

Anna BRZOZOWSKA-STANUCH*, Bernadetta KLIŚ*

*Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., 43-300 Bielsko-Biała, ul. Sarni Stok 93;
e-mail: Anna.Brzozowska-Stanuch@bosmal.com.pl

Zaawansowane techniki badań w rozwiązywaniu problemów materiałowych – badanie przyczyn zniszczenia kół zębatych

Streszczenie: Przedmiotem niniejszej pracy było zbadanie i wyjaśnienie przyczyn zniszczenia koła zębatego wykonanego metoda wtrysku z kompozytu PBT/TFE, stosowanego w zamkach centralnych pojazdów samochodowych. W tym celu zastosowano szereg technik badawczych tj. mikroskopia elektronowa SEM a także różnicowa kalorymetria skaningowa DSC i termogravimetria TGA. Ze względu na dużą różnicę w temperaturach topnienia składników kompozytu – poli(tereftalanem butylenu) (PBT) a politetrafluoroetylenem (PTFE), konieczne było określenie stabilności termicznej poszczególnych polimerów jak również prowadzenie badań termicznych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej w oddzielnych eksperymentach badawczych. Otrzymane mikrografie SEM umożliwiły ocenę przetomów pod kątem obecności niejednorodności i nieciągłości materiału tj. pory, pustki oraz pod względem rozmieszczenia i ułożenia włókna szklanego. W analizie metodami termicznymi zostały określone temperatury charakterystyczne jak również scharakteryzowana struktura krystaliczna badanych materiałów. Powyższe rezultaty pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących zarówno jakości, struktury badanego kompozytu jak i jego przetwarzania.

Słowa kluczowe: zużycie tribologiczne, włókno szklane, analiza termiczna

ADVANCED TESTING TECHNIQUES TO SOLVE MATERIAL PROBLEMS – STUDY THE CAUSES OF THE GEAR WHEEL DESTRUCTION

Summary: The purpose of this work is to analyze and explain what causes the damage of gear wheel made of PBT/TFE by injection molding method and used in the central locks of motor vehicles. Numerous techniques were used for this purpose, namely, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TGA). Due to the large difference between melting temperatures of composite ingredients ie. poly(terephthalate butylene) (PBT) and polytetrafluoroethylene (PTFE) it was necessary to determine the thermal stability of individual polymers as well as to conduct thermal research with Differential Scanning Calorimetry method in separate research experiments sets. The obtained SEM micrographs allowed the assessment of fractures for the presence of heterogeneity and material discontinuity, ie. pores, voids, also for fiber replacements and arrangement. Characteristic temperatures and crystalline structure of materials have been determined during thermal analysis. The results above allowed us to draw conclusions in matter of the quality and structure of tested composite as well as its processing.

Key words: tribological wear, fiberglass, thermal analysis

1. WPROWADZENIE

Polimery i materiały kompozytowe cieszą się obecnie bardzo dużym zainteresowaniem i coraz szerzej są stosowane w różnych gałęziach przemysłu a tym samym zastępują materiały konwencjonalne. Produkcja coraz to nowszych konstrukcyjnych tworzyw sztucznych o wy-

branych własnościach i właściwościami użytkowymi polepszonych w określonych kierunkach, powoduje wzrost wykorzystania tych materiałów na odpowiedzialne elementy maszyn i urządzeń, m.in. w węzłach ślizgowych (panewki łożysk ślizgowych, koła zębate, krzywki, prowadnice, uszczelnienia itp.) jak i w układach tribologicznych tam gdzie wymagana jest ich

zwiększona trwałość eksploatacyjna. Poprawa bezpieczeństwa i ekonomiki użytkowania jest głównym motywem stojącym za rosnącym wykorzystaniem kompozytów w przemyśle aeronautycznym czy motoryzacyjnym. Rozwój ten wymaga jednak coraz głębszego poznawania właściwości i struktury polimerów. To zaś generuje nowe, coraz bardziej doskonałe i wyrafinowane metody badawcze a poznanie właściwości i struktury tworzonych materiałów pozwala na zrozumienie ich cech i procesów którym podlegają w czasie eksploatacji. Umożliwia to również optymalne przetwarzanie i wykorzystanie tych materiałów [1–4].

Przedmiotem poniższych badań jest koło zębate przekładni będącej częścią modułu zamka drzwi samochodu. Jest to jedna z głównych części wykonawczych, realizujących sterowanie rygla zamka. Mimo niepozornych wymiarów realizuje ważne funkcje w pojeździe samochodowym umożliwiając dostęp do samochodu oraz wpływające na nasze bezpieczeństwo (np. zapewnienie otwarcia zamka w razie wypadku). Materiały z których wykonane są elementy przekładni muszą być odporne na czynniki środowiskowe: tj. jak zmienne temperatury, zmienna wilgotność obecność smarów oraz środków eksploatacyjnych do pojazdów oraz zużycie mechaniczne). Podstawowe czynniki odpowiedzialne za „jakość” materiału to: skład chemiczny, struktura cząsteczkowa oraz nadcząsteczkowa, zanieczyszczenia niemetaliczne, wady materiałowe (pęknięcia, pęcherze i pory). Cechy materiałów polimerowych jakie brane są pod uwagę w konstruowaniu z nich kół zębatach to przede wszystkim: wysoka odporność na ścieranie, duża wytrzymałość mechaniczna i odporność chemiczna, temperatury użytkowania, duża żywotność i odporność na korozję [5–6]. Problemem jest jednak niewielka sprawność przekładni z polimerowymi kołami zębatach, stad też nie znajdują zastosowania w napędach eksploatowanych w sposób ciągły a jedynie w takich które pracują sporadycznie (napęd wycieraczek lub szyb w samochodzie, zamki centralne) [5].

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Ze względu na małą ilość uszkodzonych obiektów badawczych (1 koło zębate) o niewielkich rozmiarach, koniecznym było dobranie odpowiednich technik badawczych pozwalających uzyskać jak największą ilość, rzetelnych informacji o materiale przy niewielkiej ilości próbki. Badaniom poddano nowe koła zębata (oznaczone jako 'OK') jak i wymontowane z zamku centralnego (oznaczone jako 'NOK'), w którym uległo zniszczeniu w części zębów. Koła zostały wykonane w procesie wtrysku z materiału Alcom PBT 700/1 GF20 PTFE15 (producent ALBIS Plastic GmbH).

Podstawowe znaczenie dla charakterystyki związków organicznych ma określenie takich ich parametrów termicznych, jak temperatura zeszklenia, topnienia, rozkładu, określonych ubytków masy czy przemian polimorficznych – decydują one często o jakości produktu. Zasadnicze znaczenie mają badania dotyczące oznaczania ciepła topnienia, krystalizacji, przemian polimorficznych oraz ciepła właściwego. Parametry te odnoszą się zarówno do samych materiałów organicznych, jak i do ich historii, tj. sposobu wytwarzania i ew. dalszego przetwórstwa [7–14]. Analizę termogravimetryczną przeprowadzono na urządzeniu TA Instruments Q500. Analizator wzorcowano przy użyciu niklu oraz alumelu. Masa próbki wynosiła każdorazowo ok 10 mg. Próbkę ogrzewano w atmosferze azotu w zakresie 30°C – 670°C a następnie zmieniło atmosferę na powietrze i dalej ogrzewano do 900°C. W badaniach wykorzystano piec typu EGA z przepływem gazów odpowiednio: N₂: 10 ml/min oraz O₂: 90 ml/min. Badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC przeprowadzono przy użyciu systemu analitycznego TA Instruments Q2000. Jako wzorzec stosowano ind, cynę oraz adamantan. Masa próbek zawierała się w granicach 12 do 13 mg. Próbkę badano w atmosferze azotu stosując cykl : ogrzewanie – chłodzenie – ogrzewanie, przy jednakowej szyb-

kości grzania i chłodzenia: 20°C/min. Termogramy rejestrowano w układzie klasycznym, zakres zmian temperatury dla PBT wynosił od 0°C do 270°C, natomiast dla PTFE od 0°C do 360°C. Analizę termogramów DSC i TGA przeprowadzono wykorzystując oprogramowanie TA UNIVERSAL ANALYSIS 2000 – Advantage v5.4.0. Obserwacje mikroskopowe powierzchni i przełomów wykonano na elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) EVO MA25 firmy ZEISS przy użyciu spektrometru dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX) firmy Bruker. Obraz obserwowano w trybie niskiej próżni (20 Pa) przy napięciu przyspieszającym elektrony wynoszącym 20kV.

3. REZULTATY I DYSKUSJA

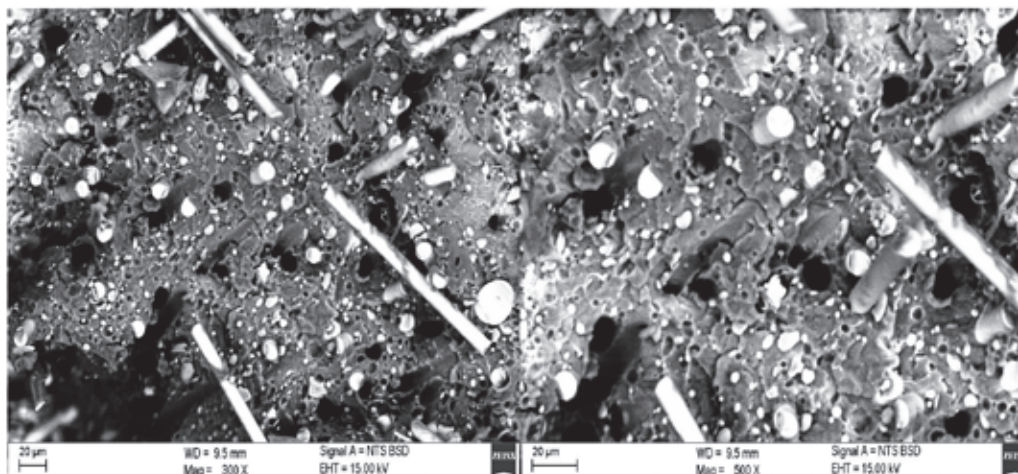
Powstawanie i kumulacja wad w materiale podczas eksploatacji prowadzi do zmian jej stanu technicznego. Należy jednocześnie zwrócić uwagę, że „lokalne” uszkodzenie jednostkowe kompozytu nie zawsze skutkuje zniszczeniem całego elementu [15]. W celu zbadania źródła powstałego uszkodzenia koła zębatego jak również w celu pełnego scharakteryzowania materiału badane obiekty ('NOK' i 'OK') zostały podzielone na 2 obszary badawcze: strefę A (obszar środkowy) i B (obszar zębów) jak na rys 1.

Biorąc pod uwagę fakt, że przyczyna zniszczenia badanego koła zębatego mogła leżeć zarówno po stronie materiału, jego przetwórstwa, jak również mogła zostać wywołana w czasie eksploatacji, badania rozpoczęto od najmniej inwazyjnej metody badawczej jaką jest mikroskopia skaningowa. Najbardziej destruktywnie środowisko wpływa na powierzchnię polimerów powodując obniżenie spójności materiału (mikropęknięcia, łuszczenie, powstawanie rys), stąd wykonano mikrografie powierzchni próbek. Mikroskopia skaningowa dostarcza również ważnych informacji na temat przebiegu, przyczyn i mechanizmów utraty spójności w materiałach co oceniano na podstawie analizy przełomu. Mikrografie SEM wykonano dla detalu uszkodzonego (rys. 2–3) – zarówno w części zębów jak i obszaru środkowego oraz detalu 'OK' (rys 4–5).

Na mikrografiach próbek 'OK', widoczne otwory pochodzą od włókien szklanych, które uległy zniszczeniu i wypadnięciu z materiału w czasie wykonywania przełomu. Część z widocznych białych obiektów stanowią zakończenia połamanych włókien szklanych, mniejsze z kolei to drobiny PTFE, co potwierdziła mikroanaliza RTG (EDS). Mikrostruktura próbek 'OK' w odróżnieniu od próbek 'NOK' jest spójna i homogeniczna.

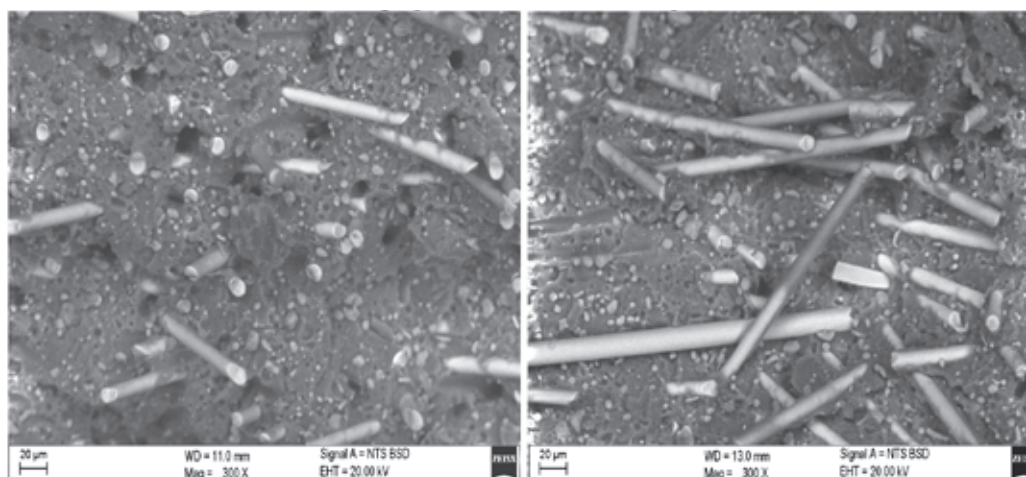


Rys. 1. Widok próbek 'OK' i 'NOK' z zaznaczonymi obszarami badawczymi A i B
Fig. 1. View of sample 'OK' and 'NOK'; with marked of tested areas: A and B



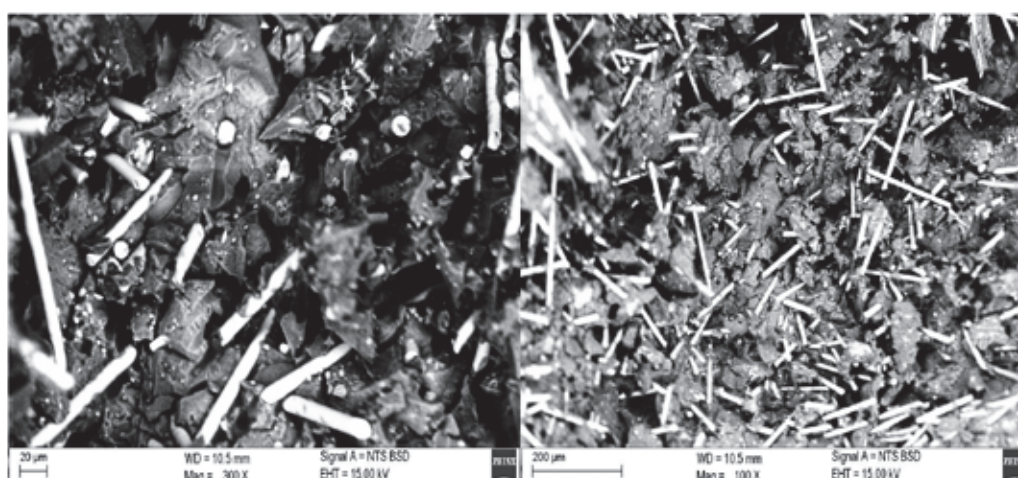
Rys 2. Mikrofotografia SEM przełomu powierzchni próbki 'OK' w obszarze B

Fig 2. SEM micrograph of fracture of a sample 'OK' in area B



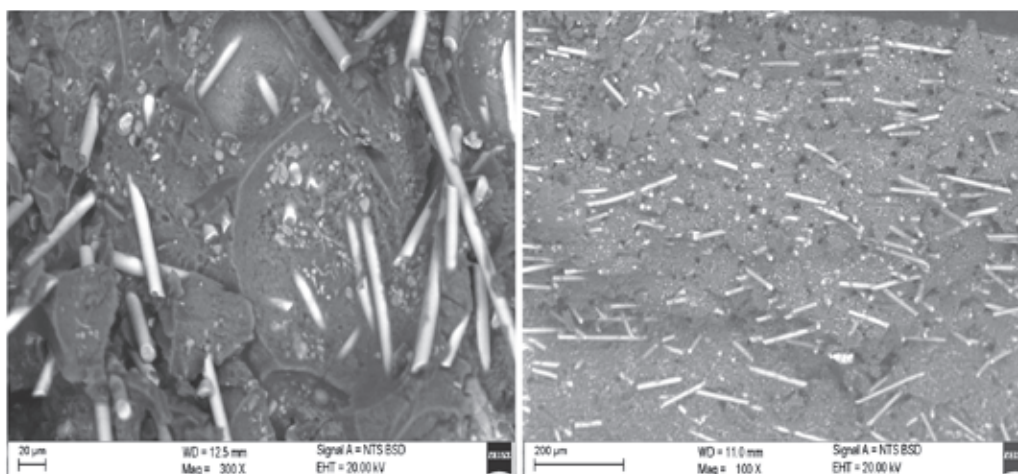
Rys. 3. Mikrofotografia SEM przełomu powierzchni próbki 'OK' w obszarze A

Fig. 3. SEM micrograph of fracture of a sample 'OK' in area A



Rys. 4. Mikrofotografia SEM przełomu próbki 'NOK' w obszarze B

Fig. 4. SEM micrograph of a sample surface 'NOK' in area B



Rys. 5. Mikrofotografia SEM przetłomu próbki 'NOK' w obszarze A

Fig. 5. SEM micrograph of a sample surface 'NOK' in area A

W przypadku próbek 'NOK', widoczne są bardzo liczne pęknięcia, kratery, pory, pustki oraz brak spójności pomiędzy włóknem szklanym a polimerową matrycą kompozytu, zwłaszcza w części zębów. W części środkowej odnotowano lepszą adhezję pomiędzy włóknem szklanym i tworzywem, jednakże przetłom w niektórych miejscach ma charakter licznych drobnych porów. Niejednorodny rozkład włókna szklanego jest pozorny co potwierdziły wykonane krzywe TG w obu obszarach – różnice pomiędzy zawartością włókna szklanego w próbkach 'OK' i 'NOK' wahają się w granicach błędów metody. Różne dodatki do polimerów wpływają na ich strukturę, sposób krystalizacji, temperatury charakterystyczne jak i na sposób, tempo i mechanizm degradacji tworzywa. Analiza termogravimetryczna zastosowana w badaniach kół zębatych wytworzonych z kompozytu PBT/PTFE-GF, pozwoliła na dokładne określenie ilości obu polimerów jak również wyznaczenie zawartości włókna szklanego. Kolejną bardzo istotną informacją było określenie temperatur degradacji materiałów składających się na kompozyt, dzięki czemu można było dokładnie zaplanować program ogrzewania w czasie trwania badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC. Okazało się konieczne prowadzenie osobno badania DSC w celu określenia parametrów termicznych

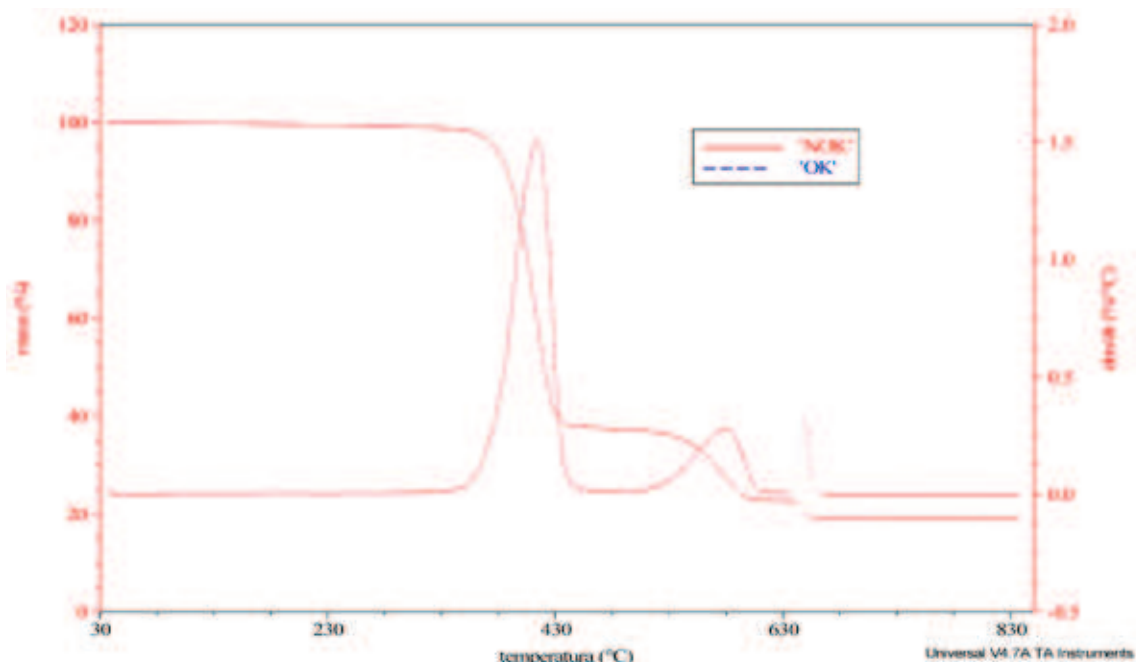
(temperatur charakterystycznych) dla materiału PBT a osobno dla 15% udziału PTFE w kompozycie. Krzywe TG i DTG dla próbek koła zębatego w strefie A i B przedstawiono na rys. 6 i 7.

Na otrzymanych krzywych nie widać znaczących różnic pomiędzy kołami zębatymi próbek 'OK' i 'NOK' w strefie środkowej A. Różnice jednak wyraźnie można zaobserwować w strefie zębów, gdzie rozkład termiczny materiału koła 'NOK' rozpoczyna się ponad 50°C poniżej temperatury początku rozkładu koła 'OK'. W temperaturze ok 230°C obserwuje się również rozkład smaru w jakim pracowało koło 'NOK'. Badania TG, potwierdziły identyczną zawartość procentową wszystkich składników kompozytu w próbkach 'OK' i 'NOK' w obu badanych strefach. Przeprowadzone badania metodą DSC pozwoliło na skontrolowanie parametrów termicznych (istotna była zwłaszcza historia termiczna) materiału kompozytu oraz określenie czy oba koła zostały przetwarzane w podobny sposób.

Jak widać na rys. 8, struktura materiału kół zębatych 'NOK' jest inny w strefie A (środkowej części) a inna w strefie zębów (rys. 9). Temperatura topnienia materiału PBT w strefie B, wskazuje na jego degradację – temperatura topnienia I-wszego cyklu jak i II-giego jest o 20°C niższa niż w strefie A. W II-gim biegu grzania widać

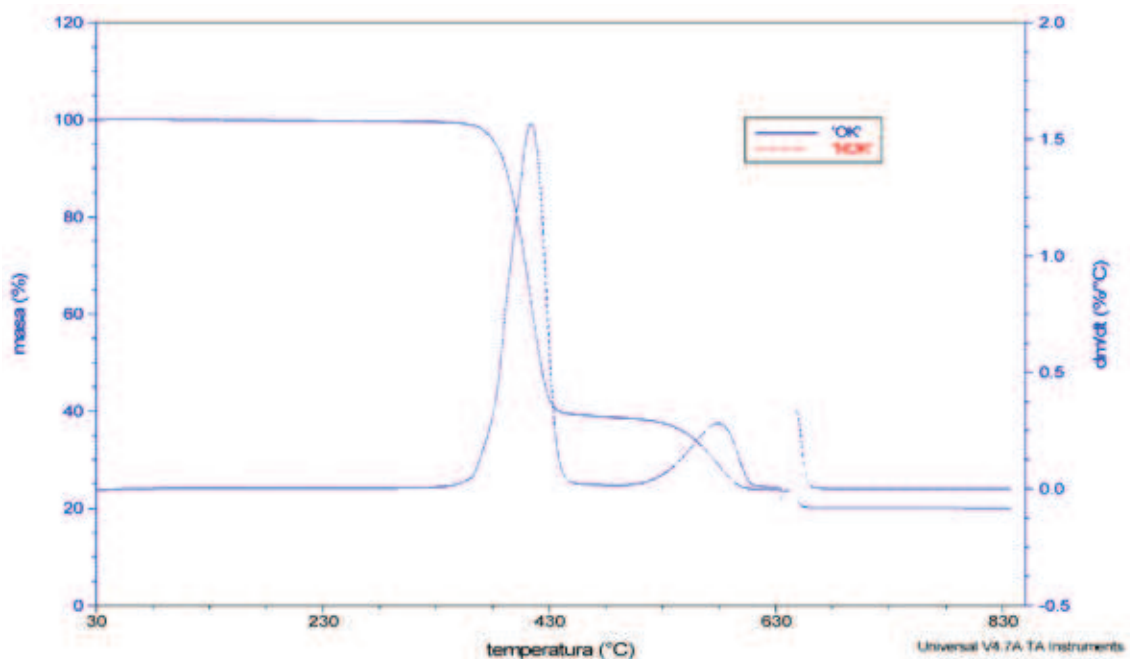
bardzo szeroki pik endotermi topnienia co może świadczyć o tym, iż małowcząstkowe oligomery topią się znacznie szybciej od reszty tworzy-

wa. W przypadku krzywych DSC detalu 'OK' takiej niejednorodności temperatur w obu strefach nie odnotowano (rys. 10–11).



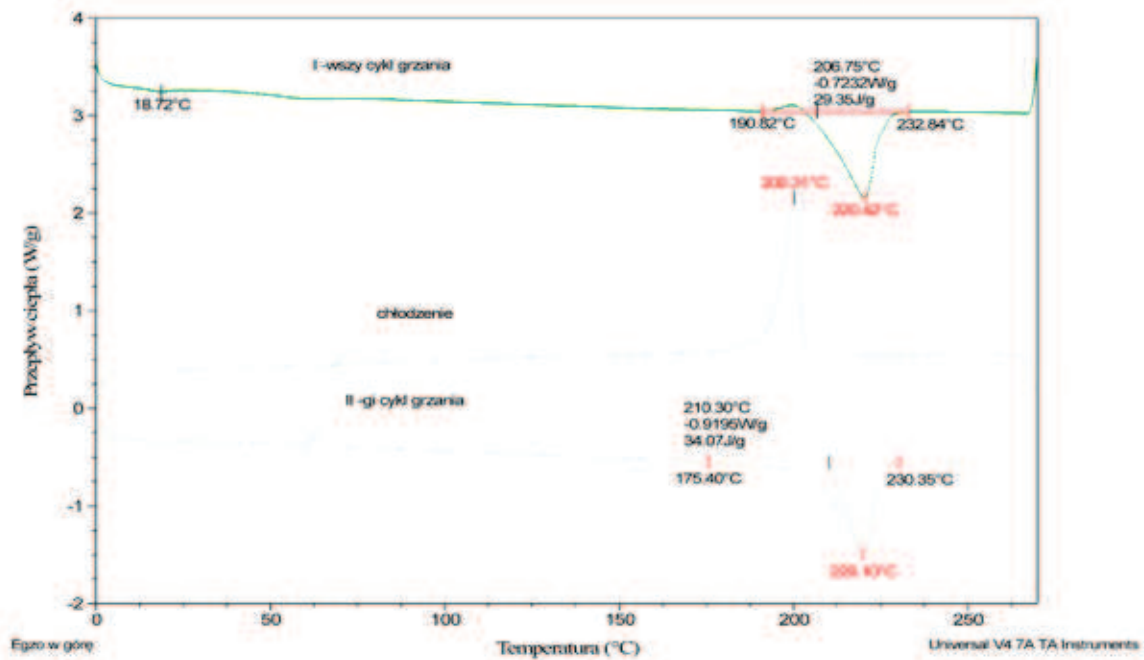
Rys. 6. Krzywe TG i DTG badanych kół 'NOK' i 'OK' w strefie A

Fig. 6. TG and DTG curves of tested gear teeth 'NOK' and 'OK' – area A

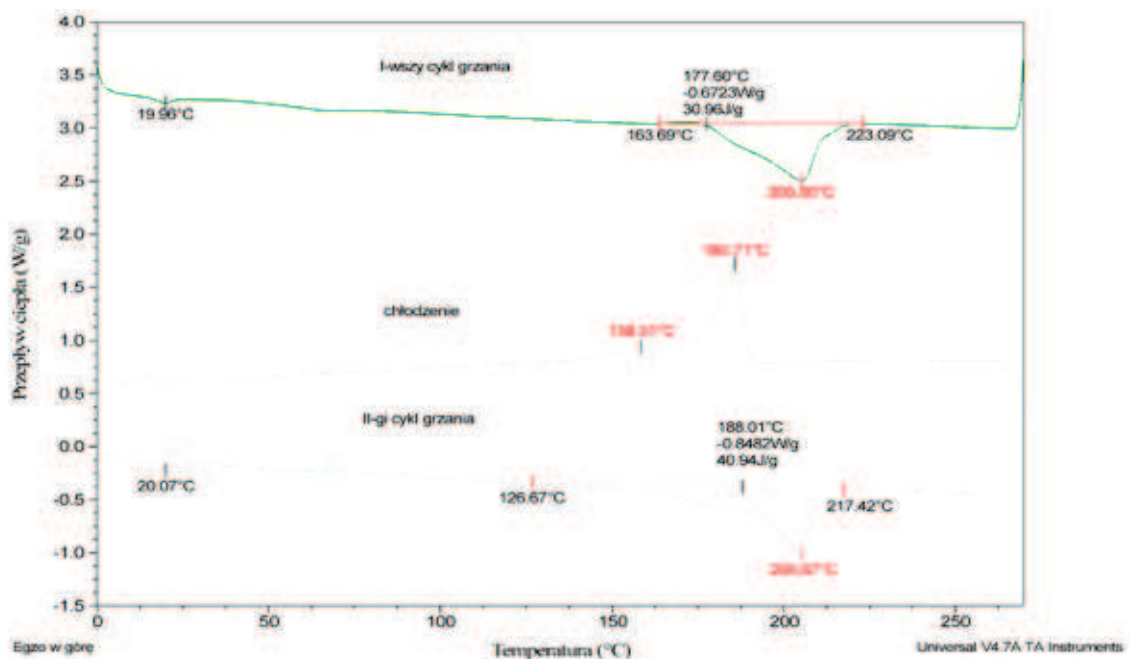


Rys. 7. Krzywe TG i DTG badanych kół 'NOK' i 'OK' w strefie B

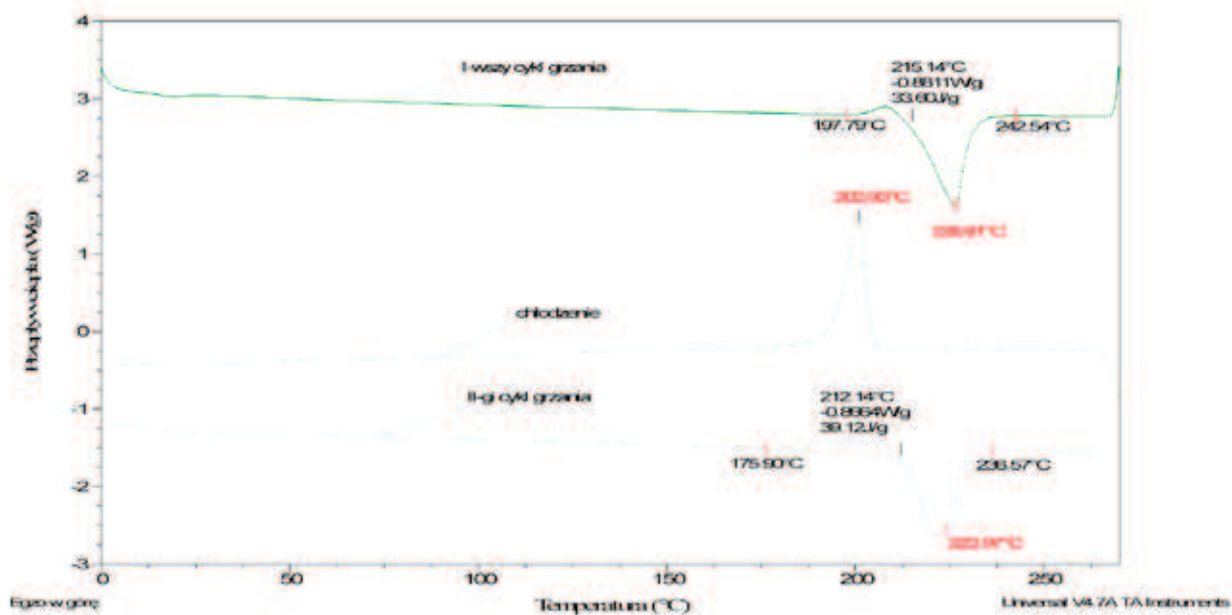
Fig. 7. TG and DTG curves of tested gear teeth 'NOK' and 'OK' – area B



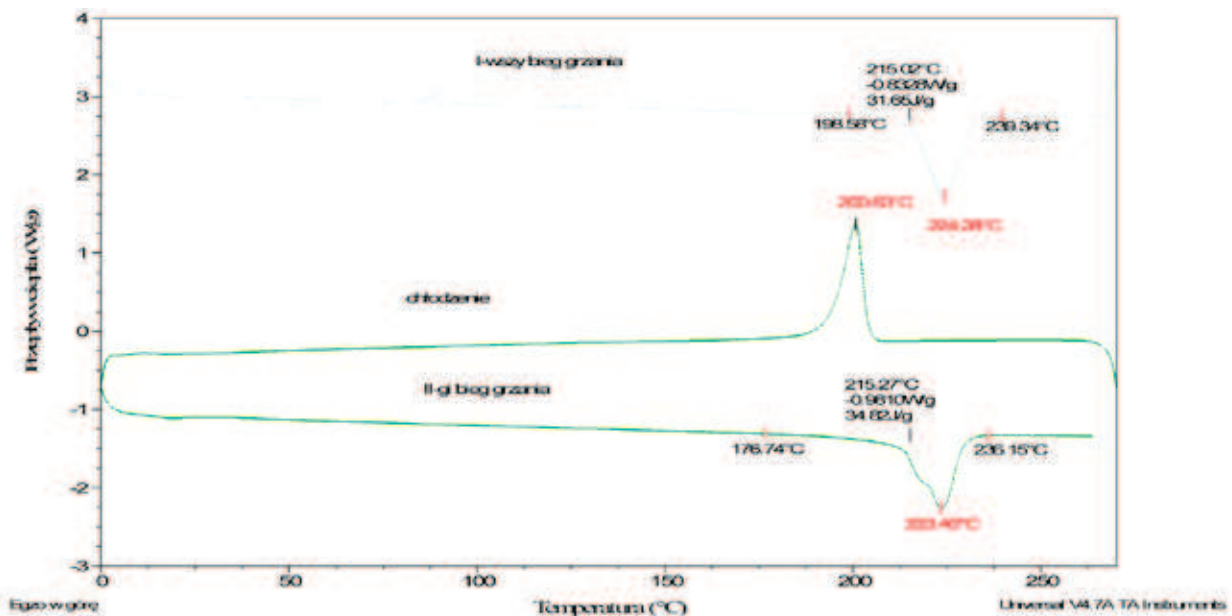
Rys. 8. Krzywe DSC próbki 'NOK' w strefie A; I-wszy cykl grzania, chłodzenie, II-gi cykl grzania
Fig. 8. DSC curves of sample 'NOK' – area A; I-st cycle of heating, cooling, II-nd cycle of heating



Rys. 9. Krzywe DSC próbki 'NOK' w strefie B; I-wszy cykl grzania, chłodzenie, II-gi cykl grzania
Fig. 9. DSC curves of sample 'NOK' – area B; I-st cycle of heating, cooling, II-nd cycle of heating



Rys. 10. Krzywe DSC próbki 'OK' w strefie A, I-wszy cykl grzania, chłodzenie, II-gi cykl grzania
 Fig. 10. DSC curves of sample 'OK' – area A; I-st cycle of heating, cooling, II-nd cycle of heating



Rys. 11. Krzywe DSC próbki 'OK' w strefie B, I-wszy cykl grzania, chłodzenie, II-gi cykl grzania
 Fig. 11. DSC curves of sample 'OK' – area B; I-st cycle of heating, cooling, II-nd cycle of heating

4. WNIOSKI I PODSUMOWANIE

W powyższych badaniach obiektem zainteresowania był kompozyt złożony z osnowy w postaci PBT, 15% dodatku PTFE oraz włókna szklanego w ilości 20%. Politereftalany stanowią grupę polimerów konstrukcyjnych termoplastycznych, które są zdolne do tworzenia struktur krystalicznych. Wytrzymałość mechaniczną i ciepłą PBT zwiększa się poprzez stosowanie napełniaczy, przede wszystkim włókna szklanego. Powoduje ono zwiększenie temperatury użytkowania politereftalanów do 130°C, ale jednocześnie pogarsza właściwości tribologiczne. Ze względu na swoje korzystne cechy PBT, stosuje się przede wszystkim do produkcji precyzyjnych elementów konstrukcyjnych, które pracują pod dużym obciążeniem bez możliwości zewnętrznego smarowania [16]. Wielokrotnie na funkcjonalność i nie awaryjność działania detalu wykonanego z tworzywa sztucznego ma sposób jego przetwórstwa a także składowanie i warunki środowiska w jakich pracuje. Otrzymane wyniki badań TG wskazują, iż udziały procentowe wszystkich składników kompozytu w detalu 'NOK' jak i 'OK' są praktycznie identyczne. Z kolei z przeprowadzonych badań metodą DSC, wiadomo iż uszkodzone koło zębate charakteryzuje się zdegradowaną strukturą materiału PBT jedynie części zębów (strefa B). Opierając się na otrzymanych wynikach metodą DSC, wyraźnie widać obniżenie temperatury topnienia materiału bazowego kompozytu, aż o 20°C w stosunku do temperatury topnienia PBT w nowym kole zębatym. Świadczyć to może o zaistniałej w czasie przetwórstwa hydrolizie wywołanej niedostatecznym dosuszeniem granulatu. Należy zauważyć, iż badane koło w części środkowej ma grubość 5-krotnie mniejszą w stosunku do grubości w części zębów. Taki stan rzeczy powoduje zupełnie inny odbiór ciepła przez tworzywo i stwarza mu

inne warunki krystalizacji. Potwierdza to obecność wyraźnego piku rekrytalizacji na krzywej DSC, występującego przed pikiem topnienia w czasie I-wszego trybu ogrzewania zarówno w kole 'NOK' i 'OK' w strefie środkowej. Owa rekrytalizacja jest wywołana m.in. zbyt zimną formą lub zbyt szybkim schłodzeniem materiału. Można przypuścić, iż badane uszkodzone koło 'NOK', zostało wtrąsnięte do zbyt nisko nagrzaną formę. Powyższe w połączeniu z niedostatecznym dosuszeniem granulatu spowodowało, iż efekt hydrolizy znacznie wolniej przebiegł w części środkowej niż w części zębów stąd w strefie A uszkodzonego koła temperatury topnienia jak również kształt endotermi są niemalże identyczne jak w kole 'OK'. Analiza termogravimetryczna pozwoliła na uzyskanie informacji dotyczących stabilności termicznej próbek i wykazała, że detal 'NOK' w miejscu zębów ulega rozkładowi termicznemu w niższej temperaturze jak detal 'OK' co potwierdza jego znaczne zdegradowanie w tej strefie.

BIBLIOGRAFIA

1. Capanidis D.: *Mechanizm tarcia i zużycia wieloskładnikowych kompozytów na osnowie polioksymetylenu*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013, p. 7–10
2. Klepka T.: *Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo Część*. Monografie – Politechnika Lubelska, Lublin 2014, p. 26–38
3. Brzozowska-Stanuch A., Rabiej S., Fabia J., Nowak J., *Changes in thermal properties of isotactic polypropylene with different additives during aging process*. *Polimery*, 2014, nr 4, p. 302–307
4. Barton J., Niemczyk A., Czaja K., Korach Ł., Sacher-Majewska B., *Kompozyty, biokompozyty i nanokompozyty polimerowe. Otrzymywanie, skład, właściwości i kierunki zastosowań*. *CHEMIK* 2014, 68, 4, p.280–287
5. Sobolak M., Jagielowicz P. E.: *Wykorzystanie technik RP w prototypowaniu i badaniach przekładni zębatych z tworzyw polimerowych*. *Czasopismo Techniczne, Technical Transactions zeszyt 7 rok 107, 1-M/2010*, Politechnika Krakowska, Kraków 2010, p. 159÷169

6. Budzik G., Markowski T., Sobolak M.: *Nowe możliwości w projektowaniu kół zębatach wykonywanych z tworzyw sztucznych*. Acta Mechanica Slovaca, , 2B/2006 PRO-TECH-MA, Košice 2006. p. 67–72
7. Zielenkiewicz W. *Calorimetry* Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 2005, p.227–239
8. Mathot V. (I inni), *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser, Munich 1994
9. Wunderlich B., *Thermal Analysis*, Academic Press, New York 1990
10. Przygodzki W., Włochowicz A., *Fizyka polimerów*, PWN Warszawa 2001
11. Materiały III Szkoły Analizy Termicznej SAT'02, Wyd. Akapit, Kraków 2002
12. Materiały VI Szkoły Analizy Termicznej SAT'10, Wyd. Akapit, Kraków 2010
13. Materiały I Seminarium Analizy Termicznej SeAT'14, Wyd. Akapit, Kraków 2014
14. Materiały II Seminarium Analizy Termicznej SeAT'16, Wyd. Akapit, Kraków 2016
15. Kurzydłowski K.J., Boczkowska A., Schmidt J., Konopka K., Szychalski W., *Monitorowanie uszkodzeń w kompozytach metodami nieniszczącymi*. POLIMERY 2005, 50, nr 4, p. 255–261
16. Wieleba W. *Bezobstugowe łożyska ślizgowe z polimerów termoplastycznych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013 p. 20–25; 32–35

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 16–03–2017

Data akceptacji publikacji do druku: 30–03–2017