą metodą najczęściej prowadzi poprzez wprowadzenie takich wypełniaczy (modyfikatorów) jak grafit, dwusiarczek molibdenu MoS_2 , włókno szklane, włókno węglowe, koks, proszki metali i niemetalu [1],[4],[62], a także innych polimerów np. PTFE, PP itp. Uzyskuje się w ten sposób materiały o lepszych właściwościach przy stosunkowo niskich nakładach finansowych. Ponadto technologia przetwarzania takich kompozytów jest najczęściej zbliżona do technologii przetwarzania czystego polimeru bazowego. W przypadku modyfikowania polimeru wieloma napełniaczami jednocześnie nie można bezkrytycznie wykorzystać wiedzy związanej z wpływem poszczególnych wypełniaczy na zmianę właściwości polimeru. Wypełniacze wprowadzane łącznie mogą oddziaływać wzajemnie na siebie i wówczas własności kompozytu mogą odbiegać od zaplanowanych.

Znajomość zalet i wad danego tworzywa jest pomocna przy jego wyborze jako materiału konstrukcyjnego. Do podstawowych zalet tworzyw sztucznych należą:

- niskie koszty wytworzenia elementów zwłaszcza przy produkcji wielkoseryjnej,
- łatwość kształtowania,
- mały współczynnik tarcia przy współpracy ze stalą,
- możliwość pracy bez smarowania,
- mały ciężar właściwy,

- duża odporność chemiczna,
- zdolność tłumienia drgań,
- możliwość wchłaniania pewnej ilości produktów zużycia lub zanieczyszczeń z otoczenia,
- dobre własności elektroizolacyjne.

Podstawowymi wadami tworzyw są natomiast:

- mała odporność cieplna większości polimerów (dla PTFE powyżej 280 °C),
- mała przewodność cieplna (w porównaniu ze stałą 80 do 200 razy mniejsza),
- duży współczynnik rozszerzalności cieplnej (w porównaniu ze stałą 2 do 10 razy większy),
- mniejsza wytrzymałość mechaniczna.

Bezkrytyczne stosowanie tworzyw sztucznych bez uwzględnienia ich szczególnych cech może prowadzić do negatywnych efektów objawiających się małą trwałością elementów ślizgowych a nawet ich awaryjnością. Dlatego jednym z podstawowych problemów jest dobór odpowiedniego tworzywa, który przy dużej ich różnorodności, nie może być przypadkowy, ale musi wynikać ze znajomości własności danego materiału. Poznanie mechanizmu tarcia i zużycia jednego z najbardziej popularnych materiałów ślizgowych jakim jest polimer fluorowęglowy o nazwie chemicznej policzterofluoroetylen (PTFE) oraz jego kompozytów ułatwi wnioskowanie o ich przydatności jako materiałów ślizgowych. Ponadto na podstawie uzyskanych wyników badań tribologicznych można będzie prognozować składy kompozytów PTFE o najlepszych właściwościach ślizgowych w danych warunkach ruchowych tarcia.

2. AKTUALNY STAN WIEDZY

2.1. Charakterystyka PTFE

Policzterofluoroetylen (PTFE) należy do polimerów fluorowęg-
lowych. Pierwsze informacje na jego temat opublikowała firma
Du Pont (USA) w 1938 r. [7]. Firma ta rozpoczęła również jako
pierwsza w 1946 r. przemysłową produkcję tego polimeru pod nazwą
TEFLON. Obecnie PTFE produkowany jest w wielu krajach świata m.in.
USA - TEFLON (Du Pont), HALON (Allied Chem.), TETRAN

(Pennsalt Chem.),

Japonia - TETRAFLON (Mitsui Fluorochem), POLYFLON

(Daikin Kogyo),

Niemcy - HOSTAFLON (Hoechst),

Francja - SOREFLON (Ugine Kuhlmann),

Włochy - ALGOFLON (Montecatini),

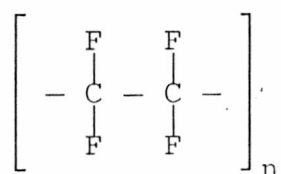
Anglia - FLUON (Imp. Chem. Inc.),

WNP - FTOROPLAST-4, FTORŁON-4.

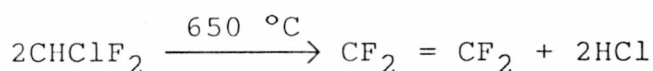
W Polsce PTFE jest produkowany od 1970 r. w Zakładach Azotowych
w Tarnowie pod nazwą TARFLEN w ilości ok. 500 t rocznie

2.1.1. Otrzymywanie PTFE

Policzterofluoroetylen (PTFE) pod względem chemicznym jest
pochodną polietylenu (PE), w którym wszystkie atomy wodoru zostały
zastąpione atomami fluoru. Łańcuch PTFE zbudowany jest z atomów
węgla C otoczonych atomami fluoru F.



Monomer czterofluoroetylen (TFE) otrzymuje się na drodze pirolizy dwufluorochlorometanu CHClF_2 :



Uzyskany w postaci gazu czterofluoroetylen (TFE) oczyszcza się z HCl , osusza a następnie skrapla. Policzterofluoroetylen (PTFE) otrzymuje się z TFE na drodze polimeryzacji [32],[45],[61]: suspensyjnej (w zawieszynie), emulsyjnej (dyspersyjnej) lub radiacyjnej.

Polimeryzacja suspensyjna przebiega w środowisku wodnym w umiarkowanej temperaturze (15 do 80°C), pod ciśnieniem 3.5 MPa, w obecności inicjatora (najczęściej nadsiarczany amonu). W jej wyniku uzyskuje się polimer o bardzo dużej masie cząsteczkowej ($M > 10^7$) w postaci sypkich granulek o średnicy 1 do 6 mm. Granulki te są mielone w wodzie na proszek o średnicy cząstek od 50 do 500 μm , który następnie jest suszony. Tak uzyskany proszek może być na tym etapie mieszany z różnymi modyfikatorami (wypełniaczami) dla uzyskania materiałów kompozytowych. Następnie jest on prasowany i spiekany w odpowiednich warunkach w celu uzyskania gotowych wyrobów lub półfabrykatów.

Polimeryzacja emulsyjna przebiega również w środowisku wodnym w temperaturze 30 do 90°C , pod ciśnieniem 0.8 do 3.5 MPa, w obecności niewielkiej ilości substancji powierzchniowo czynnych, roz-

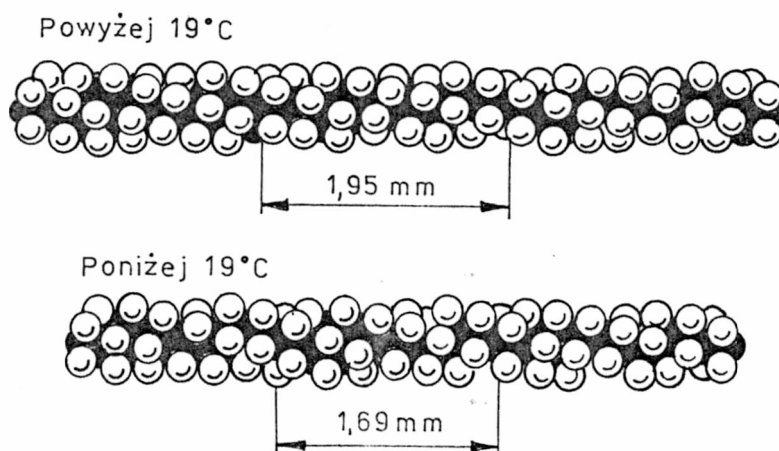
puszczalnych w wodzie inicjatorów oraz stabilizatorów dyspersji. W wyniku tak prowadzonej polimeryzacji uzyskuje się dyspersję (emulsję) zawierającą 15 do 40% PTFE o średnicy cząstek 0.2 do 0.5 μm . Emulsję tą można przerobić na suchy proszek lub dyspersję o większym stężeniu na drodze odwirowania, odparowania lub rozdziału fazowego. Uzyskany tą metodą polimer wykorzystywany jest najczęściej na powłoki [32] oraz impregnaty tkanin i papieru.

Polimeryzacja radiacyjna występuje pod wpływem działania promieniowania (najczęściej promieniowania γ) na TFE znajdujący się w postaci ciekłej lub gazowej. Niestety wysokie koszty oraz jakość uzyskanego tą metodą polimeru, która nie przewyższa w istotny sposób jakości PTFE uzyskiwanego innymi metodami spowodowały, że polimeryzacja radiacyjna nie znalazła szerokiego zastosowania. Jedyne polimeryzację wykorzystującą promieniowanie ultrafioletowe stosuje się w tworzeniu bardzo cienkich powłok do izolacji elementów aparatury mikroelektronicznej.

2.1.2. Budowa i charakterystyka własności PTFE

Policzterofluoroetylen (PTFE) jest polimerem wysokokrystalicznym. Jego stopień krystaliczności bezpośrednio po polimeryzacji sięga 98 %, natomiast po spiekaniu, w zależności od technologii, od 50 do 85 %. Makrocząsteczka PTFE w stanie krystalicznym ma postać spirali i przedstawiona jest na rys.1 [45]. Tworzy ona niemal idealny walec ze szczelną powłoką zewnętrzną, złożoną z atomów fluoru. Kształt taki jest spowodowany tym, że atomy fluoru mają duży promień Van dar Waalsa. Ponieważ PTFE pod względem chemicznym jest pochodną polietylenu (PE), w którym wszystkie atomy wodoru

zostały zastąpione atomami fluoru, to aby atomy te mogły się zmieścić w miejsce atomów wodoru musi nastąpić obrót każdego wiązania C-C o 17° w stosunku do układu płaskiego. Zwiększa to odstęp pomiędzy atomami fluoru do 0.27 nm, który jest wówczas równy podwójnemu promieniowi Van der Waalsa tego pierwiastka. Kąt pomiędzy wiązaniami C-C wynosi 116° [25],[45]. Szczelność powłoki zbudowanej z atomów fluoru wyjaśnia bardzo dużą odporność PTFE na czynniki chemiczne.



Rys. 1. Modele łańcucha PTFE (zaznaczona długość komórki elementarnej) [45].

Badania rentgenowskie [40],[45] oraz kalorymetryczne [64] wykazują, że PTFE posiada dwie przemiany krystaliczne zachodzące w temperaturach 19°C i 30°C . Uważa się, że w temperaturze:

- poniżej 19°C - PTFE krystalizuje w sieci trójskośnej

($a=0.559\text{ nm}$, $b=0.559\text{ nm}$, $c=1.688\text{ nm}$ [40]),

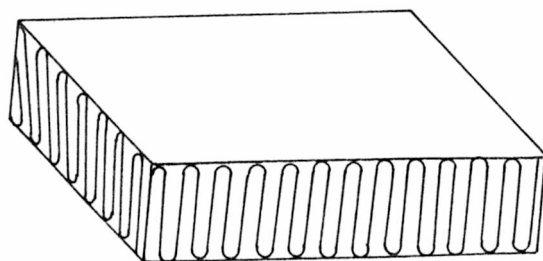
- od 19 do 30 °C - PTFE krystalizuje w sieci heksagonalnej
($a=0.566$ nm, $b=0.566$ nm, $c=1.95$ nm [40]),
- od 30 do 332 °C - PTFE występuje w sieci pseudoheksagonalnej
($a=0.554$ nm, $b=0.554$ nm, $c=1.68$ nm [40]),
- powyżej 332 °C (temperatura mięknięcia) - PTFE występuje tylko w strukturze bezpostaciowej.

Temperatury te mogą być nieco niższe w przypadku wystąpienia wysokiej koncentracji defektów w kryształach. Modele budowy łańcucha PTFE przedstawiono na rys.1 [45].

Prowadzone badania nad strukturą krystaliczną PTFE wykazały, że tworzą ją sfałdowane makrocząsteczki polimeru, których łańcuchy układają się równolegle do siebie a prostopadle do ścian kryształu, jak na rys.2. Model taki nazywany jest modelem lameli krystalicznej (wg Kellera 1969)[58],[73]. Obszary krystaliczne PTFE składają się z długich pasm o szerokości 0.2 do 1 μ m [14]. Szerokość pasm zależy od prędkości chłodzenia materiału (im szybsze chłodzenie tym węższe pasma). Pasma te z kolei składają się z równolegle ułożonych lameli o płaszczyznach prostopadłych do osi wzdłużnej tych pasm.

PTFE należy do polimerów o największej stabilności termicznej. Dopiero powyżej 425 °C zachodzi jego gwałtowny rozkład termiczny [45]. Jego własności mechaniczne są stabilne w szerokim zakresie temperatur (-215 do +260 °C) [43],[61]. Większość z nich pogarsza się w miarę wzrostu stopnia krystaliczności np. uderzalność maleje 15-krotnie a wytrzymałość na zginanie 100-krotnie. Wiele własności mechanicznych zależy również od masy cząsteczkowej i porowatości. Ich wpływ na własności ma jednak złożony charakter. Generalnie jednak wzrost porowatości i spadek masy cząsteczkowej po-

garszają własności mechaniczne. Wyniki te prowadzą do wniosku, że w celu zapewnienia dobrej charakterystyki użytkowej wyrobów z PTFE należy dążyć podczas przetwórstwa do jak najmniejszego stopnia krystaliczności i jak największej masy cząsteczkowej polimeru [45]. Wyjątek stanowią te zastosowania PTFE, w których wykorzystuje się własności sprężyste. Wraz ze wzrostem obciążenia materiału najpierw występuje odkształcenie sprężyste a potem (jeżeli obciążenie jest duże) plastyczne. Wielkość odkształceń zależy od obciążenia i temperatury. W przeciwieństwie do ciał bezpostaciowych odkształcenie plastyczne PTFE po ogrzaniu do temperatury topienia krystalitów zanika.



Rys. 2. Model lameli krystalicznej wg Kellera [73].

Charakterystyczna budowa makrocząsteczki oraz małe siły międzycząsteczkowe powodują, że PTFE posiada jedną z najmniejszych energii powierzchniowych spośród znanych polimerów. Przyczynia się to do jego małej zwilżalności wodą i cieczami organicznymi, małej adhezji i niskiego współczynnika tarcia. Zwłaszcza ta ostatnia właściwość spowodowała szerokie stosowanie PTFE jako materiału ślizgowego.

Z budowy cząsteczki PTFE wynika również, jego niepalność i całkowita odporność chemiczna. Spowodowane jest to dużą energią wiązania C-F ($4.85 \cdot 10^5$ J/m), najsilniejszego spośród wszystkich znanych w chemii organicznej wiązań atomu węgla i innego pierwiastka. Dla porównania energia wiązania między atomami węgla C-C wynosi $3.5 \cdot 10^5$ J/m, natomiast dla wiązania węgla z wodorem C-H $0.36 \cdot 10^5$ J/m. Duże rozmiary atomów fluoru oraz ich szczelne rozmieszczenie na powierzchni makrocząsteczki PTFE uniemożliwiają oddziaływanie substancji chemicznych na wiązanie C-C. Jedynie stężone zasady, rozpuszczone lub stopione litowce, trójfluorek chloru, i gazowy fluor oddziałują na cząsteczkę PTFE w temperaturze powyżej 150 °C. Stwierdzono również [45], że PTFE silnie reaguje w temperaturze powyżej 400 °C z niektórymi metalami (np. Al, Mg, Ti itp.), nadając się do sporządzania piroforów (np. w lontach i spłonkach).

PTFE jest bardzo dobrym materiałem elektroizolacyjnym. Posiada małą względną przenikalność elektryczną oraz współczynnik strat dielektrycznych. Na wartość tych wskaźników niewielki wpływ ma temperatura, ciśnienie i częstotliwość prądu, a także masa cząsteczkowa i stopień krystaliczności. Jedynie porowatość w znaczny sposób wpływa na wytrzymałość elektryczną tego polimeru.

Zestawienie podstawowych własności fizyko-chemicznych czystego PTFE, wybranych jego kompozytów oraz niektórych innych polimerów przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1.

Zestawienie własności fizykochemicznych wybranych kompozytów PTFE [22],[23],[43]

(zawartości wypełniaczy podano jako udziały wagowe)

Własności	Jedn.	PTFE (czysty)	PTFE +25% wł.szkł.	PTFE +60% brązu	PTFE +20% wł.szkł. +5% grafitu	PTFE +15% wł.szkł. +5% MoS ₂
Gęstość	10 ³ kg/m ³	2.18	2.25	3.97	2.25	2.28
Temperatura topnienia fazy krystalicznej	°C	327	327	327	327	327
Chłonność wody (23 °C, 24 godz.)	%	0.00	0.013	0.019	0.016	0.010
Współczynnik rozsz. liniowej	10 ⁻⁵ K ⁻¹	12.7	13.2	10.3	13.9	15.8
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	25+32	18.9	14.0	16.1	22.4
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	420	1670	1380	1950	1690
Wydłużenie przy zerwaniu	%	300+400	270	90	220	280
Wytrzymałość na ściskanie dla 1% odksz. plastycznych	MPa	4.4	8.4	7.8	7.0	7.9
Udarność z karbem	J/m	157	118	106	122	162
Twardość wg Shore'a	°Sh	D 51	D 57	D 65	D 56	D 57
Współczynnik tarcia technicznie suchego	-	0.12+0.16	0.16+0.22	0.14+0.18	0.16+0.18	0.14+0.18
Wytrzymałość dielektryczna	MV/m	59	12.9	-	2.48	27.2
Oporność właściwa skrośna	Ω·m	10 ¹⁷	10 ¹³	-	10 ¹³	10 ¹⁴
Oporność właściwa powierzchniowa	Ω	10 ¹⁶	10 ¹⁶	-	10 ¹³	10 ¹⁴
Temperatura pracy	°C	-220...+250	-220...+250	-220...+250	-220...+250	-220...+250

Tabela 2.

Zestawienie własności fizykochemicznych wybranych tworzyw [22],[23]

(zawartości wypełniaczy podano jako udziały wagowe)

Własności	Jedn.	PA6 (czysty)	PA6 +35% wł.szkł.	POM (czysty)	POM +20% wł.szkł.	PC (czysty)
Gęstość	10^3 kg/m^3	1.12	1.4	1.42	1.55	1.2
Temperatura topnienia fazy krystalicznej	°C	215	215	184	183	225
Chłonność wody (23 °C, 24 godz.)	%	1.70	0.7	0.3	0.2	0.15
Współczynnik rozsz. liniowej	10^{-5} K^{-1}	8.5	8.5	8.3	8.3	6.0
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	64	148	69	60	68
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	2420	8640	3330	6700	2300
Wydłużenie przy zerwaniu	%	108	3.7	29	11	100
Wytrzymałość na ściskanie dla 1% odksz. plastycznych	MPa					
Udarność z karbem wg Izoda	J/m	69	130	72	53	800
Twardość wg Rockwella	-	R 112	M 98	M 90	M 94	M 75
Współczynnik tarcia technicznie suchego	-	0.3+0.42	0.3+0.45	0.32	0.30+0.35	0.52+0.58
Wytrzymałość dielektryczna	MV/m	-	-	20	19	35
Oporność właściwa skrośna	$\Omega \cdot \text{m}$	$5 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{12}$	10^{13}	-	10^{14}
Oporność właściwa powierzchniowa	Ω	$8 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{14}$	10^{15}	-	10^{15}
Temperatura pracy	°C	-40...+90	-40...+100	-40...+100	-40...+120	-40...+120

Ze względu na swoje szczególne własności PTFE znalazło zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu [22],[23],[32],[36],[37],[43],[50]. Między innymi w przemyśle elektrotechnicznym na izolacje kabli i przewodów, izolatory, łączniki itp., w przemyśle maszynowym na uszczelnienia, powłoki antyadhezyjne, łożyska ślizgowe itp. a także jako powłoki w sprzęcie gospodarstwa domowego. Ponadto obojętność biologiczna PTFE umożliwiła szerokie wykorzystanie go w przyrządach medycznych, a także nawet jako elementy protez (np. elementy zastawek serca i protezy naczyń krwionośnych) [45].

Dobre właściwości ślizgowe spowodowały wykorzystanie PTFE jako wypełniacza innych polimerów (np. PA, POM). Powstałe w ten sposób kompozyty charakteryzuje dobra odporność na zużycie oraz mniejszy współczynnik tarcia w porównaniu z czystymi polimerami (PA, POM).

2.2. Charakterystyka wybranych wypełniaczy.

Najczęściej stosowanymi wypełniaczami PTFE są [43]: proszek brązu, grafit, włókno szklane oraz ostatnio włókno węglowe. W mniejszym zakresie stosuje się wypełnianie PTFE dwusiarczkiem molibdenu MoS_2 , proszkami koksu, tlenków metali, włóknami aramidowymi itp. W dalszym etapie opisano właściwości fizyko-chemiczne wypełniaczy, które zostały wykorzystane do utworzenia kompozytów poddanych badaniom w ramach niniejszej pracy.

2.2.1. Brąz

Proszek brązu jest najczęściej stosowanym wypełniaczem PTFE. Poprawia on znacznie własności mechaniczne oraz przewodność cieplną kompozytów. Jednocześnie jednak pogarsza ich właściwości elektroizolacyjne i odporność chemiczną. Powszechnie stosowany jest do tego celu brąz cynowy B10 (CuSn10). Jest to stop miedzi i cyny w ilości 9 do 11%. Inne pierwiastki i związki chemiczne powinny występować w nim w ilościach śladowych [70]. Z układu równowagi Cu-Sn [27] wynika, że stop ten powinien teoretycznie posiadać strukturę dwufazową $\alpha + \epsilon$. W praktyce jednak struktury stopów Cu-Sn wykazują pewne odstępstwa ze względu na zdolność segregacji podczas krzepnięcia i łatwość przechłodzenia struktury jednofazowej α do temperatur otoczenia. Dzieje się tak zwłaszcza podczas produkcji proszków. Proszki brązu B10 mogą zatem zawierać różne fazy występujące w układzie Cu-Sn (np. fazę α , eutektoid $\alpha + \delta$, fazę δ itp.). Faza α jest miękka i plastyczna, natomiast eutektoid ($\alpha + \delta$) powoduje bardzo wyraźne pogorszenie własności plastycznych, gdyż faza δ jest twarda i krucha [27]. Brąz B10 jest odporny na duże obciążenia stałe, zmienne i uderzeniowe oraz na ścieranie. Ponadto wykazuje odporność na korozję atmosferyczną oraz działanie słonej wody, roztworów obojętnych soli, ługów, kwasu siarkowego w niewielkich stężeniach. Posiada dobre własności mechaniczne, dobrą przewodność cieplną oraz mniejszą od PTFE cieplną rozszerzalność liniową. W Polsce proszek brązu B10 produkowany jest przez Zakłady "PZL-BIMET" w Gdańsku oraz Zakłady Metalurgiczne w Trzebini.

2.2.2. Grafit

Grafit jest stosowany jako wypełniacz dla różnych polimerów głównie ze względu na swoje dobre właściwości smarujące. Grafit jest jedną ze stabilnych odmian alotropowych węgla otrzymywanych ze złóż naturalnych lub na drodze syntezy chemicznej. Posiada strukturę płytkową. Atomy węgla w poszczególnych warstwach ułożone są w kształcie równobocznych sześciokątów (struktura heksagonalna). Wielkość energii wiązania między atomami węgla w strukturach heksagonalnych jest 18-krotnie większa od energii wiązania między warstwami.

Teorie i hipotezy dotyczące mechanizmu smarowania grafitu można podzielić na trzy grupy:

- a) strukturalne (Bragg [31]),
- b) adsorpcyjne (Sawage [9]),
- c) strukturalno-chemiczne (Braithwaite [11], Majorova [38]).

W myśl większości teorii dobre własności ślizgowe wynikają głównie z łatwego poślizgu zachodzącego w kryształy grafitu między warstwami atomów węgla.

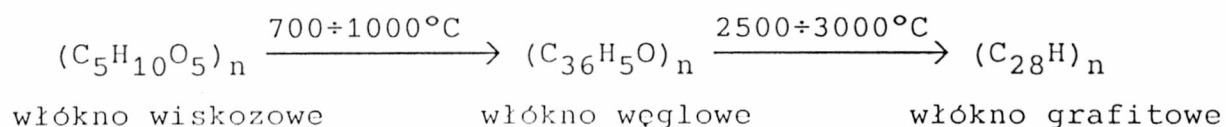
Grafit ma dużą wytrzymałość cieplną. W normalnej temperaturze jest mało skłonny do reakcji z tlenem. Ma zdolność do wypełniania nierówności powierzchni ciał stałych (metali) powodując utworzenie gładkiej powierzchni, zwanej grafoidem. Doskonałe własności smarne oraz fakt, że wraz ze wzrostem obciążenia maleje jego współczynnik tarcia zdecydowały o stosowaniu grafitu jako wypełniacza do kompozytów polimerowych. W przypadku PTFE, który sam posiada bardzo niski współczynnik tarcia, wprowadzenie grafitu ma na celu zwiększenie odporności na ścieranie tego polimeru, przy jednocześnie niewielkiej zmianie wartości współczynnika tarcia.

2.2.3. Włókno szklane

Włókno szklane należy do jednych z najczęściej stosowanych wypełniaczy tworzyw sztucznych. Otrzymuje się je ze szkła bezalkalicznego, odpornego na działanie wody i wilgoci [67]. Jest niepalne a jego odporność termiczna jest dobra do ok. 720 °C. Wytrzymałość włókien zależy od ich średnicy oraz długości. Im włókno jest cieńsze tym bardziej wytrzymałe. Związane jest to z defektami występującymi na powierzchni włókna np. mikrokarby i mikroszczeliny, których ilość jest większa jeżeli powierzchnia włókna jest duża [69]. Wiąże się to wprost z jego wymiarami. Ponadto w mikroszczelinach kondensuje się para wodna, która wypłukując sole metali alkalicznych obniża wytrzymałość włókna. Przykładowo wytrzymałość na rozciąganie dla włókien o średnicy 5 μm wynosi $R_m = 1350 \text{ MPa}$ przy wydłużeniu $\varepsilon = 4 \%$. Do wad włókien szklanych należy zaliczyć ich kruchość i stosunkowo dużą gęstość ($\rho = 2540 \text{ kg/m}^3$). Najczęściej stosuje się włókna o przekroju kołowym, chociaż niekiedy stosowane są włókna profilowane np. o przekroju rurkowym lub prostokątnym. Jako wypełniacz włókno szklane jest stosowane w postaci ciętej o długości od kilku do kilkunastu milimetrów oraz w postaci rowingu, tkanin i mat szklanych. Włókno szklane w decydujący sposób poprawia właściwości mechaniczne kompozytów oraz znacznie zwiększa ich odporność na zużycie. Niestety jednocześnie powoduje znaczny wzrost wartości współczynnika tarcia. Ponadto włókno szklane powoduje często występowanie zużycia ściernego elementu współpracującego z materiałem kompozytowym [47]. W Polsce włókno szklane produkowane jest w Krośnieńskiej Hucie Szkła.

2.2.4. Włókno węglowe

Włókno węglowe jest ostatnio coraz częściej stosowanym wypełniaczem w kompozytach. Wynika to z jego dużej wytrzymałości chemicznej i cieplnej. Może pracować w temperaturze do 1700 °C. Wytrzymałość na rozciąganie włókien węglowych wynosi zwykle $2.5 \div 3.2$ GPa, natomiast moduł sprężystości $230 \div 320$ GPa [2]. Ponadto włókna te są stosunkowo lekkie, ich gęstość wynosi $1200 \div 1300$ kg/m³. Otrzymuje się je najczęściej na drodze pirolizy włókna wiskozowego lub poliakrylonitrylowego. Włókno to jest poddawane działaniu halogenków metali przejściowych lub węglików. Reakcja karbonizacji [67], [69] włókien wiskozowych wygląda następująco:



Włókna te oprócz węgla zawierają również niewielkie ilości tlenu i wodoru i posiadają strukturę bezpostaciową. Włókno węglowe zwiększa znacznie, podobnie jak włókno szklane, właściwości wytrzymałościowe kompozytów. Jednakże w przypadku materiałów ślizgowych nie powoduje ono tak dużego zużycia elementu współpracującego z materiałem kompozytowym jak włókno szklane [4]. Do jego wad należy zaliczyć małą odporność na ścieranie i zginanie, czarną barwę i brudzenie. Stosowane jest, podobnie jak włókno szklane, w postaci włókna ciętego, rowingu oraz tkanin. W Polsce włókno węglowe produkowane jest w Instytucie Włókien Chemicznych w Łodzi i Zakładach Elektrood Węglowych w Raciborzu.

2.3. Rola wypełniaczy w kompozytach PTFE

PTFE w czystej postaci mimo szeregu zalet nie posiada dobrych własności mechanicznych. Charakteryzuje go mała wytrzymałość na rozciąganie i ściskanie, płynięcie nawet przy niezbyt dużych obciążeniach oraz mała odporność na zużycie. Wady te uniemożliwiają szersze zastosowanie tego polimeru w czystej postaci na elementy maszyn. Dlatego prowadzi się jego modyfikację poprzez wprowadzenie odpowiednich wypełniaczy. Do cech wypełniacza decydujących o własnościach mechanicznych i tribologicznych kompozytu zalicza się:

- a) odporność cieplną wypełniacza,
- b) kształt i wielkość cząstek,
- c) stan powierzchni cząstek,
- d) własności mechaniczne tj. wytrzymałość na rozciąganie, ścinanie, ściskanie, twardość, moduł sprężystości itp.
- e) własności fizyko-chemiczne.

Odporność cieplna wypełniacza nie może być mniejsza od temperatury spiekania polimeru ze względu na technologię wytwarzania materiałów kompozytowych. Kształt i wielkość cząstek wypełniacza wpływa na zdolność do tworzenia przez nie tzw. "agregatów" (skupisk cząstek) oraz na wielkość powierzchni granicy rozdziału faz. Wiąże się z tym wielkość energii powierzchniowej oraz stopień koncentracji naprężeń wokół cząstek wypełniacza, co w istotny sposób wpływa na właściwości kompozytu. Zauważono, że największy wpływ mają cząstki, których rozmiary nie przekraczają 10 μm [56]. Własności mechaniczne wypełniaczy wpływają pośrednio na właściwości tribologiczne kompozytów np. zwiększenie odporności na zużycie. Często wypełniacze stosuje się w kompozytach w celu przeniesienia

ich właściwości fizyko-chemicznych na kompozyty np. aby zapewnić przewodność elektryczną (brąz, grafit).

W kompozytach wytwarzanych na bazie PTFE wypełniacze mają za zadanie głównie zwiększenie odporności na zużycie oraz zmniejszenie pełzania. Prowadzone od szeregu lat przez różnych badaczy eksperymenty prowadzą do wniosku, że w zależności od warunków pracy i innych uwarunkowań zastosowania kompozytów (np. ekonomicznych), powinno stosować się różne wypełniacze.

Wypełniacze włókniste (włókno szklane, włókno węglowe) powodują zmniejszenie pełzania, skurczu i rozszerzalności termicznej [73] oraz zwiększają odporność kompozytów na zużycie. Zaobserwowano, że bardziej korzystne ze względu na właściwości ślizgowe jest równoległe ustawienie włókna względem kierunku ruchu.

W przypadku wypełniaczy dyspersyjnych najlepsze rezultaty zaobserwowano dla kompozytów zawierających proszek brązu [35], [43], [48], [62]. Kompozyty te w różnych warunkach ruchowych posiadają dużą odporność na zużycie przy jednocześnie stosunkowo małej wartości współczynnika tarcia. Wyjaśnienia tego zjawiska badacze dopatrują się w przenoszeniu cząsteczek brązu wraz z PTFE na element współpracujący z kompozytem, wypełnianiu przez nie mikronierówności na powierzchni tego elementu oraz pokrywanie się tej powierzchni warstewką PTFE. Następuje wówczas współpraca kompozytu z warstewką PTFE pokrywającą powierzchnię przeciwelementu [62]. Zmienia się więc charakter tarcia z typu polimer-metal na polimer-polimer.

Brąz oraz grafit powodują zanik własności elektroizolacyjnych kompozytów. Jest to ważne przy stosowaniu zawierających je kompozytów w łożyskowaniu lub uszczelnianiu maszyn elektrycznych. Należy również pamiętać, że brąz jest jednym najmniej odpornych che-

micznie wypełniaczy i dlatego zawierające go kompozyty nie mogą być wykorzystywane na elementy pracujące w agresywnym środowisku mimo, że sam PTFE jest bardzo odporny chemicznie.

Innymi szeroko stosowanym wypełniaczami dyspersyjnymi są grafit i dwusiarczek molibdenu. Pozytywny wpływ tych wypełniaczy, a zwłaszcza grafitu, widoczny jest przy dużych obciążeniach kompozytów (duży nacisk $p=15$ MPa, mała prędkość ślizgania $v=0.01$ m/s). W tych warunkach kompozyty te wykazują mały współczynnik tarcia ($\mu \leq 0.1$), przy stosunkowo małym zużyciu. Zarówno grafit jak i dwusiarczek molibdenu stosowane są również wspólnie z innymi wypełniaczami np. włóknem szklanym, w celu poprawienia właściwości ślizgowych kompozytów [4].

Należałoby wymienić jeszcze inne wypełniacze, które stosuje się w kompozytach na bazie PTFE, takie jak: Al_2O_3 , koks, węgiel wolframu, PbO , a także inne polimery (PP, PE) itp. Nie znalazły one jednak szerokiego zastosowania. Większość firm wytwarzających tworzywa sztuczne oferuje obecnie kompozyty PTFE wypełniane brązem, włóknem szklanym, grafitem, dwusiarczkiem molibdenu i koksem.

Istnieje wiele teorii dotyczących wpływu wypełniaczy na własności tribologiczne kompozytów. Według Kragielskiego [47], wypełniacze zmieniają mechanizm tarcia poprzez zmianę stosunku pomiędzy adhezyjną i odkształceniową składową siły tarcia w procesie ślizgania. Równocześnie wypełniacze, w myśl tej teorii, wpływają na zużycie kompozytu poprzez modyfikację topografii powierzchni przeciwelementu. Powodują one zwiększenie promieni nierówności powierzchni oraz zwiększenie rzeczywistej powierzchni styku. Mitchell i Pratt [47] twierdzą, że przy tworzeniu kompozytów na bazie PTFE ważna jest nie ilość, ale typ wypełniacza. Odmienne zdania

są Miltz i Sargent [47], którzy z kolei na podstawie badań własnych twierdzą, że współczynnik tarcia prawie nie zależy od typu i ilości wypełniacza. Natomiast O'Rurke [47] jest zdania, że współczynnik tarcia jest zależny bardziej od ilości niż typu wypełniacza. Tak więc, pomimo obszernego materiału badawczego i wielu prób analitycznego ujęcia problemu wpływu typu wypełniacza oraz jego ilości na własności tribologiczne kompozytów na bazie PTFE nie uzyskano zadowalającego i jednoznacznego wyjaśnienia tego problemu. Dowodzi to zasadności podjęcia niniejszej pracy.

2.4. Przegląd literaturowy mechanizmów tarcia i zużycia PTFE oraz jego kompozytów.

Większość opracowanych do tej pory teorii tarcia i zużycia ciał stałych dotyczyła metali. Ogólne postulaty tych teorii można jednak również przyjąć dla polimerów, mimo że są bardziej wrażliwe na warunki otoczenia (np. temperaturę) niż metale. Jako najważniejsze teorie tarcia ciał stałych można wymienić [5], [28]:

a) adhezyjna teoria tarcia (Bowden, Tabor 1954)

Teoria ta zakłada, że styk ciał nie zachodzi na nominalnej powierzchni, ale na rzeczywistej. Nierówności znajdujące się na powierzchni ulegają odkształceniom. W strefie rzeczywistego styku zachodzi silna adhezja, w rezultacie której pojawiają się tzw. "mostki zwarcia". Siła tarcia potrzebna jest do zerwania kontaktów adhezyjnych.

b) molekularna teoria tarcia (Tomlinson)

Teoria ta zakłada, że w przypadku powierzchni gładkich tarcie zachodzi w obszarze sił międzycząsteczkowych tj. sił pomiędzy powłokami elektronowymi atomów stykających się ciał. Oznacza to, że siły przyciągania międzycząsteczkowego powinny być uwzględniane w teoriach tarcia.

c) adhezyjno-odkształceniowa (mechaniczna) teoria tarcia
(Kragielski)

Teoria ta próbuje połączyć oddziaływanie mechaniczne trących ciał oraz oddziaływanie przyciągania molekularnego. Uwzględnia

się w niej zarówno zaczepianie nierówności powierzchni trących ciał, jak i siły adhezyjne spowodowane oddziaływaniem sił molekularnych. Bieżąco się również pod uwagę rzeczywistą powierzchnię styku.

d) energetyczna teoria tarcia

Według tej teorii istnieje bilans energetyczny procesów tarcia zewnętrznego. Zjawiska cieplne, akustyczne i elektryczne, a także procesy ścierania wymagają strat energetycznych. Tak więc pracę sił tarcia można określić sumą składowych energetycznych. Według Kosteckiego [5] praca tarcia zewnętrznego składa się z energii przetworzonej na ciepło oraz energii rozproszonej.

W procesie tarcia oprócz szczepiania się mikronierówności powierzchni współpracujących ze sobą, istnieje zawsze zjawisko odkształcenia warstwy wierzchniej (zwłaszcza dla polimerów). W przypadku miękkich tworzyw, jakimi jest większość polimerów, większą rolę podczas tarcia odgrywa oddziaływanie molekularne niż czysto mechaniczne zaczepianie mikronierówności powierzchni i ślizganie wzajemne po sobie [30].

Z procesem tarcia związany jest ściśle proces zużywania materiału. Proces ten wynika ze ścierania, pękania i wykruszania cząstek materiału oraz adhezji powierzchni współpracujących elementów i reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni tarcia. W przypadku współpracy tworzyw sztucznych z metalami najczęściej spotykanymi rodzajami zużycia są [30], [50]:

a) zużycie adhezyjne

Związane jest z adhezją powierzchni trących. Powoduje ona lokalne sczepienia tych powierzchni i co się z tym wiąże odkształcenie polimeru, pękanie wiązań kohezyjnych i przenoszenie polimeru na przeciwelement. W dalszej fazie ruchu następuje usuwanie przeniesionego tworzywa z przeciwelementu w postaci produktów zużycia. Proces ten odbywa się cyklicznie i powoduje zużycie tworzywa sztucznego. Istotny wpływ na wielkość adhezji ma energia powierzchniowa materiału polimerowego, a także chropowatość metalowego przeciwelementu.

b) zużycie ściernie

Ten rodzaj zużycia ma miejsce, gdy w obszarze tarcia współpracujących elementów znajdują się luźne lub utwierdzone cząstki ścierniwa albo wystające nierówności twardszego materiału spełniają rolę mikroostrzy. Ubytek materiału spowodowany jest mikroskrawaniem, rysowaniem lub bruzdowaniem [28]. Procesy te występują przy współpracy materiału polimerowego z powierzchnią metalową, zwłaszcza gdy posiada ona dużą chropowatość. Zużycie ściernie w przypadku par ślizgowych polimer-metal może dotyczyć zarówno polimeru jak i metalu. Ten drugi przypadek ma miejsce, gdy polimer jest wypełniony twardymi cząstkami np. włóknem szklanym, proszkiem kwarcu itp. Wówczas twarde cząstki wypełniacza mogą skrawać powierzchnię metalu powodując jej zużycie. Zużycie ściernie charakteryzuje się dużą intensywnością i często powoduje silne rozgrzewanie materiału polimerowego. Dlatego towarzyszą mu poza mechanicznymi również cieplne i chemiczne procesy zużycia.

c) zużycie zmęczeniowe

Przyczyną tego typu zużycia jest cykliczne, zmienne odkształcanie warstwy wierzchniej polimeru biorącej udział w procesie tarcia. Z tego powodu na powierzchni pojawiają się mikropęknięcia, których dalszy rozwój i łączenie powoduje wykruszanie się materiału. Zużycie to rośnie szybko, gdy odkształcenia materiału mają charakter plastyczny. W przypadku polimerów zużycie zmęczeniowe powoduje pękanie łańcuchów makrocząsteczek. Przyczynia się to do zmniejszenia masy cząsteczkowej polimeru w warstwie wierzchniej i zmniejszenie stopnia krystaliczności polimeru. W kompozytach zawierających np. włókno szklane lub węglowe występuje zużycie związane z rozwojem dyslokacji związanych z nieciągłością materiału wokół włókien. W efekcie następują mikropęknięcia pod powierzchnią a cząstki materiału polimerowego są usuwane z powierzchni w wyniku oddziaływań mechanicznych lub zjawisk adhezyjnych [50].

d) zużycie erozyjne

Zużycie to powstaje w wyniku uderzania drobnych cząstek o powierzchnię materiału. Powoduje to ubytek materiału zwany erozją. Proces ten jest mało znany i zakłada się, że dla materiałów polimerowych może być traktowany jako zużycie zmęczeniowe.

e) zużycie chemiczne

Ten rodzaj zużycia występuje wskutek reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy współpracującymi materiałami i towarzyszy zwykle innym rodzajom zużycia. Może być również związany z re-

akcjami chemicznymi zachodzącymi pomiędzy składnikami tworzywa sztucznego (polimer, wypełniacze) a środowiskiem, w którym zachodzi proces tarcia. Procesy degradacji tworzyw sztucznych mają duży wpływ na intensywność zużywania materiału.

f) zużycie cieplne

W procesie tarcia może wydzielać się duża ilość ciepła, powodując zmiękczenie polimeru w warstwach wierzchnich a nawet jego topnienie. Następnie zachodzi rozmazywanie polimeru na przeciwelemencie albo sklejanie trących powierzchni, powodujące wyrywanie dużych fragmentów tworzywa z warstwy wierzchniej (zatarcie). Dlatego zwykle zużycie cieplne nazywane jest zużyciem awaryjnym.

Proces zużywania się polimeru jest zagadnieniem bardzo złożonym zwłaszcza jeżeli rozpatruje się polimery wypełniane. W zależności od warunków tarcia mogą dominować różne rodzaje zużycia. W przypadku polichloroeterofluoroetyleny (PTFE) prowadzone są od szeregu lat liczne badania mające na celu opisanie zjawisk zachodzących podczas tarcia z metalami a tym samym określenie modelu mechanizmu tarcia i zużycia tego polimeru zarówno w postaci czystej jak i wypełnianego. Zauważono, że PTFE podczas tarcia z metalami pokrywa je cieniutką warstewką (filmem) powodując, że następuje współpraca typu polimer-polimer a nie polimer-metal. Efektem tego jest niski współczynnik tarcia tego polimeru. Zjawisko to starano się wytłumaczyć na różne sposoby. Tabor, Briscoe, Lee [19] uważali, że przenoszona warstewka PTFE posiada bardzo słabą adhezję do podłoża, w związku z czym jest ona łatwa do usunięcia podczas powtórnego ślizgania się po niej elementu z tworzywa. Jednocześnie war-

stewka ta po usunięciu jest ciągle odnawiana. Badacze ci sugerowali, że siły adhezyjne mają naturę sił coulombowskich i oddziaływań Van der Waalsa.

V.A.Smurugov i in. [57] potwierdzają przenoszenie warstewki PTFE na powierzchnię drugiego elementu. Zjawisko to uzasadniają adhezją spowodowaną głównie siłami międzycząsteczkowymi i elektrostatycznymi powstałymi w strefie styku obu współpracujących materiałów.

A.N.Sennat'iev i in. [55] zaobserwowali zmniejszenie współczynnika tarcia i intensywności zużycia dla PTFE współpracującego ze stalą wraz ze wzrostem temperatury w przedziale 30 do 90 °C. Uzasadniają to z jednej strony zmniejszaniem się sił adhezji pomiędzy kontaktującymi się ciałami a z drugiej strony wpływem temperatury na właściwości reologiczne naniesionej na element stalowy warstewki PTFE.

G.Pocock [46] przeprowadził badania kalorymetryczne kompozytów PTFE wypełnianych metalami i tlenkami metali. Zaobserwował podczas podgrzewania tych kompozytów powstawanie fluorków metali. Proces ten katalizowała jego zdaniem miedź.

A.V.Nikolskij i in. [42] i P.Cadman [15] twierdzą, że początek procesu tarcia PTFE po stali charakteryzuje się intensywną destrukcją PTFE i powstawaniem fluorków żelaza. Proces destrukcji zachodzi zarówno na powierzchni polimeru jak i w warstewce PTFE przeniesionej na powierzchnię metalu. Udowadnia to, że pomiędzy przeniesioną warstewką PTFE i metalowym przeciwelementem występują wiązania chemiczne poprzez atomy żelaza i fluoru. Skład chemiczny przenoszonych warstewki i jego dynamika zależy od warunków tarcia.

Podobne zjawisko zaobserwowali De-li Gong i in. [19]. Na pod-

stawie uzyskanych wyników twierdzą oni, że pierwsza warstewka PTFE silnie przylega do powierzchni metalu. Powiązanie to ma charakter chemiczny, a oddziaływanie zachodzi poprzez atomy fluoru. Kolejno nałożone warstwy PTFE mogą zostać łatwo usunięte i z nich właśnie tworzą się produkty zużycia. Równocześnie zaobserwowano, że zmiana rodzaju współpracującego z PTFE metalu nie zmienia w zasadniczy sposób współczynnika tarcia.

Wpływem temperatury na tworzenie się początkowej warstewki PTFE na powierzchni stali podczas współpracy tych materiałów zajęli się E.L.Yang i in. [68]. Zaobserwowali oni, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta grubość tworzonej początkowo warstewki PTFE zwłaszcza w temperaturach 100 do 200 °C, natomiast mechanizm jej tworzenia jest zawsze taki sam niezależnie od temperatury. Wynika on początkowo z adhezji pomiędzy PTFE i powierzchnią metalu oraz ze ścinania polimeru w obszarze tuż pod powierzchnią styku. Proces ten jednak nie został dokładnie zbadany o czym świadczą różne zdania pośród badaczy na ten temat.

Zjawiskami adhezji powłok z PTFE do podłoża metalowego, ich trwałością oraz próbą analitycznego opisu tych sił adhezji zajęli się w swojej pracy A.I.Sviridenok i in. [59]. Badania przeprowadzono na powłokach PTFE o grubości 80 do 100 μm . Wykazano wpływ adhezji na prędkość przemieszczania się pęknięcia powstałego na powierzchni powłoki podczas jej odrywania.

Osobnym zagadnieniem w procesie tarcia tworzyw sztucznych jest określenie wpływu wypełniaczy na mechanizm tarcia i zużycia kompozytów. Jest to zagadnienie bardzo złożone ze względu na różnorodność wypełniaczy zarówno co do ich własności, jak i postaci. Właściwości kompozytów na osnowie PTFE w znacznym stopniu zależą

od objętościowych i powierzchniowych właściwości komponentów, które mogą zmienić charakter procesu tarcia. Twarde cząstki wypełniacza zwiększają lokalne naprężenia podczas tarcia, co sprzyja zwiększonemu wydzielaniu się ciepła i zmianie mechanicznych oddziaływań zachodzących podczas tarcia czystego PTFE. Do podstawowych czynników wpływających na tarcie i zużycie kompozytów można zaliczyć [54]: rodzaj wypełniacza, jego udział objętościowy w kompozycie, rozmiary, kształt i powierzchnia udziałowa cząstek wypełniacza oraz struktura granicy międzyfazowej pomiędzy wypełniaczem a matrycą. Na parametry tarcia duży wpływ mają procesy odkształcania polimerowej matrycy i procesy cieplne zachodzące w strefie tarcia.

Generalnie wypełniacze dzieli się ze względu na ich postać na dyspersyjne i włókniste. Badania wielu naukowców potwierdzają, że wypełniacze dyspersyjne w większości przypadków przenoszone są również do warstewki PTFE powstającej podczas tarcia na powierzchni elementu współpracującego z kompozytem.

D.J.Varley i R.B.Waterhouse [62], zaobserwowali cząstki brązu w warstewce PTFE powstałej podczas współpracy kompozytu ze stalą. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzili, że wpływ proszku brązu na współczynnik tarcia jest nieznaczny, natomiast znacznemu zwiększeniu ulega odporność na zużycie kompozytu.

Badaniem wpływu proszku brązu jako wypełniacza w kompozytach PTFE poświęcona jest praca Z. Rogowca [48]. Zawartość brązu była zmieniana w kompozytach PTFE od 0 do 60 % wagowo. Autor stwierdził na podstawie uzyskanych wyników badań tribologicznych, że prędkość ślizgania ma o wiele mniejszy wpływ na wielkość zużycia niż obciążenie oraz, że optymalna zawartość brązu ze względu na zużycie wynosi ok. 37 % wagowo. Na podstawie poczynionych obserwacji autor

zapropował następujący mechanizm zużycia kompozytów PTFE zawierających proszek brązu. Podczas tarcia badanych kompozytów ziarna brązu osadzone w PTFE i dobrze izolowane cieplnie ulegają znacznemu nagrzaniu. Prowadzi to do powstawania makroszczepień cieplno-adhezyjnych i rozmazywania brązu na powierzchni próbki. Nowo powstała topografia powierzchni tarcia sprzyja zatrzymywaniu produktów zużycia na powierzchni tarcia. Przy małej zawartości brązu na powierzchni przeciwelementu tylko nieznaczna jego ilość ulega rozmazaniu na powierzchni przeciwelementu. Utrudnia to utrzymywanie się powstającej w trakcie tarcia warstewki PTFE i powoduje zwiększone zużycie kompozytu. W przypadku kompozytów zawierających duże ilości brązu (45 do 60% wag.) znaczna ilość brązu zostaje przeniesiona do warstewki pokrywającej przeciwelement stalowy. Jednocześnie w warstwie wierzchniej kompozytu również występuje duża ilość brązu. W związku z tym współpraca powierzchni podczas tarcia zachodzi głównie pomiędzy brązem z próbki a brązem znajdującym się na powierzchni tarcia przeciwelementu stalowego. Powoduje to wzrost intensywności zużycia kompozytów zawierających powyżej 40% wag. brązu.

J.K.Maszkov, L.M.Gadijev i in.[41] w swojej pracy twierdzą, że cienka warstewka PTFE powstająca na powierzchni elementu stalowego podczas tarcia posiada słabą adhezję do podłoża spowodowaną małą energią powierzchniową. Prowadzi to do małej odporności na zużycie czystego PTFE. Stosując wypełniacze o dużej energii powierzchniowej można zwiększyć adhezję warstewki do stali i co się z tym wiąże również jej trwałość. Efekt ten uzyskano stosując proszki brązu i dwusiarczku molibdenu. Badania mikroskopowe i rentgenograficzne warstewki PTFE powstałej na elemencie stalowym pot-

wierdziły występowanie w niej zastosowanych wypełniaczy dyspersyjnych. Nie zaobserwowano natomiast występowania włókna węglowego, które również wykorzystano jako wypełniacz w badanych kompozytach. Stwierdzono, że powstałe warstewki mają strukturę silnie zorientowaną. Według autorów proces tarcia i zużycia w badanych kompozytach wyglądał następująco: podczas tarcia kompozytu o metal zachodzi mechaniczna i termiczna destrukcja polimeru. Powstające w wyniku tego procesu aktywne cząstki polimeru i jony fluoru wchodziły we wzajemne powiązania z powierzchnią stalową przeciwelementu na drodze wiązań chemicznych żelazo-fluor. Jednocześnie powstaje powiązanie adhezyjne pomiędzy stalowym przeciwelementem a cząstkami wypełniającego kompozyt brązu i wydzielającej się miedzi. Pod wpływem przedstawionych fizyko-chemicznych oddziaływań w czasie tarcia na rzeczywistej powierzchni styku zachodzi kohezyjne odrywanie się fragmentów polimerowej matrycy z cząsteczkami metalicznego wypełniacza, umieszczenie ich na wolnej od tlenków powierzchni metalowego przeciwelementu oraz powiązanie z tą powierzchnią z wykorzystaniem fluorków żelaza. Razem z fragmentami polimerowej matrycy przenoszone są również cząstki MoS_2 . W tym czasie włókno węglowe występujące w kompozycie ze względu na swoją małą adhezję do metalu i małą grubość oddzielanych fragmentów matrycy polimerowej nie utrzymuje się na powierzchni elementu stalowego i zostaje usunięte ze strefy tarcia. PTFE znajdujące się w przeniesionej warstewce posiada strukturę amorficzną, w której jednak występuje pewne uporządkowanie łańcuchów polimeru. Z upływem czasu w trakcie procesu tarcia grubość przenoszonej powłoki powiększa się do pewnej wartości krytycznej. Następuje osłabienie wiązań pomiędzy warstwami PTFE i łatwiejszy poślizg między nimi. Rezultaty badań wy-

kazały, że w warstwie powierzchniowej polimeru i przenoszonej na element stalowy powłoce zachodzą złożone procesy fizyko-chemiczne.

A.N. Sen~~nar~~^{tar}jev i in. [54] wykazali w swoich badaniach, że proces zużywania się kompozytów PTFE podczas tarcia po stali charakteryzuje się periodycznie powtarzanymi mikrocyklami. Dyskretny styk powierzchniowy kompozytu z przeciwelementem stalowym powoduje wytwarzanie się dużej ilości ciepła podczas tarcia twardych części wypełniacza po stali. Przyczynia się to do powstawania wysokich lokalnych temperatur znacznie przewyższających temperaturę średnią trących się materiałów. Podwyższenie lokalne temperatury do wartości krytycznej powoduje mięknięcie matrycy i zmniejszenie sił tarcia oraz, co się z tym wiąże, ilości wydzielanego ciepła i zwiększenie zużycia warstwy wierzchniej kompozytu. Z tego powodu grubość nagrzanej warstwy zmniejsza się i przenoszone są do niej nowe cząstki materiału. Rozgrzewanie lokalnych objętości kompozytu powoduje rozszerzanie cieplne warstwy wierzchniej oraz zwiększenie objętości polimeru bazowego w tej warstwie. Taki przebieg procesu zużywania wyjaśnia powtarzanie się mikrocykli "rozszerzalność cieplna - zużycie".

De-li Gong i in. [20] przeprowadzili badania wielu kompozytów PTFE zawierających różne wypełniacze dyspersyjne. Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzili zarówno przenoszenie wypełniaczy do warstwy powstającej na powierzchni elementu stalowego, jak i powstawanie wiązań chemicznych pomiędzy stalą, niektórymi wypełniaczami i fluorem pochodzącym z łańcuchów PTFE. Jednocześnie stwierdzono, że wypełniacze metaliczne mogą przerywać strukturę pasmową PTFE co prowadzi do zwiększonego jej zużycia. Ci sami badacze zaprezentowali w innej swojej pracy [21] fizyczne modele zu-

życia adhezyjnego PTFE i jego kompozytów zawierających wypełniacze dyspersyjne. Materiały współpracujące z PTFE podzielono na dwie grupy, opierając się na ich chemicznych właściwościach w stosunku do PTFE. Jedną grupę stanowiły materiały o słabej aktywności chemicznej a drugą o silnej aktywności chemicznej. Materiały należące do drugiej grupy łatwo tworzą podczas tarcia wiązania chemiczne z PTFE np. cynk, żelazo itp. W zależności od materiału współpracującego przedstawiono dwa modele zużycia adhezyjnego PTFE (rys.3).

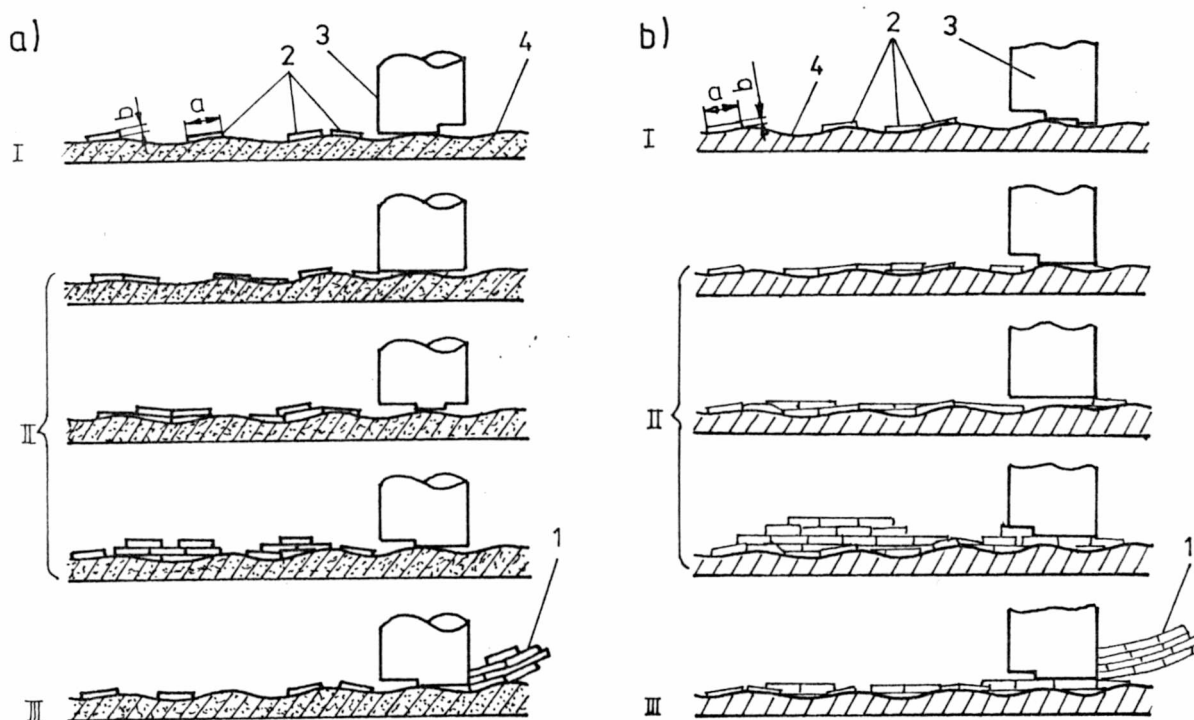
W przypadku współpracy PTFE z powierzchniami o małej aktywności chemicznej proces przenoszenia PTFE składa się z trzech etapów:

- zapoczątkowanie przenoszenia - wynika z łatwego poślizgu pomiędzy pasmami PTFE i powoduje powstawanie na powierzchni tarcia płatów z PTFE,
- rozrastanie się przenoszonych cząstek - przeniesiona warstwa ze względu na małą aktywność chemiczną powiązana jest z podłożem jedynie poprzez siły Van der Waalsa. Przeniesione cząsteczki mogą przemieszczać się po podłożu i rozrastać w duże płaty,
- odłączanie się płatów od materiału - etap ten następuje po osiągnięciu przez płat wielkości krytycznej. Następuje wówczas usunięcie płatu PTFE z powierzchni czołowej tarcia jako produktu zużycia.

Należy zaznaczyć, że według autorów olbrzymia większość usuwanych płatów pochodzi z powierzchni czołowej tarcia próbki kompozytu.

W przypadku współpracy PTFE z powierzchniami aktywnymi chemicznie model zużycia adhezyjnego jest podobny. Różnica polega na tym, że pomiędzy pierwszą przeniesioną warstwą a podłożem występują silne oddziaływania chemiczne. Oznacza to, że przemieszczanie tej warstwy jest utrudnione i dopiero kolejne przeniesione warstwy two-

rzące na powierzchni przeciwelementu powłokę mogą być łatwiej przemieszczane. Tak więc w odróżnieniu od poprzedniego modelu produkty zużycia tworzone są z warstw środkowych powłoki tj. występujących pomiędzy próbką a pierwszą warstwą przeniesioną na przeciwelement.



Rys. 3. Modele zużycia adhezyjnego PTFE [21] przy współpracy

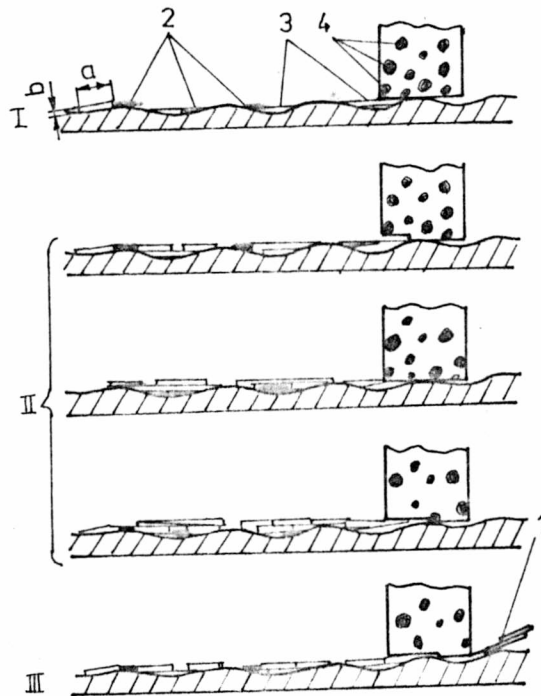
a) z materiałami o niskiej aktywności chemicznej

b) z materiałami o wysokiej aktywności chemicznej

(1 - produkty zużycia, 2 - płyty PTFE, 3 - próbka PTFE
4 - metalowy przeciwelement)

Autorzy zaprezentowali również model zużycia adhezyjnego kompozytu PTFE zawierającego proszki metaliczne (rys.4). W przypadku tak przyjętego modelu zmniejszenie zużycia może być tłumaczone oddziaływaniem wypełniaczy ułatwiającym przeniesienie obciążenia przez polimerową matrycę. Ponadto metal przeniesiony do warstwy na po-

wierzchnię przeciwelementu przylega silnie do podłoża dzięki wiązaniom metalicznym i dyfuzji atomów podczas początkowego procesu przenoszenia. Umożliwia to utrzymywanie się grubszej powłoki na powierzchni przeciwelementu. Ponadto cząstki metalu wpychane są pomiędzy przenoszone warstwy tworząc strukturę "sandwich". Struktura taka zwiększa adhezję przeniesionej warstwy do podłoża. Poza wymienionymi różnicami model ten jest podobny do modelu zużycia czystego PTFE.



Rys.4. Model zużycia kompozytów PTFE wypełnianych proszkami metali [21]

(1 - produkty zużycia, 2 - cząsteczki wypełniacza,
3 - płyty PTFE, 4 próbka z kompozytu, 5 - metalowy przeciwelement)

Osobnym zagadnieniem jest wpływ wypełniaczy włóknistych na mechanizm tarcia i zużycia kompozytów PTFE. Zagadnieniem tym zajmowało się wielu badaczy. K.Tanaka i in. [60] przeprowadził badania kompozytów PTFE zawierających różne wypełniacze włókniste. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdził, że generalnie wielkość sił tarcia nie zależała od typu włókna. Wynika to zdaniem badaczy stąd, że pomiędzy włóknem a powierzchnią przeciwelementu występuje cienka warstewka PTFE. Działanie wspomagające przenoszenie obciążenia oraz ochrona przed destrukcją na dużą skalę struktury lamelarniej matrycy PTFE przyczyniają się do tego, że wypełniacze włókniste są bardziej efektywne przy wzmacnianiu kompozytów według K.Tanaki od twardych cząstek wypełniaczy dyspersyjnych. Autorzy dokonali analizy teoretycznej wspomagającego oddziaływania wypełniaczy włóknistych. Dla uproszczenia rozważań włókno zostało ustawione równolegle do kierunku działania obciążenia i kontaktowało się jednym końcem z powierzchnią przeciwelementu (rys.5.). Zwykle polimerowa matryca posiada mniejszy moduł sprężystości podłużnej od włókna. Dlatego, przy założeniu jednakowych odkształceń, powstaje różnica w naprężeniach wzdłużnych w matrycy i włóknie. Przyczynia się to również do powstawania naprężeń stycznych τ (odpowiadających obciążeniu włókna). Naprężenia ściskające we włóknie zmieniają się jak na rys. 5c. Naprężenia maksymalne σ_f we włóknie występują w miejscu jego styku z powierzchnią przeciwelementu i wyrażają się wzorem:

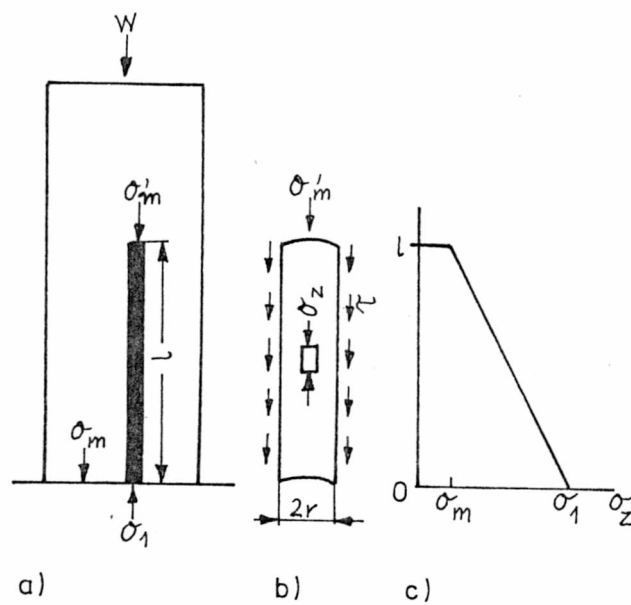
$$\sigma_f = \frac{2 \pi r l \tau}{\pi r r} + \sigma_m' = \frac{2 l \tau}{r} + \sigma_m'$$

gdzie σ_m' - naprężenie ściskające w matrycy polimeru pod wpływem obciążenia W ,

r - promień włókna,

l - długość włókna,

τ - naprężenie styczne przenoszone do matrycy polimeru.



Rys.5. Analiza teoretyczna wzmacniającej roli włókien w kompozytach [60]

a) model obciążenia kompozytu

b) model obciążenia włókna

c) rozkład naprężeń ściskających we włóknie

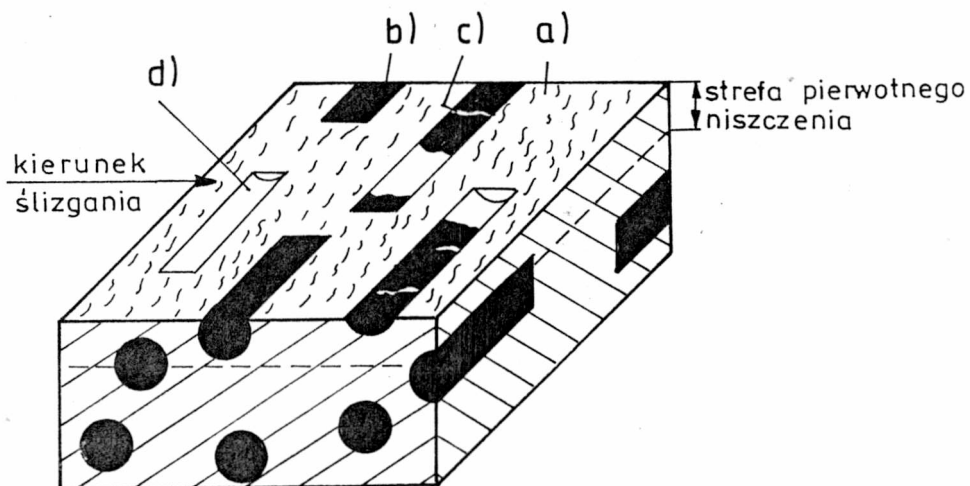
Uważa się, że stosunek naprężeń stycznych do przenoszonego nacisku dla termoplastów zawiera się w przedziale 0.3 do 0.7. Oznacza to, że naprężenie styczne τ jest generalnie mniejsze niż naprężenie ściskające σ_m' w matrycy polimeru. Jednocześnie naprężenie ściskające σ_m' jest mniejsze od nacisku obciążającego kompozyt. Należy przy tym zauważyć, że im większy jest stosunek l/r (dłuższe włókna), tym bardziej efektywne jest wzmocnienie kompozytu. Powyższe rozważania świadczą o znacznej roli włókien we wzmacnianiu kompozytów.

K. Friedrich i R. Walter [26] przedstawili w swojej pracy model zużycia kompozytów zawierających krótko cięte włókno szklane. Na podstawie badań autorzy doszli do wniosku, że podczas zużycia takich kompozytów dominują cztery procesy usuwania materiału:

- zużycie matrycy polimerowej,
- zużycie ślizgowe włókien,
- pękanie i wykruszanie włókien,
- oddzielanie się włókien od matrycy polimerowej.

Wszystkie wymienione procesy składają się na zużycie całkowite. Należy jednak zauważyć, że ostatnie dwa z wymienionych procesów zachodzą periodycznie. Usunięcie włókna z matrycy powoduje zwiększenie jej zużycia ze względu na osłabienie w tym miejscu wzmocnienia. Ponadto cząstki usuniętego włókna dostając się do strefy tarcia powodują pojawienie się zużycia ściernego. Model przedstawionego mechanizmu zużycia przedstawia rys.6.

Inni badacze [53] zaobserwowali również, że w wyniku wprowadzenia włókna jako wypełniacza oprócz zużycia adhezyjnego pojawia się również zużycie ściernie spowodowane cząstkami wykruszonych włókien, które dostają się do strefy tarcia.



Rys.6. Model mechanizmu zużycia kompozytów termoplastycznych zawierających krótko cięte włókno szklane[26]

- a) matryca polimerowa b) włókno
c) pęknięcia włókna d) wgłębienie po usuniętym włóknie

Zużyciem ściernym PTFE i jego kompozytów zajął się w swojej pracy J.Bijewe i in.[6]. Badania przeprowadzono dla kompozytów współpracujących z papierem ściernym. Zaobserwowano, że większość wypełniaczy powoduje zwiększenie wielkości zużycia w porównaniu z czystymi polimerami bazowymi, zwłaszcza wypełniacze dyspersyjne powodują spadek odporności na zużycie ściernie. Wyjątkiem są kompozyty PTFE zawierające proszek brązu, które posiadały większą odporność na zużycie niż czysty PTFE. Dla kompozytów tych zaobserwowano tworzenie się nieciągłej warstewki kompozytu na powierzchni papieru ściernego podczas, gdy w przypadku innych kompozytów na

papierze występowały tylko duże ilości produktów zużycia.

B. Lamy i C. Burtin [34] przedstawili w swojej pracy badania zużycia ściernego kompozytów jako efekt kohezji. Badania dotyczyły zarówno kompozytów jak i powierzchni elementu współpracującego. Zjawisko ścierania występuje zdaniem autorów, gdy jeden ze stykających się podczas tarcia materiałów jest znacznie twardszy od drugiego. Wówczas chropowatość twardszej powierzchni lub występujące w strefie tarcia twarde cząstki powodują usuwanie miękkiej powierzchni poprzez mikrościnianie, mikrożłobienie i mikropęknięcie. W przypadku powierzchni niejednorodnych lub anizotropowych (np. kompozyty) dodatkowo występuje mechanizm wyrywania twardych cząstek wypełniaczy z miękkiej matrycy występujący zwłaszcza, gdy zarysowania powierzchni są prostopadłe do ułożenia włókien. Mechanizm wyrywania zależy od kształtu cząstek ściernych oraz od skłonności materiału do kohezji. Głębokość penetracji ziaren jest tym mniejsza im mniejszy jest ich kąt natarcia, przy czym mechanizm wyrywania nie będzie występował jeżeli kąt ten będzie mniejszy od 30° . Opisane procesy zwykle używane są do określania mechanizmu zużycia ściernego kompozytów zawierających wypełniacze włókniste.

Wielu badaczy podjęło próbę prognozowania wielkości zużycia PTFE i jego kompozytów. Ogólnie metody prognozowania można podzielić na dwie grupy. Pierwszą grupę stanowią te metody, w których funkcje analityczne opisujące wielkość zużycia oraz wartość współczynnika tarcia uzyskano wykorzystując wyniki badań doświadczalnych. Zwykle odnoszą się one do konkretnych polimerów lub grupy polimerów dla których badania te zostały przeprowadzone. Metody takie zostały zaprezentowane m.in. przez Z. Rogowca [48], Z. Rymużę [50], [51], A.N. Setnarieva i in. [55], J.K. Maškova i in. [41].

Drugą grupę stanowią metody ogólne wykorzystujące teoretyczne podstawy zjawisk fizyko-chemicznych, mechanicznych i termicznych zachodzących podczas tarcia. Metody te zwykle są weryfikowane za pomocą badań. W tej grupie metod należy wymienić m.in. opracowania takich autorów jak: V.A. Bielyj i in. [5], S.V. Krysov i A.L. Orlov (falowa teoria tarcia)[33], K. Friedrich i R. Walter [26], M. Hebda i A. Wachal [28], Z. Rymuza [50].

Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że na proces tarcia i zużycia PTFE i jego kompozytów składa się wiele zjawisk związanych z przemianami zachodzącymi w polimerowej matrycy, wypełniaczach i na powierzchni stalowego przeciwelementu współpracującego z kompozytem podczas tarcia. W zasadzie wszyscy badacze są zgodni co do faktu przenoszenia PTFE i niektórych wypełniaczy podczas tarcia na powierzchnię współpracującego elementu metalowego i tworzeniu przez nie cienkiej warstewki. Nie ma jednak zgodności co do procesów powodujących jej utrzymywanie się na powierzchni przeciwelementu. Różne są również zdania co do mechanizmu tarcia i zużycia kompozytów. Zasadnym wydaje się więc dokonanie próby opisanie na podstawie badań własnych niektórych zjawisk zachodzących podczas tarcia po stali kompozytów PTFE zawierających różne wypełniacze.

3. CEL, TEZA I PROGRAM PRACY

Na podstawie przytoczonej w poprzednim rozdziale wiedzy literaturowej na temat mechanizmu tarcia i zużycia PTFE i jego kompozytów można stwierdzić, że jest to zagadnienie bardzo złożone i nie zostało ono jeszcze do końca poznane. Celowym wydaje się więc być przeprowadzenie badań tribologicznych, wytrzymałościowych, rentgenograficznych i mikroskopowych, które wyjaśniłyby procesy zachodzące podczas tarcia tych kompozytów. Do badań wytypowano kompozyty PTFE zawierające najczęściej stosowane wypełniacze tj. proszek brązu, grafit, włókno szklane oraz popularne ostatnio włókno węglowe. Na podstawie wiedzy literaturowej oraz częściowo wcześniejszych badań własnych [18] przyjęto następującą tezę:

- Istnieje określony skład kompozytu zawierającego dane wypełniacze, przy którym posiada on optymalne właściwości ślizgowe w danych warunkach tarcia.

Jako optymalne właściwości ślizgowe należy rozumieć jak największą odporność na zużycie przy możliwie niskiej wartości współczynnika tarcia.

Głównymi celami niniejszej pracy są:

- 1) Wyjaśnienie mechanizmu tarcia i zużycia wieloskładnikowych kompozytów na bazie PTFE w różnych warunkach tarcia,
- 2) Określenie wpływu wypełniaczy na mechanizm tarcia i zużycia kompozytów na bazie PTFE.

Dla realizacji wyżej wymienionych celów zaproponowano następujący program pracy:

1. Wybór wypełniaczy i określenie składów kompozytów przeznaczonych do badań,

2. Badania tribologiczne kompozytów PTFE przy dwóch wariantach warunków tarcia.
 - a) określenie zależności współczynnika tarcia, intensywności zużycia i temperatury tarcia jako funkcji składu kompozytów w określonych warunkach tarcia,
 - b) określenie składów kompozytów o optymalnych własnościach ślizgowych dla obu wariantów warunków tarcia.
3. Badania rentgenograficzne powierzchni ślizgowej kompozytów przed i po badaniach tribologicznych
 - określenie wpływu składu kompozytów oraz warunków tarcia na zmiany zachodzące w warstwie wierzchniej.
4. Badania mikrokalorymetryczne wybranych kompozytów
 - określenie wpływu temperatury na procesy fizyko-chemiczne zachodzące w kompozytach podczas ich ogrzewania.
5. Badania wytrzymałościowe na ściskanie kompozytów
 - określenie wpływu składników kompozytów PTFE na właściwości wytrzymałościowe podczas ściskania w temperaturze otoczenia i w temperaturze podwyższonej odpowiadającej średniej temperaturze tarcia na powierzchni elementu stalowego.
6. Badania mikroskopowe powierzchni ślizgowej kompozytów PTFE.
 - określenie wpływu wypełniaczy i obciążenia na zmiany zachodzące w warstwie wierzchniej kompozytów podczas tarcia.

4. CZĘŚĆ BADAWCZA

4.1. Plan eksperymentu

Celem pracy jest między innymi określenie wpływu wypełniaczy na mechanizm tarcia i zużycia kompozytów wieloskładnikowych. Przy zastosowaniu kilku wypełniaczy oraz zmieniającej się ich zawartości występuje problem z wytypowaniem kompozytów do badań oraz określeniem zawartości poszczególnych wypełniaczy tak, aby był możliwy opis analityczny badanych wielkości. Eksperyment całkowity polega na wybraniu do badań kompozytów, których składy ustala się zmieniając w sposób dyskretny zawartości każdego wypełniacza osobno. Prowadzi to do uzyskania dużej liczby kompozytów przeznaczonych do badań i wiąże się ze znaczną czasochłonnością oraz dużymi kosztami badań. Z tego względu celowe jest zastosowanie eksperymentu planowanego. Planowanie badań, rozumiane jako seria doświadczeń, polega na wyborze macierzy wejść eksperymentu, umożliwiając po przeprowadzeniu badań utworzenie opisu matematycznego badanego obiektu (modelu matematycznego). Do badania mieszanin (kompozytów) najczęściej stosuje się planowanie sympleksowe [39], [52], [66]. Podstawą tego typu planowania jest specyficzna własność mieszanin charakteryzująca się tym, że suma wszystkich zmiennych (składników) jest równa 100% (suma ich wartości unormowanych wynosi 1). Zatem, spośród S zmiennych wejściowych tylko $S-1$ jest niezależnych liniowo. Pozwala to przyjmować do opisu wielomiany o mniejszej liczbie współczynników. Zwykle w tym przypadku stosuje się uproszczone wielomiany zredukowane. Zmniejsza się tym samym także wymagana liczba doświadczeń (liczba kompozytów) niezbędna do

wyznaczenia współczynników takiego wielomianu.

Rozróżnia się dwa podstawowe typy planów sympleksowych:

- całkowite plany sympleksowe typu $\{S, R\}$, umożliwiające identyfikowanie wspomnianych wielomianów zredukowanych stopnia R o S zmiennych (przy czym $R \leq S$)
- ułamkowe plany sympleksowe typu $\{S\}$, umożliwiające identyfikowanie uproszczonych wielomianów zredukowanych stopnia S o S zmiennych.

Całkowite plany sympleksowe mają wadę wynikającą z tego, że badanie składów zachodzi przede wszystkim na granicach sympleksu. Istnieje więc obawa, że wyznaczone wielomiany mogą niewłaściwie odzwierciedlać badane cechy wewnątrz obszaru badań. Plany ułamkowe pozwalają dokładniej określić badane właściwości wewnątrz sympleksu i umożliwiają identyfikowanie uproszczonych wielomianów zredukowanych stopnia S o S zmiennych, mających przy tym mniejszą liczbę współczynników. Daje to dalsze zmniejszenie liczby doświadczeń N , określonej w tym przypadku wzorem:

$$N = 2^S - 1$$

Jeżeli interesuje nas wpływ poszczególnych składników na właściwości kompozytu tylko w pewnym zakresie ich ilościowego udziału, co z reguły najczęściej ma miejsce, wówczas wykorzystuje się planowanie lokalne, czyli badanie pewnego podobszaru sympleksu. Plan lokalny otrzymuje się przez odpowiednią transformację planu całkowitego lub ułamkowego planu sympleksowego [39].

W ramach niniejszej pracy poddano badaniom kompozyty zawierające cztery rodzaje wypełniaczy, zmieniając ich zawartość w pewnym przedziale. Daje to w sumie z materiałem bazowym pięć składników kompozytu. Oznacza to, że w przypadku zastosowania lokalnego ułam-

kowego planu sympleksowego należy wykonać badania dla $N = 2^5 - 1 = 31$ kompozytów. Zastosowany w tym przypadku, jako model matematyczny do opisu zmiennych wyjściowych, uproszczony wielomian zredukowany piątego stopnia dla pięciu zmiennych posiada 25 współczynników. Jego postać przedstawiono w pkt.4.3.3.

4.2. Wybór wypełniaczy i określenie składu badanych kompozytów.

Do badań wytypowano dwa rodzaje najczęściej stosowanych wypełniaczy dyspersyjnych i dwa rodzaje wypełniaczy włóknistych. Do modyfikowania właściwości materiału bazowego wybrano następujące wypełniacze:

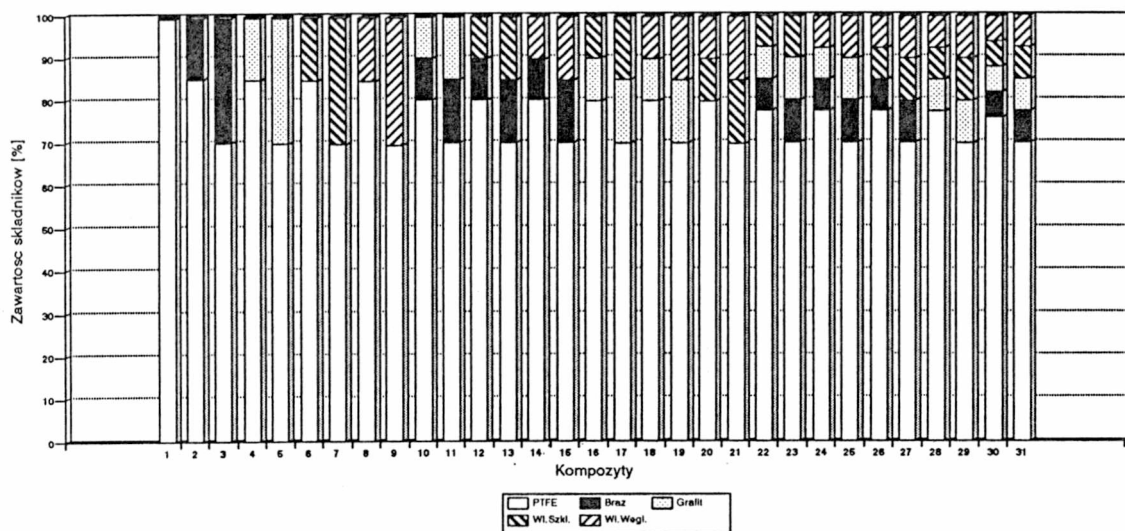
- proszek brązu B10 o ziarnistości ok. 60 μm , produkowany w Zakładach Metalurgicznych w Trzebini,
- grafit naturalny typu Ceylon,
- włókno szklane mielone w młynie kulowym, o średnicy ok. 14 μm i długości do 100 μm , produkowane przez Krośnieńską Hutę Szkła,
- włókno węglowe cięte i mielone w młynie nożowym, o średnicy ok. 6 μm i długości do 150 μm , produkowane przez Zakład Elektrod Węglowych w Raciborzu.

Jako materiał matrycy kompozytów wybrano policzterofluoroetylen (PTFE) TARFLEN M250, który jest produkowany przez Zakłady Azotowe w Tarnowie.

Udziały poszczególnych wypełniaczy w kompozytach określano objętościowo, ponieważ przy znacznych różnicach gęstości wypełniaczy i polimeru bazowego (np. dla brązu $\rho = 8940 \text{ kg/m}^3$, dla włókna węglowego $\rho = 1300 \text{ kg/m}^3$, dla PTFE $\rho = 2140 \text{ kg/m}^3$) udziały objętościowe lepiej określają zawartość danego wypełniacza w kom-

pozycie niż udziały wagowe. Maksymalna zawartość poszczególnych wypełniaczy została ograniczona ze względu na własności wytrzymałościowe kompozytów do 30 % objętościowo. W tabeli 3 i na rys.7 przedstawiono zestawienie składów kompozytów przeznaczonych do badań, uzyskanych w wyniku lokalnego planowania sympleksowego na pięciu poziomach.

Technologia wykonania badanych kompozytów została opracowana w Zakładach Azotowych w Tarnowie. Również półfabrykaty w postaci prętów o średnicy 30 mm i długości ok.90 mm wykonano w tych zakładach. Polimer bazowy wykorzystany do wyprodukowania wszystkich kompozytów był tej samej szarży, co oznacza, że posiadał on te same własności fizyko-chemiczne i wytrzymałościowe. Oznaczenia kompozytów nadane przez wytwórcę zawierają informację o komponentach (litery) i ich udziale wagowym (liczby). Poszczególne litery odpowiadają następującym składnikom kompozytów : T - Tarflen (PTFE), B - brąz, G - grafit, S - włókno szklane, W - włókno węglowe.



Rys.7 Zestawienie zawartości wypełniaczy w kompozytach PTFE

Tabela 3.

Zestawienie kompozytów na osnowie PTFE otrzymanych w wyniku ułamkowego planu sympleksowego

Lp.	Oznaczenie materiału	Skład (Udziały objętościowe)
1.	T	PTFE
2.	TB42	PTFE+15%Br
3.	TB64	PTFE+30%Br
4.	TG15	PTFE+15%Gr
5.	TG31	PTFE+30%Gr
6.	TS17	PTFE+15%WS
7.	TS33	PTFE+30%WS
8.	TW12	PTFE+15%WW
9.	TW25	PTFE+30%WW
10.	TB31G8	PTFE+10%Br+10%Gr
11.	TB42G11	PTFE+15%Br+15%Gr
12.	TB31S9	PTFE+10%Br+10%WS
13.	TB41S12	PTFE+15%Br+15%WS
14.	TB32W6	PTFE+10%Br+10%WW
15.	TB43W8	PTFE+15%Br+15%WW
16.	TG10S11	PTFE+10%Gr+10%WS
17.	TG15S17	PTFE+15%Gr+15%WS
18.	TG11W8	PTFE+10%Gr+10%WW
19.	TG16W12	PTFE+15%Gr+15%WW
20.	TS12W8	PTFE+10%WS+10%WW
21.	TS17W12	PTFE+15%WS+15%WW
22.	TB25G6S7	PTFE+7.5%Br+7.5%Gr+7.5%WS
23.	TB31G8S9	PTFE+10%Br+10%Gr+10%WS
24.	TB25G6W5	PTFE+7.5%Br+7.5%Gr+7.5%WW
25.	TB42G8W6	PTFE+10%Br+10%Gr+10%WW
26.	TB25S7W5	PTFE+7.5%Br+7.5%WS+7.5%WW
27.	TB31S9W6	PTFE+10%Br+10%WS+10%WW
28.	TG8S9W6	PTFE+7.5%Gr+7.5%WS+7.5%WW
29.	TG10S12W8	PTFE+10%Gr+10%WS+10%WW
30.	TB21G5S6W4	PTFE+6%Br+6%Gr+6%WS+6%WW
31.	TB25G6S7W5	PTFE+7.5%Br+7.5%Gr+7.5%WS+7.5%WW

Wyjaśnienie oznaczeń :

Br - Brąz BiO, Gr - Grafit, WS - Wł.szklane, WW - Wł.węglowe

4.3. Badania tribologiczne

Badania tribologiczne miały na celu określenie wpływu wypełniaczy na właściwości ślizgowe badanych kompozytów. Wynikami badań (wielkościami wyjściowymi) były wartości współczynnika tarcia i intensywności zużycia liniowego oraz temperatura tarcia. Temperatura ta jest rozumiana jako temperatura równowagi, którą osiągnęła podczas badań powierzchnia przeciwelementu stalowego.

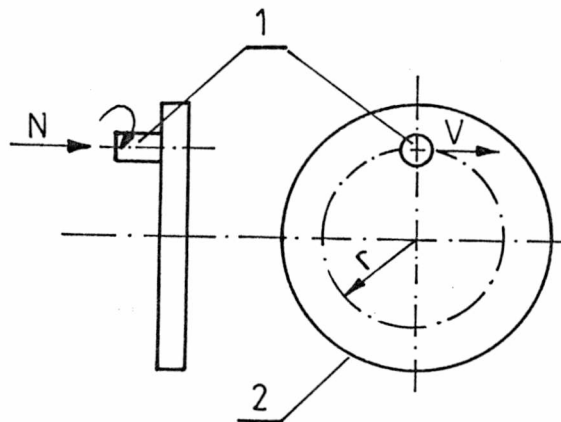
4.3.1. Stanowisko badawcze [16]

Badania tribologiczne zostały przeprowadzone na zunifikowanym w skali międzynarodowej stanowisku badawczym typu "pin-on-disc", znajdującym się w Instytucie Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej. Prosty kształt badanych elementów (próbki i przeciwpróbki), o płaskich powierzchniach ślizgowych bez wzajemnie pasowanych wymiarów, pozwala uzyskiwać wyniki z bardzo małym ryzykiem popełnienia błędów w założonych warunkach badań. Równocześnie zapewniona jest stosunkowo duża dokładność określania wartości mierzonych wielkości wyjściowych. Zalety te, przy jednoczesnie małych kosztach prowadzenia takich badań tribologicznych zdecydowały, iż ten typ urządzenia badawczego zyskał uznanie badaczy i jest szeroko stosowany w wielu laboratoriach na świecie [6], [10], [16], [17], [18], [41], [49], [60], [63]. Ponadto zastosowanie zunifikowanego stanowiska badawczego daje dodatkowo możliwość bezpośredniego porównywania wyników badań uzyskiwanych w różnych ośrodkach badawczych.

Badaniom poddawano pary ślizgowe, w których próbka o kształ-

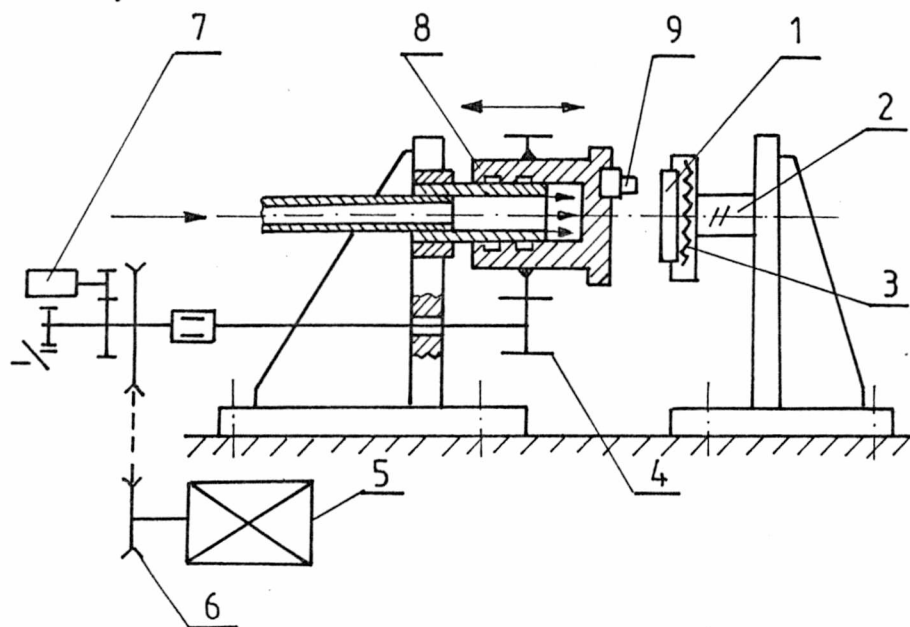
cie sworznia wykonana z badanego materiału współpracowała z płaską, stalową tarczą (przeciwelementem). Schemat współpracującej pary przedstawiono na rys. 8.

Tribometr typu "pin-on-disc", o którym mowa, umożliwia płynną regulację wartości parametrów ruchowych w stosunkowo szerokim zakresie wartości. Przy standardowych wymiarach próbki (średnica 8 mm) nacisk może być zmieniany w granicach 0,1 do 3,8 MPa; prędkość ślizgania od 0 do 3,5 m/s a temperatura przeciwelementu od temperatury otoczenia do ok. 600 °C. Ponadto zmieniając przeciwelement ślizgowy można dobierać związane z nim parametry tj. rodzaj materiału, twardość, chropowatość itp. Schemat pierwotnej wersji tribometru przedstawiony został na rys. 9. Rozwiązanie takie posiadało jednak kilka wad. Przede wszystkim istniały trudności związane z prostopadłym ustawieniem powierzchni przeciwelementu do osi obrotu tarczy z zamocowaną próbką. Związane z tym bicie wzdłuż osi obrotu powodowało przy większych prędkościach ślizgania odskakiwanie próbki od powierzchni przeciwelementu. Brak kontaktu między elementami pary ślizgowej na pewnym odcinku drogi tarcia przyczyniał się do powstawania błędów przy określaniu intensywności zużycia. Kolejną wadą było umieszczenie układu tensometrów służących do pomiaru momentu tarcia na belce ulegającej skręcaniu i zmiennemu w czasie zginaniu, w bliskim sąsiedztwie głowicy z zamocowanym przeciwelementem. Nagrzewanie się układu pomiarowego w wyniku wydzielanego ciepła podczas tarcia, oraz zmienne w czasie odkształcenia belki powodowały zakłócenia pomiaru momentu skręcającego (momentu tarcia). Zakłóceń tych praktycznie nie można było skompensować.



Rys.8. Schemat badanych par łożysgowych.

1 - próbka, 2 - przeciwelement



Rys.9. Schemat stanowiska badawczego (niezmodyfikowanego).

1 - przeciwelement umieszczony w głowicy, 2 - belka z układem tensometrów, 3 - grzałka, 4 - przekładnia zębata, 5 - silnik prądu stałego, 6 - przekładnia pasowa, 7 - prądnica tachometryczna, 8 - tuleja przesuwna, 9 - próbka.

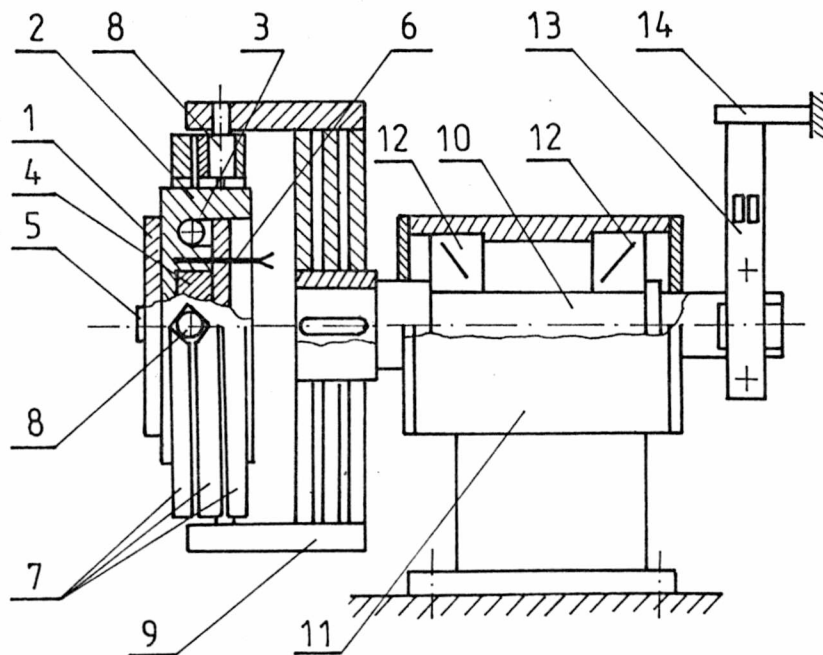
Pomiar temperatury odbywał się na tym stanowisku za pomocą termopary umieszczonej w otworze nawierconym z tyłu przeciwelementu, którego zakończenie znajdowało się ok. 1 mm pod powierzchnią ścieżki tarcia. W ten sposób mierzona była w zasadzie temperatura wewnątrz przeciwelementu a nie na jego powierzchni.

W celu wyeliminowania, bądź też zminimalizowania wpływu wymienionych wad na dokładność pomiarów tribometr został zmodernizowany w ramach niniejszej pracy. Zmieniony został zespół służący do mocowania przeciwelementu oraz układ pomiaru momentu tarcia. Zainstalowano również urządzenie do pomiaru temperatury metodą bezkontaktową (pirometr), dzięki któremu możliwy jest bezpośredni pomiar temperatury na powierzchni przeciwelementu w granicach $+30^{\circ}\text{C}$ do $+750^{\circ}\text{C}$ z dokładnością 1°C . Schemat zmodernizowanego zespołu pokazano na rys.10. Przedstawione rozwiązanie umożliwia łatwe i dokładne ustalenie położenia przeciwelementu a związane z tym bicie próbki wzdłuż osi obrotu zostaje zminimalizowane.

Wywołany siłami tarcia moment obrotowy powoduje zginanie belki (13) a naklejony na niej układ tensometrów połączony z mostkiem umożliwia określenie jego wartości. Znaczne odsunięcie układu pomiarowego momentu od głowicy z przeciwelementem eliminuje praktycznie wpływ temperatury tarcia na ten układ. Ponadto dzięki występowaniu w belce czystego zginania zwiększona została dokładność pomiarów.

Ostatnim elementem modyfikacji stanowiska jest wprowadzenie obok układu grzania również układu chłodzenia głowicy (3). Wykorzystując jednocześnie grzałkę i układ chłodzenia można regulować podczas badań temperaturę przeciwelementu, niezależnie od ilości wydzielanego w czasie tarcia ciepła. Jest to bardzo istotne pod-

czas prowadzenia badań z wykorzystaniem eksperymentu planowanego jeżeli jedną z wielkości zmiennych jest temperatura.



Rys.10. Schemat zmodyfikowanego zespołu mocowania przeciwelementu

1 - przeciwelement, 2 - głowica, 3 - układ chłodzenia,
4 - grzałka, 5 - śruba mocująca przeciwelement,
6 - termopara, 7 - pierścienie blokujące, 8 - sworznie,
9 - widełki, 10 - wał, 11 - obudowa łożysk, 12 - łożysko stożkowe, 13 - belka z układem tensometrów, 14 - blokada belki.

4.3.2. Warunki badań.

Badania tribologiczne przeprowadzono dla dwóch wariantów ustalonych wartości parametrów ruchowych tj. :

I WARIANT

- nacisk jednostkowy $p = 1 \text{ MPa}$,
- prędkość ślizgania $v = 1 \text{ m/s}$,
- droga tarcia $s = 20' \text{ km}$,
- temperatura otoczenia $T_p = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

II WARIANT

- nacisk jednostkowy $p = 2,5 \text{ MPa}$,
- prędkość ślizgania $v = 1,5 \text{ m/s}$,
- droga tarcia $s = 10 \text{ km}$,
- temperatura otoczenia $T_p = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Docieranie odbywało się na stanowisku badawczym przed pomiarami przy następujących wartościach parametrów ruchowych :

nacisk jednostkowy $p = 0.5 \text{ MPa}$, prędkość ślizgania $v = 0.5 \text{ m/s}$.

Próbki materiałów, na których przeprowadzono badania tribologiczne zostały wykonane z kompozytów PTFE, których składy określono w pkt. 4.2. Produktem wyjściowym do wykonania próbek były pręty wykonane z kompozytów metodą spiekania o wymiarach $\varnothing 30 \times 100 \text{ mm}$. Z prętów tych metodą obróbki skrawaniem uzyskano gotowe próbki o wymiarach $\varnothing 8 \times 8 \text{ mm}$.

Przeciwelementami współpracującymi z próbkami były tarcze wykonane ze stali 45 o twardości od 44 do 46 HRC i parametrze chropowatości $R_a = 0.18 \text{ do } 0.22 \text{ } \mu\text{m}$. Według danych zamieszczonych w literaturze [24],[50] oraz na podstawie wcześniejszych badań własnych parametr ten mieści się w optymalnym zakresie ze względu na intensywność zużycia zarówno dla czystego PTFE jak i dla niektó-

rych kompozytów na jego bazie.

4.3.3 Wyniki badań.

Jako wyniki badań tribologicznych dla każdego kompozytu przyjęto wartości współczynnika tarcia, intensywności zużycia liniowego oraz temperaturę tarcia.

Współczynnik tarcia μ określano wg wzoru:

$$\mu = \frac{M_t}{p A r}$$

gdzie:

M_t - moment tarcia mierzony za pomocą wycechowanego układu tensometrów na stanowisku badawczym,

p - nacisk jednostkowy próbki na przeciwelement,

A - powierzchnia przeciwpróbki,

r - promień ścieżki tarcia ($r = 0.03 \text{ m}$).

Współczynnik tarcia był określany w warunkach równowagi cieplnej współpracującej pary ślizgowej.

Intensywność zużycia liniowego określano dokonując pomiaru różnicy wysokości próbki przed oraz po badaniach tribologicznych i odnosząc uzyskany wynik do drogi jaką próbka przebyła w trakcie badań. Różnicę wysokości mierzono za pomocą optimetru z dokładnością $0.5 \text{ }\mu\text{m}$.

Temperaturę tarcia mierzono, w warunkach równowagi cieplnej współpracującej pary ślizgowej, na powierzchni przeciwelementu stalowego w pobliżu ścieżki tarcia. Pomiaru dokonywano metodą bezkontaktową za pomocą pirometru z dokładnością $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wartości współczynnika tarcia, intensywności zużycia liniowego oraz temperatury tarcia określano dla każdego kompozytu jako śred-

nie arytmetyczne z serii pomiarów. Liczebność serii ustalano, zakładając rozkład normalny wyników, na poziomie ufności $\alpha = 0.05$, korzystając z metody przedstawionej w pracy D. Bobrowskiego [8]. Przy założeniu, że błąd wyniku nie może przekraczać 10% niezbędna liczebność serii nie przekraczała zwykle 5 pomiarów.

Wyniki badań zestawiono dla pierwszego wariantu parametrów ruchowych ($p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$) w tabeli 4 i na rys.11, natomiast dla drugiego wariantu ($p = 2,5 \text{ MPa}$, $v = 1,5 \text{ m/s}$) w tabeli 5 i na rys.12.

Wzrost zawartości wypełniaczy w kompozytach na bazie PTFE powoduje zwykle zwiększenie odporności na zużycie lecz jednocześnie również wzrost współczynnika tarcia. Ponieważ są to przeciwstawne cechy dobrych materiałów ślizgowych, kompozyty o optymalnych właściwościach powinny posiadać jak największą odporność na zużycie przy możliwie małej wartości współczynnika tarcia. Jako miarę odporności na zużycie przyjęto wielkość intensywności zużycia liniowego, jaką posiada dany kompozyt w określonych warunkach tarcia. Aby przewidywać właściwości tribologiczne kompozytów o różnych składach oraz dla określenia zawartości wypełniaczy w kompozytach o optymalnych właściwościach tribologicznych w ustalonych warunkach tarcia znaleziono funkcje regresji opisujące zależności wyników badań (współczynnika tarcia, intensywności zużycia oraz temperatury tarcia) od składu kompozytów. Jako funkcje regresji przyjęto zgodnie z pkt. 4.1 uproszczone wielomiany zredukowane stopnia piątego dla pięciu zmiennych o następującej postaci:

Tabela 4

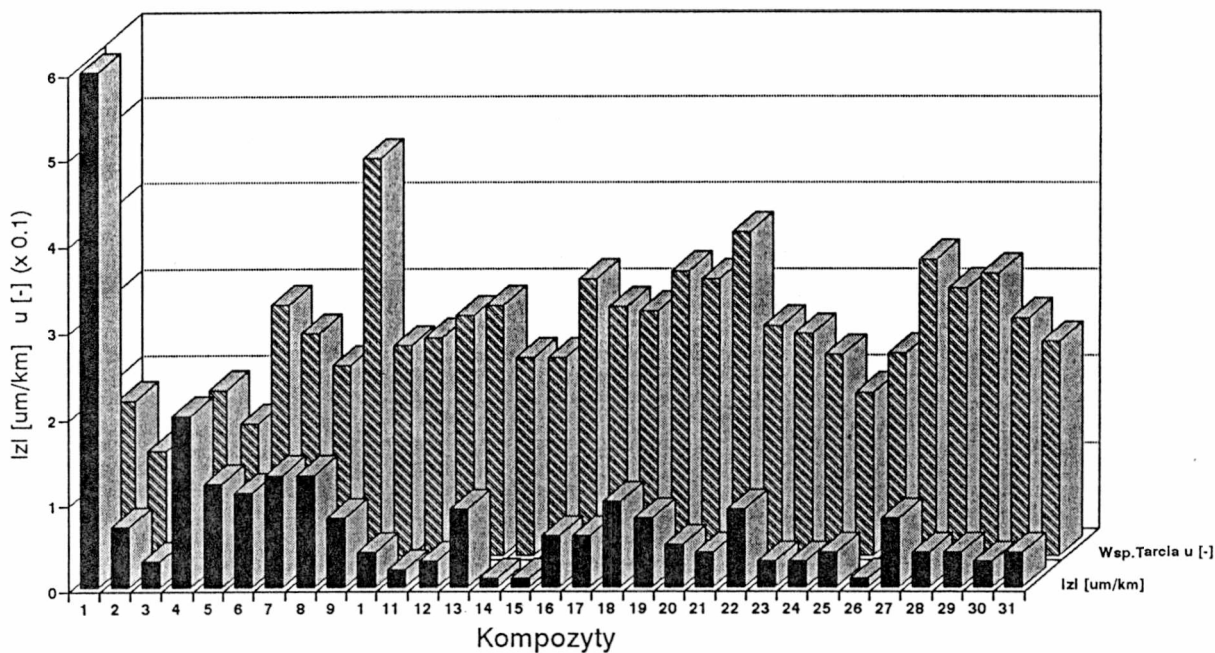
Zestawienie wyników badań tribologicznych kompozytów PTFE
przy nacisku jednost.p = 1 MPa i prędkości ślizgania v = 1 m/s

Lp.	Materiał	Wsp.tarcia μ [-]	Int.zużycia Izl [$\mu\text{m/km}$]	Temp.tarcia Tt [$^{\circ}\text{C}$]
1	PTFE (czysty)	0.180	763.0	50
2	TB42	0.121	0.7	50
3	TB64	0.152	0.3	50
4	TG15	0.192	2.0	58
5	TG31	0.153	1.2	52
6	TS17	0.291	1.1	74
7	TS33	0.258	1.3	69
8	TW12	0.220	1.3	41
9	TW25	0.460	0.8	56
10	TB31G8	0.244	0.4	61
11	TB42G11	0.253	0.2	61
12	TB31S9	0.278	0.3	71
13	TB41S12	0.290	0.9	66
14	TB32W6	0.229	0.1	56
15	TB43W8	0.229	0.1	58
16	TG10S11	0.320	0.6	73
17	TG15S17	0.288	0.6	68
18	TG11W8	0.283	1.0	65
19	TG16W12	0.330	0.8	75
20	TS12W8	0.320	0.5	52
21	TS17W12	0.375	0.4	50
22	TB25G6S7	0.266	0.9	66
23	TB31G8S9	0.258	0.3	72
24	TB25G6W5	0.233	0.3	58
25	TB42G8W6	0.189	0.4	54
26	TB25S7W5	0.235	0.1	64
27	TB31S9W6	0.343	0.8	67
28	TG8S9W6	0.310	0.4	68
29	TG10S12W8	0.327	0.4	80
30	TB21G5S6W4	0.275	0.3	67
31	TB25G6S7W5	0.249	0.4	67

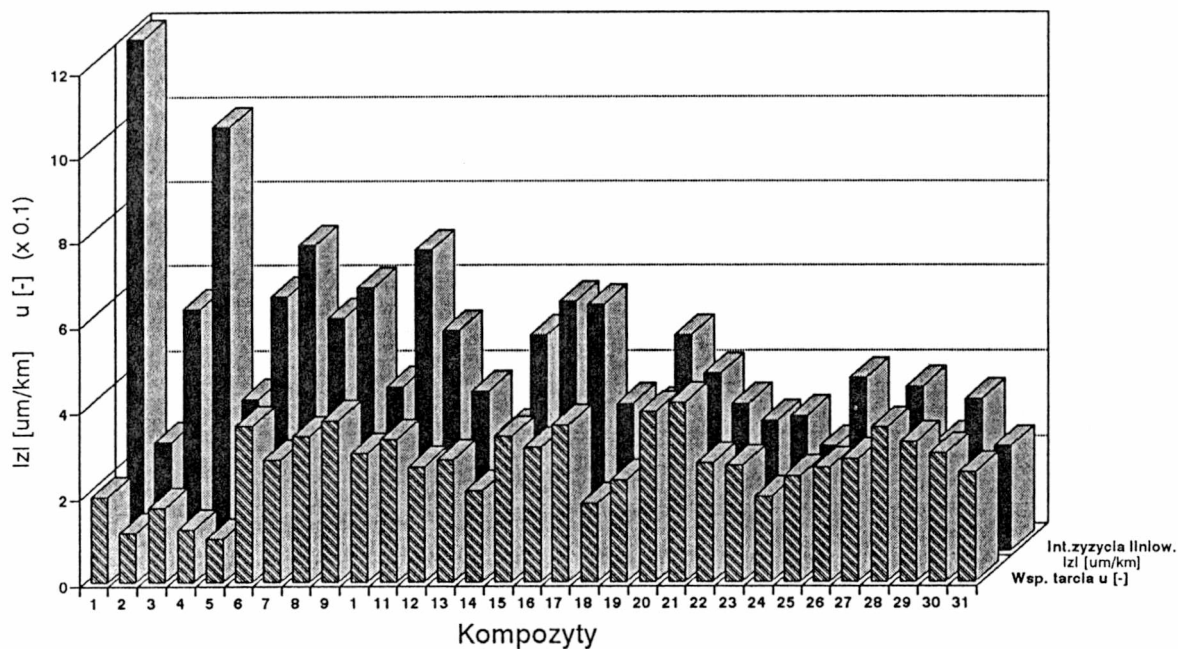
Tabela 5

Zestawienie wyników badań tribologicznych kompozytów PTFE przy nacisku jednost. $p = 2,5 \text{ MPa}$ i prędkości ślizgania $v = 1,5 \text{ m/s}$

Lp.	Materiał	Wsp. tarcia μ [-]	Int. zużycia I_{zl} [$\mu\text{m/km}$]	Temp. tarcia T_t [$^{\circ}\text{C}$]
1	PTFE (czysty)	0.198	2100.0	83
2	TB42	0.115	2.5	86
3	TB64	0.172	5.6	175
4	TG15	0.123	9.9	83
5	TG31	0.101	3.5	78
6	TS17	0.360	5.9	179
7	TS33	0.283	7.1	151
8	TW12	0.337	5.4	166
9	TW25	0.375	6.1	166
10	TB31G8	0.299	3.8	149
11	TB42G11	0.329	7.0	167
12	TB31S9	0.266	5.1	148
13	TB41S12	0.283	3.7	149
14	TB32W6	0.211	2.8	132
15	TB43W8	0.337	5.0	161
16	TG10S11	0.312	5.8	162
17	TG15S17	0.363	5.7	175
18	TG11W8	0.183	3.4	132
19	TG16W12	0.236	3.3	142
20	TS12W8	0.396	5.0	178
21	TS17W12	0.417	4.1	168
22	TB25G6S7	0.274	3.4	143
23	TB31G8S9	0.270	3.0	149
24	TB25G6W5	0.198	3.1	120
25	TB42G8W6	0.245	2.4	142
26	TB25S7W5	0.265	4.0	162
27	TB31S9W6	0.284	2.7	155
28	TG8S9W6	0.358	3.8	175
29	TG10S12W8	0.323	2.5	160
30	TB21G5S6W4	0.299	3.5	147
31	TB25G6S7W5	0.253	2.4	150



Rys.11 Zestawienie wyników badań tribologicznych kompozytów na osnowie PTFE dla $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$



Rys.12 Zestawienie wyników badań tribologicznych kompozytów na osnowie PTFE dla $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

$$\begin{aligned} Y = & a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3 + a_4 \cdot X_4 + a_5 \cdot X_5 + a_6 \cdot X_1 \cdot X_2 + \\ & + a_7 \cdot X_1 \cdot X_3 + a_8 \cdot X_1 \cdot X_4 + a_9 \cdot X_1 \cdot X_5 + a_{10} \cdot X_2 \cdot X_3 + a_{11} \cdot X_2 \cdot X_4 + \\ & + a_{12} \cdot X_2 \cdot X_5 + a_{13} \cdot X_3 \cdot X_4 + a_{14} \cdot X_3 \cdot X_5 + a_{15} \cdot X_4 \cdot X_5 + \\ & + a_{16} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 + a_{17} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_4 + a_{18} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_5 + \\ & + a_{19} \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 + a_{20} \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_5 + a_{21} \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot X_5 + \\ & + a_{22} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 + a_{23} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_5 + a_{24} \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot X_5 + \\ & + a_{25} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot X_5 \end{aligned}$$

gdzie: poszczególne zmienne oznaczają udziały objętościowe następujących składników kompozytów :

X_1 - PTFE, X_2 - proszek brązu B10, X_3 - grafit ceyloński,

X_4 - włókno szklane, X_5 - włókno węglowe,

$a_1, \dots, a_{25}$ - współczynniki funkcji regresji,

Y - wielkość wyjściowa (współczynnik tarcia, intensywność zużycia, temperatura tarcia).

Współczynniki wielomianów obliczone zostały metodą najmniejszych kwadratów. Przedstawiono je wraz z wynikami analizy statystycznej w tabelach 6 i 7. Należy jednak nadmienić, że ze względu na duże wartości intensywności zużycia liniowego, zaobserwowane dla niemodyfikowanego PTFE, które bardzo szybko zmniejszają się pod wpływem wprowadzenia już niewielkich ilości wypełniaczy, wartości tej nie uwzględniano przy wyznaczaniu funkcji regresji w obu wariantach warunków tarcia kompozytu.

Do analizy istotności otrzymanych funkcji regresji [39] postawiono dla każdej z nich hipotezę zerową H_0 o nieistotności funkcji wobec hipotezy alternatywnej H_1 o jej istotności. Hipoteza H_0 mówi, że oszacowanie wariancji funkcji regresji jest niewiększe od wariancji resztowej, natomiast hipoteza alternatywna mówi, że

Tabela 6

Wartości współczynników funkcji regresji opisującej wyniki badań tribologicznych w warunkach tarcia : $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$

Współczynnik	Wartości współczynników funkcji opisującej:		
	Izl [$\mu\text{m/km}$]	μ [-]	Tk [$^{\circ}\text{C}$]
a_1	0.05017329	0.00174600	0.498359
a_2	0.49661888	0.01207300	0.387203
a_3	0.29232752	-0.01523100	-2.361457
a_4	0.57310598	-0.02360600	-3.323925
a_5	0.41943639	0.03682700	4.248297
a_6	-0.00863831	-0.00015900	0.001344
a_7	-0.00526865	0.00023000	0.041653
a_8	-0.00927112	0.00040000	0.063472
a_9	-0.00729744	-0.00036700	-0.050972
a_{10}	0.01060033	-0.00186300	-0.077106
a_{11}	0.01534703	0.00052900	-0.286185
a_{12}	0.01213309	-0.00245600	-0.394889
a_{13}	-0.00305867	0.00043200	0.039102
a_{14}	-0.000862766	0.00016800	0.102435
a_{15}	-0.002114367	0.00011800	-0.045663
a_{16}	-0.000185974	0.00003300	0.001773
a_{17}	-0.000202353	-0.00000133	0.004708
a_{18}	-0.000192461	0.00003100	0.006171
a_{19}	-0.015646163	0.00006200	0.133035
a_{20}	-0.001142763	-0.00035900	-0.020173
a_{21}	-0.000093597	-0.00002700	0.011356
a_{22}	0.000220966	-0.00000173	-0.001863
a_{23}	0.000017598	0.00000374	0.000050
a_{24}	0.001567498	-0.00009400	-0.022793
a_{25}	-0.000022041	0.00000134	0.000323
Współczynnik korelacji R	0.998191	0.998703	0.999647
Wartość testu F-Snedecora	66.1715	92.3355	339.633

Tabela 7

Wartości współczynników funkcji regresji opisującej wyniki badań tribologicznych w warunkach tarcia: $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

Współczynnik	Wartości współczynników funkcji opisującej:		
	Izl [$\mu\text{m/km}$]	μ [-]	Tk [$^{\circ}\text{C}$]
a_1	0.150796	0.001979	0.825582
a_2	2.297503	0.023081	5.343433
a_3	-0.120539	0.009737	-0.493298
a_4	1.410128	-0.034673	-16.622478
a_5	1.504666	-0.004243	-8.852011
a_6	-0.035147	-0.000311	-0.050716
a_7	-0.001537	-0.000156	0.016501
a_8	-0.021794	0.000566	0.281872
a_9	-0.023574	0.000177	0.178305
a_{10}	0.130089	-0.006324	-1.754066
a_{11}	-0.219711	0.000342	-0.228202
a_{12}	-0.029961	0.003924	0.680287
a_{13}	0.000296	0.000756	0.274223
a_{14}	-0.010107	-0.000095	0.081767
a_{15}	-0.010235	0.000257	0.026296
a_{16}	-0.001712	0.000102	0.029654
a_{17}	0.002949	$-3.233 \cdot 10^{-6}$	0.004222
a_{18}	0.000350	-0.000054	-0.008490
a_{19}	0.011762	0.000417	0.306999
a_{20}	-0.016714	0.000908	0.491868
a_{21}	-0.001147	-0.000012	-0.005923
a_{22}	-0.000200	$-7.249 \cdot 10^{-6}$	-0.004825
a_{23}	0.000207	-0.000014	-0.007392
a_{24}	-0.004352	-0.000475	-0.055077
a_{25}	0.000065	$6.658 \cdot 10^{-6}$	0.000793
Współczynnik korelacji R	0.99282	0.99827	0.99983
Wartość testu F-Snedecora	37.5544	69.1677	705.024

oszacowanie przekracza wariancję resztową. Przedstawione hipotezy wynikają stąd, że im funkcja regresji jest bardziej istotna, tym stosunek oszacowania wariancji do wariancji resztowej jest większy [39]. W celu zweryfikowania hipotezy zerowej H_0 wykorzystano test F-Snedecora, którego wartość krytyczna na poziomie istotności $\alpha = 0.01$ (dla liczby stopni swobody $v_1 = 6$ i $v_2 = 25$) wynosi 3.63. Uzyskane wartości tego testu dla wszystkich wielomianów znacznie przewyższają wartość krytyczną. Stąd wynika, że z ryzykiem popełnienia błędu określonego poziomem istotności należy odrzucić hipotezę zerową i można wnioskować o istotności otrzymanych funkcji regresji.

Na podstawie znajomości funkcji regresji, określono przewidywane składy kompozytów o optymalnych własnościach ślizgowych tzn. posiadających jak największą odporność na zużycie przy możliwie małej wartości współczynnika tarcia. Opracowano program komputerowy, za pomocą którego obliczono przy wykorzystaniu funkcji regresji wartości współczynnika tarcia i intensywności zużycia liniowego dla zbioru kompozytów, w których zawartość każdego wypełniacza zmieniano od 0 do 30% co 1%. Uzyskano w ten sposób zestaw wartości funkcji regresji dla 923521 (31^4) różnych składów kompozytów. Następnie przy wykorzystaniu wspomnianego programu komputerowego wybrano zbiór tych kompozytów, dla których wartości obliczonych wielkości były mniejsze od zadanych wartości granicznych. Dla pierwszego wariantu warunków tarcia ($p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s) przyjęto $I_{z1} \leq 0.2 \mu\text{m/km}$, $\mu \leq 0.18$, natomiast dla drugiego wariantu ($p = 2.5$ MPa, $v = 1.5$ m/s) przyjęto $I_{z1} \leq 2 \mu\text{m/km}$, $\mu \leq 0.15$. W ten sposób określono następujące przewidywane składy kompozytów o optymalnych własnościach ślizgowych:

I wariant: PTFE + 14-24% brązu + 0-6% grafitu + 0-8% wł.węgl.

II wariant: PTFE + 18-22% brazu + 0-2% włókna węglowego.

Należy zauważyć, że w obu przypadkach kompozyty zawierają proszek brązu. Nie zawsze jednak można stosować kompozyty zawierające ten wypełniacz (np. w środowisku agresywnym chemicznie). W związku z tym przeprowadzono podobną analizę uzyskanych funkcji regresji dla kompozytów nie zawierających brązu. Przyjęto następujące wartości graniczne dla współczynnika tarcia i intensywności zużycia liniowego: dla pierwszego wariantu warunków tarcia $I_{zl} \leq 1 \mu\text{m/km}$, $\mu \leq 0.22$, natomiast dla drugiego wariantu $I_{zl} \leq 3 \mu\text{m/km}$, $\mu \leq 0.22$. W tym przypadku uzyskano następujące przewidywane składy kompozytów o optymalnych własnościach ślizgowych:

I wariant: PTFE + 24-26% grafitu + 2-4% wł.szkl. 0-2 % wł.węgl.

II wariant: PTFE + 16-26% grafitu + 0-2% wł.szkl. + 4-14% wł.węgl.

Aby stwierdzić istnienie zależności pomiędzy współczynnikiem tarcia i temperaturą tarcia obliczono współczynniki korelacji pomiędzy zaobserwowanymi wartościami tych wielkości oraz wartości testu F-Snedecora. Dla pierwszego wariantu warunków tarcia uzyskano współczynnik korelacji $R = 0.42596$ i wartość testu $F = 6.43$, natomiast dla drugiego wariantu współczynnik korelacji wynosił $R = 0.9224$ a test $F = 165.37$. Przyjmując poziom istotności $\alpha = 0.01$ wartość krytyczna testu F wynosi $F_{kr} = 7.60$. Oznacza to, że dla pierwszego wariantu obciążenia należy odrzucić hipotezę o zachodzeniu liniowej zależności pomiędzy wartościami współczynnika tarcia i temperatury tarcia. Natomiast dla drugiego wariantu zależności takiej nie można wykluczyć.

W celu dokonania analizy wpływu wypełniaczy na własności ślizgowe kompozytów zbudowano zestaw wykresów przestrzennych war-

stwicowych przedstawiające wartości funkcji regresji w zależności od udziału objętościowego poszczególnych wypełniaczy. Ponieważ badane kompozyty zawierały do pięciu składników (cztery zmienne niezależne), poszczególne wykresy uzyskano dla ustalonych zawartości dwóch wybranych wypełniaczy. Wykresy pogrupowano w zestawy odnoszące się do danej funkcji regresji uwzględniając wariant parametrów tarcia oraz rodzaj wypełniaczy (włókniste, dyspersyjne), których udziały w kompozycie potraktowano jako zmienne. Wykresy przedstawiono na rys.13÷24. Na ich podstawie można sformułować następujące uwagi dotyczące wpływu poszczególnych wypełniaczy na własności ślizgowe kompozytów PTFE:

I wariant warunków tarcia ($p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$)

a) Brąz

Brąz jest wypełniaczem, który najefektywniej zwiększa odporność na zużycie rozpatrywanych kompozytów. Jeżeli jest on jedynym wypełniaczem to najmniejsze zużycie wykazują kompozyty, w których jego udział wynosi 20÷30%, natomiast w przypadku, gdy dodatkowo występują inne wypełniacze łączna ich ilość wraz z brązem powinna wynosić 24÷26% (Rys.13). Przy niewielkiej ilości innych wypełniaczy (łącznie do 5%) wzrost zawartości brązu praktycznie nie zmienia wartości współczynnika tarcia (Rys.15). Jeżeli kompozyty nie zawierają wypełniaczy włóknistych, to przy zawartości grafitu 10÷20% zwiększanie ilości brązu do 10% powoduje wzrost wartości współczynnika tarcia i temperatury tarcia. Dalsze zwiększanie zawartości brązu powoduje zmniejszenie wartości tych wielkości (Rys.15, 17). W przypadku występowania w kompozycie wypełniaczy włóknistych wprowadzenie do nich dodat-

kowo brązu powoduje spadek wartości współczynnika tarcia i temperatury tarcia (Rys.15, 17).

b) Grafit

Grafit podobnie jak inne wypełniacze powoduje wzrost odporności na zużycie, chociaż czyni to w mniejszym stopniu niż np. brąz. Wraz ze wzrostem jego ilości w kompozycie wartość współczynnika tarcia i temperatury tarcia początkowo rośnie a następnie maleje. Ilość grafitu, przy której wartość współczynnika tarcia jest maksymalna zależy od składu kompozytu i zwykle występuje przy sumarycznej zawartości wszystkich wypełniaczy łącznie z grafitem 15÷20% (Rys.15,17). Oznacza to, że przy tworzeniu kompozytów ślizgowych pracujących w podobnych warunkach, zawierających grafit, należy unikać składów mieszczących się w przedstawionych wyżej granicach. Zawartość objętościowa grafitu w kompozytach, w których nie występuje brąz, ze względu na odporność na zużycie i małą wartość współczynnika tarcia powinna przekraczać 20%.

c) Włókno szklane i węglowe

Wypełniacze włókniste podobnie jak brąz i grafit zwiększają odporność na zużycie. W przypadku kompozytów zawierających tylko wypełniacze włókniste, ich odporność na zużycie rośnie wraz ze wzrostem zawartości tych wypełniaczy, ale nie zależy praktycznie od rodzaju włókna (Rys.14). W kompozytach zawierających oprócz wypełniaczy włóknistych grafit włókno szklane efektywniej redukuje wielkość zużycia od włókna węglowego, przy porównywalnej ich zawartości. Wprowadzenie do kompozytu brązu powo-

duje, że w tym przypadku efektywniejsze pod względem zwiększenia odporności na zużycie jest włókno węglowe (Rys.14). Jeżeli sumaryczna ilość wypełniaczy dyspersyjnych (brąz, grafit) przekroczy 15% to zwiększanie ilości wypełniaczy włóknistych w kompozytach nie zmienia w większym stopniu ich odporności na zużycie. Wartość współczynnika tarcia przy łącznej zawartości wypełniaczy włóknistych do 15% jest mniejsza w przypadku kompozytów zawierających głównie włókno węglowe, natomiast przy większych zawartościach wypełniaczy włóknistych w przypadku kompozytów zawierających głównie włókno szklane (Rys.16). Przy zawartości włókna szklanego do 5% i brązu do 5% zwiększanie ilości włókna węglowego w kompozycie praktycznie nie podnosi temperatury tarcia. Wzrost ilości włókna szklanego praktycznie zawsze podnosi temperaturę tarcia niezależnie od zawartości innych wypełniaczy (Rys.18).

II wariant warunków tarcia ($p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$)

a) Brąz

Podobnie jak w przypadku pierwszego wariantu warunków tarcia brąz jest wypełniaczem, który najefektywniej zwiększa odporność na zużycie. Występuje jednak pewna określona jego ilość w kompozycie, przy której odporność na zużycie jest największa. Przekroczenie tej zawartości powoduje wzrost zużycia kompozytu. Jeżeli sumaryczna ilość wypełniaczy włóknistych wynosi do 10% to optymalna pod tym względem zawartość brązu wynosi 10÷15%. Jednoczesny wzrost zawartości grafitu powoduje przesunięcie optymalnej zawartości brązu w kierunku jego mniejszej ilości (Rys.19). W przypadku, gdy suma zawartości wypełniaczy włóknis-

tych przekracza 10%, brąz zwiększa odporność na zużycie w takim samym stopniu co grafit, natomiast gdy zawartość wypełniaczy włóknistych sięga 20%, lepszy pod tym względem jest grafit (Rys.19). Przy niewielkich ilościach innych wypełniaczy (do 5%) zawartość brązu w niewielkim stopniu wpływa na wartość współczynnika tarcia (Rys.21). W obecności ok.5% wypełniaczy włóknistych brąz powoduje wzrost wartości współczynnika tarcia i temperatury tarcia, natomiast przy ich zawartości powyżej 15% powoduje zmniejszenie wartości tych wielkości (Rys.21, 23). Jeżeli kompozyt zawiera ok.10% włókna szklanego to wprowadzenie do niego dodatkowo brązu powoduje znaczne zmniejszenie wartości współczynnika tarcia (Rys.21). W kompozytach zawierających ok. 10% włókna węglowego wzrost zawartości brązu powoduje początkowo spadek wartości współczynnika tarcia do pewnego minimum a następnie jego wzrost. Położenie minimum wartości współczynnika tarcia zależy przy tym od ilości grafitu. Jeżeli grafit nie występuje to minimalna wartość współczynnika tarcia występuje przy zawartości ok.10% brązu. Wraz ze wzrostem zawartości grafitu minimum przesuwają się w kierunku mniejszych zawartości brązu (Rys.21).

b) Grafit

Wzrost zawartości grafitu powoduje zwiększenie odporności na zużycie kompozytów. Szczególnie efektywne oddziaływanie grafitu pod tym względem jest widoczne w kompozytach zawierających sumarycznie powyżej 15% wypełniaczy włóknistych (Rys.19). Współczynnik tarcia nie zależy praktycznie od ilości grafitu w kompozytach zawierających do 5% brązu i nie zawierających włókna

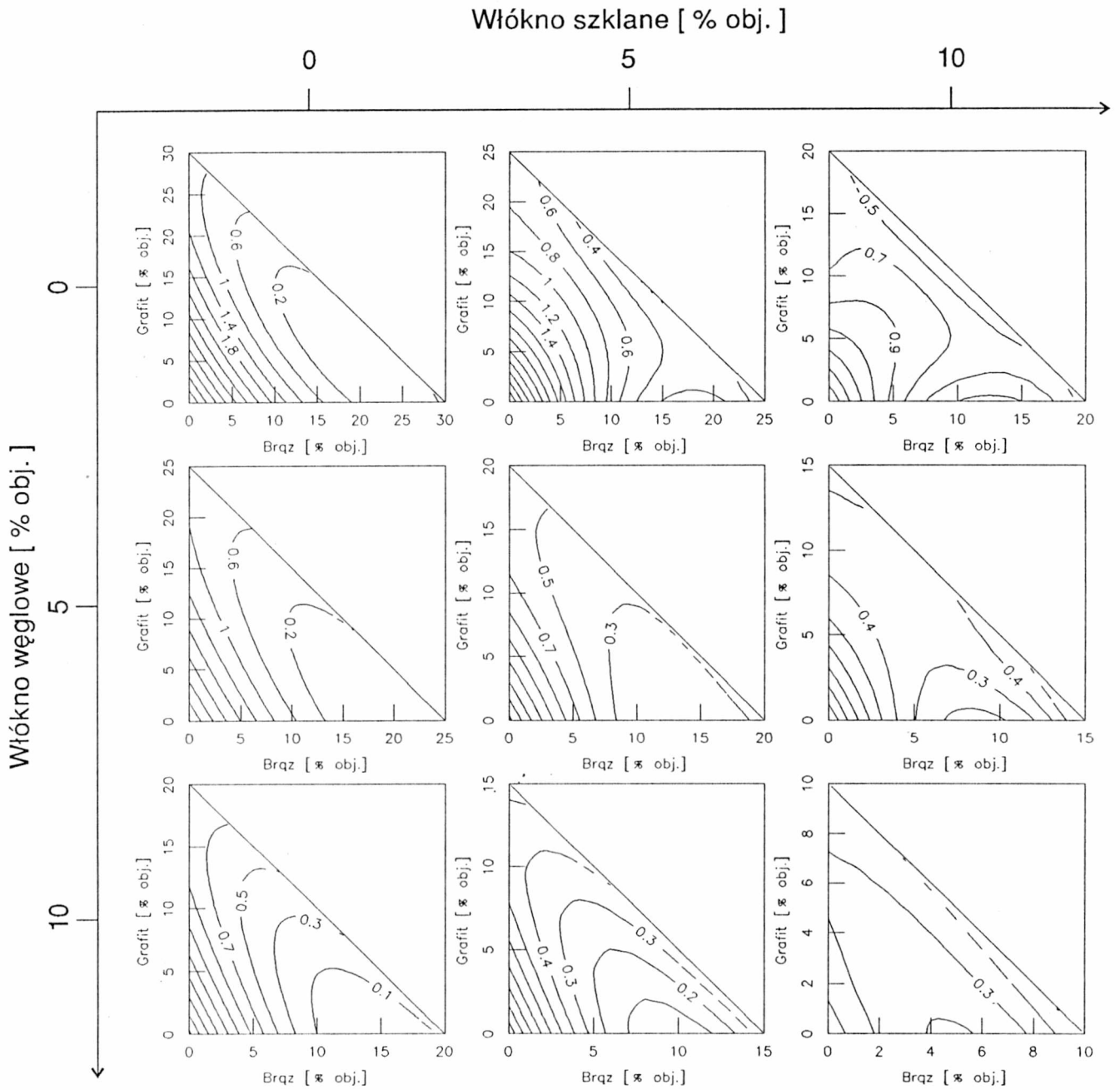
węglowego. W pozostałych kompozytach wzrost zawartości grafitu powoduje zmniejszenie wartości współczynnika tarcia i temperatury tarcia (Rys.21, 23).

c) Włókno szklane i węglowe

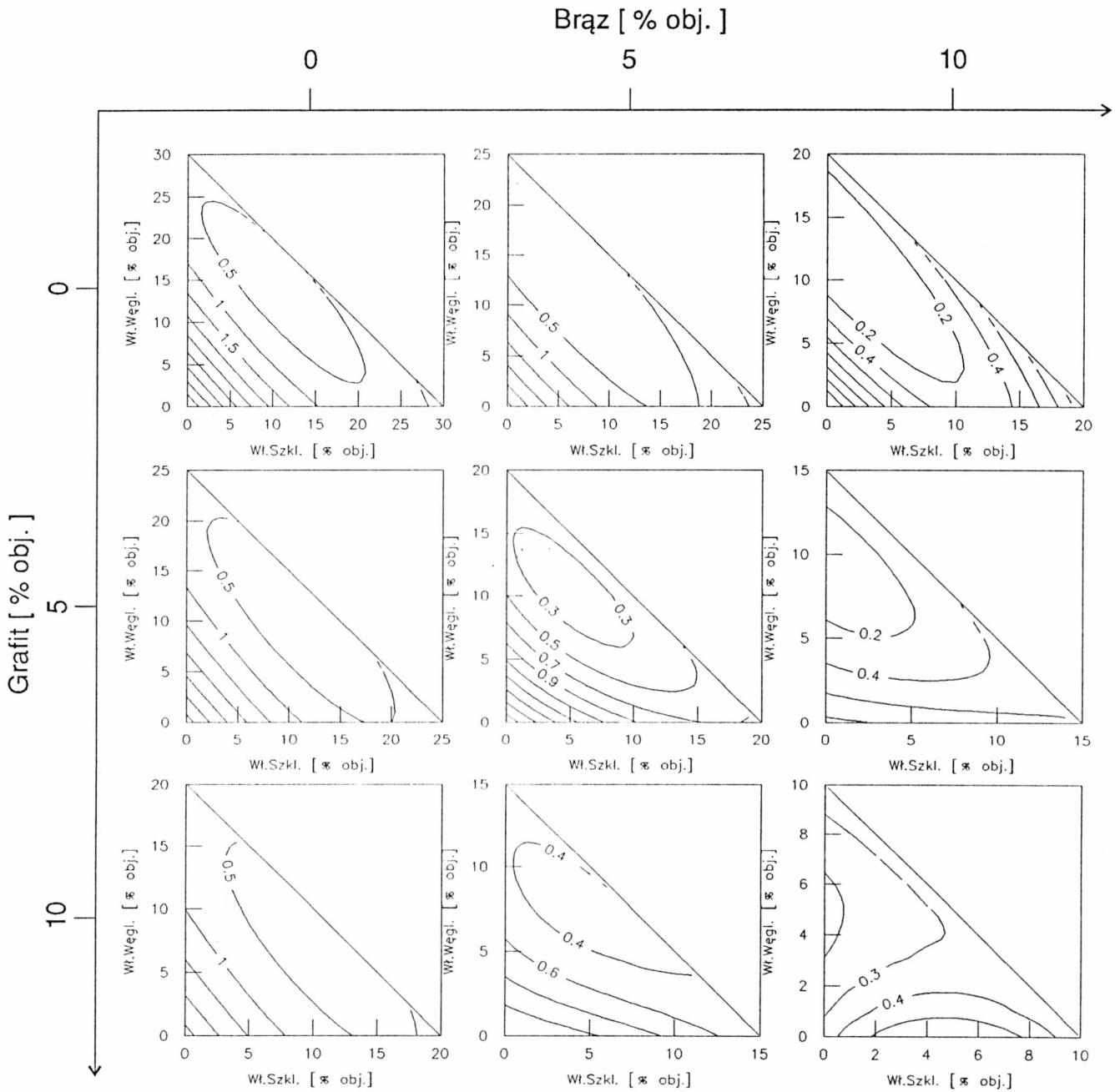
Podobnie jak w pierwszym wariancie obciążenia w kompozytach, które nie zawierają brązu wielkość zużycia nie zależy od rodzaju włókna a tylko od jego ilości w kompozycie (Rys.20). Wprowadzenie do kompozytu brązu powoduje, że włókno węglowe efektywniej zwiększa odporność na zużycie w porównaniu z włóknem szklanym. W kompozytach zawierających ok.10% brązu i niewielką ilość grafitu wielkość zużycia zależy głównie od ilości włókna węglowego i nie zależy praktycznie od ilości włókna szklanego (Rys.20). W tym przypadku minimalne zużycie występuje w kompozytach zawierających ok.10% włókna węglowego. Wpływ wypełniaczy włóknistych na odporność na zużycie kompozytów zawierających ok.10% brązu i powyżej 5% grafitu jest praktycznie nieznaczny (Rys.20). Zarówno włókno szklane jak i węglowe powodują wzrost wartości współczynnika tarcia z tym, że włókno węglowe, przy porównywalnej zawartości, w mniejszym stopniu wpływa na wzrost tej wartości oraz temperatury tarcia niż włókno szklane (Rys.22, 24).

Aby wyjaśnić zaobserwowane podczas badań tribologicznych zmiany własności ślizgowych kompozytów w zależności od udziału poszczególnych wypełniaczy w ustalonych warunkach tarcia należy opisać zjawiska zachodzące na powierzchni styku kompozyt-stal podczas procesu tarcia. W tym celu przeprowadzono badania uzupełnia-

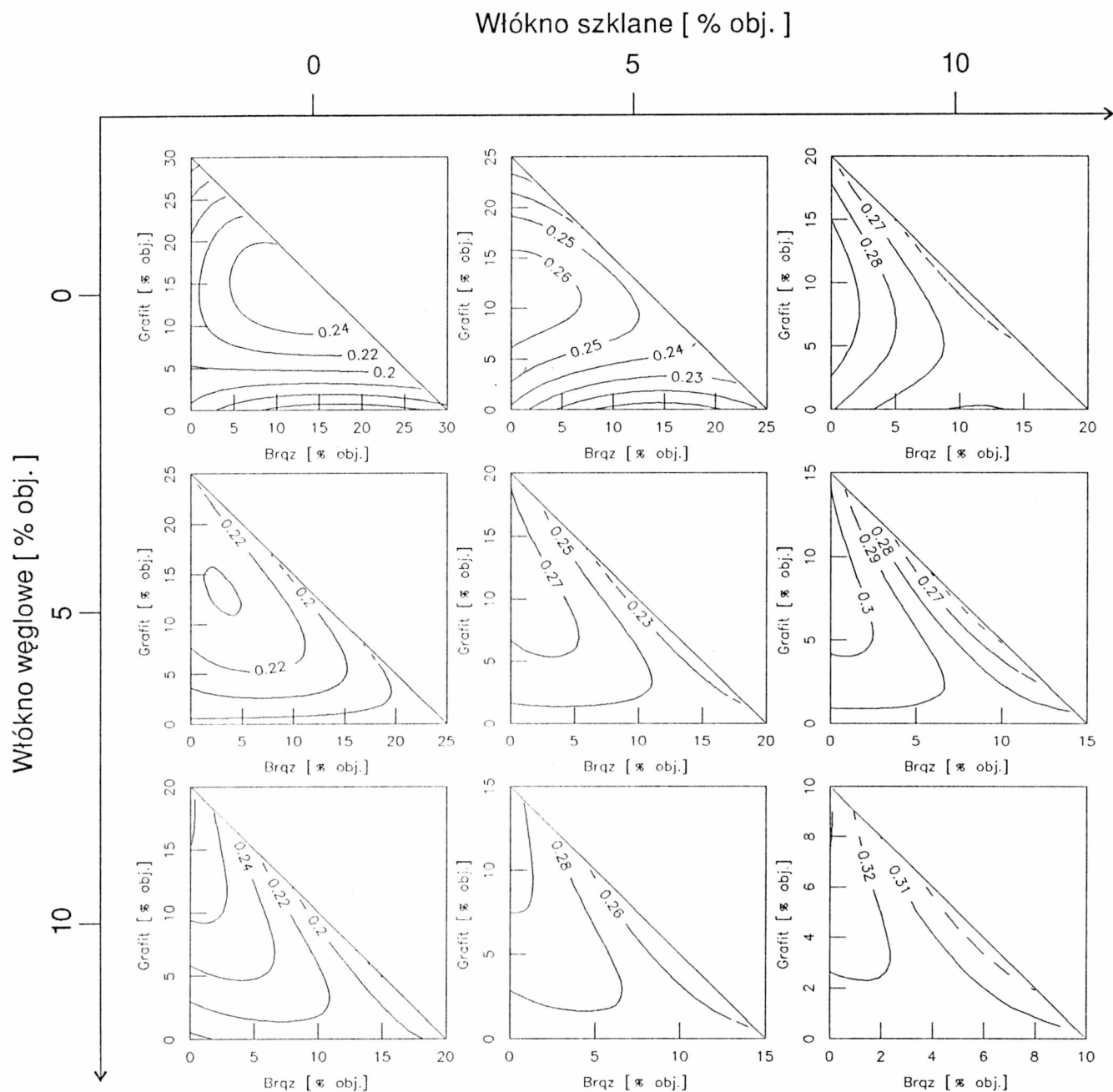
jące warstwy ślizgowej kompozytów (np. mikroskopowe i rentgenograficzne) zarówno przed jak i po procesie tarcia. Badania te wykonano w kolejnym etapie niniejszej pracy.



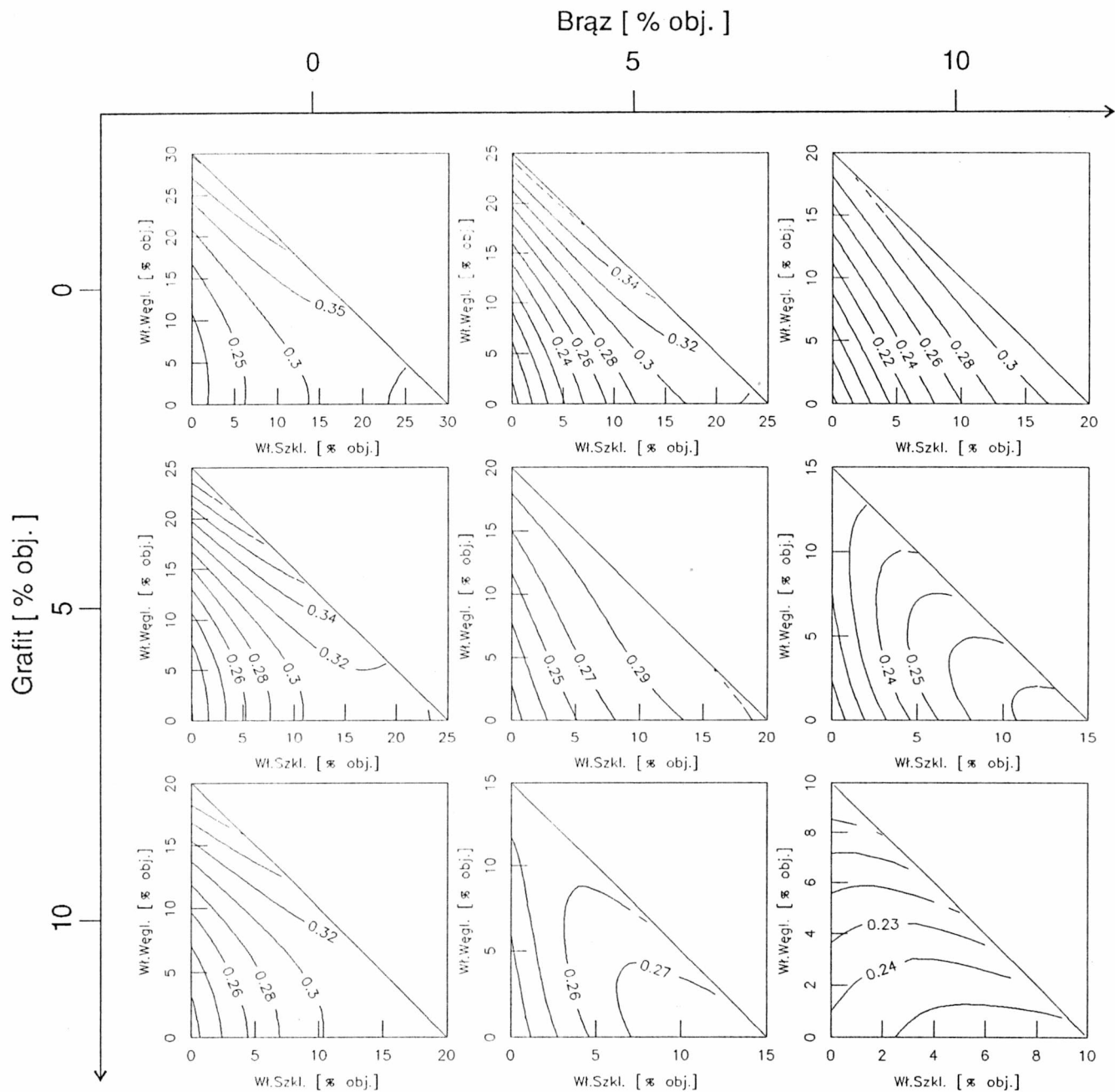
Rys.13 Zestaw wykresów warstwicowych przedstawiających intensywność zużycia liniowego Izl [$\mu\text{m/km}$] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach włókna szklanego i włókna węglowego dla $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$



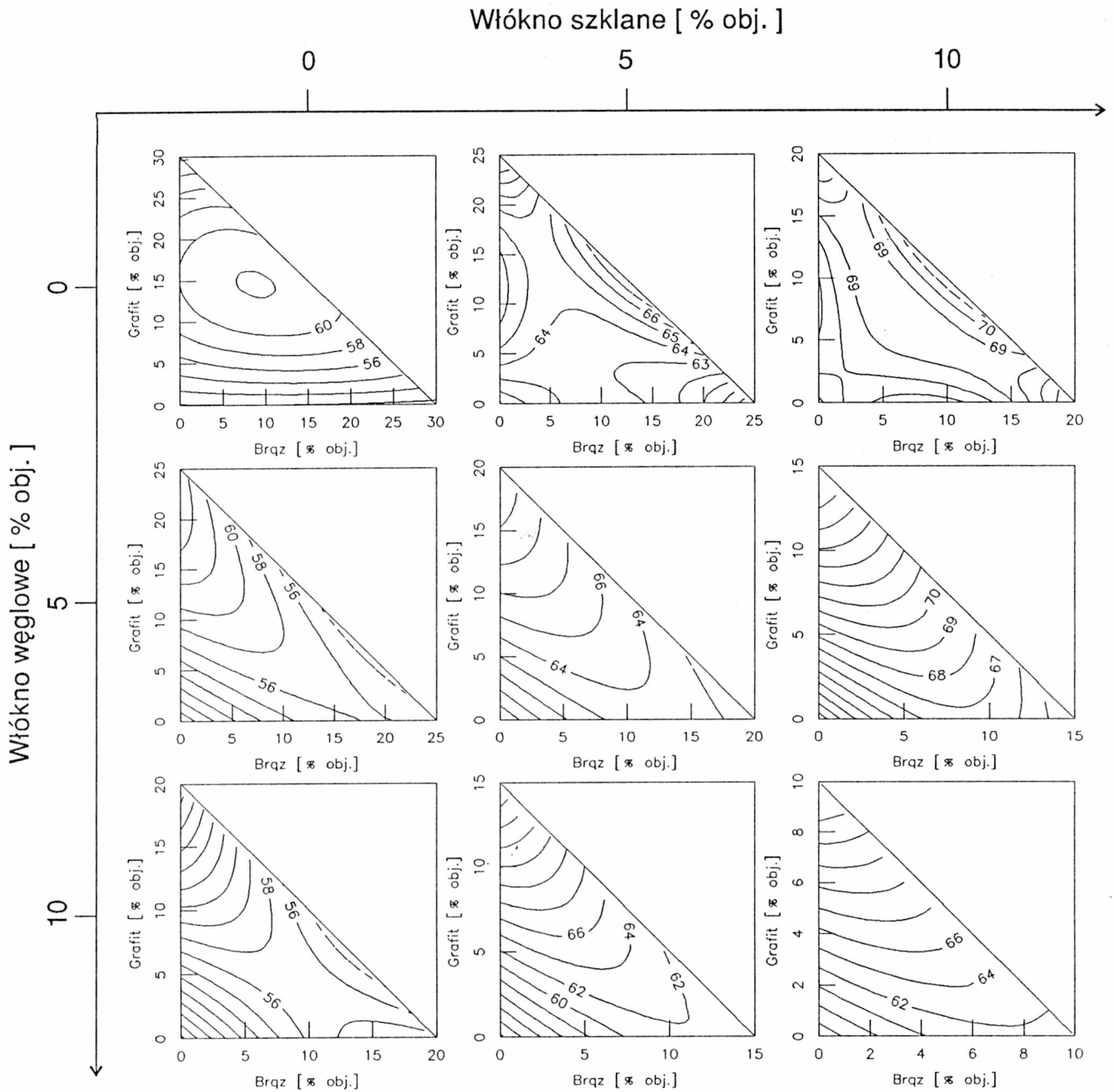
Rys.14 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających intensywność zużycia liniowego I_{zl} [$\mu\text{m/km}$] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach brązu i grafitu dla $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$



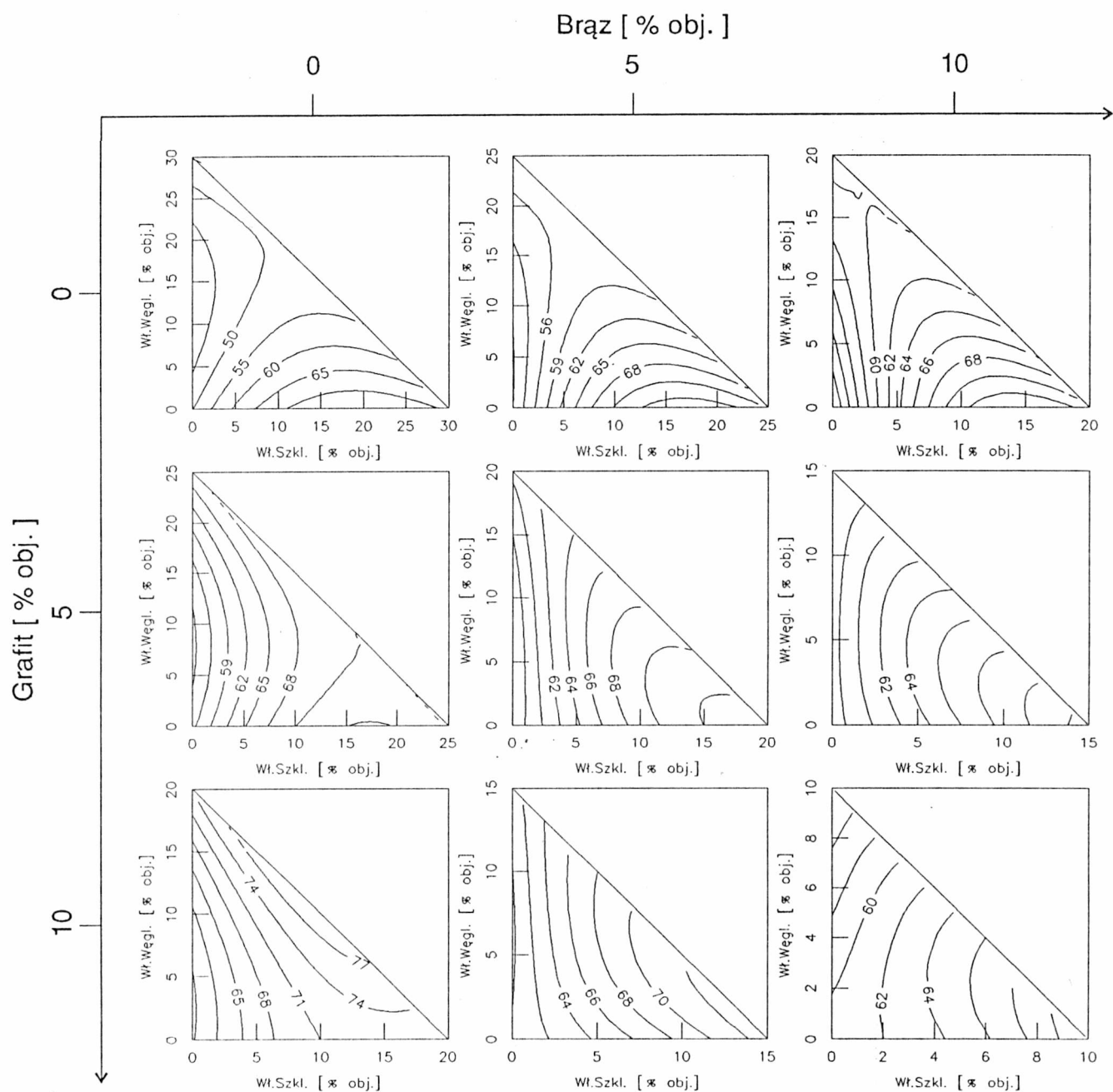
Rys.15 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających wartość współczynnika tarcia μ w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach włókna szklanego i włókna węglowego dla $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$



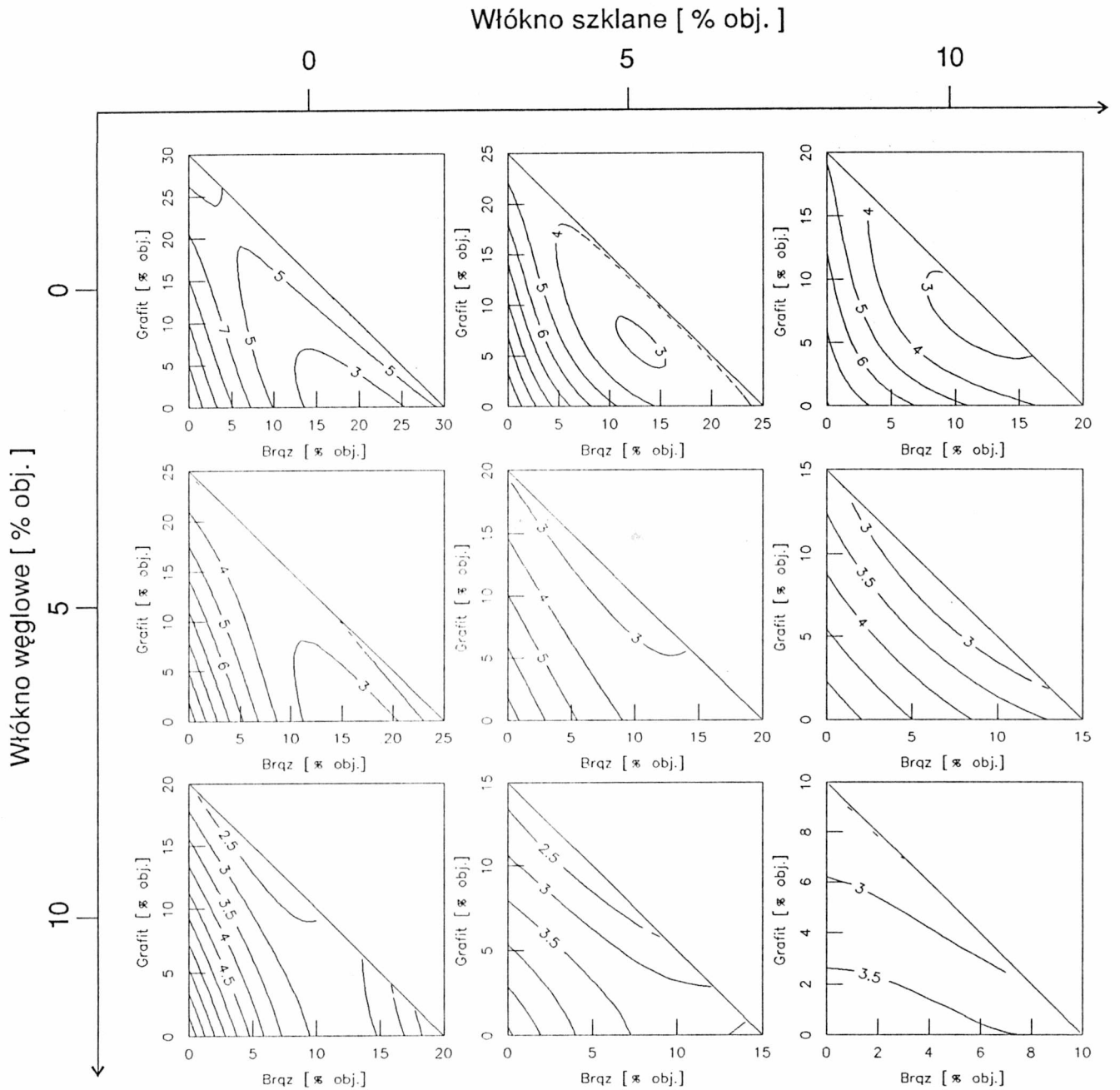
Rys.16 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających wartość współczynnika tarcia μ w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach brązu i grafitu dla $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$



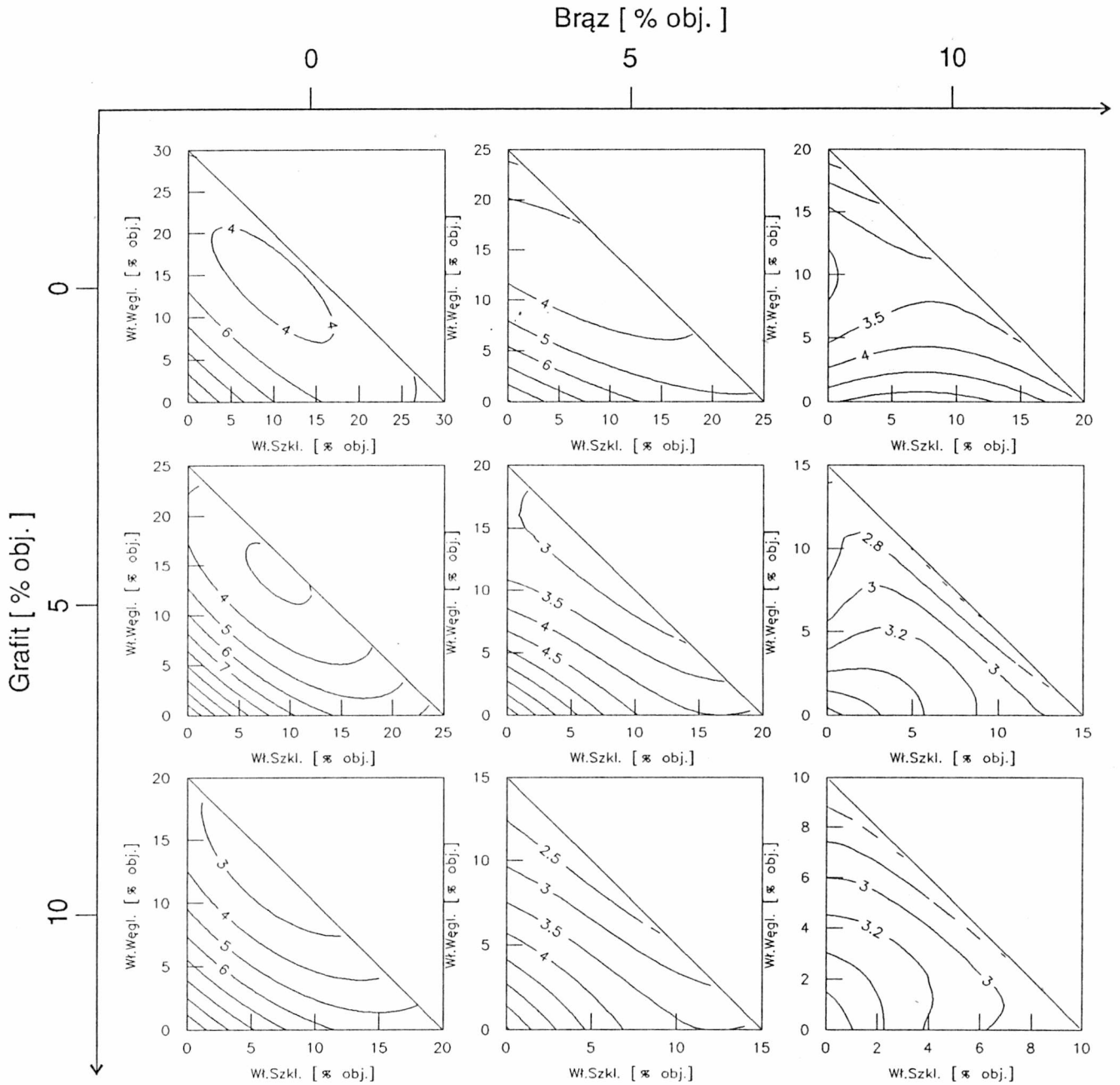
Rys.17 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających temperaturę tarcia T_k [°C] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach włókna szklanego i włókna węglowego dla $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s



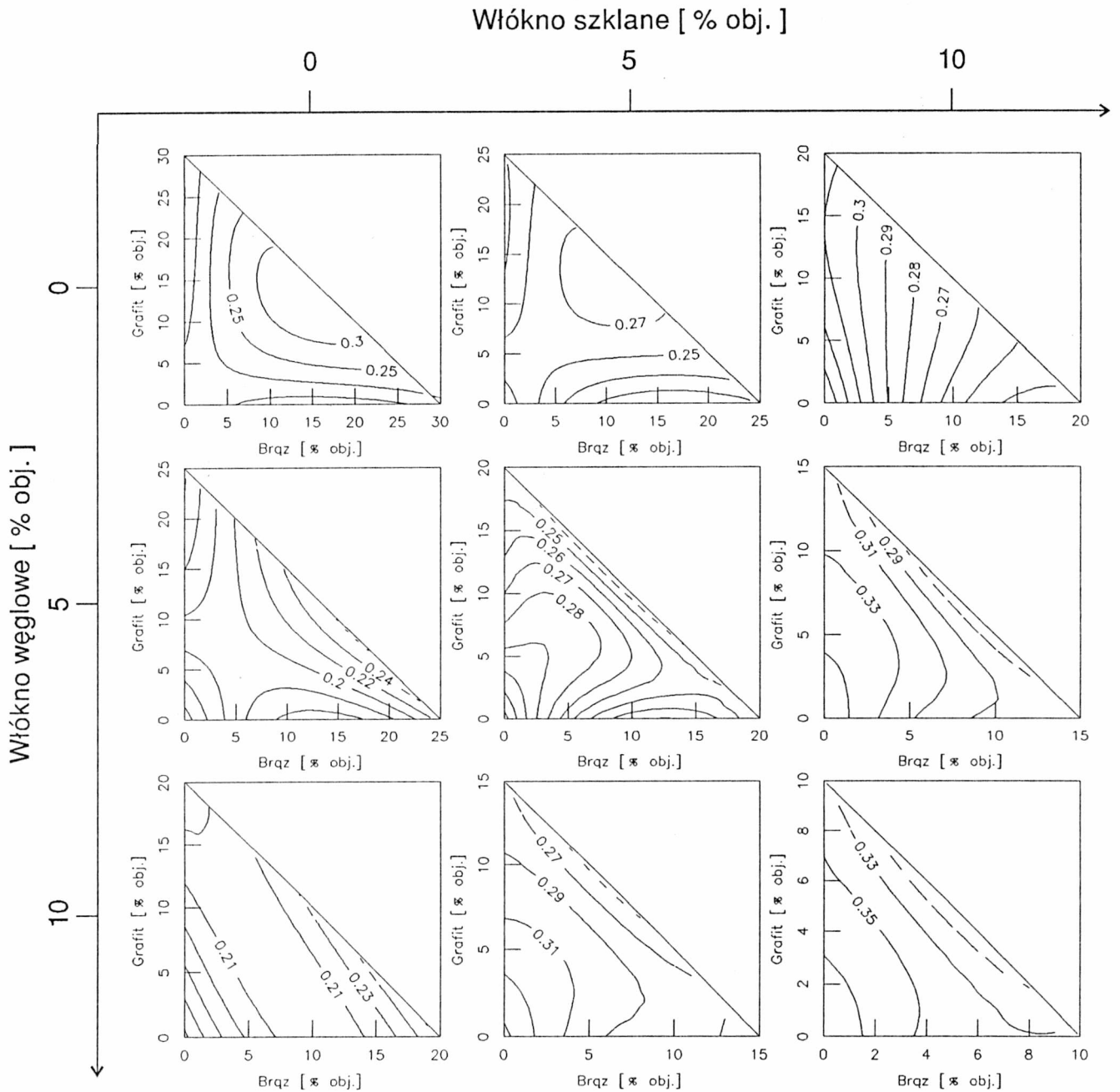
Rys.18 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających temperaturę tarcia T_k [°C] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach brązu i grafitu dla $p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s



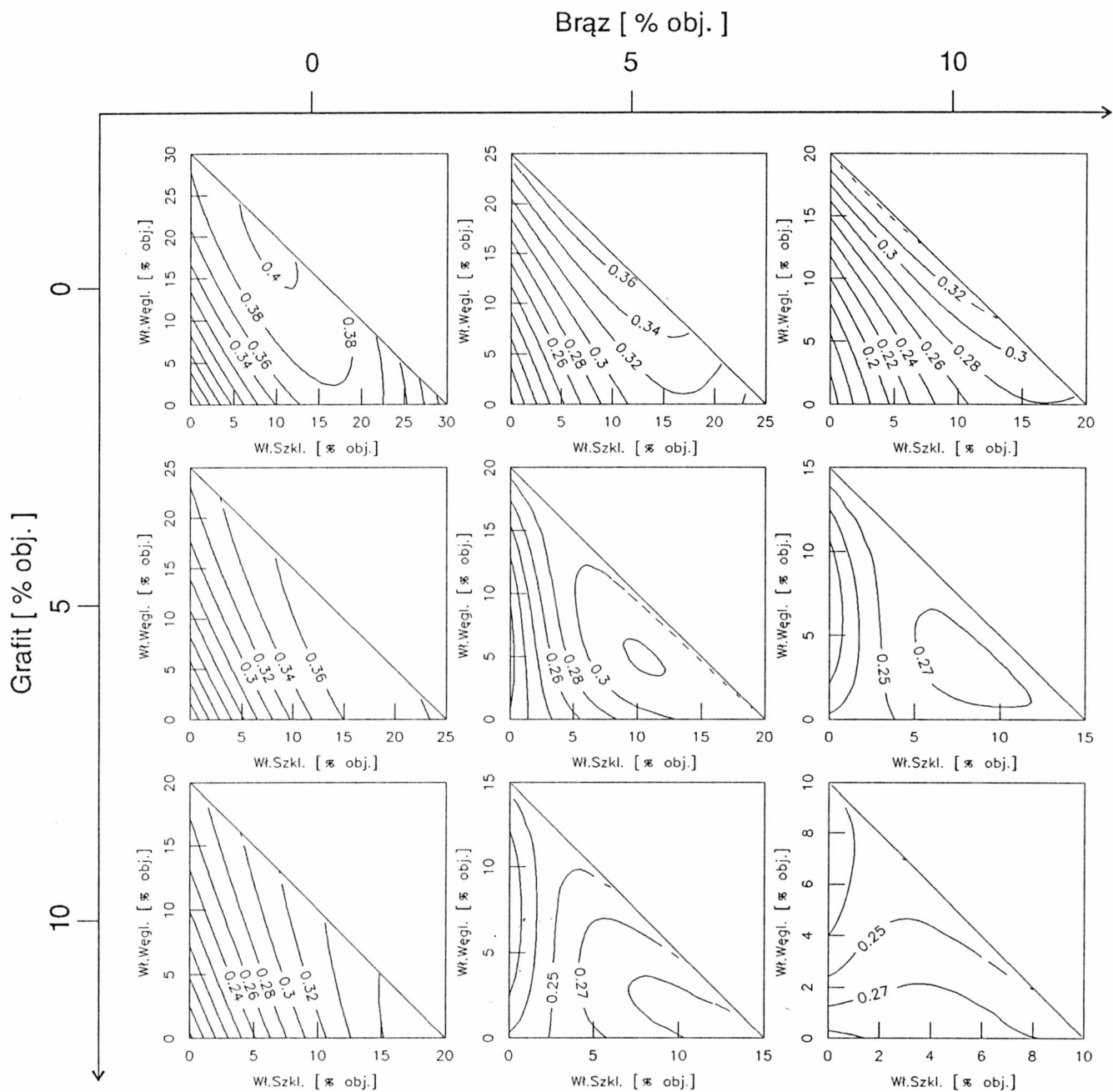
Rys.19 Zestaw wykresów warstwicowych przedstawiających intensywność zużycia liniowego Izl [$\mu\text{m}/\text{km}$] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach włókna szklanego i włókna węglowego dla $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$



Rys.20 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających intensywność zużycia liniowego I_{zl} [$\mu\text{m/km}$] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach brązu i grafitu dla $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

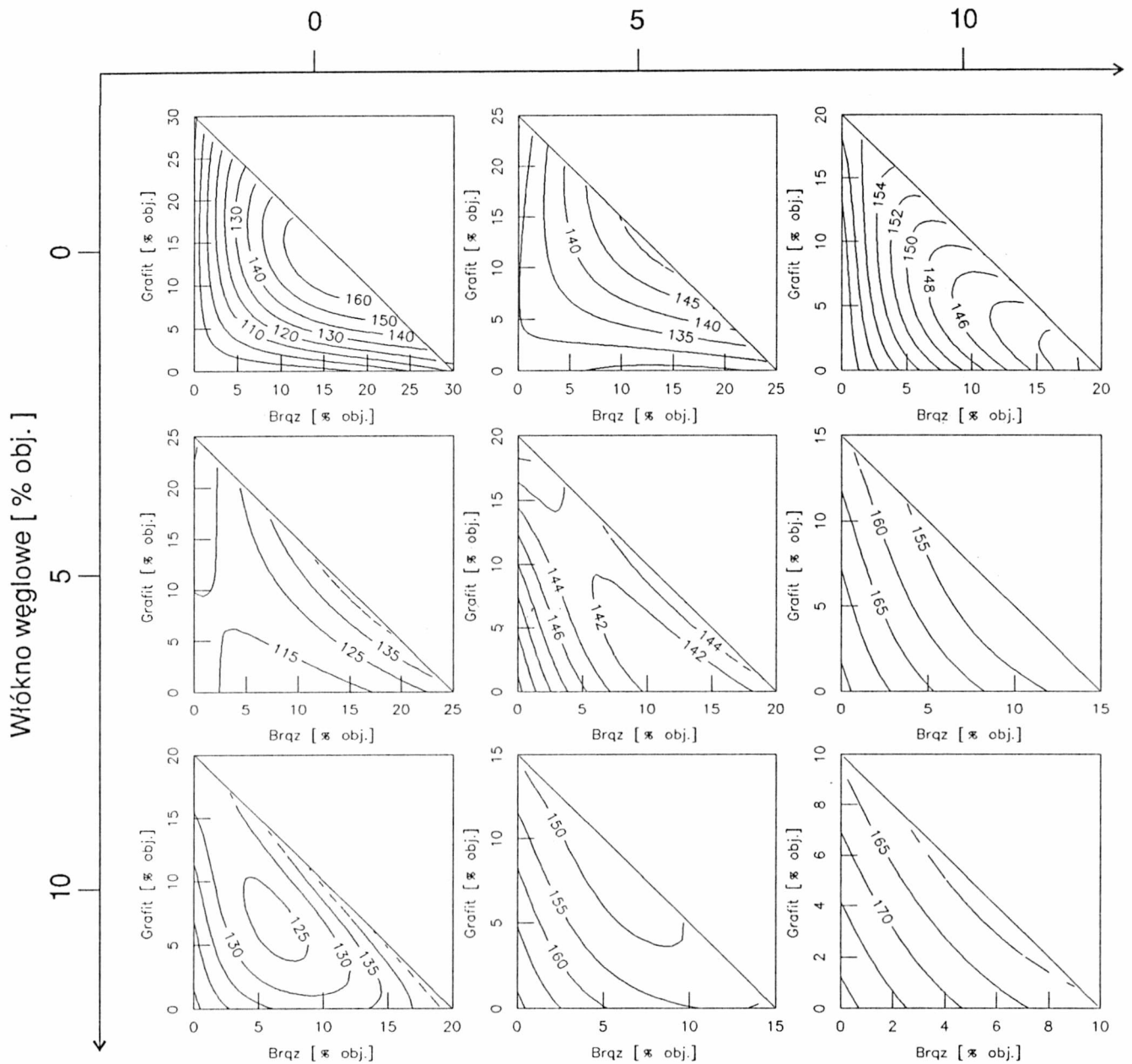


Rys.21 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających wartość współczynnika tarcia μ w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach włókna szklanego i włókna węglowego dla $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

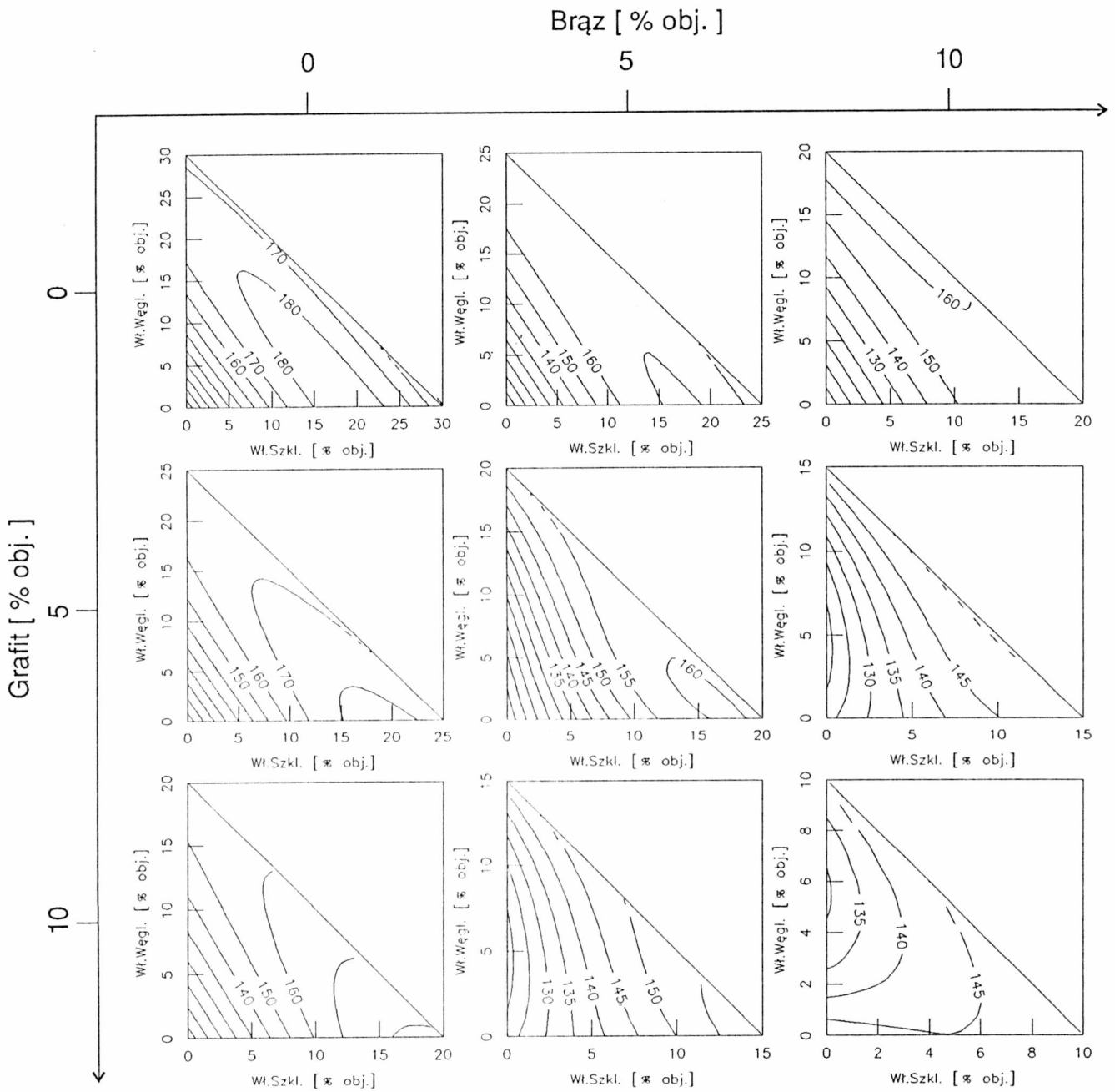


Rys.22 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających wartość współczynnika tarcia μ w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach brązu i grafitu dla $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

Włókno szklane [% obj.]



Rys.23 Zestaw wykresów warstwicowych przedstawiających temperaturę tarcia T_k [°C] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach włókna szklanego i włókna węglowego dla $p = 2.5$ MPa, $v = 1.5$ m/s



Rys.24 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających temperaturę tarcia T_k [°C] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach brązu i grafitu dla $p = 2.5$ MPa, $v = 1.5$ m/s

4.4. Badania wytrzymałościowe

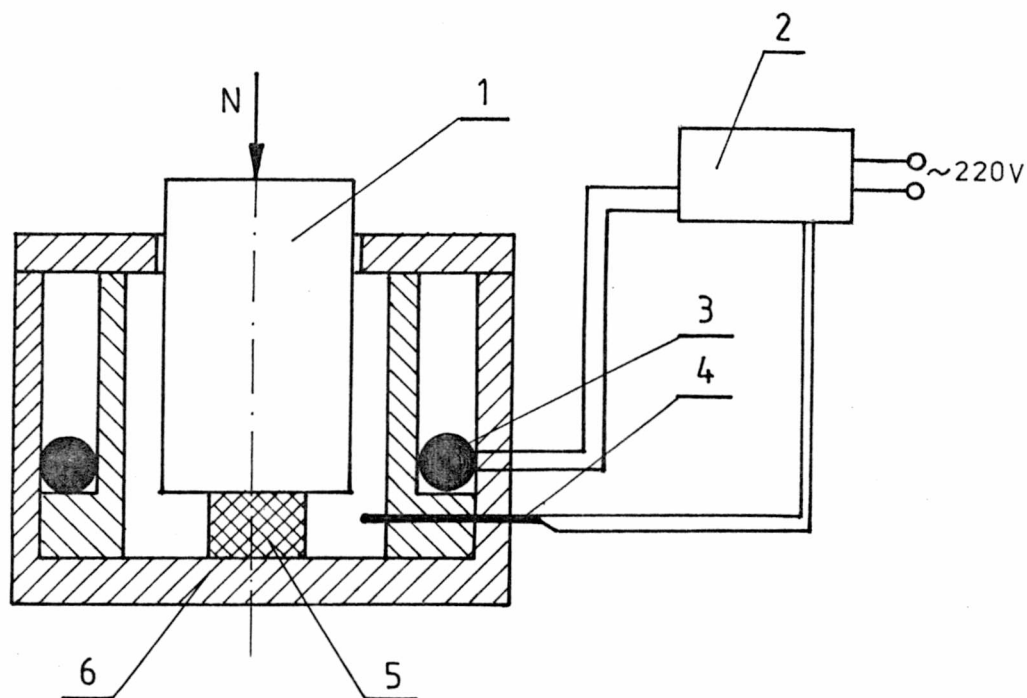
Celem tych badań było określenie wpływu wypełniaczy na własności wytrzymałościowe kompozytów PTFE przy ściskaniu w temperaturze otoczenia, a także określenie wielkości odkształceń plastycznych przy danym nacisku jednostkowym ($p = 1 \text{ MPa}$ i $p = 2.5 \text{ MPa}$) w temperaturze podwyższonej odpowiadającej średniej temperaturze przeciwelementu podczas procesu tarcia. Na podstawie wyników tych ostatnich badań można stwierdzić jaki udział mają odkształcenia plastyczne w mierzonej podczas badań tribologicznych wielkości zużycia liniowego.

4.4.1. Warunki badań

Badania wytrzymałościowe na ściskanie zostały wykonane w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej. Warunki badań zostały określone zgodnie z zaleceniami Polskiej Normy PN-83/C-89031 oraz PN-82/C-89051 (z wyjątkiem proporcji wymiarowych próbek). Prędkość odkształcania wynosiła 0.2 mm/min , temperatura otoczenia $T_o = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Badania przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej "INSTRON" model 1126. Do badań wykorzystano próbki o wymiarach ($\phi 8 \times 8 \text{ mm}$) i składach identycznych do próbek używanych w badaniach tribologicznych.

Badania wytrzymałościowe mające na celu określenie wielkości odkształceń plastycznych przy zadanych wielkościach nacisku jednostkowego w podwyższonej temperaturze otoczenia przeprowadzono w Instytucie Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej w skonstruowanej specjalnie do tego celu komorze cieplnej

(rys. 25). Do badań wykorzystano próbki o składzie i wymiarach identycznych jak w badaniach tribologicznych i wytrzymałościowych. Badania przeprowadzono w dwóch wariantach nacisku i temperatury.



Rys.25 Schemat komory cieplnej

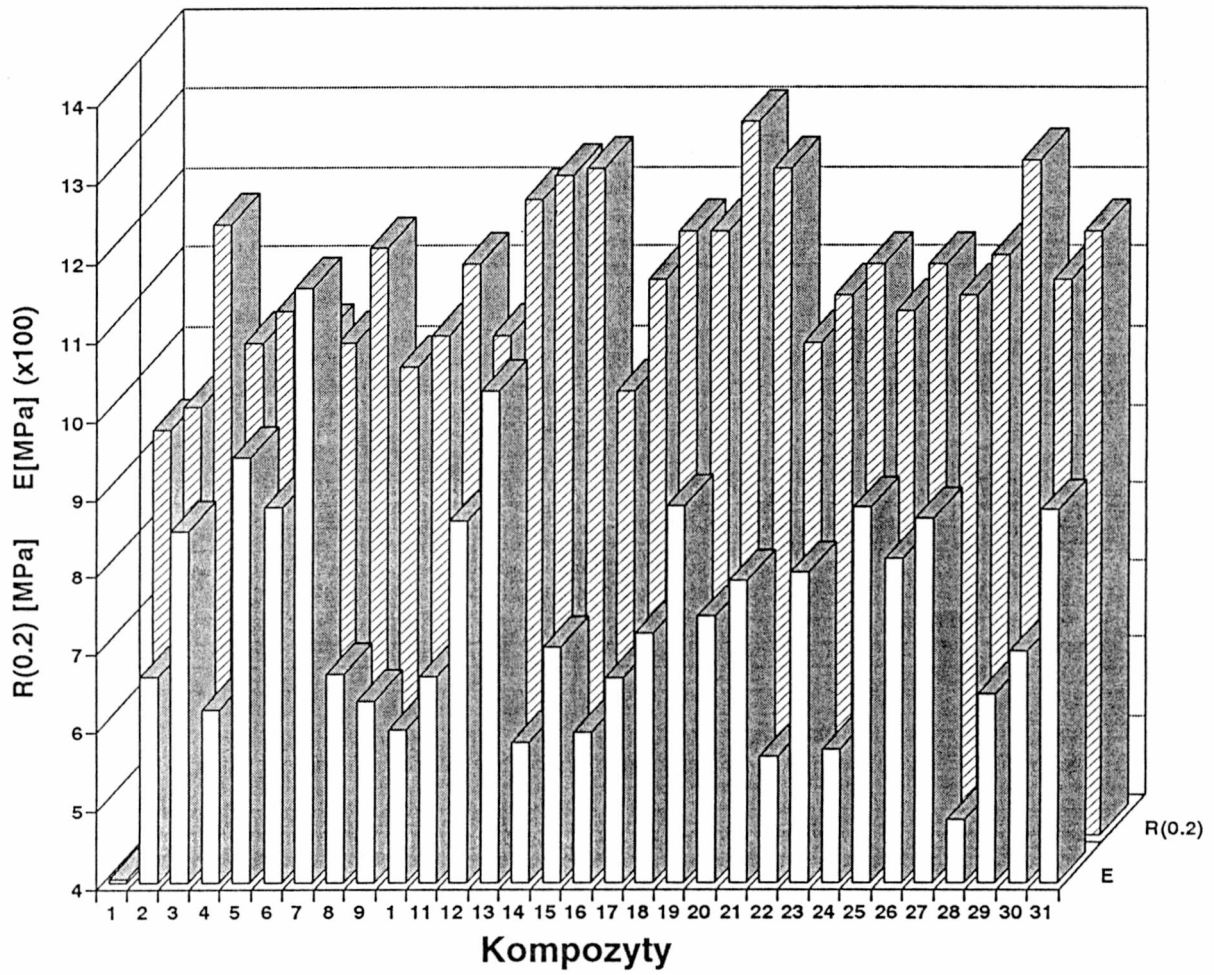
- 1 - stempel, 2 - układ termoregulacji, 3 - grzałka,
4 - termopara, 5 - próbka kompozytu, 6 - obudowa

4.4.2. Wyniki badań

Wyniki badań wytrzymałościowych otrzymano w formie zarejestrowanych na papierze przebiegów zmiany siły od odkształcenia

(układ $F(\Delta l)$). Dla każdego z badanych kompozytów wykonano określoną liczbę pomiarów wynikającą z minimalnej statystycznie liczebności próby [8]. Wynosiła ona zwykle minimum cztery pomiary. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono, korzystając z metod przedstawionych w pracy T. Broniewskiego i in. [13], dla każdego badanego materiału średnie wartości umownej granicy wytrzymałości na ściskanie $R_{0.2}$, modułu sprężystości przy ściskaniu E oraz wielkość względnych odkształceń całkowitych ϵ przy obciążeniu próbki równym umownej granicy wytrzymałości na ściskanie. Obliczone na podstawie wyników pomiarów wartości tych wielkości przedstawia tabela 8 i rys. 26.

W celu pełniejszej analizy wpływu wypełniaczy na własności wytrzymałościowe kompozytów PTFE wyznaczono funkcje regresji opisujące zależność umownej granicy wytrzymałości na ściskanie $R_{0.2}$ i modułu sprężystości przy ściskaniu E od udziału poszczególnych wypełniaczy w kompozytach. Jako funkcję regresji przyjęto uproszczone wielomiany zredukowane stopnia piątego, których postać przedstawiono w punkcie 4.3.3. Współczynniki wielomianów wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów i przedstawiono je wraz z wielkościami statystycznymi w tabeli 9. Uzyskane wartości współczynników korelacji oraz testu F-Snedecora znacznie przekraczają wartości krytyczne (dla $\alpha = 0.01$ $F_{kr} = 3.67$), co nie daje podstaw do odrzucenia otrzymanych funkcji jako nieprawidłowo opisujących wyniki doświadczeń ze statystycznego punktu widzenia. Wykorzystując funkcje regresji zbudowano zestawy wykresów przestrzennych warstwicznych (Rys. 27÷30). Ułatwiają one analizę wpływu poszczególnych wypełniaczy na własności wytrzymałościowe przy ściskaniu kompozytów PTFE.



Rys.26. Zestawienie wyników badań wytrzymałościowych na ściskanie kompozytów PTFE w temperaturze otoczenia $T_0 = 22^\circ\text{C}$

Tabela 8

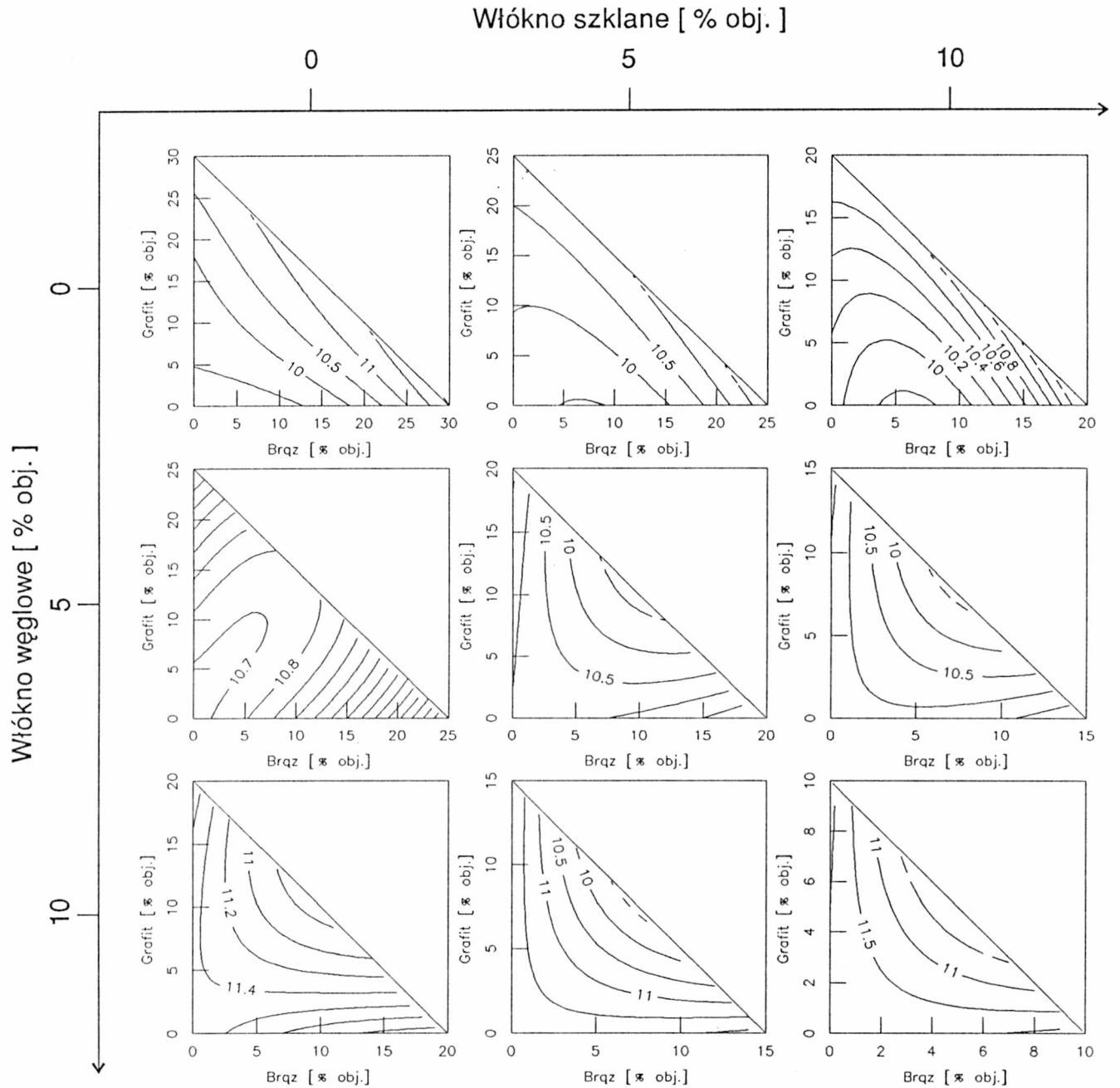
Zestawienie wyników badań wytrzymałościowych na ściskanie dla kompozytów na bazie krajowego PTFE (Tarflenu)

Lp.	Materiał	Umow.granica wytrzym. na ściskanie $R_{0.2}$ [MPa]	Odkoszt.wzgl. całkowite dla $R_{0.2}$ ϵ [%]	Moduł spręż. wzdłużnej przy ścisk. E [MPa]
1	PTFE (czysty)	9.2	2.49	405
2	TB42	9.5	1.65	662
3	TB64	11.8	1.60	850
4	TG15	10.3	1.87	620
5	TG31	10.7	1.35	947
6	TS17	10.4	1.38	882
7	TS33	10.3	1.09	1161
8	TW12	11.5	1.93	665
9	TW25	10.0	1.79	631
10	TB31G8	10.4	1.95	595
11	TB42G11	11.3	1.92	662
12	TB31S9	10.4	1.41	864
13	TB41S12	12.1	1.38	1031
14	TB32W6	12.4	2.36	579
15	TB43W8	12.5	1.99	700
16	TG10S11	9.7	1.86	591
17	TG15S17	11.1	1.88	660
18	TG11W8	11.7	1.83	718
19	TG16W12	11.7	1.53	883
20	TS12W8	13.1	1.98	739
21	TS17W12	12.5	1.82	785
22	TB25G6S7	10.3	2.04	561
23	TB31G8S9	10.9	1.58	795
24	TB25G6W5	11.3	2.18	570
25	TB42G8W6	10.7	1.41	881
26	TB25S7W5	11.3	1.60	815
27	TB31S9W6	10.9	1.47	866
28	TG8S9W6	11.4	2.56	480
29	TG10S12W8	12.6	2.17	641
30	TB21G5S6W4	11.1	1.81	694
31	TB25G6S7W5	11.7	1.55	877

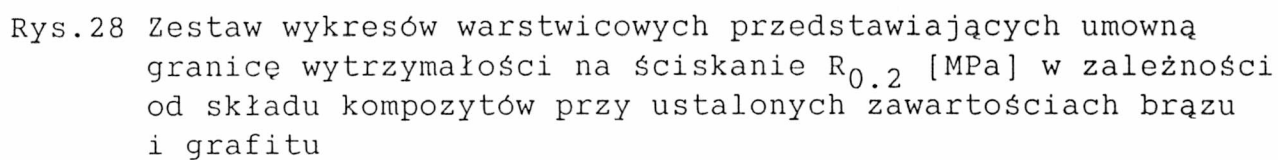
Tabela 9

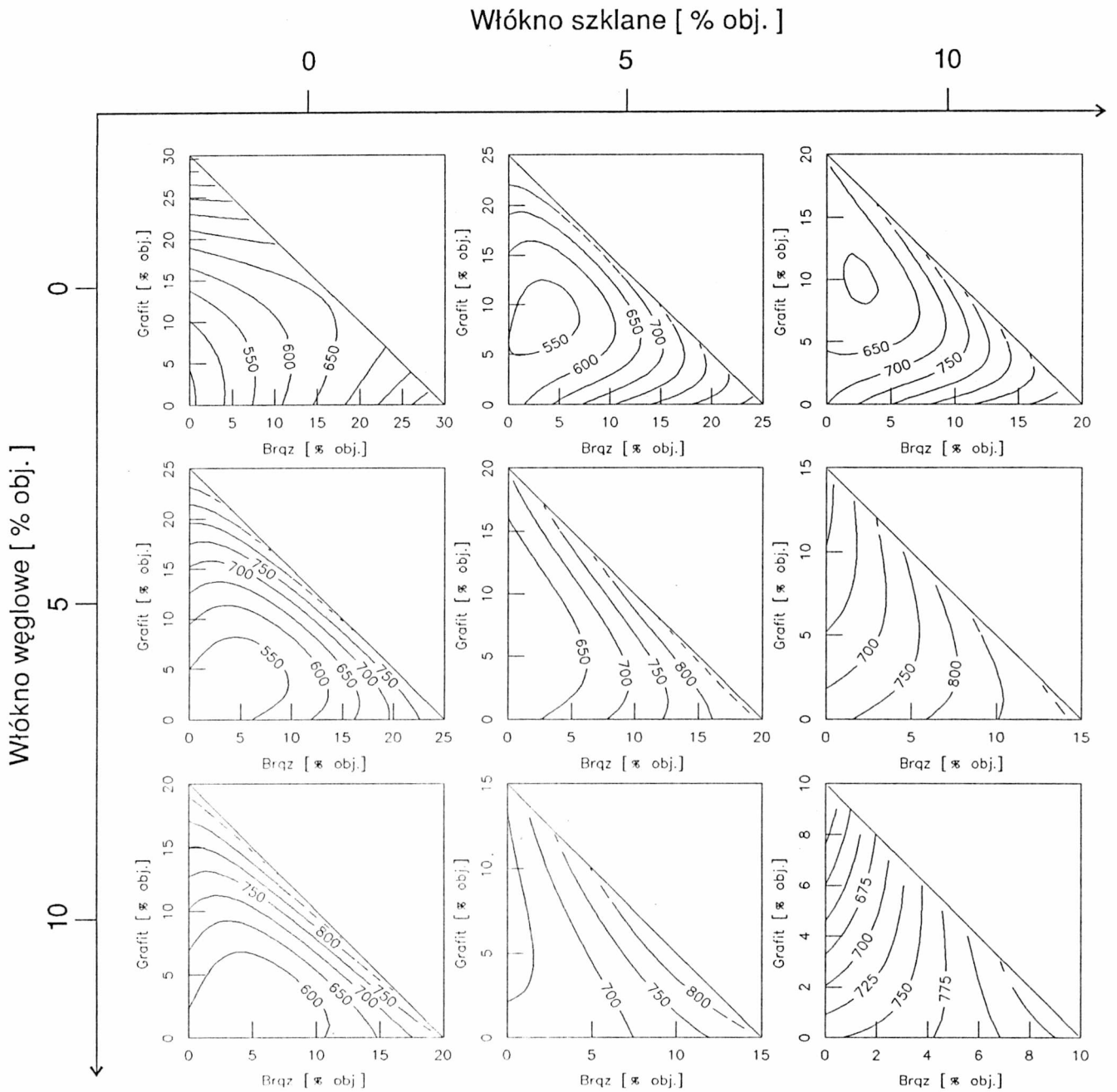
Wartości współczynników funkcji regresji opisujących wyniki badań wytrzymałościowych na ściskanie w temperaturze otoczenia $T_0 = 22^\circ\text{C}$

Współczynnik	Wartości współczynników funkcji opisującej:		
	$R_{0.2}$ [MPa]	ϵ [%]	E [MPa]
a_1	0.094283	0.024120	4.390871
a_2	0.504014	0.101230	13.395143
a_3	0.231083	-0.044569	62.588559
a_4	0.031843	0.039369	24.166499
a_5	-0.504093	0.005133	-15.839057
a_6	-0.004636	-0.001472	0.064933
a_7	-0.001278	0.000457	-0.580953
a_8	0.001440	-0.000853	0.068372
a_9	0.008908	-0.000029	0.385038
a_{10}	-0.020786	-0.002685	-1.420159
a_{11}	0.038399	0.010709	-2.006067
a_{12}	-0.037302	-0.024428	5.418563
a_{13}	0.000264	0.003117	-1.912821
a_{14}	0.005509	-0.000059	0.359402
a_{15}	0.007978	0.001451	-0.510084
a_{16}	0.000290	0.000067	0.004841
a_{17}	-0.000534	-0.000158	0.030782
a_{18}	0.000585	0.000360	-0.079311
a_{19}	0.002775	-0.006559	2.903524
a_{20}	0.004093	-0.004142	2.490655
a_{21}	0.000249	0.000519	-0.153166
a_{22}	-0.000044	0.000090	-0.040278
a_{23}	-0.000075	0.000053	-0.033447
a_{24}	-0.000349	0.001253	-0.473248
a_{25}	-0.0000499	-0.000019	0.007072
Współczynnik korelacji R	0.999076	0.99789	0.99889
Wartość testu F-Snedecora	129.7	56.86	108.2

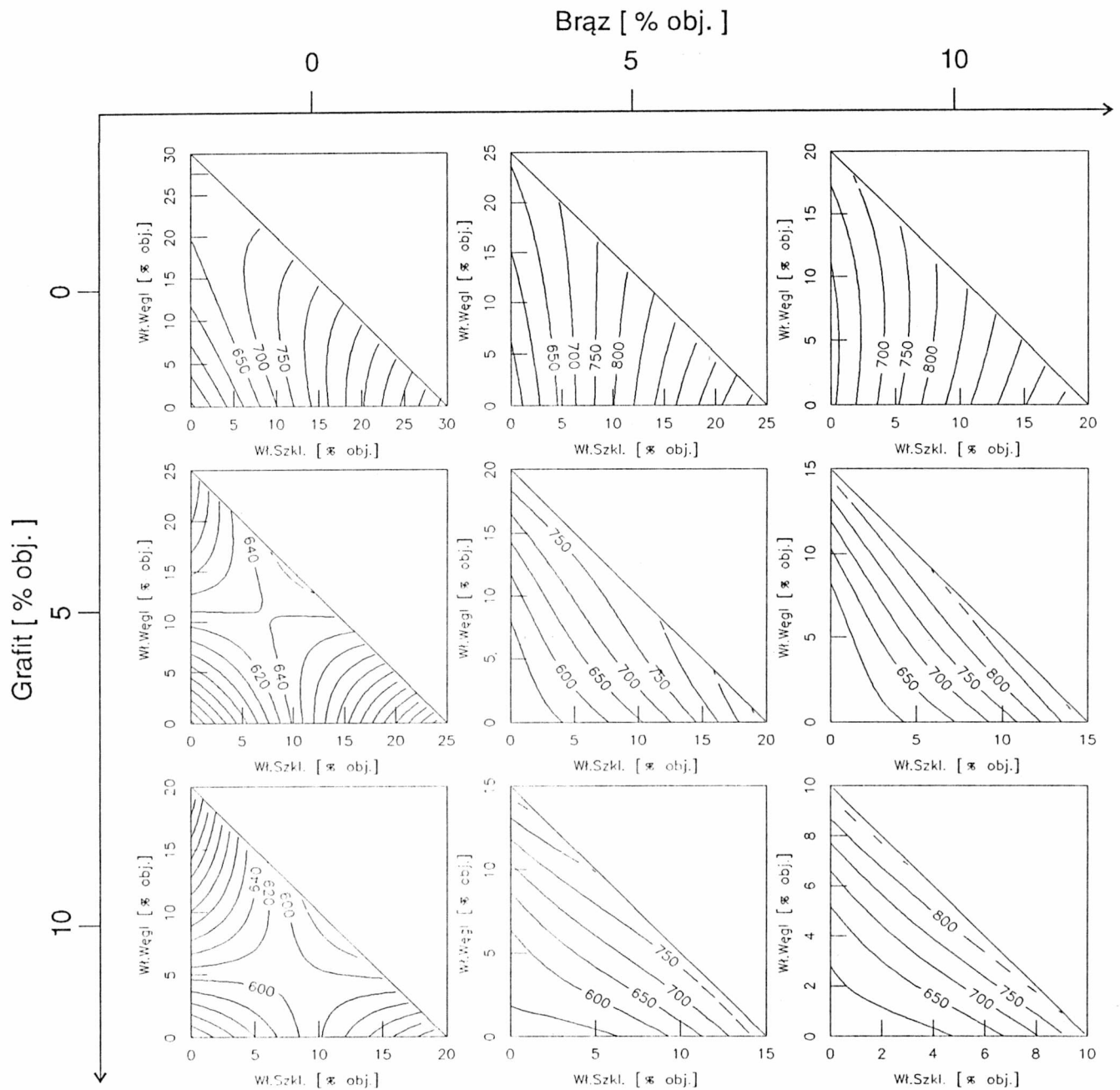


Rys.27 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających umowną granicę wytrzymałości na ściskanie $R_{0.2}$ [MPa] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach włókna szklanego i włókna węglowego





Rys.29 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających moduł sprężystości przy ściskaniu E [MPa] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach włókna szklanego i włókna węglowego



Rys.30 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających moduł sprężystości przy ściskaniu E [MPa] w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach brązu i grafitu.

Na podstawie uzyskanych wyników można przedstawić następujące spostrzeżenia:

- 1) Dla wszystkich kompozytów umowna granica wytrzymałości na ściskanie ulega nieznacznemu podwyższeniu po wprowadzeniu wypełniaczy do materiału bazowego i mieści się w granicach od 9.2 (PTFE) do 13.1 MPa (PTFE + 15% wł.szkl.+15% wł.węgl.). Największy wpływ na podwyższenie tej granicy ma włókno węglowe, którego optymalna pod tym względem zawartość wynosi ok.15% obj. (rys.27). Również zwiększanie ilości brązu w kompozycie, w którym nie występuje włókno węglowe, powoduje zwiększenie wartości umownej granicy wytrzymałości na ściskanie (rys.28). Podobnie oddziałuje grafit, który tak jak brąz podwyższa umowną granicę wytrzymałości na ściskanie w kompozytach nie zawierających włókna węglowego (rys.28). Włókno szklane praktycznie w niewielkim stopniu wpływa na wartość umownej granicy wytrzymałości na ściskanie. Należy przy tym zauważyć, że w kompozytach zawierających sumarycznie powyżej 10% wypełniaczy włóknistych zmiana zawartości wypełniaczy dyspersyjnych (brąz, grafit) tylko nieznacznie zmienia wartość umownej granicy na ściskanie (różnice wynoszą do 2 MPa).
- 2) Wprowadzenie wypełniaczy do PTFE powoduje zawsze zwiększenie modułu sprężystości wzdłużnej przy ściskaniu uzyskanych kompozytów od 405 MPa dla PTFE do 1160 dla PTFE + 30% wł.szkl. Największy wpływ na wartość modułu sprężystości ma włókno szklane (rys.29). Zwiększanie jego zawartości w kompozycie powoduje zawsze wzrost wartości modułu sprężystości. Włókno węglowe w mniejszym stopniu wpływa na wartość modułu sprężystości, a nawet w przypadku braku grafitu w kompozycie i występowaniu brązu

w ilości powyżej 5%, jego wpływ na wartość tego modułu praktycznie nie istnieje (rys.29). Grafit podwyższa wartość modułu sprężystości, przy czym jego oddziaływanie pod tym względem jest większe w przypadku, gdy jego zawartość w kompozycie przekracza 15% (rys.30). Ponadto występowanie grafitu w kompozycie zwiększa oddziaływanie pod tym względem włókna węglowego (rys.29). Brąz również podwyższa wartość modułu sprężystości kompozytów przy ściskaniu. Jednakże jego oddziaływanie pod tym względem jest mniejsze niż wypełniaczy włóknistych przy podobnej zawartości tego wypełniacza w kompozycie (rys.29, 30).

W celu określenia wielkości odkształceń plastycznych badanych kompozytów w podobnych warunkach obciążenia i temperatury przeprowadzono pomiary odkształceń plastycznych próbek kompozytów PTFE stosowanych w badaniach tribologicznych dla dwóch wariantów obciążenia i temperatury:

I wariant - nacisk jednostkowy $p = 1 \text{ MPa}$, temperatura $T = 50^{\circ}\text{C}$,
II wariant - nacisk jednostkowy $p = 2.5 \text{ MPa}$, temperatura $T = 150^{\circ}\text{C}$.
Wielkości nacisków dobrano tak, aby odpowiadały naciskom stosowanym podczas badań tribologicznych. Temperaturę ustalono na podstawie średniej wartości z temperatur tarcia jakie uzyskiwano podczas badań tribologicznych przy danym nacisku jednostkowym. Badania wielkości odkształceń plastycznych prowadzono przy trzech cyklach obciążenia próbki kompozytu. W trakcie każdego cyklu próbka kompozytu była umieszczana w komorze cieplnej i ogrzewana bez obciążenia do zadanej temperatury przez ok. 30 min. Następnie obciążana zadaniem naciskiem i przetrzymywana w tych warunkach przez następne 30 min., po czym była wyjmowana z komory i studzona w powietrzu do

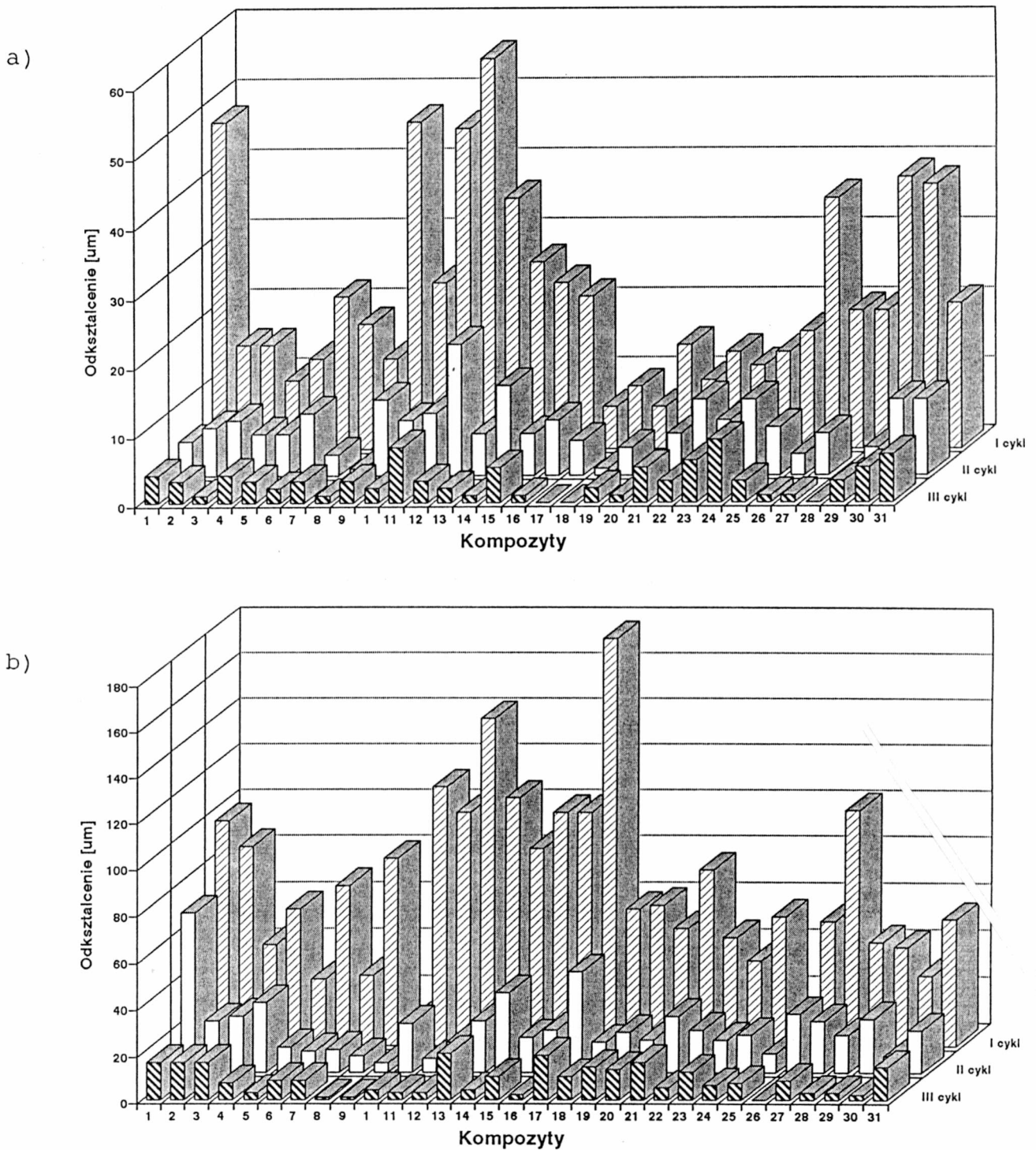
temperatury otoczenia. Po ostygnięciu próbki, mierzono za pomocą pasometru (z dokładnością $1\text{ }\mu\text{m}$) różnicę jej wysokości w porównaniu z wymiarem początkowym (przed obciążeniem). Po przeprowadzeniu pomiarów próbkę umieszczano ponownie w komorze cieplnej i poddawano kolejnemu cyklowi obciążenia. Zestawienie średnich wartości uzyskanych wyników przedstawiono w tabeli 10 oraz na rys.31.

Dla pierwszego wariantu obciążenia ($p = 1\text{ MPa}$, $T = 50^{\circ}\text{C}$) uzyskane wyniki cechował stosunkowo duży rozrzut mierzonych wartości odkształceń dla poszczególnych kompozytów. Duże wartości odkształceń uzyskane podczas pierwszego cyklu obciążenia związane są z dopasowywaniem się powierzchni próbki do naciskającej na nią powierzchni stempla urządzenia do badań wytrzymałościowych, a także z zanikaniem pod wpływem nacisku porowatości kompozytów. Podczas kolejnych cykli obciążania próbek kompozytów można zaobserwować pewne umacnianie się materiału. Wynika ono między innymi z wspomnianego wcześniej usuwania porowatości materiału i przeciwdziałającej odkształceniom plastycznym roli wypełniaczy. Uzyskaną ostatecznie podczas III cyklu obciążenia wielkości odkształceń mieszczącą się dla większości kompozytów w granicach od 1 do $6\text{ }\mu\text{m}$ można traktować, uwzględniając uzyskany rozrzut wyników oraz dokładność pomiaru ($1\text{ }\mu\text{m}$), w zasadzie jako wartość stałą wynoszącą ok. $3\text{ }\mu\text{m}$. Daje to podstawy do wyciągnięcia wniosku, że dla takich warunków obciążenia i temperatury wypełniacze praktycznie nie wpływają na wielkość odkształceń plastycznych, bądź też ich wpływ jest nieznaczny.

Tabela 10

Zestawienie wyników badań odkształceń plastycznych kompozytów PTFE dla I, II i III cyklu obciążenia

Lp.	Materiał	I wariant obciąż. p=1 MPa, T=50°C			II wariant obciąż. p=2.5 MPa, T=150°C		
		I	II	III	I	II	III
1	PTFE (czysty)	47	5	4	96	68	16
2	TB42	15	7	3	85	22	16
3	TB64	15	8	1	43	24	16
4	TG15	10	6	4	58	30	7
5	TG31	13	6	3	28	11	3
6	TS17	22	9	2	68	9	8
7	TS33	18	3	3	30	10	8
8	TW12	13	1	1	80	7	1
9	TW25	47	11	3	11	4	1
10	TB31G8	24	8	2	111	21	4
11	TB42G11	46	9	8	100	6	3
12	TB31S9	56	19	3	141	13	3
13	TB41S12	36	6	2	106	22	20
14	TB32W6	27	13	1	84	34	4
15	TB43W8	24	6	5	100	15	10
16	TG10S11	22	8	1	100	18	2
17	TG15S17	6	5	1	176	43	19
18	TG11W8	9	1	1	58	13	10
19	TG16W12	6	4	2	60	17	14
20	TS12W8	15	1	1	50	14	13
21	TS17W12	10	6	5	75	24	16
22	TB25G6S7	14	11	3	46	18	5
23	TB31G8S9	12	8	6	36	14	12
24	TB25G6W5	14	11	9	55	16	6
25	TB42G8W6	17	7	3	10	8	7
26	TB25S7W5	36	3	1	53	25	1
27	TB31S9W6	20	6	1	101	22	8
28	TG8S9W6	20	1	1	44	16	3
29	TG10S12W8	39	4	3	42	23	3
30	TB21G5S6W4	38	11	5	30	7	2
31	TB25G6S7W5	21	11	7	54	18	14



Rys.31. Zestawienie wyników badań odkształceń plastycznych (różnica wysokości w μm) kompozytów PTFE dla I, II i III cyklu obciążenia

a) $p = 1 \text{ MPa}$, $T = 50^\circ\text{C}$, b) $p = 2.5 \text{ MPa}$, $T = 150^\circ\text{C}$

Dla drugiego wariantu obciążenia i temperatury ($p=2.5$ MPa, $T=150^{\circ}\text{C}$) również obserwuje się zjawisko zmniejszania się wielkości odkształceń w kolejnych cyklach obciążenia wynikające z umocnienia materiału. Wielkości odkształceń plastycznych uzyskane podczas trzeciego cyklu obciążenia cechuje w tym przypadku większe zróżnicowanie w zależności od składu kompozytów. Świadczy to o wpływie wypełniaczy na wielkość tych odkształceń. Na podstawie uzyskanych wyników (rys.31 b) można przedstawić następujące spostrzeżenia dotyczące wpływu wypełniaczy na wielkość odkształceń plastycznych w porównaniu z czystym PTFE:

- 1) Włókno węglowe w największym stopniu zmniejsza wielkość odkształceń plastycznych (kompozyty 8, 9, 14, 26).
- 2) Włókno szklane nie jest pod tym względem tak efektywne jak włókno węglowe (kompozyty 6,7), ale w ilości do 10% obj. w połączeniu z grafitem lub brązem również zmniejsza wielkość odkształceń (kompozyty 12, 16, 22, 26)
- 3) Brąz występujący jako jedyny wypełniacz praktycznie nie zmienia wielkości odkształceń plastycznych w porównaniu do czystego PTFE (rys.45, kompozyty 2, 3). Występując z innymi wypełniaczami powoduje jednak zmniejszenie wielkości odkształceń (kompozyty 10, 11, 12, 26)
- 4) Grafit zmniejsza wielkość odkształceń plastycznych występując zarówno jako jedyny wypełniacz (kompozyty 4, 5) jak i wspólnie z innymi wypełniaczami (kompozyty 11, 12, 16, 22, 30) z wyjątkiem włókna węglowego. W tym ostatnim przypadku jednoczesne oddziaływanie na obniżenie wielkości odkształceń obu wypełniaczy jest niewielkie w porównaniu z czystym PTFE (kompozyty 18, 19).

Poza powyższymi spostrzeżeniami należy stwierdzić, że odkształcenia plastyczne będą miały miejsce zawsze podczas obciążania siłami ściskającymi kompozytów PTFE zwłaszcza w podwyższonej temperaturze. Zwykle takie warunki występują podczas procesu tarcia. Jeżeli jako miarę wielkości zużycia liniowego elementów biorących udział w procesie tarcia przyjmie się zmianę ich wymiarów w kierunku prostopadłym do kierunku ślizgania to odkształcenia plastyczne będą zawsze miały swój udział w wartości tego zużycia. Udział ten zależy jednak od wielkości nacisku, czasu trwania procesu tarcia oraz wymiarów elementu (w kierunku oddziaływania siły ściskającej) wykonanego z kompozytu polimerowego. Oczywiście jest, że im grubszy jest element wykonany z kompozytu tym większe będą odkształcenia plastyczne. Ponadto udział odkształceń plastycznych w zużyciu liniowym będzie większy przy dużych naciskach i krótkiej drodze tarcia (np. przy krótkotrwałych obciążeniach kompozytów lub małych prędkościach ślizgania). W tym przypadku ilość usuniętego materiału w wyniku procesu zużycia będzie proporcjonalnie mała w stosunku do wielkości odkształceń plastycznych.

4.5. Badania rentgenograficzne

Celem badań rentgenograficznych było określenie wpływu wypełniaczy na stopień krystaliczności PTFE w kompozytach po ich przetworstwie oraz określenie zmiany stopnia krystaliczności w wyniku tarcia kompozytów po stali w dwóch wariantach warunków tarcia.

Jako stopień krystaliczności rozumiany jest udział fazy krystalicznej w całkowitej objętości polimeru. Wykorzystując metody rentgenograficzne można określić wskaźnik krystaliczności (względny stopień krystaliczności) proporcjonalny do stopnia krystaliczności. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizę zmian wartości tego wskaźnika w zależności od składu kompozytu zarówno przed jak i po procesie tarcia.

Większość własności mechanicznych PTFE ulega pogorszeniu wraz ze wzrostem ilości fazy krystalicznej [61]. Wynika to z lamelarnej budowy fazy krystalicznej oraz łatwego poślizgu pomiędzy warstwami w kryształitach PTFE. Oznacza to, że ilość fazy krystalicznej PTFE może wpływać m.in. na właściwości ślizgowe (np. odporność na zużycie). Istotnym jest więc określenie w jaki sposób wypełniacze wpływają na ilość tej fazy w kompozytach.

Ilość fazy krystalicznej zależy od szybkości chłodzenia polimeru i jest ona tym większa im wolniej przebiegało chłodzenie. Maksymalną szybkość krystalizacji obserwuje się w temperaturze 310-315 °C. W temperaturze poniżej 260 °C i pod ciśnieniem atmosferycznym zawartość fazy krystalicznej w PTFE praktycznie nie zmienia się [61].

4.5.1. Warunki badań

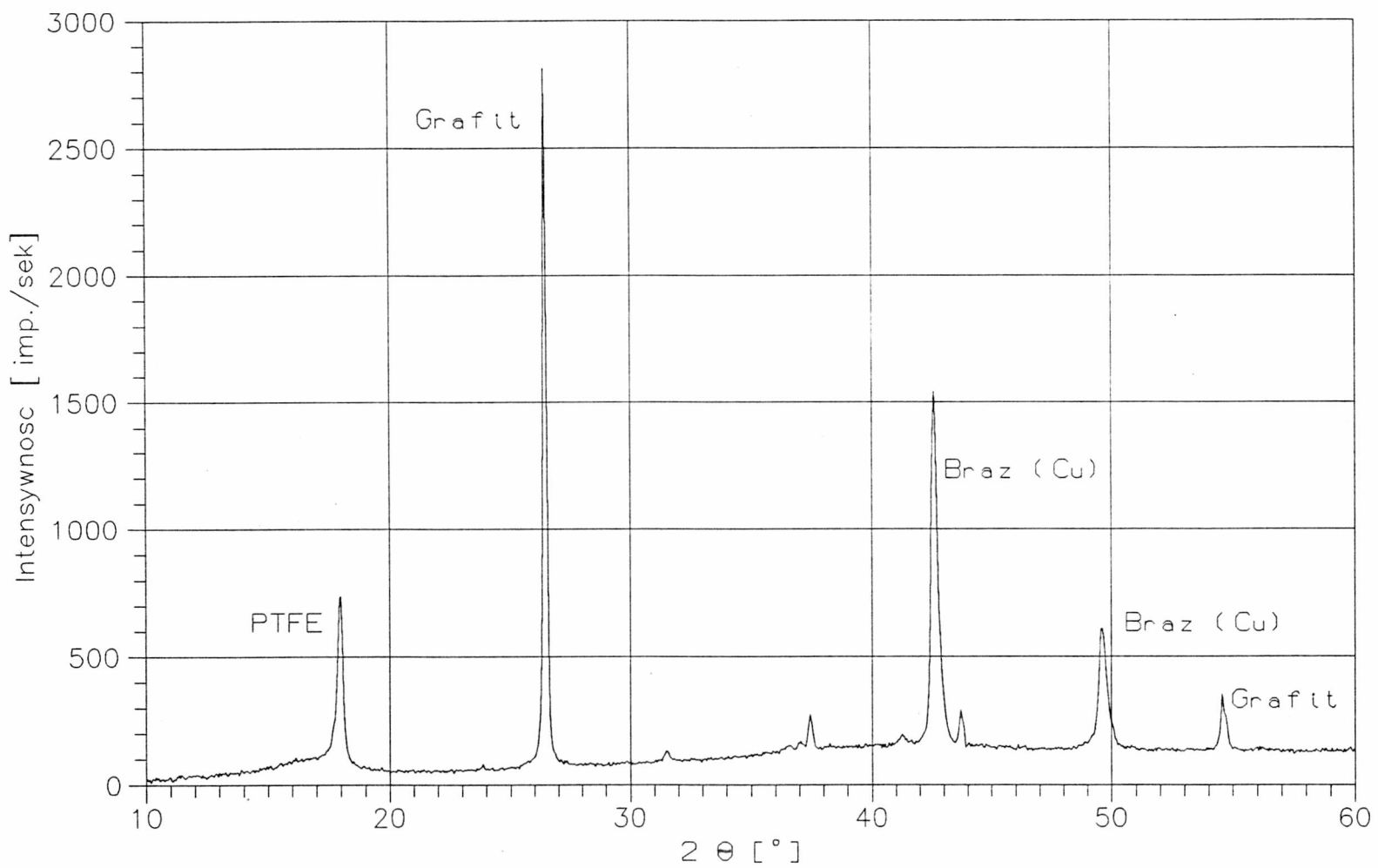
Badania rentgenograficzne przeprowadzono w Pracowni Rentgenograficznej Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej. Zostały one wykonane na dyfraktometrze rentgenowskim URD-6 sprzężonym z generatorem promieniowania rtg IRIS-5. Wykorzystano promieniowanie lampy z anodą miedzianą CuK filtrowane folią niklową przy następujących parametrach pracy:

- napięcie $U = 40 \text{ kV}$,
- natężenie $I = 18 \text{ A}$.

Mierzono widmo promieniowania ugiętego na powierzchniach czołowych próbek z kompozytów przeznaczonych do badań tribologicznych zarówno przed jak i po procesie tarcia. Powierzchnie te współpracowały podczas tarcia z przeciwelementem stalowym. Badania rentgenograficzne przeprowadzono w zakresie kątów 2θ od 7° do 60° z krokiem skanowania co 0.05° . Czas zliczeń w każdym punkcie pomiarowym wynosił 8 sek. Detektorem promieniowania był licznik proporcjonalny.

4.5.2. Wyniki badań

Wyniki pomiarów w postaci zbioru intensywności dla kolejnych punktów pomiarowych były rejestrowane i przekazane w postaci plików na dyskietkach komputerowych. Na ich podstawie można było sporządzić dyfraktogramy intensywności w zależności od kąta 2θ . Przykładowy dyfraktogram dla kompozytu PTFE + 15% brązu +15% grafitu przed procesem tarcia przedstawiono na rys. 32.



Rys.32 Dyfraktogram dla kompozytu PTFE + 15% brązu +15% grafitu przed procesem tarcia.

W ramach niniejszej pracy określono matematyczny model opisującego przebieg mierzonej intensywności w zależności od kąta 2θ , wykorzystując funkcję Pearson VII [29]. Umożliwia ona otrzymanie matematycznego opisu pojedynczego refleksu nawet w przypadku, gdy kilka refleksów nakłada się częściowo na siebie. Funkcja Pearson VII wykorzystana do tego celu ma następującą postać:

$$I = \frac{I_0}{\left[1 + 4 \left(\frac{X - X_0}{H} \right)^2 \cdot \left(2^{1/m} - 1 \right) \right]^m}$$

gdzie X jest wartością kąta, dla którego obliczana jest intensywność refleksu I . W funkcji tej występują cztery parametry:

- I_0 - intensywność w środku refleksu,
- X_0 - położenie katowe środka refleksu,
- H - szerokość połówkowa refleksu,
- m - parametr kształtu

Aby uzyskać model matematyczny przebiegu dyfraktogramu (intensywności) w pewnym zakresie kąta 2θ należy wprowadzić prostą odniesienia oraz przedstawić charakterystyczne refleksy za pomocą funkcji Pearson VII. Suma określonych w ten sposób funkcji wraz z funkcją opisującą prostą odniesienia jest modelem przebiegu dyfraktogramu. Do obliczenia parametrów modelu wykorzystano metodę najmniejszych kwadratów.

Wskaźniki krystaliczności PTFE w kompozytach wyznaczono z przebiegów dyfraktogramów dla zakresu kąta 2θ od 10° do 25° . W

przedziale tym mieszczą się dwa podstawowe pasma (refleksy) pochodzące od PTFE, z których jeden pochodzi od fazy krystalicznej a drugi od amorficznej. Wykorzystując opisaną wcześniej metodę dokonano rozdziału obu refleksów. Przykład takiego rozdziału dla czystego PTFE przedstawiono na rys.33. Parametry funkcji Pearson VII opisujące te refleksy dla wszystkich kompozytów zestawiono w tabelach 11, 12, 13.

Wskaźnik krystaliczności W_k dla PTFE można obliczyć korzystając z następującego wzoru [40]:

$$W_k = \frac{A_k}{A_k + k A_a}$$

gdzie:

A_k - pole pod refleksem odnoszącym się do fazy krystalicznej

A_a - pole pod refleksem odnoszącym się do fazy amorficznej

$k = 0.556$ - współczynnik korekcji uwzględniający zjawisko polaryzacji i efektu Lorenza (współczynnik Thompsona-Lorenza), poprawki temperaturowe oraz uwzględniający różnice gęstości rentgenowskiej fazy amorficznej.

Pola A_a , A_k pod poszczególnymi refleksami obliczono na podstawie uzyskanych funkcji metodami iteracyjnymi wykorzystując programy komputerowe. Obliczone wskaźniki krystaliczności dla wszystkich badanych materiałów zarówno przed jak i po badaniach tribologicznych przedstawiono w tabeli 14 oraz na rys.34, 35. Aby określić wpływ wypełniaczy na wskaźnik krystaliczności PTFE po przetwórstwie kompozytów (przed badaniami tribologicznymi) wartości tego wskaźnika dla różnych kompozytów w porównaniu z czystym PTFE przedstawiono na wykresie (Rys.35) .

Tabela 11

Zestawienie parametrów funkcji Pearson VII dla kompozytów PTFE przed badaniami tribologicznymi

Lp.	Materiał	Faza krystaliczna				Faza amorficzna			
		Io	Xo	H	m	Io	Xo	H	m
1	PTFE (czysty)	2841.1	17.98	0.18	1.32	153.0	16.56	3.98	1.32
2	TB42	481.3	17.98	0.24	1.16	77.1	16.42	4.02	2.13
3	TB64	367.9	18.05	0.33	1.59	53.0	17.08	3.13	1.00
4	TG15	2715.4	17.99	0.17	1.26	132.6	16.34	3.92	1.00
5	TG31	2669.9	18.00	0.19	1.27	127.5	16.22	4.51	1.00
6	TS17	1966.5	18.00	0.20	1.26	86.7	16.45	3.97	1.31
7	TS33	917.8	17.96	0.23	1.44	63.8	16.53	3.53	1.23
8	TW12	4262.1	17.98	0.18	1.27	103.6	16.70	3.05	6.57
9	TW25	3068.8	17.98	0.20	1.45	80.4	16.52	3.99	96.91
10	TB31G8	745.7	17.97	0.23	1.30	94.5	16.40	3.80	1.24
11	TB42G11	654.8	17.95	0.25	1.26	66.2	16.50	3.65	1.00
12	TB31S9	762.9	17.98	0.20	1.15	75.2	16.37	4.18	2.08
13	TB41S12	484.5	18.00	0.22	1.14	38.0	16.26	4.23	1.86
14	TB32W6	808.5	17.99	0.21	1.19	78.6	16.36	3.62	3.05
15	TB43W8	548.3	17.98	0.24	1.22	60.5	16.41	3.56	2.42
16	TG10S11	1722.9	17.98	0.18	1.20	87.9	16.44	3.62	1.98
17	TG15S17	1210.8	17.96	0.22	1.32	74.0	16.32	3.50	1.56
18	TG11W8	2949.3	18.03	0.18	1.33	127.2	16.59	3.15	2.78
19	TG16W12	2982.6	17.98	0.18	1.40	100.1	16.41	3.15	1.56
20	TS12W8	1676.8	17.98	0.18	1.32	78.1	16.55	3.42	3.83
21	TS17W12	1533.7	18.01	0.21	1.25	63.3	16.59	3.15	15.93
22	TB25G6S7	851.4	17.96	0.23	1.29	74.6	16.54	3.40	1.86
23	TB31G8S9	641.1	17.93	0.26	1.29	56.2	16.56	3.46	1.26
24	TB25G6W5	943.1	17.96	0.22	1.37	74.0	16.42	3.53	1.79
25	TB42G8W6	859.8	18.02	0.23	1.36	72.8	16.50	3.44	2.44
26	TB25S7W5	839.8	17.95	0.23	1.32	56.0	16.79	3.73	1.34
27	TB31S9W6	582.6	17.96	0.24	1.20	51.1	16.42	3.41	1.53
28	TG8S9W6	1608.8	17.97	0.23	1.47	103.3	16.55	3.10	1.30
29	TG10S12W8	1780.9	17.98	0.19	1.31	72.0	16.52	3.06	1.64
30	TB21G5S6W4	936.2	17.98	0.21	1.20	65.5	16.40	3.47	2.51
31	TB25G6S7W5	1073.6	17.97	0.22	1.20	73.4	16.41	3.72	3.16

Tabela 12

Zestawienie parametrów funkcji Pearson VII dla kompozytów PTFE po badaniach tribologicznych dla I wariantu obciążenia ($p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$)

Lp.	Materiał	Faza krystaliczna				Faza amorficzna			
		Io	Xo	H	m	Io	Xo	H	m
1	PTFE (czysty)	2586.2	17.94	0.16	1.20	142.7	16.43	3.99	1.03
2	TB42	462.3	17.97	0.23	1.16	37.4	16.43	4.06	1.00
3	TB64	175.4	17.97	0.30	1.08	19.7	16.69	5.25	1.00
4	TG15	2701.4	17.99	0.18	1.18	127.6	16.41	4.01	1.00
5	TG31	2844.0	18.00	0.18	1.36	121.2	16.25	3.93	1.00
6	TS17	1023.8	18.03	0.19	1.28	57.2	16.42	4.15	1.16
7	TS33	509.9	17.99	0.22	1.26	32.0	16.59	5.62	1.00
8	TW12	2852.1	18.00	0.18	1.42	69.3	16.65	3.44	22.80
9	TW25	2612.7	17.99	0.17	1.24	58.9	16.47	3.03	98.62
10	TB31G8	733.2	17.98	0.22	1.26	56.4	16.73	3.56	1.00
11	TB42G11	532.6	17.98	0.22	1.26	55.4	16.42	3.97	1.44
12	TB31S9	578.2	18.02	0.23	1.21	47.6	16.61	3.47	1.00
13	TB41S12	275.1	18.02	0.31	1.55	29.4	16.85	4.49	1.00
14	TB32W6	717.1	19.97	0.23	1.49	61.5	18.12	4.17	1.28
15	TB43W8	533.2	17.97	0.23	1.23	44.9	16.22	3.90	11.63
16	TG10S11	1627.7	17.98	0.18	1.31	81.2	16.40	3.83	1.18
17	TG15S17	1361.7	17.99	0.17	1.14	49.4	16.40	3.65	1.90
18	TG11W8	2221.3	18.02	0.21	1.33	89.1	16.48	3.34	2.01
19	TG16W12	2764.9	17.99	0.17	1.32	64.0	16.49	2.99	7.32
20	TS12W8	1194.6	18.00	0.19	1.26	50.0	16.36	3.73	24.56
21	TS17W12	1637.6	18.00	0.18	1.18	62.3	16.49	3.28	1.70
22	TB25G6S7	627.4	17.96	0.23	1.36	52.6	16.48	3.90	1.02
23	TB31G8S9	617.3	18.00	0.21	1.19	51.9	16.34	3.89	1.65
24	TB25G6W5	1002.0	17.97	0.21	1.41	60.2	16.65	2.91	1.51
25	TB42G8W6	596.0	17.96	0.25	1.20	43.0	16.52	3.33	1.17
26	TB25S7W5	790.5	17.94	0.23	1.32	39.8	16.62	3.02	2.06
27	TB31S9W6	365.9	17.97	0.23	1.32	33.3	16.53	4.23	1.00
28	TG8S9W6	1885.4	17.99	0.18	1.20	72.3	16.63	3.10	1.22
29	TG10S12W8	1454.9	17.98	0.18	1.32	58.5	16.44	3.24	6.76
30	TB21G5S6W4	820.2	18.03	0.22	1.36	55.3	16.43	3.56	2.18
31	TB25G6S7W5	674.3	18.10	0.26	1.47	59.8	16.61	3.70	1.17

Tabela 13

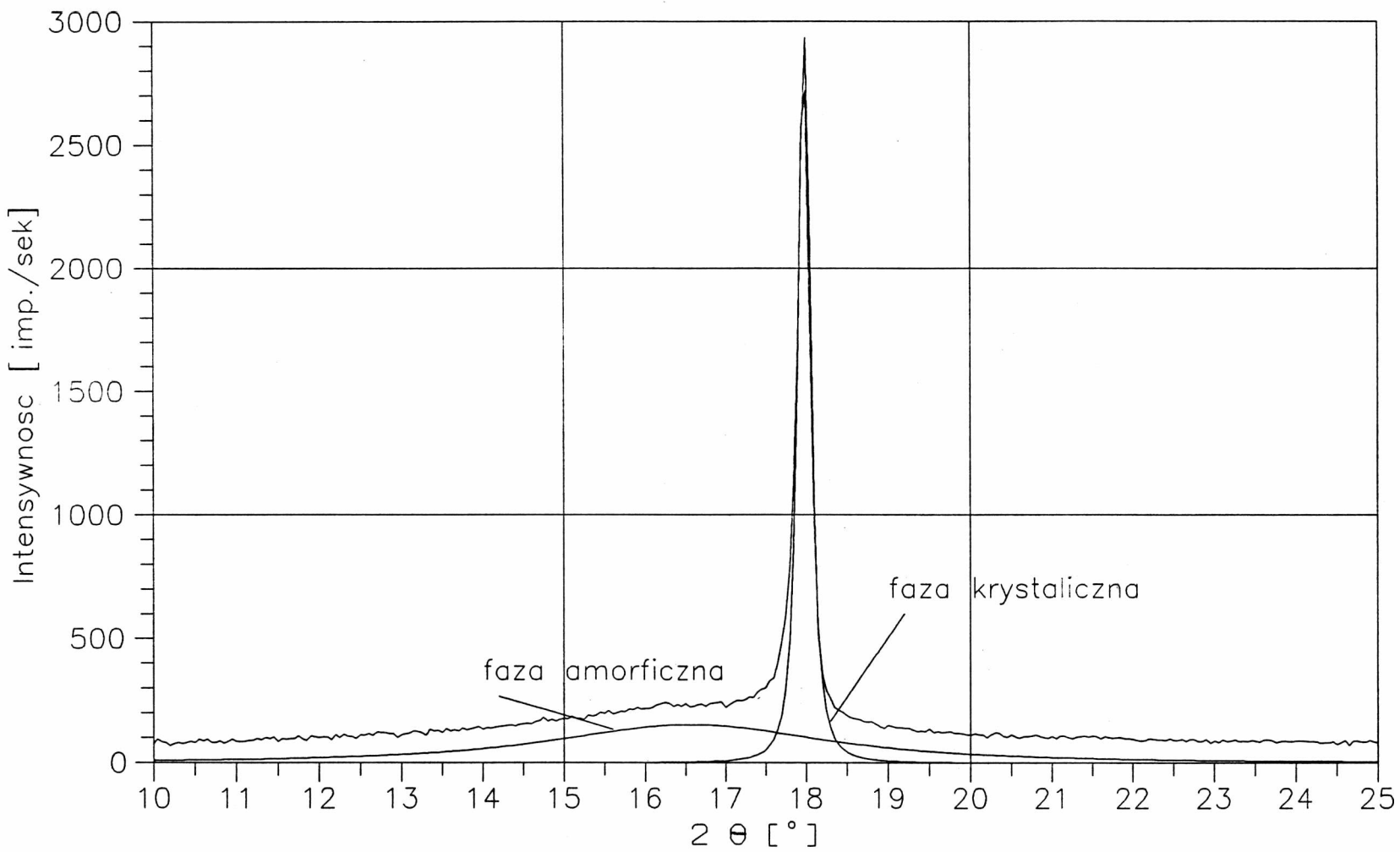
Zestawienie parametrów funkcji Pearson VII dla kompozytów PTFE po badaniach tribologicznych dla II wariantu obciążenia ($p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$)

Lp.	Materiał	Faza krystaliczna				Faza amorficzna			
		Io	Xo	H	m	Io	Xo	H	m
1	PTFE (czysty)	3128.1	17.91	0.21	1.54	182.1	16.51	3.79	1.44
2	TB42	439.2	17.95	0.26	1.35	38.5	16.27	4.27	1.51
3	TB64	220.9	17.98	0.27	1.36	25.3	16.09	4.88	2.63
4	TG15	3186.7	17.97	0.18	1.34	130.3	16.37	3.85	1.00
5	TG31	3233.9	17.99	0.18	1.27	105.2	16.20	3.92	1.00
6	TS17	504.9	17.97	0.22	1.23	42.2	16.10	5.24	1.00
7	TS33	589.7	17.96	0.23	1.10	22.2	15.48	10.87	1.15
8	TW12	3897.2	18.05	0.18	1.41	73.1	16.81	3.12	16.05
9	TW25	2927.4	17.96	0.20	1.36	53.1	16.53	2.82	96.41
10	TB31G8	969.1	17.98	0.19	1.20	47.6	16.61	3.64	1.00
11	TB42G11	417.9	17.97	0.23	1.07	34.6	16.12	4.34	2.27
12	TB31S9	621.2	18.07	0.24	1.62	45.0	16.55	4.17	1.03
13	TB41S12	492.2	17.97	0.25	1.20	31.3	16.27	4.13	1.38
14	TB32W6	694.1	17.97	0.22	1.15	35.5	16.39	3.58	2.24
15	TB43W8	500.9	17.98	0.21	1.17	35.0	16.23	3.94	2.89
16	TG10S11	758.5	17.97	0.20	1.33	39.9	16.52	4.67	1.00
17	TG15S17	327.0	17.96	0.21	1.34	33.8	15.96	5.64	1.00
18	TG11W8	3300.8	18.01	0.19	1.33	92.5	16.56	3.05	2.72
19	TG16W12	2934.0	17.98	0.18	1.38	82.7	16.40	3.21	3.85
20	TS12W8	580.9	17.98	0.21	1.15	46.3	16.22	4.46	1.31
21	TS17W12	686.4	17.97	0.21	1.08	32.2	16.58	4.23	1.00
22	TB25G6S7	519.5	17.97	0.21	1.32	36.4	16.31	4.17	3.94
23	TB31G8S9	406.6	17.97	0.23	1.36	40.8	16.27	4.11	1.41
24	TB25G6W5	1119.9	17.98	0.17	1.20	54.8	16.42	3.56	2.21
25	TB42G8W6	856.6	17.97	0.22	1.27	39.2	16.82	2.87	1.05
26	TB25S7W5	915.5	17.98	0.18	1.21	45.2	16.33	3.87	6.60
27	TB31S9W6	523.3	17.98	0.21	1.15	37.7	16.31	3.70	5.04
28	TG8S9W6	1055.3	17.98	0.20	1.29	46.8	16.44	3.55	1.23
29	TG10S12W8	1215.6	17.98	0.19	1.17	46.8	16.33	3.48	4.61
30	TB21G5S6W4	704.3	18.01	0.23	1.22	39.7	16.28	3.82	7.10
31	TB25G6S7W5	723.3	18.02	0.24	1.27	37.9	16.89	2.72	1.27

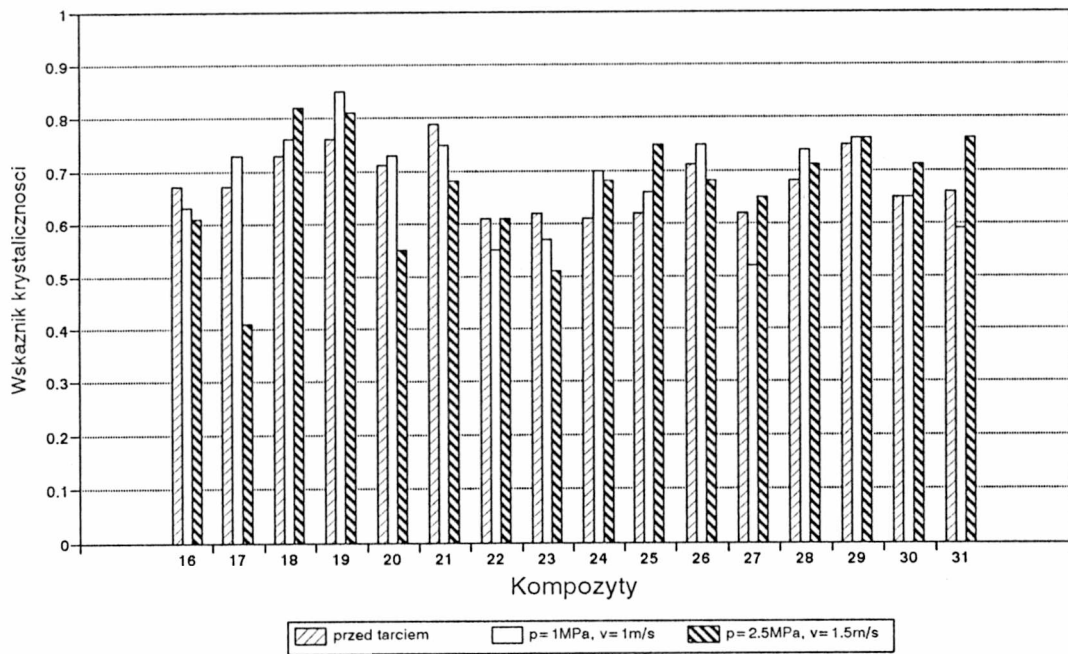
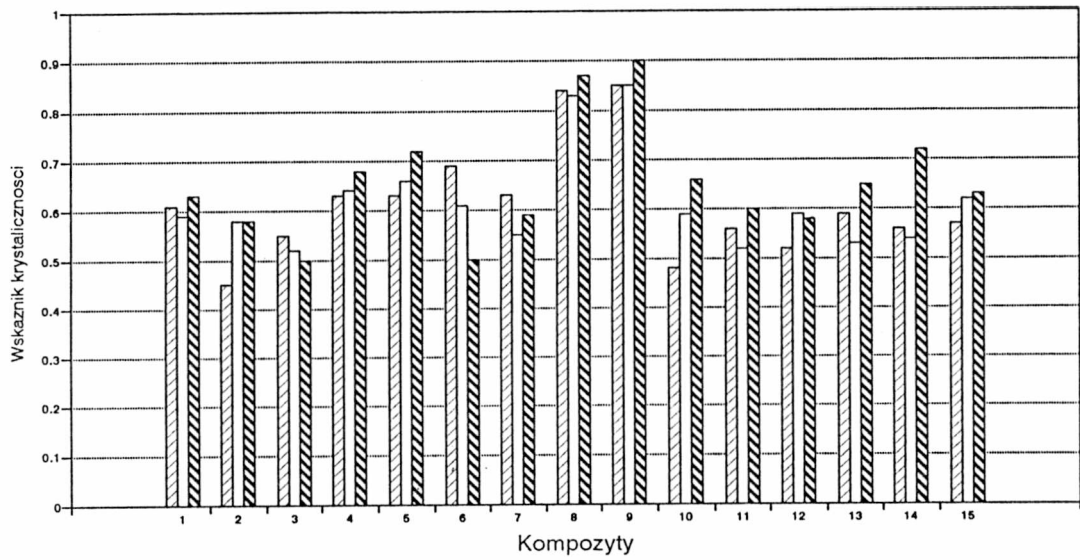
Tabela 14

Zestawienie wskaźników krystaliczności dla kompozytów PTFE przed procesem tarcia (a) oraz po procesie tarcia
b - ($p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$); c - ($p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$)

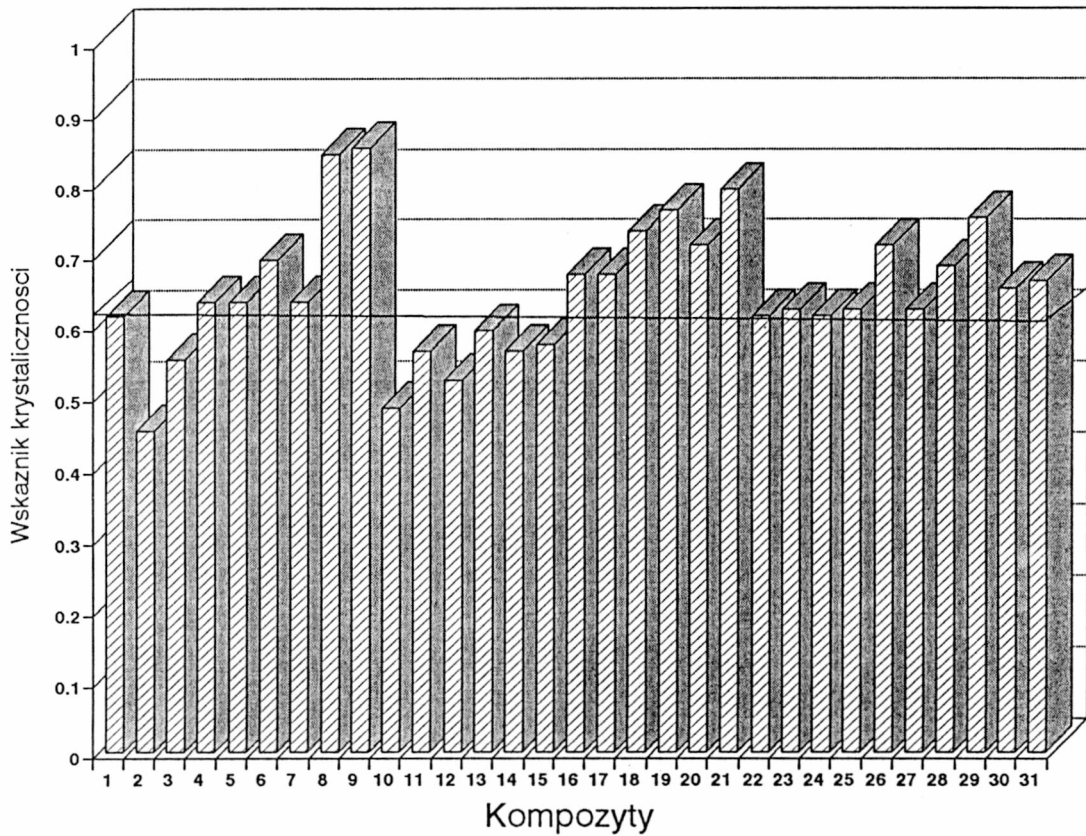
Lp.	Materiał	Wskaźnik krystaliczności		
		a	b	c
1	PTFE (czysty)	0.61	0.59	0.63
2	TB42	0.45	0.58	0.58
3	TB64	0.55	0.52	0.50
4	TG15	0.63	0.64	0.68
5	TG31	0.63	0.66	0.72
6	TS17	0.69	0.61	0.50
7	TS33	0.63	0.55	0.59
8	TW12	0.84	0.83	0.87
9	TW25	0.85	0.85	0.90
10	TB31G8	0.48	0.59	0.66
11	TB42G11	0.56	0.52	0.60
12	TB31S9	0.52	0.59	0.58
13	TB41S12	0.59	0.53	0.65
14	TB32W6	0.56	0.54	0.72
15	TB43W8	0.57	0.62	0.63
16	TG10S11	0.67	0.63	0.61
17	TG15S17	0.67	0.73	0.41
18	TG11W8	0.73	0.76	0.82
19	TG16W12	0.76	0.85	0.81
20	TS12W8	0.71	0.73	0.55
21	TS17W12	0.79	0.75	0.68
22	TB25G6S7	0.61	0.55	0.61
23	TB31G8S9	0.62	0.57	0.51
24	TB25G6W5	0.61	0.70	0.68
25	TB42G8W6	0.62	0.66	0.75
26	TB25S7W5	0.71	0.75	0.68
27	TB31S9W6	0.62	0.52	0.65
28	TG8S9W6	0.68	0.74	0.71
29	TG10S12W8	0.75	0.76	0.76
30	TB21G5S6W4	0.65	0.65	0.71
31	TB25G6S7W5	0.66	0.59	0.76



Rys.33. Rozdzielenie refleksów pochodzących od fazy krystalicznej i amorficznej PTFE



Rys.34. Zestawienie wartości wskaźników krystaliczności PTFE w badanych kompozytach



Rys.35 Porównanie wskaźnika krystaliczności PTFE w kompozytach przed procesem tarcia

Dla pełniejszej analizy wpływu wypełniaczy na wskaźnik krystaliczności PTFE wchodzącego w skład kompozytów wyznaczono funkcję regresji opisującą zależność tego wskaźnika od udziału poszczególnych wypełniaczy. Jako funkcję regresji przyjęto uproszczony wielomian zredukowany stopnia piątego, którego postać przedstawiono w punkcie 4.3.3. Współczynniki wielomianu wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów i przedstawiono je wraz z wielkościami statystycznymi w tabeli 15.

Tabela 15

Współczynniki wielomianu opisującego zależność wskaźnika krystaliczności od ilości wypełniaczy.

Współczynnik	Wartość	Współczynnik	Wartość
a_1	0.006188	a_{14}	0.000046
a_2	0.048516	a_{15}	0.000140
a_3	0.008315	a_{16}	-0.000040
a_4	-0.004940	a_{17}	$3.49086 \cdot 10^{-8}$
a_5	-0.007537	a_{18}	0.000010
a_6	-0.000638	a_{19}	-0.000865
a_7	-0.000024	a_{20}	-0.000281
a_8	0.000166	a_{21}	-0.000012
a_9	0.000309	a_{22}	0.000013
a_{10}	0.002687	a_{23}	$4.14683 \cdot 10^{-6}$
a_{11}	-0.000014	a_{24}	0.000081
a_{12}	-0.001294	a_{25}	$-1.11023 \cdot 10^{-6}$
a_{13}	0.000170		
Współczynnik korelacji R		0.9994	
Test F-Snedecora F		197.6	

Na podstawie uzyskanych wartości współczynnika regresji bliskiej jedności oraz testu F-Snedecora, która znacznie przewyższa wartość krytyczną ($F_{kr}=3.67$ dla poziomu istotności $\alpha = 0.01$) można stwierdzić, że nie ma podstaw do odrzucenia uzyskanego wielomianu jako nieprawidłowo opisującego wyniki badań ze statystycznego punktu widzenia.

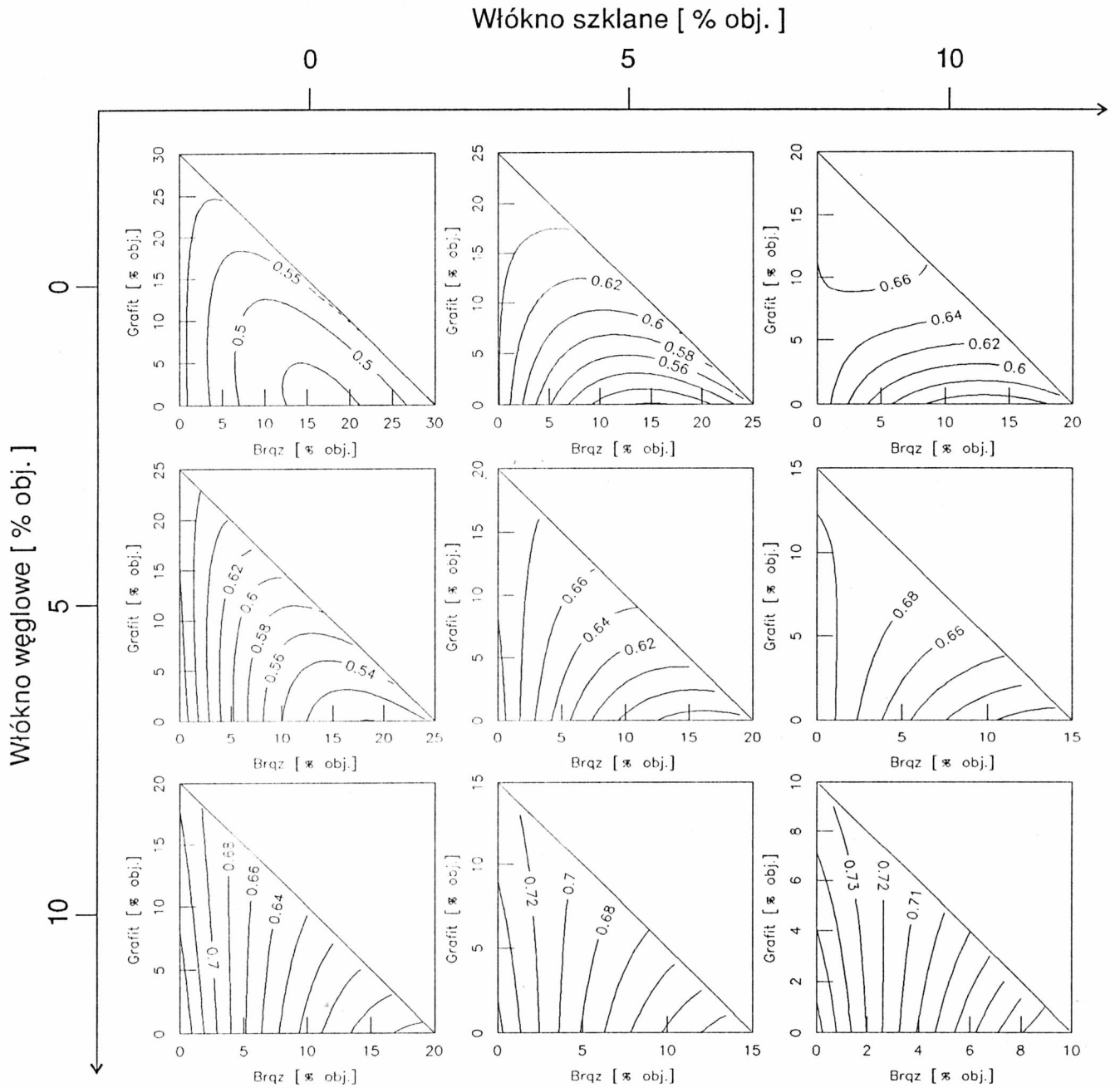
Wykorzystując otrzymaną funkcję regresji stwierdzono, że wartość wskaźnika krystaliczności zmienia się od 0.438 do 0.857. Przewidywaną największą wartość wskaźnika krystaliczności

($W_k > 0.84$) posiadają kompozyty o następującym składzie:

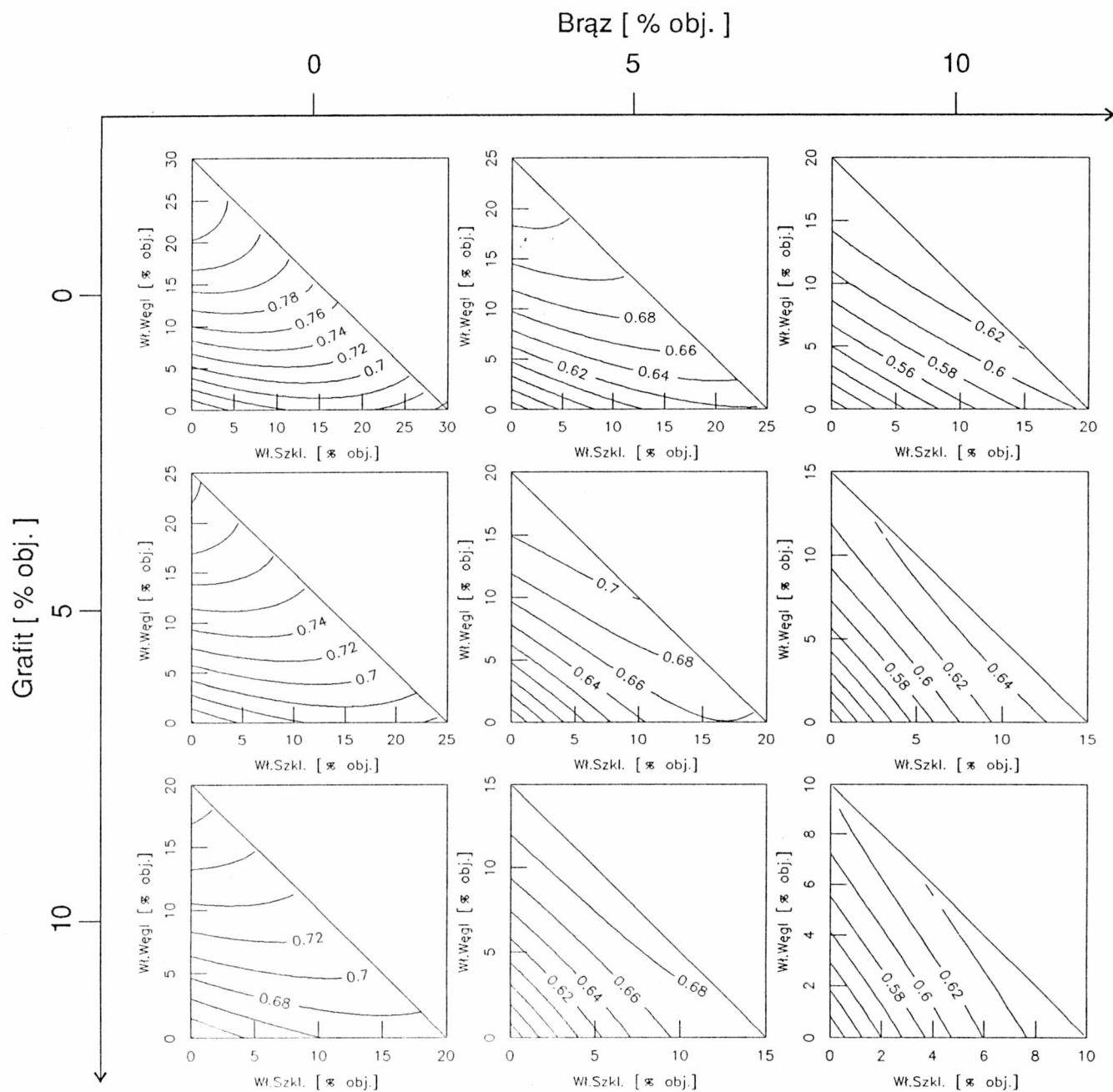
PTFE + 1÷2% grafitu + 1÷4% wł.szkl. + 21÷27% wł.węgl., natomiast najmniejszą wartość wskaźnika krystaliczności ($W_k < 0.46$) mają kompozyty o składzie: PTFE + 11÷22% brązu + 0÷6% grafitu. Oznacza to, że brąz powoduje spadek stopnia krystaliczności PTFE w kompozytach, natomiast włókno węglowe powoduje jego wzrost.

Podobnie jak w przypadku wyników badań tribologicznych zależność wskaźnika krystaliczności od składu kompozytów przedstawiono w postaci zestawu wykresów przestrzennych warstwicznych na rys.36, 37. Uzyskane wykresy potwierdzają wcześniejsze spostrzeżenia co do roli brązu w obniżeniu wskaźnika krystaliczności PTFE, przy czym istnieje optymalna pod tym względem jego ilość wynosząca 15÷20%. Zwiększenie ilości brązu powyżej tej zawartości powoduje ponowny wzrost wskaźnika krystaliczności. Ilość grafitu w kompozycie praktycznie nie wpływa na wskaźnik krystaliczności PTFE. Natomiast zwiększanie zawartości zarówno włókna węglowego jak i włókna szklanego powoduje wzrost wskaźnika krystaliczności PTFE, przy czym włókno węglowe oddziałuje pod tym względem silniej od włókna szklanego.

Podczas tarcia kompozytu po stali mogą zachodzić zmiany w ilości fazy krystalicznej PTFE znajdującego się w warstwie wierzchniej. Może to być spowodowane zarówno zjawiskami cieplnymi (ogrzewanie i chłodzenie) jak i oddziaływaniami mechanicznymi powodującymi pewne ukierunkowanie cząstek PTFE. Jest oczywistym, że wypełniacze wpływając na wielkość sił tarcia oraz na zjawiska towarzyszące procesowi tarcia (np. wydzielanie się ciepła, odprowadzanie ciepła z powierzchni ślizgowej) wpływają również na zmiany ilości fazy krystalicznej PTFE w warstwie ślizgowej kompozytu.



Rys.36 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających wskaźnik krystaliczności W_k w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach włókna szklanego i włókna węglowego



Rys.37 Zestaw wykresów warstwicznych przedstawiających wskaźnik krystaliczności W_k w zależności od składu kompozytów przy ustalonych zawartościach brązu i grafitu

Dlatego w ramach niniejszej pracy dokonano próby określenia wpływu wypełniaczy na zmianę wskaźnika krystaliczności PTFE podczas tarcia. W tym celu wprowadzono pojęcie względnego przyrostu wskaźnika krystaliczności D_k określonego następującym wzorem:

$$D_k = \frac{W_k' - W_k}{W_k} \cdot 100 \%$$

gdzie: W_k - wskaźnik krystaliczności PTFE w kompozycie przed procesem tarcia,

W_k' - wskaźnik krystaliczności PTFE w kompozycie po procesie tarcia.

Na podstawie wartości wskaźnika D_k można wnioskować o roli danego wypełniacza na zmianę ilości fazy krystalicznej PTFE w warstwie wierzchniej podczas tarcia. Zestawienie uzyskanych wyników w zależności od wariantu warunków tarcia przedstawiono w tabeli 16 i na rys.38. Należy jednak zauważyć, że ze względu na niezbyt dużą dokładność badań rentgenograficznych w tak prowadzonej analizie wyników, uzyskanie wartości względnego przyrostu wskaźnika krystaliczności w przedziale od -5% do +5% nie świadczy w zasadzie o zmianie wartości tego wskaźnika. Analizując uzyskane wyniki można przedstawić następujące spostrzeżenia:

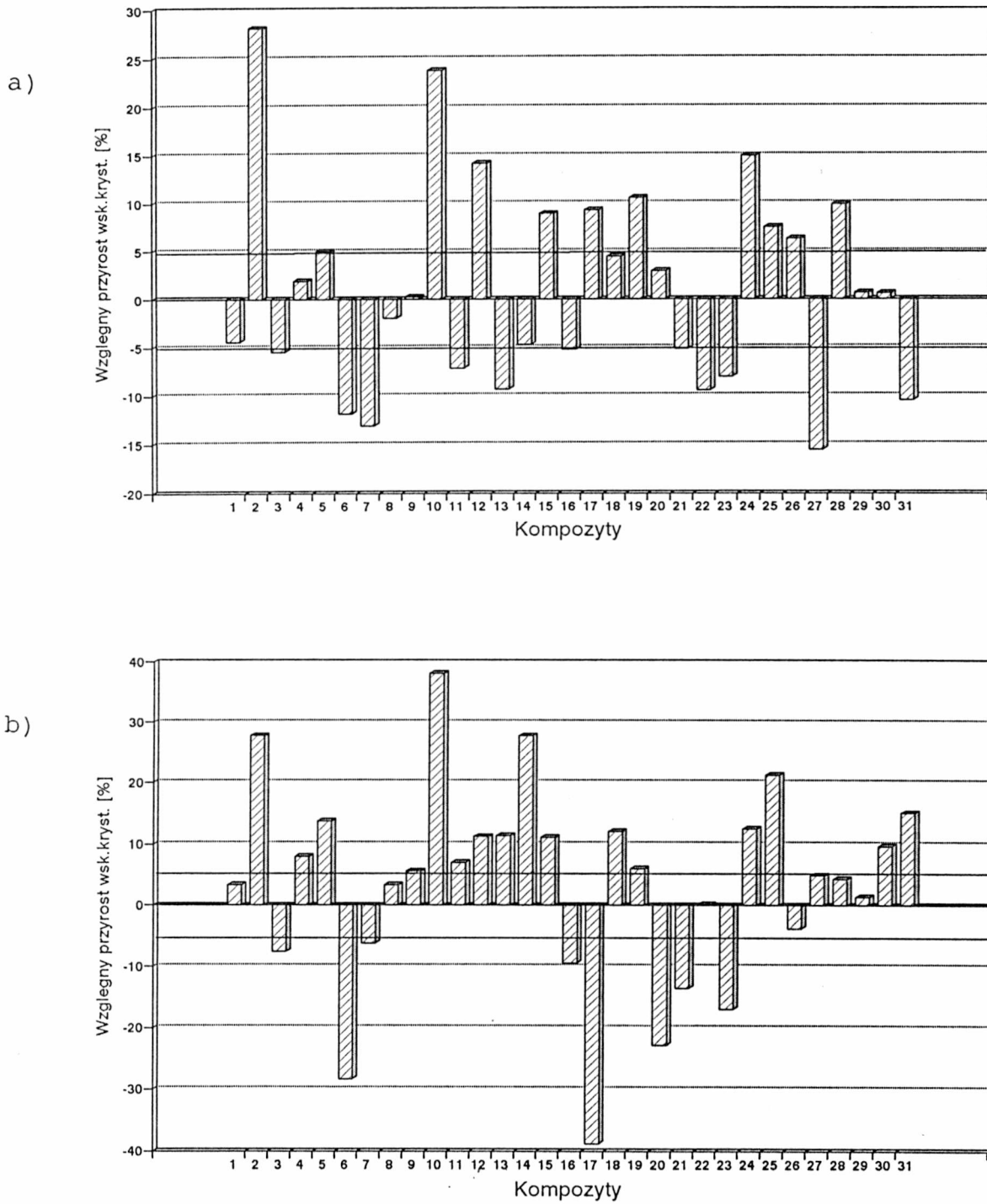
I wariant warunków tarcia ($p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s)

- a) Brąz jest wypełniaczem, który zwiększa ilość fazy krystalicznej PTFE w warstwie wierzchniej jeżeli występuje w ilości do 15÷20% objętościowo w kompozycie. Przy większych zawartościach może powodować zwiększenie ilości fazy amorficznej (kompozyt 3).

Tabela 16

Zestawienie względnych przyrostów wskaźnika krystaliczności PTFE w różnych kompozytach w wyniku procesu tarcia dla różnych wariantów warunków ruchowych tarcia

Lp.	Materiał	Wzgl. przyrost wsk.krystal. Dk	
		p=1MPa, v=1m/s	p=2.5MPa, v=1.5m/s
1	PTFE (czysty)	-4.4	3.4
2	TB42	28.1	27.7
3	TB64	-5.4	-7.6
4	TG15	1.9	8.0
5	TG31	5.0	13.8
6	TS17	-11.8	-28.3
7	TS33	-13.0	-6.2
8	TW12	-1.9	3.4
9	TW25	0.3	5.6
10	TB31G8	23.8	38.1
11	TB42G11	-7.1	7.0
12	TB31S9	14.2	11.2
13	TB41S12	-9.3	11.3
14	TB32W6	-4.6	27.8
15	TB43W8	8.9	11.0
16	TG10S11	-5.2	-9.4
17	TG15S17	9.3	-38.8
18	TG11W8	4.5	12.0
19	TG16W12	10.6	6.0
20	TS12W8	3.0	-22.9
21	TS17W12	-5.1	-13.4
22	TB25G6S7	-9.4	0.2
23	TB31G8S9	-8.0	-17.0
24	TB25G6W5	15.0	12.4
25	TB42G8W6	7.5	21.3
26	TB25S7W5	6.3	-3.8
27	TB31S9W6	-15.5	4.9
28	TG8S9W6	9.9	4.3
29	TG10S12W8	0.7	1.4
30	TB21G5S6W4	0.6	9.6
31	TB25G6S7W5	-10.4	15.1



Rys.38. Zestawienie względnych przyrostów wskaźnika krystaliczności PTFE w kompozytach po współpracy z elementem stalowym.
a) $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$, b) $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

- b) Grafit zasadniczo sam nie zmienia wskaźnika krystaliczności (kompozyty 4, 5), ale w obecności innych wypełniaczy może powodować wzrost jego wartości zwłaszcza, gdy występuje w większej ilości (kompozyt 19).
- c) Włókno szklane znacznie zwiększa ilość fazy amorficznej zarówno gdy występuje jako jedyny wypełniacz (kompozyty 6, 7), jak i w połączeniu z innymi wypełniaczami (kompozyty 13, 22, 23, 27, 31).
- d) Włókno węglowe nie zmienia zasadniczo wartości wskaźnika krystaliczności (kompozyty 8, 9, 20, 21) przy czym można zaobserwować, że częściowo neutralizuje oddziaływanie brązu zwiększające ilość fazy krystalicznej PTFE (kompozyty 14, 15).

II wariant warunków tarcia ($p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$)

- a) Brąz jest wypełniaczem, który występując w ilości do 20% zwiększa wartość wskaźnika krystaliczności w jeszcze większym stopniu niż miało to miejsce w opisywanych poprzednio warunkach tarcia (kompozyty 2, 10, 14, 24, 25). W większych ilościach powoduje zwiększenie ilości fazy amorficznej (kompozyt 3).
- b) Grafit w tych warunkach tarcia zwiększa nieznacznie ilość fazy krystalicznej PTFE (kompozyt 4, 5). Oddziaływanie to jest również widoczne, gdy występuje on wspólnie z innymi wypełniaczami (kompozyty 10, 11, 18, 19, 30, 31).

- c) Włókno szklane podobnie jak w pierwszym wariancie warunków tarcia znacznie obniża ilość fazy krystalicznej PTFE w kompozytach zarówno, gdy jest ono pojedynczym wypełniaczem (kompozyty 6, 7), jak i gdy występuje wspólnie z innymi wypełniaczami (kompozyty 16, 17, 20, 21) z wyjątkiem brązu. Oddziaływanie brązu zwiększające ilość fazy krystalicznej PTFE jest silniejsze niż oddziaływanie włókna szklanego zmniejszające ilość tej fazy (kompozyty 12, 13, 30, 31).
- d) Włókno węglowe jako pojedynczy wypełniacz nie zmienia w istotny sposób wskaźnika krystaliczności (kompozyty 8, 9). Również w wieloskładnikowych kompozytach, o zmianach ilości fazy krystalicznej PTFE decydują głównie inne wypełniacze (np. brąz w kompozytach 14, 15, włókno szklane w kompozytach 20, 21).

Należy podkreślić, że powyższe spostrzeżenia dotyczą ilości fazy krystalicznej i amorficznej znajdujących się w warstwie wierzchniej badanych kompozytów. Ponieważ krystalizacja zachodzi dopiero w temperaturze powyżej 260°C [61] można wnioskować, że zaobserwowane zmiany w ilościach fazy krystalicznej i amorficznej będą wynikały głównie z oddziaływań mechanicznych i fizyko-chemicznych powodujących pewne uporządkowywanie struktury PTFE bądź niszczenie tego uporządkowania. Będzie to miało miejsce zwłaszcza w pierwszym wariancie warunków tarcia ($p=1$ MPa, $v=1$ m/s), w którym temperatura tarcia nie przekracza zwykle 60-70°C, a więc prawdopodobnie i temperatura na mikropowierzchniach styku nie powinna

przekraczać 260°C . W drugim wariancie warunków pracy obok oddziaływań mechanicznych i fizyko-chemicznych również oddziaływanie cieplne mogą wpływać na zmiany ilości fazy krystalicznej PTFE w warstwie wierzchniej. W tych warunkach tarcia temperatura tarcia może dochodzić do 180°C co oznacza, że na mikropowierzchniach styku może przekraczać 260°C wpływając na zmianę ilości fazy krystalicznej PTFE w warstwie wierzchniej kompozytów.

4.6. Badania mikrokalorymetryczne.

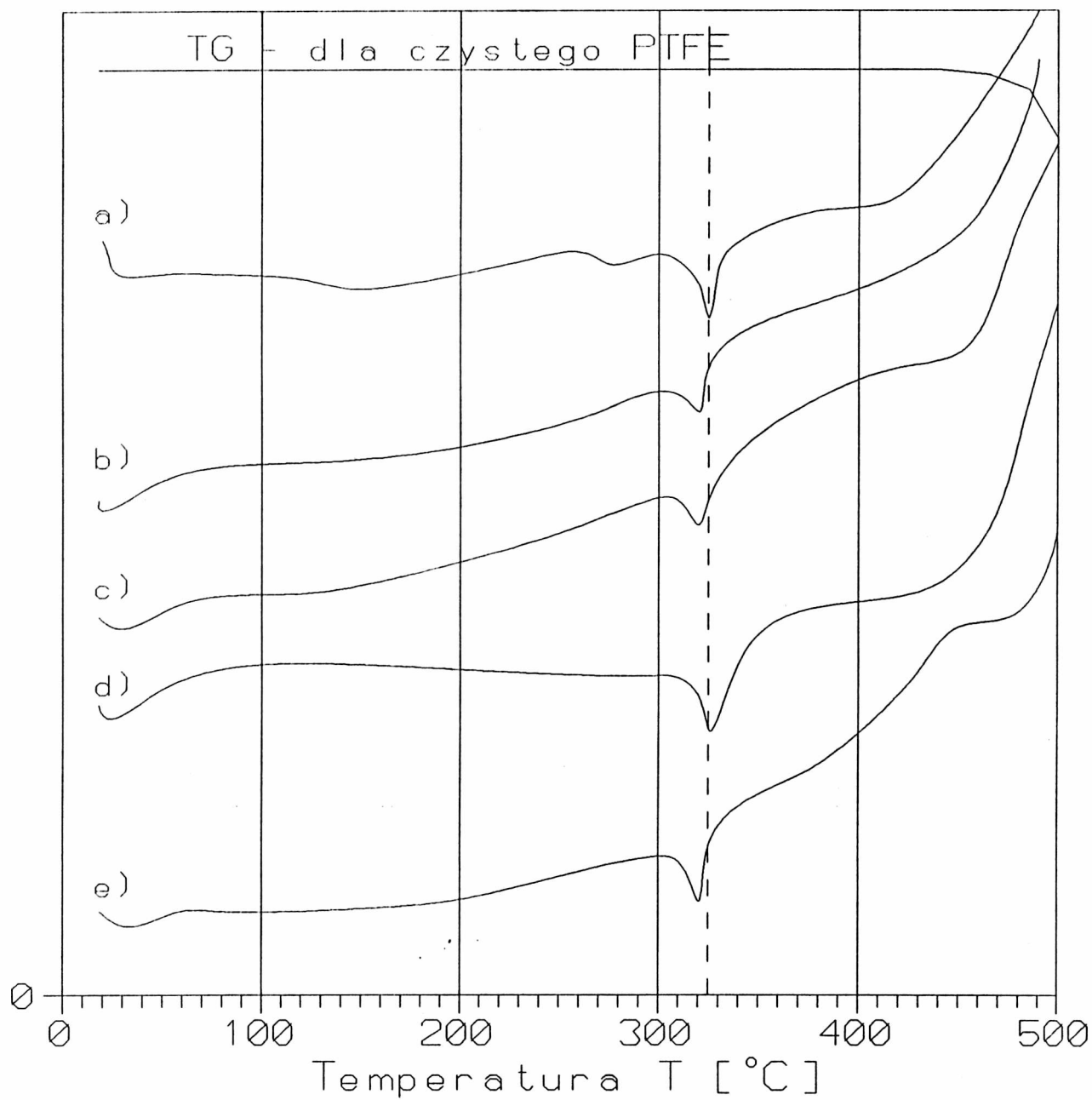
Badania mikrokalorymetryczne zostały przeprowadzone w Instytucie Technologii Budowy Maszyn i Automatyki Politechniki Wrocławskiej. Miały one na celu poznanie przemian zachodzących podczas ogrzewania w czystym policzterofluoroetylenie (PTFE) i wypełnionym poszczególnych wypełniaczami. Badania przeprowadzono wykorzystując derywatograf pracujący wg. systemu F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey (prod. MOM-Budapeszt) w następujących warunkach:

- zakres temperatur: $+20^{\circ}\text{C}$ do $+500^{\circ}\text{C}$,
- prędkość grzania: ok $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- atmosfera pieca: powietrze,

Mając na uwadze fakt, że poszczególne wypełniacze w badanym zakresie temperatur nie wchodzi w reakcje między sobą ograniczono się wstępnie do zbadania kompozytów dwuskładnikowych zawierających maksymalne ilości wypełniaczy tj. 30% obj. Badaniom poddano więc następujące materiały:

- a) PTFE - czysty,
- b) PTFE + 30% brąz,
- c) PTFE + 30% grafit,
- d) PTFE + 30% włókno szklane,
- e) PTFE + 30% włókno węglowe.

Wyniki badań w formie wykresów przedstawiono na rys. 39. W temperaturach ok. 25 °C i ok 325 °C widoczne są dla każdego materiału przemiany endotermiczne. Jednocześnie w tych temperaturach nie występują zmiany masy (krzywa TG). Pierwsza przemiana związana jest z przebudową sieci krystalicznej PTFE z układu trójskośnego na heksagonalny, natomiast druga związana jest z przejściem PTFE w fazę bezpostaciową (temperatura mięknięcia). Zjawiska te zostały opisane dokładnie w rozdz. 2.1. niniejszej pracy. Ponieważ inne przemiany nie zostały wykryte oznacza to, że w zakresie temperatur uzyskiwanych podczas badań tribologicznych (powyżej 30 °C i poniżej 300 °C) prawdopodobnie nie zachodzą reakcje chemiczne pomiędzy PTFE i wypełniaczami w warstwie ślizgowej kompozytów związane z powstawaniem efektów cieplnych.



Rys. 39. Derywatogramy PTFE i jego kompozytów

- a) PTFE - czysty, b) PTFE + 30% brąz, c) PTFE + 30% grafit,
d) PTFE + 30% włókno szklane, e) PTFE + 30% włókno węglowe.

4.7. Badania mikroskopowe

Badania mikroskopowe służyły wyjaśnieniu mechanizmu tarcia i zużycia kompozytów na osnowie PTFE. Ich celem było określenie zmian zachodzących w warstwie wierzchniej kompozytów i na powierzchni przeciwpróbki podczas procesu tarcia.

4.7.1. Warunki badań.

Badania mikroskopowe przeprowadzono w Środowiskowym Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej wykorzystując elektronowy mikroskop skaningowy Stereoscan 180 firmy Cambridge Instruments (Wielka Brytania) z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej firmy Link Systems (Wielka Brytania). Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe powierzchni ślizgowych próbek wszystkich kompozytów PTFE, które brały udział w badaniach tribologicznych zarówno przed jak i po procesie tarcia.

4.7.2. Wyniki badań.

Badania mikroskopowe przeprowadzono wykorzystując sygnał elektronów wtórnych (kontrast topograficzny) oraz elektronów rozproszonych (kontrast materiałowy). Na zdjęciach fotograficznych, w dolnej części, widoczne są parametry związane z warunkami badań mikroskopowych. Pierwsza liczba oznacza rodzaj wykorzystanego sygnału (1 - kontrast topograficzny, 4 - kontrast materiałowy), druga (20KV) określa napięcie przyspieszające elektrony. Kolejna liczba odpowiada odległości pomiędzy znacznikami znajdującymi się powyżej opisywanych wartości liczbowych i jest związana z zastosowanym powiększeniem. Ostatnia liczba określa numer próbki i numer

zdjęcia dla danej próbki.

Badaniom mikroskopowym poddano powierzchnie ślizgowe wszystkich kompozytów biorących udział w badaniach tribologicznych, zarówno przed jak i po procesie tarcia. Spośród uzyskanych zdjęć wybrano zestaw ukazujący typowe zjawiska związane z występowaniem wypełniaczy, zachodzące podczas procesu tarcia na powierzchni ślizgowej kompozytu. Zdjęcia przedstawione na rys. 40 ÷ 45 pogrupowano w zależności od występowania danego wypełniacza lub grupy wypełniaczy w kompozytach.

Rys.40 przedstawia zdjęcia mikroskopowe powierzchni ślizgowej czystego PTFE. Na powierzchni PTFE można zaobserwować powyciągane wstęgi tego polimeru (rys.40 b, c). Potwierdza to adhezyjny mechanizm zużycia PTFE opisywany przez badaczy [15],[19],[21],[42],[57] polegający na wyciąganiu pasm (wstęg) PTFE z powierzchni ślizgowej i przenoszenie ich na powierzchnię współpracującego metalu lub usuwaniu ich ze strefy tarcia w postaci produktów zużycia.

Powierzchnie ślizgowe kompozytów zawierających grafit przedstawiono na rys. 41. Zarówno PTFE jak i grafit są materiałami miękkimi, które łatwo ulegają procesowi zużycia. Jednak przy dużej zawartości grafitu (30% obj.) i dużych naciskach jednostkowych (2.5 MPa) wyciągane z matrycy kompozytu pasma (wstęgi) PTFE pokrywają w miarę dokładnie ziarna grafitu (rys. 41c) i to one biorą głównie udział w procesie tarcia. Kompozyty zawierające grafit wykazują głównie adhezyjny mechanizm zużycia.

Zdjęcia na rys. 42 przedstawiają powierzchnie ślizgowe kompozytów zawierających brąz. Ponieważ proszek brązu ulega przechłodzeniu w trakcie wytwarzania, dlatego nie znajduje się w stanie równowagi układu Cu - Sn. W związku z tym mogą występować w nim

zarówno fazy plastyczne (np. faza α) jak i kruche (np. eutektoid $\alpha + \delta$). Na podstawie przebiegu układu Cu - Sn [27] oraz obserwacji mikroskopowych należy przypuszczać, że wewnątrz ziarna proszku brązu stanowi faza plastyczna, natomiast powierzchnię (warstwę zewnętrzną) ziarna faza krucha. Podczas tarcia warstwa zewnętrzna ziarna ulega ścieraniu bądź wykruszeniu i wówczas do strefy tarcia dostaje się plastyczna faza z wnętrza ziarna. Ulega ona rozmazywaniu na powierzchni ślizgowej kompozytu (rys. 42 a, b). Częsteczki fazy kruchej mogą być usuwane poza strefę tarcia w postaci produktów zużycia (nie zaobserwowano ich występowania w kompozytach zawierających tylko brąz) lub zatrzymywane na powierzchni ślizgowej przez wypełniacze włókniste, które utrudniają ich przemieszczanie się na powierzchni ślizgowej (rys. 42 c, f, g, h). Zjawisko to jest widoczne zwłaszcza w cięższych warunkach tarcia ($p = 2.5$ MPa, $v = 1.5$ m/s), podczas których faza plastyczna jest łatwo usuwana z powierzchni kompozytu natomiast faza twardsza znajdująca się w ziarnach brązu ulega wykruszaniu (rys. 42 d, 45 b). Wykruszone cząsteczki mogą przemieszczać się na powierzchni ślizgowej pod wpływem oddziaływania sił tarcia i zatrzymują się we wgłębieniach w pobliżu włókien tworząc charakterystyczne struktury ziarniste (rys. 42 c, g, h). Rozmazaną fazę plastyczną oraz zdeformowane ziarna pokrywa powłoka PTFE (rys. 42 f). Podobne zjawisko zaobserwowano w pracach innych badaczy [48],[50]. Powłoka ta jest usuwana i ciągle odnawiana w procesie tarcia. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku zastosowania jako wypełniacza brązu zarówno zdeformowane ziarna jak i wykruszone cząsteczki zajmują większą część powierzchni ślizgowej kompozytów mimo, że udział objętościowy brązu w kompozytach nie przekracza 30%. Fragmenty powierzchni

zawierającej tylko PTFE stanowią w tym przypadku nieznaczną część całkowitej powierzchni ślizgowej kompozytu (rys. 42 a, b, e, f). Oznacza to, że współpraca pomiędzy powierzchnią ślizgową takich kompozytów a stalowym przeciwelementem zachodzi głównie poprzez warstewkę brązu utworzoną ze zdeformowanych i wykruszonych ziaren brązu pokrytych cienutką powłoką PTFE. Zużycie PTFE zachodzi głównie na drodze adhezji natomiast ziarna brązu są głównie ścierane i wykruszane.

Fotografie na rys. 43 przedstawiają powierzchnie ślizgowe kompozytów zawierających włókno szklane. Dłuższe włókna znajdujące się na powierzchni pękają pod wpływem sił tarcia i nacisku na mniejsze kawałki (rys. 43 a, b), a następnie ulegają wykruszaniu (rys. 43 e) lub ścieraniu (rys. 43 f). Siły tarcia powodują częściowe ukierunkowanie włókien wzdłuż kierunku ślizgania (rys. 43 a, b). Procesowi ścierania ulegają również wystające na powierzchni ślizgowej fragmenty włókien wnikaających w głąb kompozytu. Niektóre włókna pokrywane są warstwą PTFE wyciągniętą z matrycy polimerowej (rys. 43 d, j) chroniącą je przed ścieraniem. Wykruszone fragmenty włókien mogą przemieszczać się na powierzchni ślizgowej kompozytu. Podczas tego przemieszczania ostre krawędzie cząstek włókien ulegają zaokrągleniu (rys. 43 g, h) w wyniku współpracy z nierównościami powierzchni stalowej oraz ostrymi krawędziami innych włókien. Drobne produkty zużycia gromadzą się w wolnych przestrzeniach na powierzchni ślizgowej powstałych po usunięciu fragmentów matrycy PTFE lub po wykruszonych włóknach (rys. 43 c, i). Na zdjęciach można zaobserwować, że gromadzą się one głównie w pobliżu włókien, gdyż zapobiegają one ich dalszemu przemieszczaniu się i usunięciu poza strefę tarcia. Jest to widoczne zwłaszcza na po-

wierzchniach ślizgowych kompozytów pracujących w cięższych warunkach tarcia ($p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$). Należy zwrócić uwagę na fakt, że ilość włókna znajdująca się na powierzchni ślizgowej kompozytu znacznie przewyższa ilość wynikającą ze składu kompozytu (np. rys. 43 g). Powoduje to wzrost współczynnika tarcia i co się z tym wiąże wzrost temperatury tarcia oraz pojawienie się poza zużyciem adhezyjnym i ściernym również zużycia cieplnego.

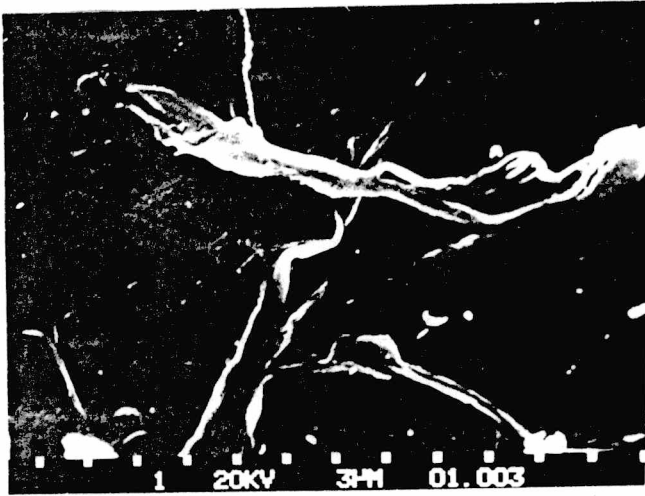
Zdjęcia powierzchni ślizgowych kompozytów zawierających włókno węglowe przedstawiono na rys. 44. W przeciwieństwie do włókna szklanego nie zaobserwowano zjawiska wykruszania się włókien węglowych. Również proces łamania (pękania) włókien zachodzi w niewielkim stopniu. Wynika to z większej elastyczności i wytrzymałości na zginanie włókien węglowych. Włókno węglowe znajdujące się tuż pod powierzchnią ślizgową ze względu na mały promień zaokrąglenia (ok. $3 \mu\text{m}$) powoduje powstawanie dużych naprężeń w matrycy polimerowej, w wyniku czego następuje jej pękanie (rys. 44 b). Ułatwia to wyciąganie pasm (wstęg) PTFE z matrycy co z kolei powoduje większe jej zużycie. W wyniku tego procesu następuje zmniejszenie się ilości PTFE w warstwie ślizgowej oraz jednoczesny związany z tym wzrost zawartości włókien węglowych. Oddziaływanie sił tarcia na włókna powoduje ich ukierunkowanie. Proces ten jest szczególnie widoczny w kompozytach o dużej zawartości włókna węglowego (30 % obj.) (rys. 44 c, d), w których większość włókien ustawiona jest równolegle do kierunku ślizgania. Włókna węglowe znajdujące się całkowicie na powierzchni mogą przemieszczać się na niej oraz mogą być usuwane poza strefę tarcia w postaci produktów zużycia. Świadczą o tym pozostawione wgłębienia w matrycy polimerowej widoczne na zdjęciach (rys. 44 a, b, e). Włókna, których

tylko same końce znajdują się na powierzchni ślizgowej ulegają procesowi ścierania (rys. 44 d, e oraz 45 d, e). Powierzchnię włókien węglowych pokrywają częściowo pasma PTFE (rys. 44 f) ułatwiając ich ślizganie po stalowej powierzchni przeciwelementu. W przypadku, gdy włókno węglowe występuje jako wypełniacz wraz z proszkiem brązu, może ono tworzyć skupiska na obszarach powierzchni ślizgowej wolnych od zdeformowanych ziaren brązu (rys. 44g, h). Włókna węglowe ze względu na dużą odporność na ścieranie ułatwiają gromadzenie się wokół nich cząstek wykruszonego lub rozmazywanego brązu (rys. 44h, 45a, c). Wykruszone włókna węglowe sprzyjają pojawieniu się zużycia ściernego, a przy dużej zawartości włókna w kompozycie również zużycia cieplnego, o czym świadczą nadtopiona matryca polimerowa na rys. 44 d, e.

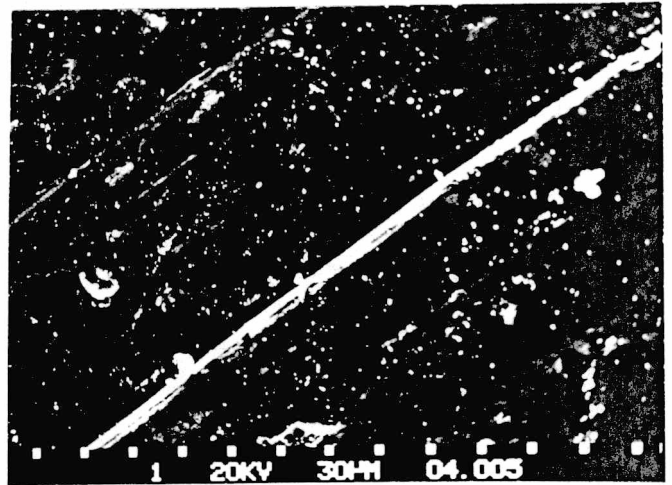
W kompozytach wieloskładnikowych zawierających różne wypełniacze zachodzą zjawiska podobne do wyżej opisanych. Świadczą o tym zdjęcia powierzchni ślizgowych przedstawione na rys. 45. Widoczne są na nich rozmazane i wykruszone ziarna brązu (rys 45 a, b), pokruszone i ścierane włókna szklane (rys. 45 b, d, e), starte włókna węglowe (rys. 45 c, d) oraz gromadzące się wokół wypełniaczy włóknistych produkty zużycia (pokruszone cząstki twardej fazy brązu i włókna szklanego) (rys. 45 c). Ponadto na powierzchni wypełniaczy można zaobserwować pasma (wstęgi) PTFE (rys. 45 e) ułatwiające ich poślizg po stalowej powierzchni przeciwelementu. W większości przypadków obserwuje się, że na powierzchni ślizgowej kompozytów obszar jaki zajmują wypełniacze jest znacznie większy niż wynikałoby to z ich udziału objętościowego w kompozytach. Jest to efektem gromadzenia się oderwanych cząstek wypełniaczy we wgłębieniach powstałych po usunięciu fragmentów polimerowej matrycy w

sąsiedztwie wypełniaczy włóknistych, a także rozmazywania się plastycznej fazy zawartej w proszku brązu.

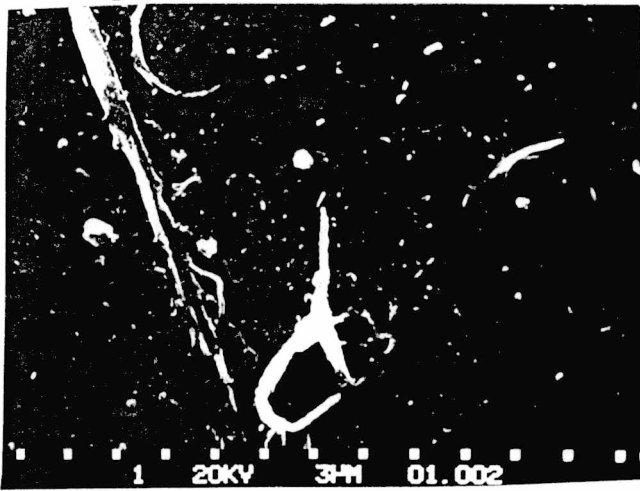
Na podstawie zaprezentowanych wyników badań mikroskopowych można wyciągnąć następujący wniosek dotyczący roli wypełniaczy w zwiększeniu odporności na zużycie kompozytów PTFE. Wiodącym rodzajem zużycia w badanych kompozytach jest zużycie adhezyjne. W zależności od rodzaju wypełniaczy oraz warunków tarcia występują również inne rodzaje zużycia, w istotny sposób wpływające na przebieg zjawisk występujących w procesie tarcia. Prowadzą one w efekcie do modyfikacji warstwy wierzchniej. Między innymi w trakcie procesu tarcia na powierzchni ślizgowej zwiększa się udział wypełniaczy w stosunku do ilości polimeru bazowego. W niektórych przypadkach większą część tej powierzchni zajmują wypełniacze. Oznacza to, że proces tarcia zachodzi głównie pomiędzy wypełniaczami chroniącymi polimerową matrycę przed zużyciem a powierzchnią przeciwelementu. Jednocześnie zarówno powierzchnia ślizgowa wypełniaczy jak i powierzchnia przeciwelementu pokrywane są warstewką PTFE zmniejszającą współczynnik tarcia oraz temperaturę tarcia. Oznacza to, że w takich kompozytach oprócz spajania PTFE spełnia również rolę smaru stałego.



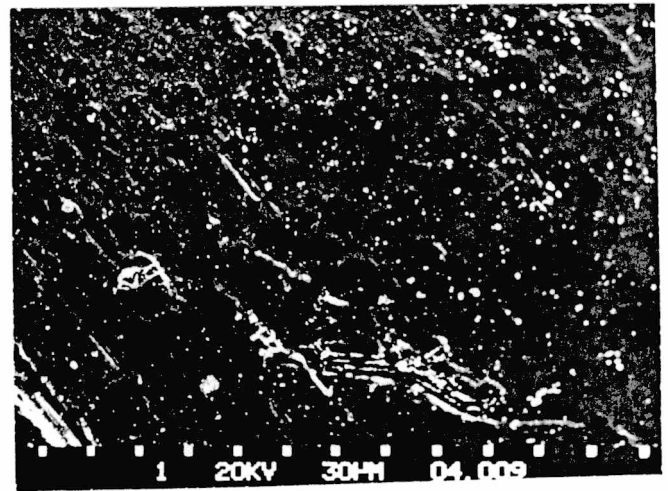
a) PTFE
p = 1 MPa, v = 1 m/s



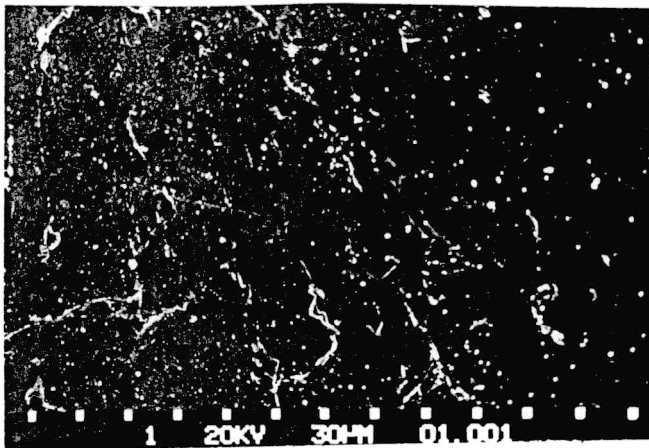
a) PTFE + 15% Gr.
p = 1 MPa, v = 1 m/s



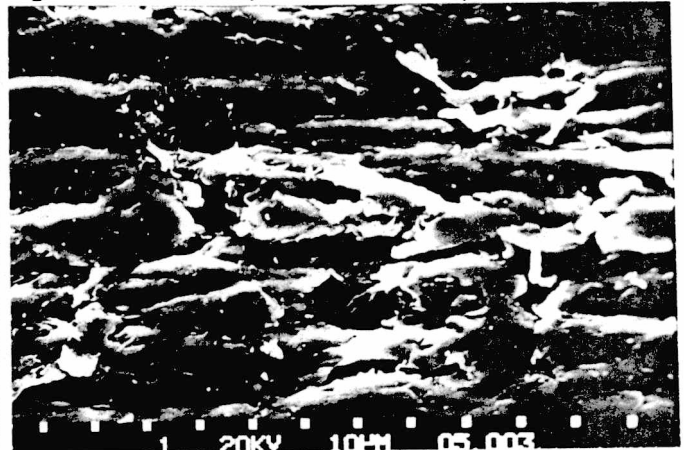
b) PTFE
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s



b) PTFE + 15% Gr.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s



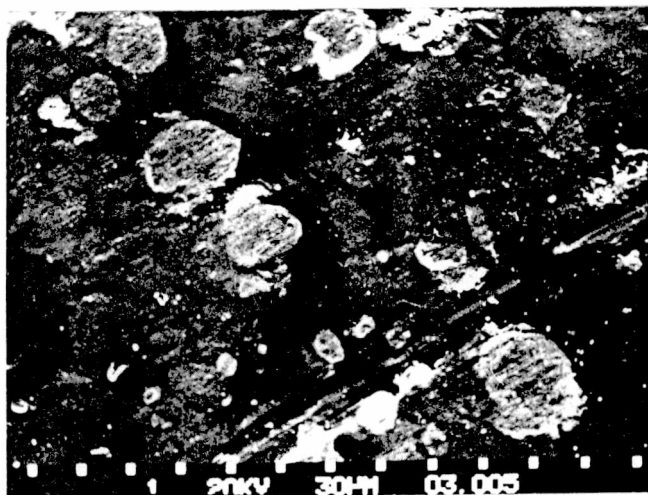
c) PTFE
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s



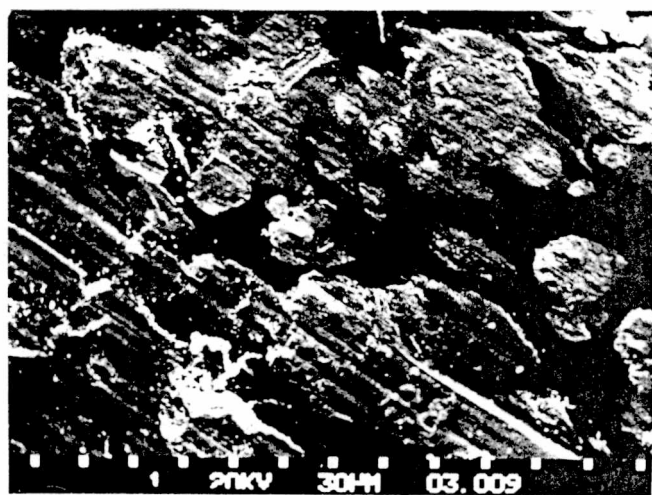
c) PTFE + 30% Gr.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

Rys.40 Powierzchnie ślizgowe
PTFE (czystego)
po procesie tarcia

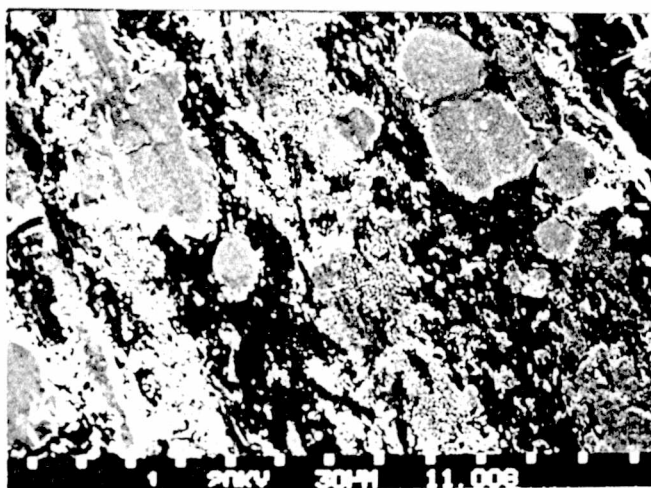
Rys.41 Powierzchnia ślizgowa
kompozytów zawierających
grafit po procesie tarcia



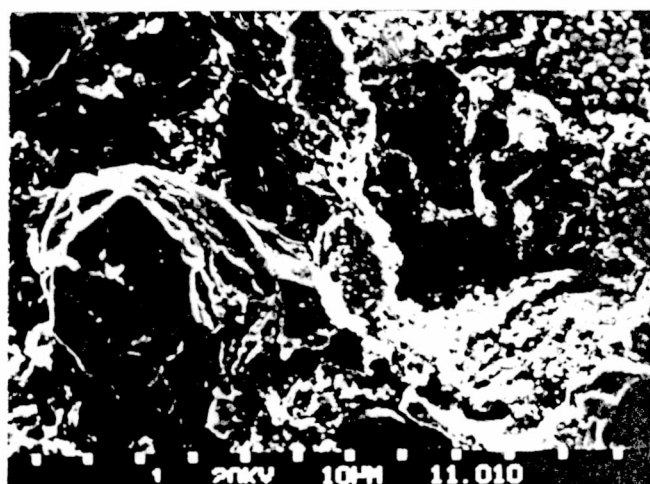
a) PTFE + 30% Br.
 $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$



b) PTFE + 30% Br.
 $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

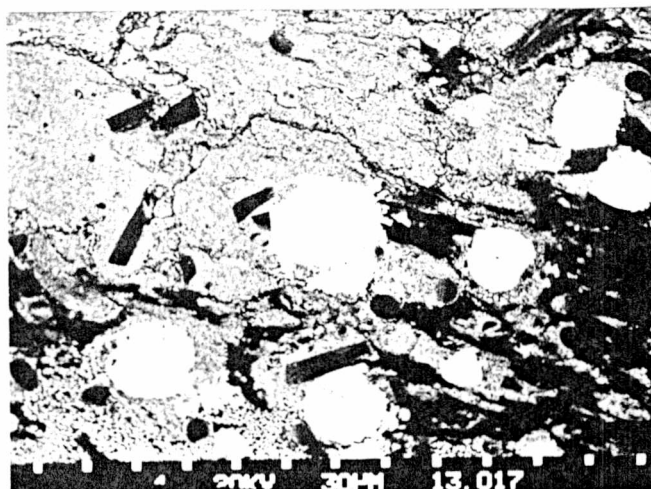


c) PTFE + 15% Br + 15% Gr.
 $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$



d) PTFE + 15% Br + 15% Gr
 $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

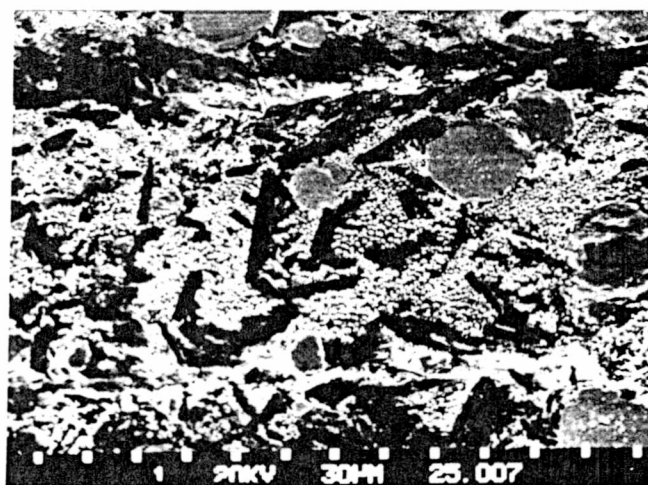
Rys.42 Powierzchnie ślizgowe kompozytów zawierających brąz po procesie tarcia



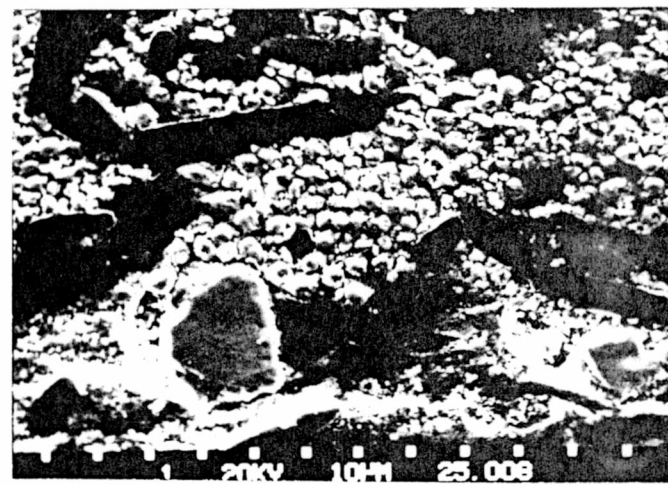
e) PTFE + 15% Br + 15% Wł.Sz.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s



f) PTFE+7.5% Br+7.5%Gr+7.5%Wł.Węgl
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

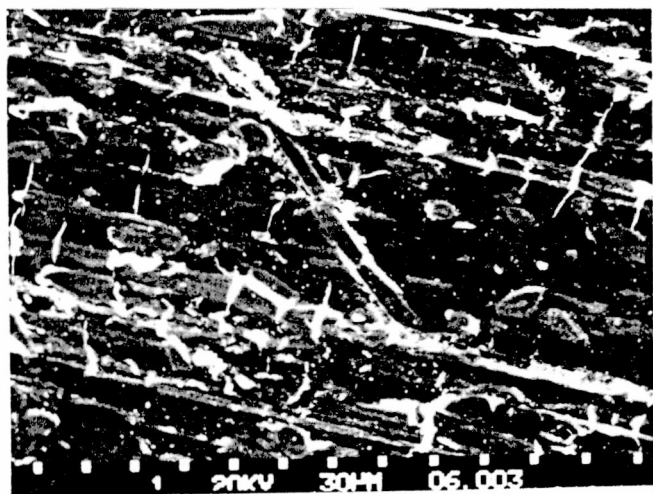


g) PTFE+10%Br+10%Gr+10%Wł.Węgl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

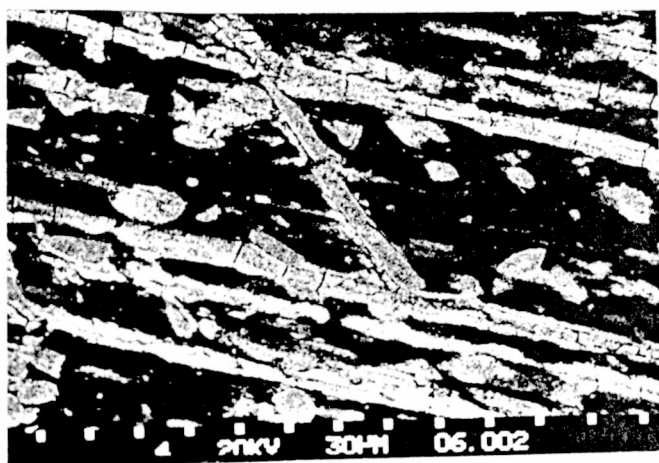


h) PTFE+10%Br+10%Gr+10%Wł.Węgl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

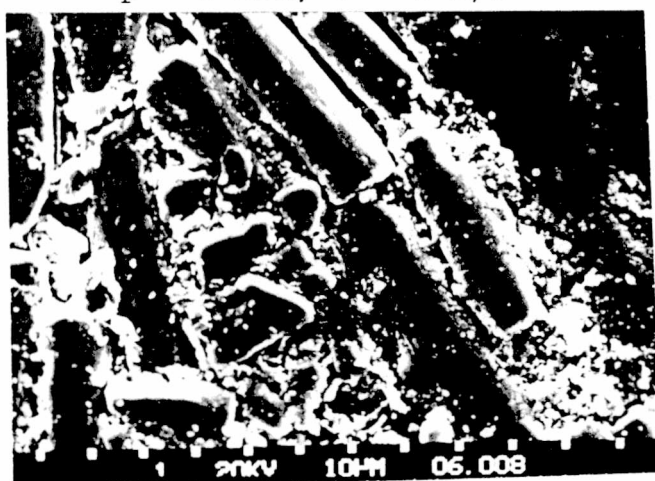
Rys.42 Powierzchnie ślizgowe kompozytów zawierających brąz po procesie tarcia



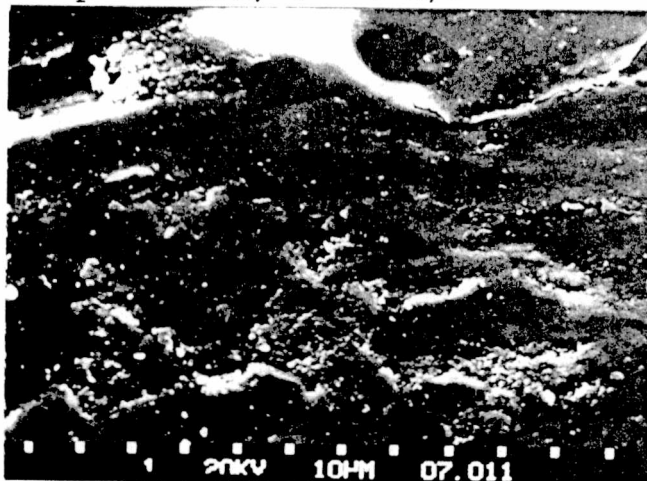
a) PTFE + 15% Wł.Szkl.
p = 1 MPa, v = 1 m/s



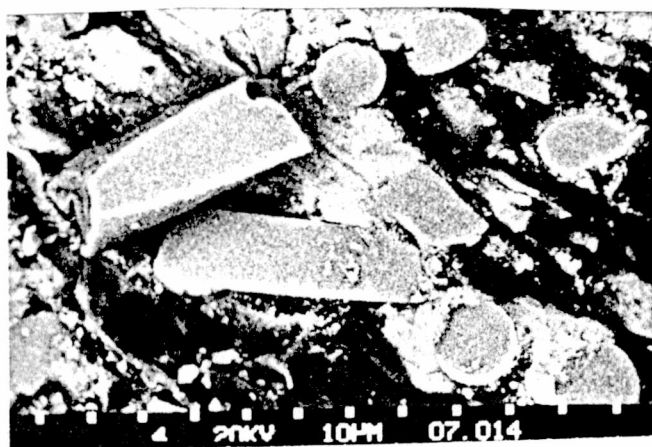
b) PTFE + 15% Wł.Szkl. (kontrast)
p = 1 MPa, v = 1 m/s



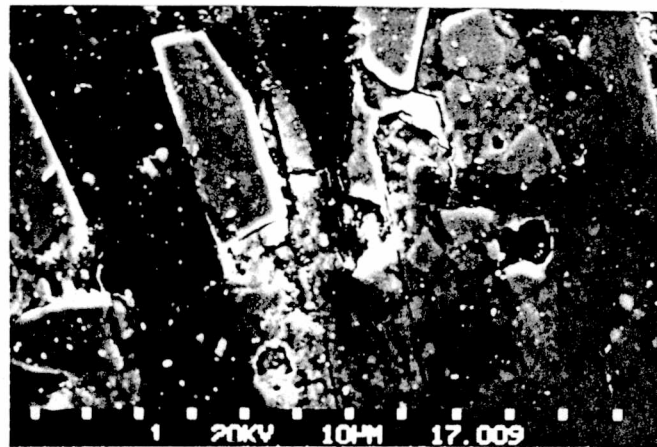
c) PTFE + 15% Wł.Szkl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s



d) PTFE + 30% Wł.Szkl.
p = 1 MPa, v = 1 m/s

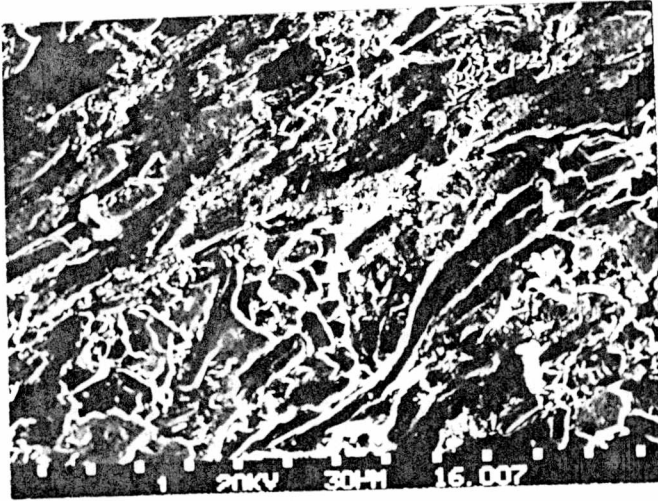


e) PTFE + 30% Wł.Szkl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

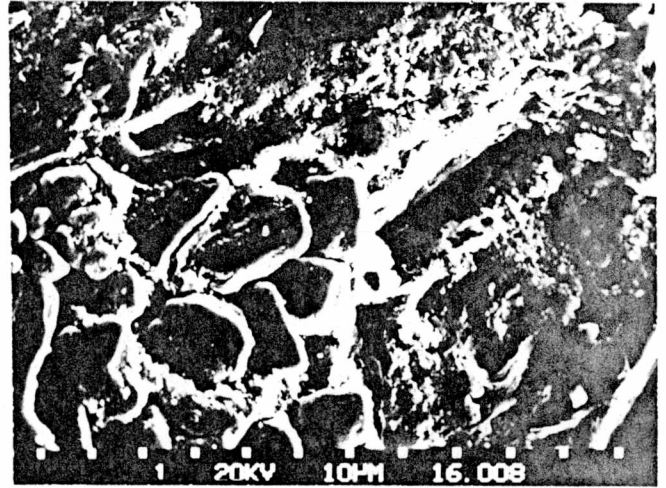


f) PTFE + 15% Gr + 15% Wł.Szkl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

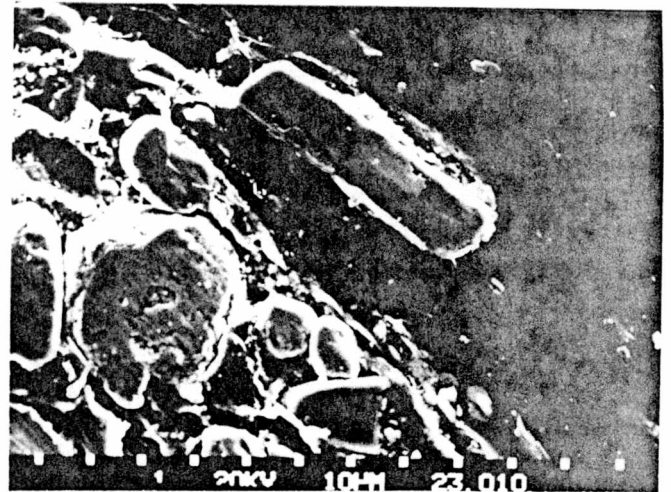
Rys.43 Powierzchnie ślizgowe kompozytów zawierających włókno szklane po procesie tarcia



g) PTFE+10% Gr+10% Wł.Szkl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

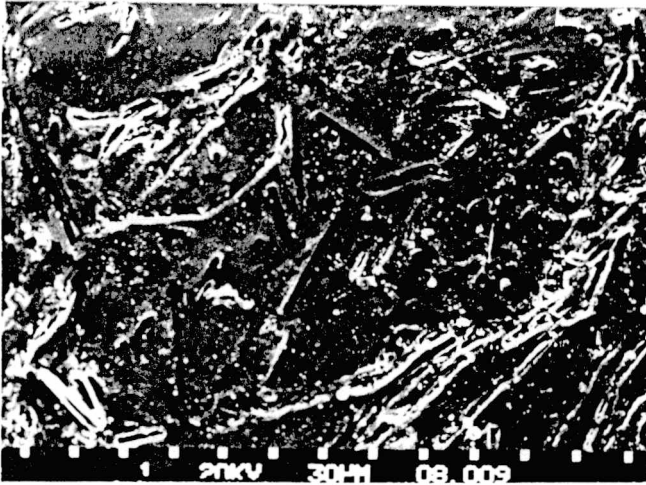


h) PTFE+10% Gr+10% Wł.Szkl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

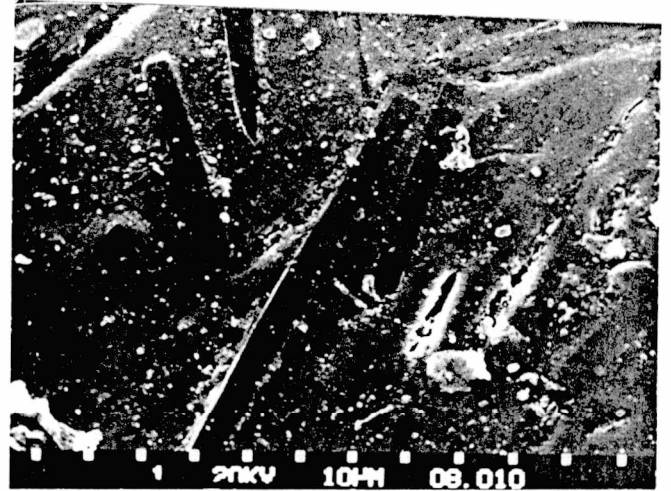


i) PTFE+10%Gr+10%Wł.Sz.+10%Wł.Węgl. j) PTFE+10%Br+10%Gr+10%Wł.Sz.
p = 1 MPa, v = 1 m/s p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

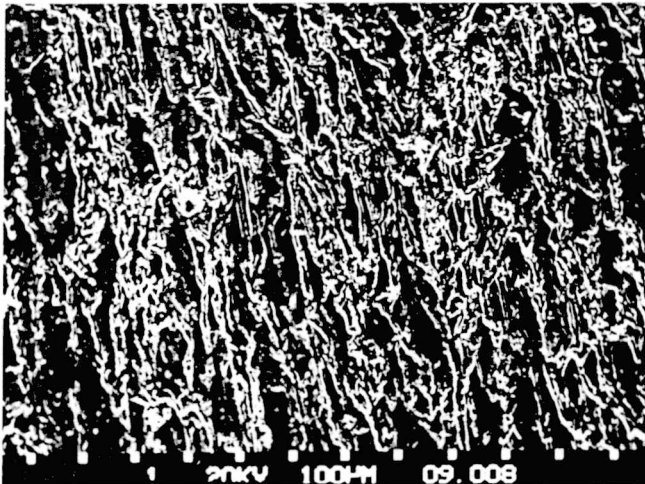
Rys.43 Powierzchnie ślizgowe kompozytów zawierających włókno szklane po procesie tarcia



a) PTFE + 15% Wł.Węgl.
 $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$



b) PTFE + 15% Wł.Węgl.
 $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

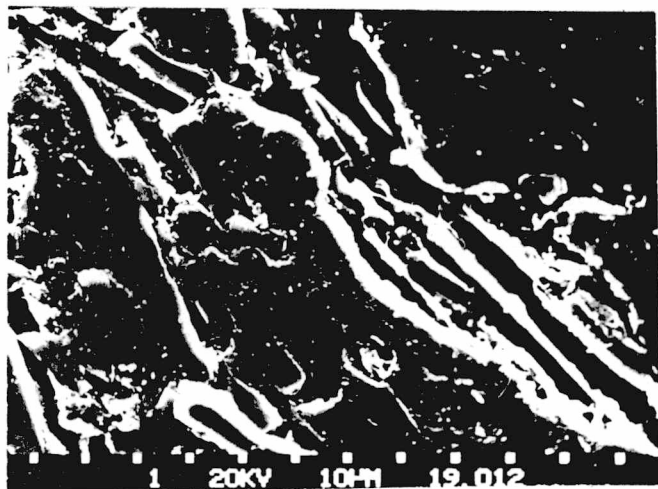


c) PTFE + 30%Wł.Węgl.
 $p = 1 \text{ MPa}$, $v = 1 \text{ m/s}$

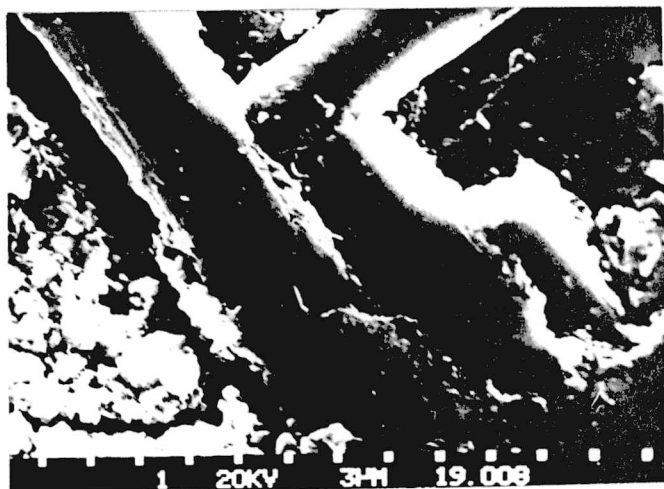


d) PTFE + 30%Wł.Węgl.
 $p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$

Rys.44 Powierzchnie ślizgowe kompozytów zawierających włókno węglowe po procesie tarcia



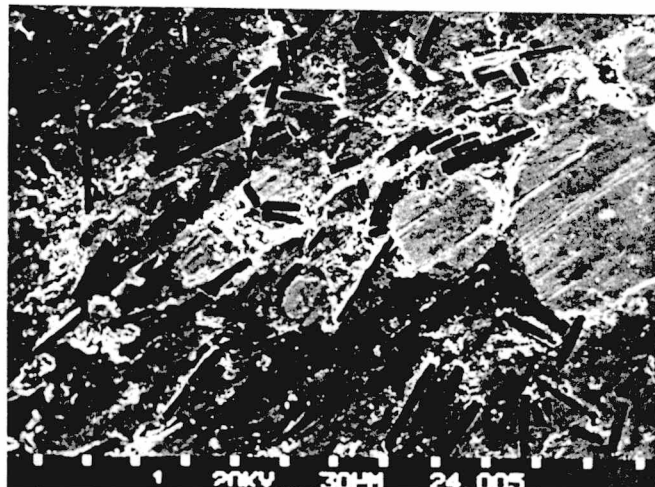
e) PTFE+15% Gr+15% Wł. Węgl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s



f) PTFE+15% Gr+15% Wł. Węgl.
p = 1 MPa, v = 1 m/s

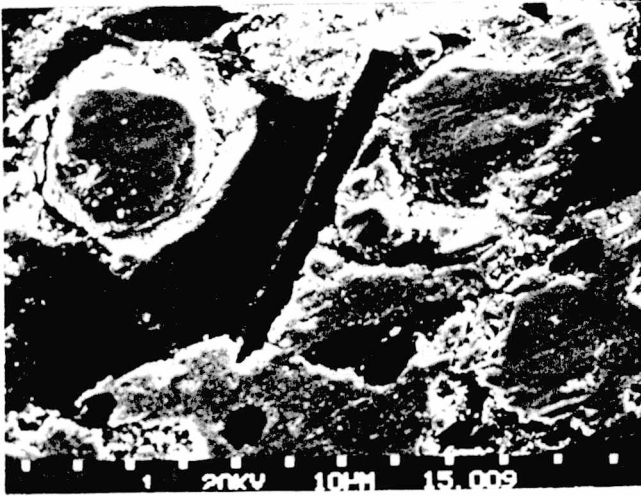


g) PTFE+15% Br+15% Wł. Węgl.
p = 1 MPa, v = 1 m/s

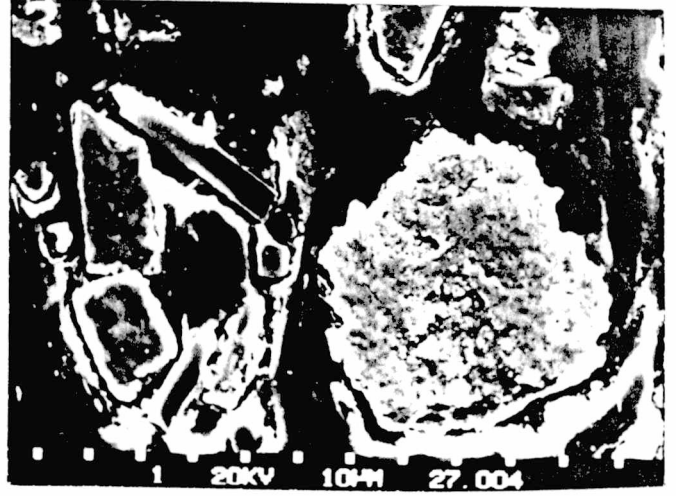


h) PTFE+7.5%Br+7.5%Gr+7.5%Wł. Węgl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

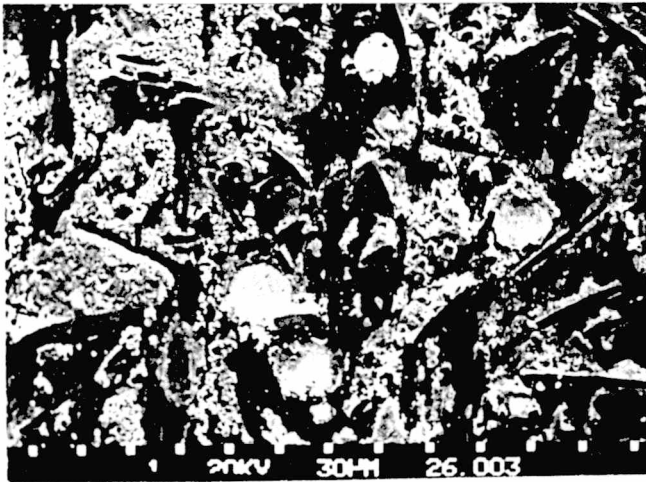
Rys.44 Powierzchnie ślizgowe kompozytów zawierających włókno węglowe po procesie tarcia



a) PTFE+15% Br+15% Wł.Węgl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s



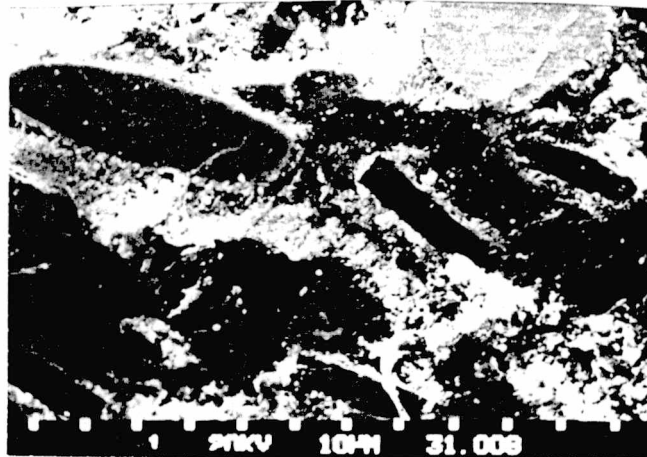
b) PTFE+10%Br+10%Gr+10%Wł.Sz.
p = 1 MPa, v = 1 m/s



c) PTFE+7.5%Br+7.5%Wł.Sz.+7.5%Wł.W.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s



d) PTFE+10Br+10%Wł.Sz.+10%Wł.W.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s



e) PTFE+7.5%Br+7.5%Gr+7.5%Wł.Szkl.+7.5%Wł.Węgl.
p = 2.5 MPa, v = 1.5 m/s

Rys.45 Powierzchnie ślizgowe kompozytów wieloskładnikowych po procesie tarcia

5. UWAGI I WNIOSKI KOŃCOWE.

Przeprowadzone badania tribologiczne potwierdziły postawioną tezę o istnieniu określonego składu kompozytów na osnowie PTFE, które posiadają w danych warunkach tarcia optymalne własności ślizgowe. W zależności od warunków tarcia kompozyty te posiadają następujący skład:

I wariant warunków tarcia ($p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s)

PTFE + 14-24% brązu + 0-6% grafitu + 0-8% wł.węgl.

II wariant warunków tarcia ($p = 2.5$ MPa, $v = 1.5$ m/s)

PTFE + 18-22% brązu + 0-2% włókna węglowego.

W przypadku, gdy nie można stosować jako wypełniacza proszku brązu (np. w środowisku agresywnym chemicznie) wówczas kompozytami o najlepszych własnościach ślizgowych są:

I wariant warunków tarcia ($p = 1$ MPa, $v = 1$ m/s)

PTFE + 24-26% grafitu + 2-4% wł.szkl. 0-2 % wł.węgl.

II wariant warunków tarcia ($p = 2.5$ MPa, $v = 1.5$ m/s)

PTFE + 16-26% grafitu + 0-2% wł.szkl. + 4-14% wł.węgl.

Na podstawie uzyskanych wyników badań tribologicznych stwierdzono, że w cięższych warunkach tarcia ($p = 2.5$ MPa, $v = 1.5$ m/s) występuje korelacja pomiędzy wartościami współczynnika tarcia i temperatury tarcia. Oznacza to, że istnieje ścisły związek pomiędzy temperaturą (ilością wydzielanego ciepła) a wartością współczynnika tarcia (wielkością sił tarcia). Wynika stąd, że energia tarcia zamienia się w tym przypadku przede wszystkim na energię cieplną.

Badania wytrzymałościowe udowodniły, że w założonych warunkach tarcia pod wpływem nacisku i temperatury zawsze będą występowały odkształcenia plastyczne elementów wykonanych z kompozytów PTFE. Odkształcenia te mają swój udział w wartości zużycia liniowego. Wielkość odkształceń plastycznych będzie zależała głównie od wartości nacisku jednostkowego, temperatury, czasu (pełzanie) oraz w znacznym stopniu od grubości elementu w kierunku działania obciążenia. Oznacza to, że grubość elementu powinna być jak najmniejsza, gdyż wówczas wielkość odkształceń będzie mała.

Mechanizm tarcia i zużycia kompozytów na osnowie PTFE jest zjawiskiem złożonym. Można można w nim wyróżnić procesy związane ze zużyciem matrycy polimerowej oraz ze zużyciem poszczególnych wypełniaczy. Ponadto należy zwrócić uwagę na wzajemny wpływ wypełniaczy i matrycy polimerowej na sposób ich zużywania, a także na zjawiska zachodzące na powierzchni stalowego przeciwelementu. Na podstawie przeprowadzonych badań oraz wiedzy literaturowej zaproponowano następujący mechanizm tarcia i zużycia kompozytów na osnowie PTFE:

- 1) Rodzaj zużycia polimerowej matrycy PTFE zależy od zastosowanych wypełniaczy oraz warunków tarcia. W kompozytach wypełnianych proszkiem brązu i grafitem zużycie PTFE ma głównie charakter adhezyjny. Dlatego kompozyty te posiadają najlepsze własności ślizgowe zwłaszcza w cięższych warunkach tarcia ($p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$). W kompozytach zawierających wypełniacze włókniste (włókno szklane, włókno węglowe) wykruszone cząstki wypełniaczy dostając się do strefy tarcia powodują pojawienie się zużycia ściernego. Ponadto, dzięki włóknom wnikałym w głąb kompozytu zapobiegającym ich przemieszczaniu się, cząstki te mogą

utrzymywać się na powierzchni ślizgowej kompozytu. W ten sposób następuje zwiększenie ilości twardych cząstek wypełniaczy włóknistych na powierzchni powodując wzrost wartości współczynnika tarcia i temperatury tarcia. Temperatura ta w mikropowierzchniach styku może przekroczyć dopuszczalną temperaturę pracy dla PTFE, w wyniku czego pojawia się zużycie cieplne.

Zjawisko to jest widoczne zwłaszcza w cięższych warunkach tarcia ($p = 2.5 \text{ MPa}$, $v = 1.5 \text{ m/s}$) w kompozytach zawierających duże ilości wypełniaczy włóknistych (np. PTFE + 30% wł.węgl.). Poza zjawiskiem zużycia polimerowej matrycy występuje również deformacja wierzchniej warstwy kompozytu. Wynika ona z wpływu nacisku jednostkowego, temperatury tarcia oraz sił tarcia oddziałujących bezpośrednio na matrycę oraz pośrednio poprzez wypełniacze. Wypełniacze o bardzo małych promieniach zaokrąglenia powierzchni (np. włókno węglowe) znajdujące się tuż pod powierzchnią ślizgową mogą powodować powstawanie lokalnej koncentracji naprężeń, co w konsekwencji prowadzi do pęknięcia matrycy i jej łatwiejszego zużywania.

- 2) Oddziaływanie proszku brązu na mechanizm tarcia i zużycia kompozytów PTFE ma dwojaki charakter. Proszek brązu zwiększa w trakcie przetwórstwa ilość fazy amorficznej powodując zwiększenie odporności na zużycie samej matrycy polimeru.

Zastosowany do wypełniania kompozytów proszek brązu cynowego B10 składa się z dwóch faz: plastycznej i kruchej. Faza plastyczna stanowi wnętrze ziaren, natomiast zewnętrzną ich powłokę faza krucha. Podczas procesu tarcia faza krucha ulega ścieraniu lub wykruszaniu natomiast odsłonięta faza plastyczna ulega deformacji i rozmazywaniu na powierzchni ślizgowej kompozytu. W

ten sposób znaczna część tej powierzchni zostaje pokryta warstewką rozmazanego brązu. Warstewka ta z kolei zostaje pokryta cieniątką powłoką PTFE pochodzącego z matrycy kompozytu. Taka powierzchnia jest niezwykle odporna na ścieranie a jednocześnie dzięki plastyczności warstewki brązu oraz pokrywającemu jej powierzchnię PTFE powoduje, że powstałe opory ślizgania są małe (mała wartość współczynnika tarcia). Zużycie w tym przypadku ma głównie charakter adhezyjny. Jeżeli oprócz brązu jako wypełniacze zastosowano włókno szklane lub węglowe, to wówczas twarde cząstki wykruszonych włókien powodują ściernie zużywanie rozmazywanej fazy plastycznej powodując jej mniejszy udział na powierzchni kompozytu. Wykruszone, twarde cząstki zewnętrznej warstwy ziaren brązu utrzymują się dzięki włóknom na powierzchni ślizgania. Posiadają one zaokrąglone kształty i dlatego nie powodują znacznego wzrostu wartości współczynnika tarcia a jednocześnie chronią matrycę polimeru przed nadmiernym zużyciem.

- 3) Grafit jest wypełniaczem, który dzięki swoim właściwościom smarnym nie zmienia w istotny sposób wartości współczynnika tarcia. Ponadto jak wykazały badania mikroskopowe, jego cząstki znajdujące się na powierzchni tarcia pokrywała warstewka PTFE powodując, że opory ślizgania podczas tarcia nie ulegały większym zmianom. Grafit zwiększa odporność na zużycie zawierających go kompozytów, chociaż nie czyni tego tak wyraźnie jak inne wypełniacze. Zjawisko to należy tłumaczyć tym, że sam grafit jest mniej odporny na zużycie w porównaniu z innymi zastosowanymi wypełniaczami. Mechanizm zużycia kompozytów zawierających tylko grafit ma głównie charakter adhezyjny, dlatego przy wyższych naciskach ($p = 2.5 \text{ MPa}$) i charakterystycznej budowie gra-

fitu ułatwiającej przenoszenie znacznych obciążeń powoduje, że kompozyty te posiadają w tych warunkach stosunkowo dobre własności ślizgowe. W przypadku kompozytów zawierających inne wypełniacze (np. włókniste), pracujących w tych samych warunkach, pojawiają się inne rodzaje zużycia (ścierne, cieplne) powodując zwiększone zużycie tych kompozytów w porównaniu z kompozytami zawierającymi grafit.

- 4) Włókno szklane jest materiałem kruchym. Dlatego podczas tarcia włókna znajdujące się na powierzchni mogą pod wpływem nacisku i sił tarcia ulegać pękaniu i wykruszaniu. Zjawisko to zaobserwowane podczas badań mikroskopowych zostało również opisane przez K. Friedricha i R. Waltera [26]. Twarde cząstki wykruszonych włókien przedostając się do strefy tarcia powodując zużycie ściernie kompozytu. Równocześnie podczas kontaktu z innymi włóknami oraz powierzchnią przeciwelementu stalowego ich ostre krawędzie ulegają zaokrągleniu. Cząstki te są utrzymywane na powierzchni ślizgowej kompozytu w pobliżu włókien osadzonych w polimerowej matrycy. Włókna te zapobiegają ich dalszemu przemieszczaniu się w strefie tarcia i usunięciu poza tą strefę. Znaczne nagromadzenie twardych cząstek wypełniacza włóknistego na powierzchni ślizgowej kompozytu powoduje zwiększenie jego odporności na zużycie, ale jednocześnie powoduje wzrost sił tarcia (współczynnika tarcia) i co się z tym wiąże również temperatury tarcia zwłaszcza na mikropowierzchniach styku. W wyniku nagrzewania do wysokich temperatur pojawia się zużycie cieplne zwiększając wielkość całkowitego zużycia kompozytu. Włókna znajdujące się na powierzchni ślizgowej ulegają zużyciu poprzez ścieranie i wykruszanie. Ich ilość jest uzupełniana przez od-

słanianie nowych włókien znajdujących się wewnątrz kompozytu ze względu na proces usuwania polimerowej matrycy. Istnieje pewna określona zawartość włókna w kompozycie, przy której posiada on największą odporność na zużycie. Dla kompozytów zawierających tylko włókno szklane wynosi ona 15-20 % obj. W tym przypadku ilość włókna znajdującego się na powierzchni ślizgowej powoduje największą jej odporność na zużycie.

- 5) Włókno węglowe ze względu na swoją elastyczność nie ulega pękaniu i kruszeniu w takim stopniu jak włókno szklane. Zużywa się więc ono głównie na drodze ścierania. Włókna znajdujące się całkowicie na powierzchni ślizgowej mogą się na niej przemieszczać pozostawiając po sobie wgłębienia w matrycy polimeru. Dowiodły tego wyniki badań mikroskopowych. Część włókien zostaje zatrzymana na powierzchni ślizgowej przez inne włókna wnikaające w głąb matrycy polimeru. W kompozytach o dużej zawartości włókna węglowego (np. PTFE + 30% obj. wł.węgl.) duża ilość znajdujących się na powierzchni włókien powoduje zwiększenie wartości współczynnika tarcia oraz temperatury tarcia i co się z tym wiąże, pojawienie się zjawiska zużycia cieplnego. Dowodzą tego przedstawione wyniki badań mikroskopowych. Włókna znajdujące się tuż pod powierzchnią tarcia powodują lokalną koncentrację naprężeń w matrycy polimeru oraz jej pękanie. Prowadzi to do jej zwiększonego zużycia na drodze adhezji i zużycia ściernego. Zmniejszenie ilości polimeru w warstwie wierzchniej powoduje brak powiązania między włóknami i łatwe ich usuwanie poza strefę tarcia w postaci produktów zużycia. Powoduje to wzrost wielkości zużycia kompozytu. Jak wykazały badania tribologiczne najlepsze właściwości ślizgowe mają kompozyty zawierające do

15% obj. włókna węglowego.

- 6) Procesowi tarcia i zużycia kompozytów na osnowie PTFE towarzyszą nieodłącznie zjawiska na powierzchni stalowego przeciwelementu. Jak wykazały własne obserwacje mikroskopowe oraz wyniki badań przedstawione w literaturze [15], [19], [42], [57], [68] podczas procesu tarcia PTFE przenosi się na powierzchnię współpracującego elementu stalowego tworząc na niej cieniutką warstwę. Wraz z PTFE mogą przenosić się również cząsteczki niektórych wypełniaczy tj. brązu i grafitu. Utrzymują się one we wgłębieniach mikrostruktury powierzchni, głównie dzięki adhezji, powodując wygładzenie mikronierówności. Tak powstała powłoka ułatwia ślizganie kompozytu po powierzchni stalowej powodując, że współczynnik tarcia suchego posiada stosunkowo małą wartość w porównaniu z innymi tworzywami. Włókno szklane i włókno węglowe nie wykazują adhezji do powierzchni stalowej i dlatego nie utrzymują się na niej, lecz są usuwane poza strefę tarcia w postaci produktów zużycia. Jednocześnie twarde cząstki tych włókien (głównie włókna szklanego) o ostrych krawędziach znajdując się w strefie tarcia mogą powodować zużycie powierzchni stalowej na drodze mikroskrawania.

6. PODSUMOWANIE

Zjawiska zachodzące podczas tarcia w obszarze styku kompozytu na osnowie PTFE ze współpracującym elementem stalowym mają niezwykle złożony charakter. Część z tych zjawisk, zaobserwowana podczas badań i przedstawiona w ramach niniejszej pracy znajduje potwierdzenie w pracach innych autorów przedstawionych w rozdz. 2.4. Należą do nich między innymi:

- sposób zużywania się PTFE na drodze wyciągania pasm (wstęg) [14],[19],[20],[21],[57],
- zjawiska cieplne i odkształcenia polimerowej matrycy w warstwie wierzchniej kompozytu [54],
- rozmazywanie ziaren brązu na powierzchni ślizgowej zawierających je kompozytów [48],
- sposób zużywania włókien szklanych występujących jako wypełniacz kompozytu polegający na ich zużywaniu ściernemu, pękaniu, kruszeniu, oraz oddzielaniu włókna od polimerowej matrycy [26],
- wykruszone, twarde cząstki włókien przedostając się do strefy tarcia powodują pojawienie się poza zużyciem adhezyjnym również zużycia ściernego [53].

Poza zjawiskami znajdującymi potwierdzenie w pracach innych autorów przedstawiono również procesy, które nie były dotąd opisywane w literaturze lub opisywano je w niedostatecznym stopniu. Należą do nich:

- zwiększenie odporności na zużycie kompozytów w wyniku zwiększeniu ilości wypełniaczy w warstwie wierzchniej podczas tarcia, w porównaniu ze składem wewnątrz kompozytu. Zjawisko to powstaje w wyniku zużywania się głównie polimerowej matrycy oraz osadzania

się cząstek wykruszonych wypełniaczy na powierzchni ślizgowej kompozytu. Cząstki te (np. włókno szklane) mogą się przemieszczać pod wpływem sił tarcia na powierzchni ślizgowej a ich ostre krawędzie ulegają zaokrągleniu.

- sposób zużywania się brązu stanowiącego wypełniacz w kompozytach, składającego się z dwóch faz (fazy plastycznej oraz fazy twardej i kruchej), polegający na rozmazywaniu się fazy plastycznej oraz wykruszaniu się i tworzeniu charakterystycznych struktur ziarnistych przez fazę kruchą.
- wpływ wypełniaczy na stopień krystaliczności PTFE podczas przetworstwa oraz procesu tarcia, co wpływa na odporność polimerowej matrycy na zużycie. Im więcej jest fazy amorficznej tym PTFE jest bardziej odporny na zużycie.
- wpływ włókna węglowego na procesy związane ze zużyciem kompozytów na osnowie PTFE. Między innymi włókna znajdujące się tuż pod powierzchnią tarcia powodują, ze względu na mały promień zaokrąglenia bocznej powierzchni włókna, lokalną koncentrację naprężeń w matrycy polimeru oraz jej pękanie, co prowadzi do jej zwiększonego zużycia na drodze adhezji i zużycia ściernego.

Wyniki badań tribologicznych przedstawione w pracy w postaci funkcji regresji oraz wykresów przestrzennych mają poza teoretycznym również praktyczne znaczenie. Umożliwiają bowiem określenie składów kompozytów o optymalnych właściwościach ślizgowych przy zastrzeżeniach co do zastosowania konkretnych wypełniaczy. Ponadto możliwe jest określenie przewidywanych właściwości ślizgowych (współczynnika tarcia, intensywności zużycia liniowego) kompozytu o określonym składzie, pracującego w podobnych warunkach tarcia do

stosowanych podczas badań.

W ramach niniejszej pracy zajmowano się głównie procesami zachodzącymi podczas tarcia w warstwie wierzchniej kompozytu. Zjawiska zachodzące na powierzchni stalowego elementu zostały dokładnie omówione przez wielu badaczy i z tego powodu zostały one pominięte w ramach niniejszej pracy. Do zjawisk tych należy zaliczyć:

- pokrywanie powierzchni przeciwelementu warstewką PTFE [14],[19],[20],[21],[57],
- przenoszenie cząstek brązu i grafitu na powierzchnię przeciwelementu podczas współpracy kompozytów ze stalowym elementem [62],[21],[41],
- brak adhezji włókien węglowych i szklanych do powierzchni stalowej co powoduje, że nie utrzymują się one na powierzchni przeciwelementu [41].

Wyjaśnienia wszystkich przedstawionych zjawisk należy doszukiwać się w procesach fizyko-chemicznych zachodzących na styku kompozyt-stal. Procesy te przedstawiono w części opisującej badania innych autorów (rozdz. 2.4.). Wyjaśniają one m.in. przyczyny powstawania warstewki PTFE na powierzchni stalowego przeciwelementu jako wynik adhezji PTFE poprzez powstawanie wiązań chemicznych pomiędzy atomami żelaza i fluoru [15],[19],[41],[42],[46]. Zwiększenie trwałości tej warstewki można uzyskać wprowadzając do kompozytów wypełniacze o dużej energii powierzchniowej (brąz) [41].

Jak już wcześniej wspomniano zjawiska zachodzące na powierzchni stalowego elementu oraz procesy fizykochemiczne zachodzące podczas tarcia kompozytów na osnowie PTFE po stali zostały szeroko omówione w literaturze i dlatego i dlatego nie prowadzono

ich badań w ramach niniejszej pracy. Pominięty został również wpływ parametrów ruchowych na mechanizm tarcia i zużycia. Ograniczono się bowiem ze względu na porównawczy charakter badań do przeprowadzenia badań tribologicznych tylko przy dwóch wariantach warunków tarcia. Można zatem powiedzieć, że niniejsza praca może i powinna stanowić podstawę do dalszych badań nad mechanizmem tarcia i zużycia kompozytów na osnowie PTFE współpracujących ze stalą zwłaszcza nad określeniem wpływu parametrów ruchowych na zjawiska zachodzące w strefie tarcia kompozytów na osnowie PTFE po stali.

7. LITERARURA

1. Адрианова О.А., Виноградов А.В и др.: Износостойкость малонаполнительных композиций на основе политетрафторэтилена. Трение и Износ, т.7, No.6 (1986), s.1037.
2. Alger M.S.M.: **Polymer Science Dictionary**. Elsevier Applied Science, London-New York 1990.
3. Апарин В.И., Духовской Е.А. и др.: Исследование основных закономерностей трения графита. Трение и Износ, т.2., No. 5 (1981), s.771.
4. Bhushan B., Wilcock D.F.: **Wear behavior of polymeric compositions in dry reciprocating sliding**. Wear, 75 (1982), s.41.
5. Белый В.А., Свириденко А.И. и др.: **Трение полимеров**. Изд. "Наука", Москва 1972.
6. Bijewe J., Logani C.M., Tewari U.S.: **Influence of fillers and fibre reinforcement on abrasive wear resistance of some polymeric composites**. Wear, 138 (1990), s.77.
7. Blanchet T.A., Kennedy F.E.: **Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites**. Wear, 153 (1992), s.229.
8. Bobrowski D.: **Probabilistyka w zastosowaniach technicznych**. WNT, Warszawa 1986.
9. Бовден Ф.П.: **Трение и смазка твёрдых тел**. Машиностроение, 1968.
10. Briscoe B.J., Stolarski T.A.: **The influence of contact zone kinematics on wear process of polymers**. Wear, 149 (1991), s.233.

- 11 Брайтвайт Э.Р.: Твёрдые смазочные материалы и антифрикционные покрытия, Москва 1967.
12. Briscoe B.J., Tweedale P.J.: **A view of polymer composite tribology.** Proceedings of a Conference "Tribology of Composite Materials", Oak Ridge (USA), 1990, s.15.
- 13 . Broniewski T., Iwasiewicz A. i in.: **Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych.** WNT, Warszawa 1970.
14. Bunn C.W., Cobbold A.J., Palmer R.P.: **The fine structure of polytetrafluoroethylene.** Journal of Polymer Science, vol.XXVIII, (1958), s.365.
15. Cadman P., Gossedge G.M.: **The chemical nature of metal-polytetrafluoroethylene tribological interactions as studied by X-ray photoelectron spectroscopy.** Wear, 54 (1979), s.211.
16. Capanidis D., Wieleba W., Ziemiański K.: **Zmodyfikowane stanowisko badawcze typu "pin-on-disc" do badania właściwości tribologicznych materiałów ślizgowych i ciernych.** VI Seminarium "Tworzywa w Budowie Maszyn", Kraków 1991.
17. Capanidis D., Wieleba W., Ziemiański K.: **Porównanie kompozytów polimerowych na pierścienie uszczelniające.** Trybologia, Nr 4 (1989), s.15.
18. Capanidis D., Wieleba W. Ziemiański K.: **Kompozyty na bazie PTFE jako materiały ślizgowe.** V Konferencja Naukowo-Techniczna "Nowe kierunki modyfikacji i rozwiązań tworzyw sztucznych", Rydzyna 25-27.05.1992r.
19. De-li Gong, Bing Zhang, Qun-ji Xue, Hong-li Wang: **Effect of tribochemical reaction of polytetrafluoroethylene transferred film with substrates on its wear behaviour.** Wear, 137 (1990), s.267.

20. De-li Gong, Bing Zhang, Qun-ji Xue, Hong-li Wang: **Investigation of adhesion of filled polytetrafluoroethylene by ESCA, AES and XRD.** Wear, 57 (1990), s.25.
21. De-li Gong, Qun-ji Xue, Hong-li Wang: **Physical models of adhesive wear of polytetrafluoroethylene.** Japan International Tribology Conference Nagoya, 1990, s.959.
22. Dobrosz K., Matysiak A.: **Tworzywa sztuczne. Właściwości i zastosowanie.** WSiP, Warszawa 1985.
23. Dobrosz K., Matysiak A.: **Tworzywa sztuczne w pojazdach samochodowych.** WKiŁ, Warszawa 1982.
24. Duszyński G.: **Wpływ twardości i chropowatości przeciwpróbki na tarcie modyfikowanego Tarflenu.** Trybologia, 1 (1987), s.15.
25. **Fluoropolymers.** Polymer Chemistry Section National Bureau of Standards. New York-London-Sydney 1972.
26. Friedrich K., Walter R.: **Microstructure and tribological properties of short fiber-thermoplastic composites.** Proceedings of a Conference "Tribology of Composite Materials", Oak Ridge (USA), 1990, s.217.
27. Haimann R.: **Metaloznawstwo.** Skrypt PWr, Wrocław 1980.
28. Hebda M., Wachal A.: **Trybologia.** WNT Warszawa 1980.
29. Heuvel H.M., Huisman R.: **Five-Line model for description of radial X-Ray diffractometer scans of Nylon 6 Yarns.** Journal of Polymer Science, Vol.19 (1981), s.121.
30. Janecki J.: **Zużycie części samochodowych wykonanych z tworzyw sztucznych.** WKŁ, Warszawa 1982.
31. Kittel C.: **Wstęp do fizyki ciała stałego.** PWN, Warszawa 1970.

32. Kowalski Z.: **Powłoki z tworzyw sztucznych.** WNT, Warszawa 1973.
33. Крысов С.В., Орлов А.Л.: О взаимосвязи волновых свойств тел и кинематической зависимости сил трения. Трение и Износ, т.12 (1991), No.4, с.610.
34. Lamy B., Burtin C.: **Cohesion effects in the scratching of composite materials: application to abrasive processes.** Tribology International, vol.25 (1992), No.1, s.71.
35. 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), s.347.
36. Łączyński B.: **Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i własności.** WNT, Warszawa 1982.
37. Machowski B., Ochoński W., Czachórska E.: **Uszczelnienia.** WNT, Warszawa 1991.
38. Майорова Л.А.: **Метод оценки смазочной способности высокотемпературных смазок.** Москва 1966.
39. Mańczak K.: **Technika planowania eksperymentu.** WNT, Warszawa 1976.
40. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.: **Рентгенография полимеров.** Изд. "Химия", Ленинград 1972.
41. Машков Й.К., Гадиева Л.М. и ин.: **Повышение износостойкости наполненного политетрафторэтилена путем оптимизации содержания наполнителей.** Трение и Износ, т.9 (1988), s.606.
42. Никольский А.В., Козаков А.Т., Кравченко В.Н.: **Динамика изменения химического состояния поверхностей трения металлополимерного сопряжения в процессе фрикционного взаимодействия.** Трение и Износ, т.9 (1988), No.5, s.860.

43. O'Rourke T.: **You can tailor the properties of "Teflon" with fillers.** The Journal of Teflon No 105 D, Du Pont.
44. Овчарова З.Ж., Любчева М.И., Тодоров И.М., Любчев Л.А.: **Трибологические характеристики полимерных композиционных материалов и углерод-углеродных композиций на их основе.** Трение и Износ, t.13, No.2 (1992) s.373.
45. Panszin J.A., Małkiewicz S.G., Dunajewska C.S.: **Tworzywa fluorowe.** WNT, Warszawa 1982.
46. 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), s.129.
37. Погосиан А.К.: **Трение и износ наполненных полимерных материалов.** Изд. "Наука", Москва 1972.
48. Rogowiec Z.: **Wpływ proszku brązu B10 jako wypełniacza w krajowym PTFE na charakterystyki tribologiczne kompozycji.** Praca doktorska, IKiEM PWr., Wrocław 1980.
49. Ruff.A.W.: **Comparison of Standard Test Methods for non-lubricated sliding wear.** Wear, 134 (1989), s.49.
50. Rymuza Z.: **Trybologia polimerów ślizgowych.** WNT, Warszawa 1986.
51. Rymuza Z.: **Prognozowanie zużycia polimerów.** Trybologia, 4-5 (1987), s.14.
52. Scheffe H.: **Simplex-centroid design for experiments with mixtures.** Journal of Royal Statistical Society. Series B 25, No 2, 1963.
53. Schelling A., Kausch H.H.: **The influence of long term reciprocating dry friction on the wear behaviour of short fibre**

- reinforced composite materials. Proceedings of a Conference "Tribology of Composite Materials", Oak Ridge (USA), 1990, s.227.
54. Сенатрев А.Н., Биран В.В., Невзоров В.В., Савкин В.Г.: Особенности процесса изнашивания ПТФЭ и композита на его основе. Трение и Износ, т.10 (1989), No.4, s.604.
55. Сенатрев А.Н., Смуругов В.А., Савкин В.Г.: К механизму фрикционного переноса и самосмазывания ПТФЭ. Трение и Износ, т.12 (1991), No.6, s.1023.
56. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимичева Л.З.: Влияние размера частиц наполнителя на некоторые характеристики полимеров. Пластические Массы, No. 5 (1989), s.61.
57. Смуругов В.А., Биран В.В., Купчинов А.Б., Савкин В.Г.: Фрикционный перенос полимеров и его связь с молекулярными процессами в зоне контакта. Трение и Износ, т.11 (1990), No.3, s.521.
58. Stevens M.P.: Wprowadzenie do chemii polimerów. PWN, Warszawa 1983.
59. Свириденко А.И., Можис Д., Баркен М., Смуругов В.А.: О низкочастотных колебаниях при трении полимеров и расслаивании адгезионных соединений. Трение и Износ, т.12 (1991), No.5, s.795.
60. Tanaka K., Kawakami S.: Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites. Wear, 79 (1982), s.221.
61. Tarflen - Otrzymywanie i właściwości. Materiały reklamowe Zakładów Azotowych w Tarnowie.

62. Varley D.J., Waterhouse R.B.: **Fretting of bronze-filled PTFE against mild steel.** Japan International Tribology Conference Nagoya, 1990, s.821.
63. Vijayan K., Biswas S.K.: **Wear of polytetrafluoroethylene: some crystallographic observations.** Wear, 150 (1991), s.267.
64. Villani V., Pucciarello R., Ajroldi G.: **Calometric Study of the Room - Temperature Transitions of Polytetrafluoroethylene.** Journal of Polymer Science, vol.29, No 10, 1991, s.1255.
65. Weeks N.E., Kohlmayr G.M., Ostocka E.P.: **The Investigation of Poly(tetrafluoroethylene) Wetting Behavior by Scanning Electron Microscopy.** Characterization of Metal and Polymer Surfaces, vol.2, New York 1977, s.289.
66. Wieleba W.: **Planowanie eksperymentu oraz opracowywane wyników doświadczeń w badaniach własności ślizgowych tworzyw sztucznych...** Międzynarodowa Konferencja Naukowa MASAD '88, Prace Naukowe IKiEM PWr., Nr 56 (1988), s.414.
67. Włodarski G.: **Włókna chemiczne. Poradnik inżyniera i technika.** WNT, Warszawa 1977.
68. Yang E.L., Hirvonen J.P., Toivanen R.O.: **Effect of temperature on the transfer film formation in sliding contact of PTFE with stainless steel.** Wear, 146 (1991), s.367.
69. Zuchowska D.: **Struktura i właściwości polimerów jako materiałów konstrukcyjnych.** Politechnika Wrocławska, Wrocław 1986.
70. PN-79/H-87026: **Odlewnicze stopy miedzi. Gatunki.**
71. PN-83/C-89031: **Tworzywa sztuczne. Oznaczanie cech wytrzymałościowych przy statycznym ściskaniu.**
72. PN-82/C-89051: **Tworzywa sztuczne. Oznaczanie modułu sprężystości przy rozciąganiu, ściskaniu i zginaniu.**

Pracę złożono w Instytucie Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn
Politechniki Wrocławskiej w dniu 11.05.1993 r.

ODBIORCY:

1. Promotor	1
2. Recenzenci	2
3. Biblioteka i Ośrodek Informacji IKiEM PWr.	1
4. Biblioteka Główna PWr.	1
5. Autor	2