

Jacek PRZEPIÓRKA\*, Marian SZCZEREK\*\*

**MATERIAŁOWO-ENERGETYCZNE PODSTAWY  
KSZTAŁTOWANIA CHARAKTERYSTYK  
TRIBOLOGICZNYCH UKŁADU METAL-POLIMER**

**MATERIAL-ENERGY FORMING PRINCIPLES  
FOR METAL-POLYMER FRICTION PAIRS  
CHARACTERISATION**

**Słowa kluczowe:**

poliamid, powłoka PVD, modyfikacja, tarcie, zużycie

**Key-words:**

polyamide, PVD thin coating, modification, friction, wear

**Streszczenie**

W artykule przedstawiono metodę zwiększania trwałości polimerowo-metalowych węzłów tarcia. Badania procesów występujących w polimerowo-metalowych węzłach tarcia dowodzą, że współpraca cienkiej polimerowej powłoki z powierzchnią metalową pokrytą powłoką o odmiennych od metalu właściwościach fizykochemicznych pozwala na wyelimi-

---

\* Politechnika Radomska, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

\*\* Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny, ul. Krasickiego 54, 26-600 Radom.

nowanie wielu niekorzystnych zjawisk i znaczące złagodzenie negatywnych skutków procesu tarcia.

## WPROWADZENIE

Nowoczesne łożyska ślizgowe budowane w oparciu o tworzywa sztuczne coraz częściej wykorzystywane są do budowy węzłów tarcia o określonych parametrach pracy. Dotyczy to w szczególności układów ruchowych typu polimer–polimer lub polimer–metal pracujących bez udziału środka smarowego. Niewielki początkowo zakres parametrów pracy polimero-metalowych węzłów tarcia systematycznie jest zwiększany dzięki intensywnym badaniom oraz technologicznym możliwościom zmiany właściwości polimerów poprzez ich modyfikacje [L. 1–5].

Tworzywa wielkocząsteczkowe w zależności od rodzaju substratów i sposobu prowadzenia syntezy różnią się swoimi właściwościami. Należy zaznaczyć, że do obecnej chwili w budowie maszyn stosuje się na węzły tarcia niewielką ilość tworzyw sztucznych. Spowodowane jest to przede wszystkim brakiem znajomości zjawisk tribologicznych występujących podczas współpracy tworzywa z metalem, co powoduje trudności w optymalizacji węzła tarcia oraz w prognozowaniu zachowania się tworzywa w warunkach eksploatacyjnych. Spośród tworzyw sztucznych wytypowanych zostało drogą empirycznej selekcji kilka podstawowych polimerów i wykorzystuje się je do budowy węzłów tarcia. Przewiduje się, że przez następne ćwierćwiecze w użyciu masowym będą nadal dominować te tworzywa sztuczne, które stosuje się obecnie [L. 6], lecz będą to tworzywa znacznie zmodyfikowane i w dużym stopniu ulepszone. Dlatego ze wszech miar właściwe jest podejście zmierzające do oddziaływania na polimero-metalowy węzeł tarcia poprzez modyfikacje obecnie stosowanych polimerów.

W przypadku tarcowego skojarzenia metal–polimer szczególne znaczenie ma zużycie elementu polimerowego, które jest ściśle związane z procesem przenoszenia polimeru (lub napelnacza) na element stalowy. Jest to proces zmieniający współpracę węzła tarcia metal–polimer na polimer–polimer [L. 1, 7–10]. W jego wyniku następuje początkowo zmniejszenie oporów ruchu, wytłumienie drgań, ale i pogorszenie właściwości termodynamicznych węzła tarcia, szczególnie w przypadku nanoszenia grubych warstw polimeru. Powoduje to wzrost temperatury na powierzchni tarcia i przez to intensyfikację procesu przenoszenia polime-

ru na współpracujący element. Zachodzące na skutek tego reakcje tribochemiczne pogarszają własności mechaniczne i fizykochemiczne polimeru, polimer zaczyna płynąć i topnieć [L. 1]. W tym ostatnim etapie można zaobserwować zmniejszenie wartości siły tarcia, ponieważ roztopiony polimer zaczyna pełnić funkcję smaru, lecz zużycie takiego układu jest duże i powoduje szybkie zniszczenie węzła.

Przenoszenie materiału polimerowego na element metalowy jest ściśle związane z oddziaływaniami adhezyjnymi (szczególnie ze składową polarną), powodującymi szepienia współpracujących warstw wierzchnich. Dalszy rozwój polimerowo-metalowych skojarzeń trących w dużej mierze uzależniony jest od ograniczenia tego procesu [L. 5], co powinno wpłynąć na poprawę warunków współpracy polimerowo-metalowych skojarzeń tarciovych. Ponieważ powierzchnia stali jest bardzo reaktywna, już sam kontakt z wilgotnym powietrzem powoduje jej utlenianie. W związku z tym, że tlenki żelaza są centrami powstawania wiązań wodorowych – głównego mechanizmu przenoszenia (i niszczenia) materiału polimerowego na element stalowy, nasuwa się wniosek, że ograniczenie adhezyjnego zużycia polimerów powinno ujmować również ochronę warstwy wierzchniej elementu metalowego.

Analizując mechanizmy zużywania polimerów, szczególnie w czasie tarcia z metalem, należy stwierdzić, że większość spośród istniejących licznych ich opisów ma charakter hipotetyczny, trudny do zweryfikowania, a wiele spośród teorii zweryfikowanych eksperymentalnie ma charakter cząstkowy, nieuprawniający do uogólnień w takim stopniu, by można było budować na ich podstawie nadające się do optymalizowania procedury technologiczne. Dominującym wszakże mechanizmem zużywania jest adhezja, powodująca nie tylko przenoszenie polimeru na metal, lecz również przyczyniająca się do zużycia zmęczeniowego przez zwiększenie stycznych sił tarcia powodujących pękanie polimeru, a w konsekwencji wykruszania jego cząstek, mogących powodować zużycie ściernie.

#### **METODA KSZTAŁTOWANIA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNYCH POLIMEROWO-METALOWYCH WĘZŁÓW TARCIA**

Badaniom poddane zostały polimerowo-metalowe węzły tarcia, w których element polimerowy był wykonany z poliamidów PA 6 oraz PA 6.6,

czystych oraz modyfikowanych dwusiarczkiem molibdenu, w ilościach zalecanych przez producentów polimerowych łożysk ślizgowych. Element metalowy wykonany był ze stali oraz stali pokrytej powłokami CrN i WC/C. Rozwijane intensywnie technologie cienkich powłok przeciwozyciowych zwiększają zakres stosowania stali jako materiału konstrukcyjnego, stąd również jej wybór do badań jako materiału podłoża dla powłok.

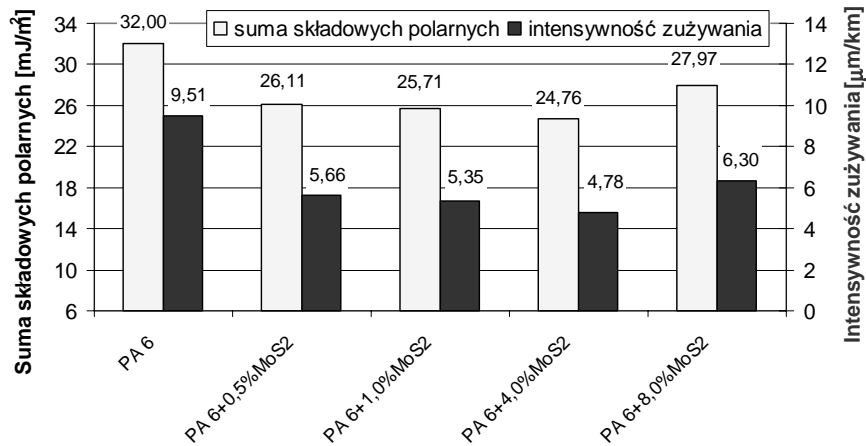
Badania tribologiczne przeprowadzono na testerze T-15, w którym testowy węzeł tarcia składa się z obracającej się polimerowej tarczy i dociskanego do tej tarczy pierścienia. Z próbką polimerową o średnicy 39 mm i grubości 4 mm współpracował stalowy pierścień wykonany ze stali ŁH 15 o twardości 28 HRC i wymiarach  $\phi 23/\phi 19,1 \times 8,0$ .

Obliczenia swobodnej energii powierzchniowej wykonano na podstawie zmierzonych kątów zwilżalności badanych materiałów na goniometrze Krüss. Jako ciecze wzorcowe użyto wodę, formamid i dijdometan.

Do oceny zużycia próbek wykorzystano wagę analityczną firmy METTLER o dokładności 0,01 mg oraz profilograf firmy HOMMEL-WERKE. Do obserwacji śladów zużycia powstałych w trakcie tarcia na powierzchniach próbek i ewentualnego przenoszenia polimeru użyto mikroskopu NIKON NM 40.

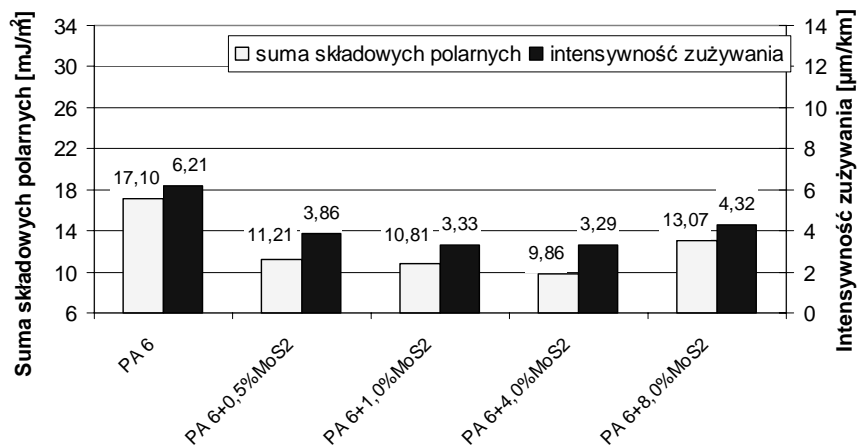
Przed badaniami próbki polimerowe oraz metalowe były myte acetonem w myjce ultradźwiękowej, a następnie suszone w temp. 313 K przez 30 min. Badania przeprowadzono, stosując prędkość liniową  $v = 0,2$  m/s oraz nacisk jednostkowy  $P = 0,4$  MPa, w warunkach tarcia technicznie suchego, na drodze 6000 m.

Wyniki badań tribologicznych zostały zamieszczone na wykresach (**Rys. 1–8**), wykonanych dla najpowszechniej stosowanych w budowie polimerowo-metalowych węzłów tarcia materiałów: poliamidu (PA 6.6 i krajowego PA 6) oraz stali. Stosując różną zawartość dwusiarczku molibdenu w matrycy polimerowej przebadanych kompozytów oraz pokrywając stal wybranymi powłokami, wpłymano na zmianę sumy składowych polarnych swobodnej energii powierzchniowej obu elementów trących. Modyfikacji poliamidów towarzyszyła zmiana oddziaływań występujących w strefie tarcia kompozyt – powłoka, czego odzwierciedleniem była odmienna intensywność ich zużywania w skojarzeniu z powłokami PVD.



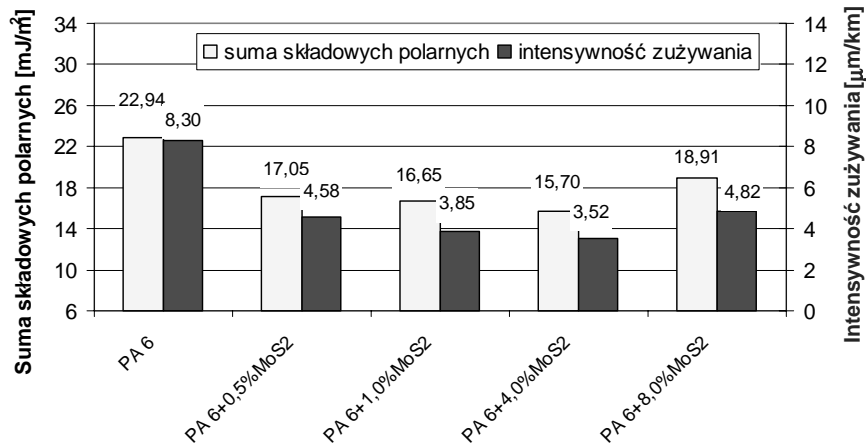
Rys. 1. Zestawienie składowej polarnej i intensywności zużycia badanych poli-  
merów PA6 z dodatkiem MoS<sub>2</sub> współpracujących ze stalą ŁH15

Fig. 1. Wear intensity versus the sums of the polar components of surface free energy for steel mating PA6 polyamide and PA6 polyamide modified with MoS<sub>2</sub>



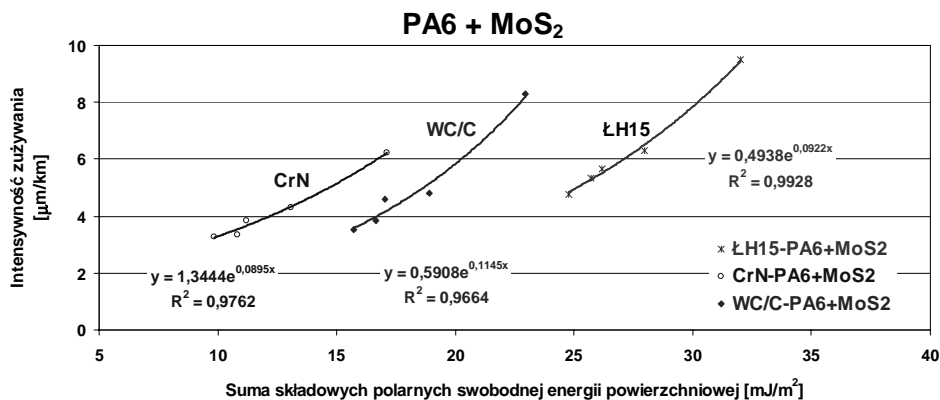
Rys. 2. Zestawienie składowej polarnej i intensywności zużycia badanych poli-  
merów PA6 z dodatkiem MoS<sub>2</sub> współpracujących z powłoką CrN naniesio-  
ną na stal ŁH15

Fig. 2. Wear intensity versus the sums of the polar components of surface free energy with CrN coated steel mating PA6 polyamide and PA6 polyamide modified with MoS<sub>2</sub>



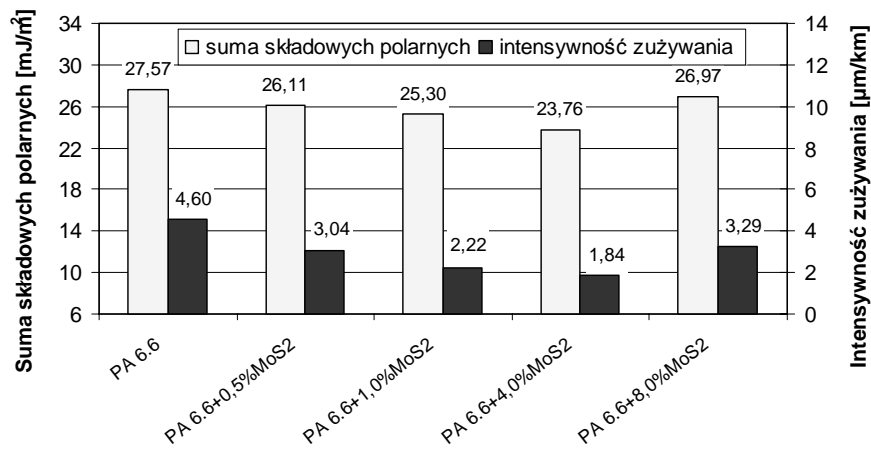
Rys. 3. Zestawienie składowej polarnej i intensywności zużycia dla badanych polimerów PA6 z dodatkiem MoS<sub>2</sub> współpracujących z powłoką WC/C naniesioną na stal ŁH15

Fig. 3. Wear intensity versus the sums of the polar components of surface free energy with WC/C coated steel mating PA6 polyamide and PA6 polyamide modified with MoS<sub>2</sub>



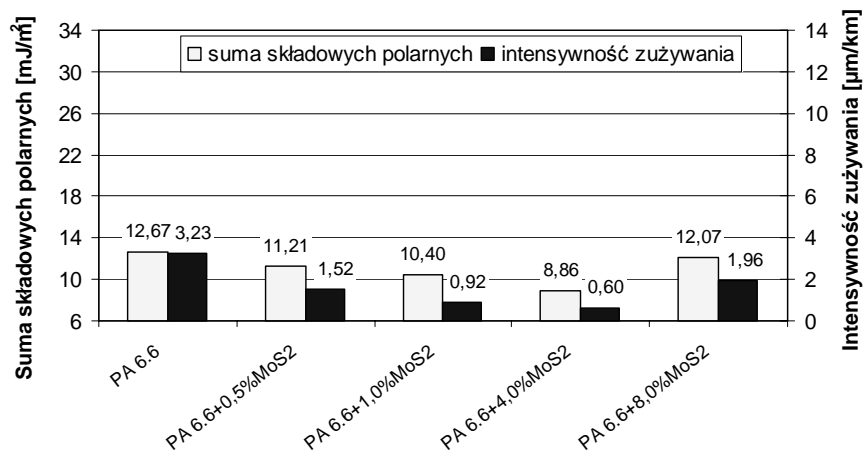
Rys. 4. Zestawienie zależności intensywności zużycia od sumy składowych polarnych dla badanych materiałów i powłok współpracujących z polimerem PA6 i jego kompozycjami z dodatkiem MoS<sub>2</sub>

Fig. 4. Wear intensity versus the sums of the polar components of surface free energy for the tested materials mating PA6 polyamide and PA6 polyamide modified with MoS<sub>2</sub>



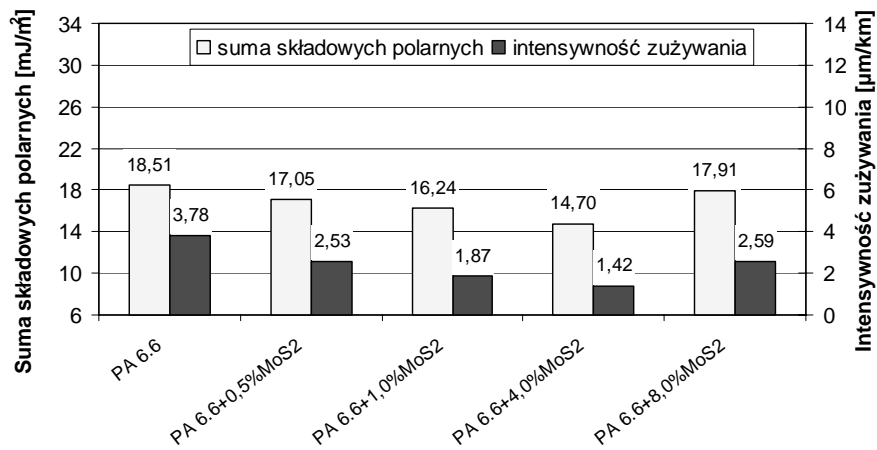
Rys. 5. Zestawienie składowej polarnej i intensywności zużycia badanych poli-  
merów PA6.6 z dodatkiem MoS<sub>2</sub> współpracujących ze stalą ŁH15

Fig. 5. Wear intensity versus the sums of the polar components of surface free energy for steel mating PA66 polyamide and PA66 polyamide modified with MoS<sub>2</sub>



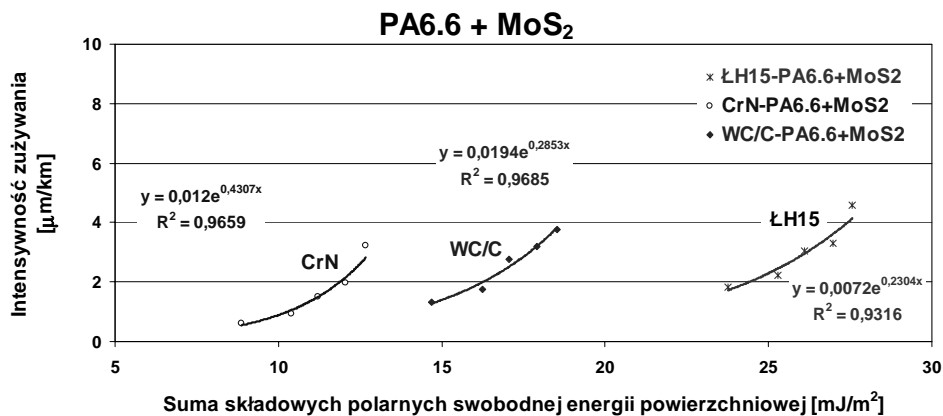
Rys. 6. Zestawienie składowej polarnej i intensywności zużycia badanych poli-  
merów PA6.6 z dodatkiem MoS<sub>2</sub> współpracujących z powłoką CrN nanie-  
sioną na stal ŁH15

Fig. 6. Wear intensity versus the sums of the polar components of surface free energy with CrN coated steel mating PA66 polyamide and PA66 polyamide modified with MoS<sub>2</sub>



Rys. 7. Zestawienie składowej polarnej i intensywności zużycia badanych poli-  
merów PA6.6 z dodatkiem MoS<sub>2</sub> współpracujących z powłoką WC/C na-  
niesioną na stal ŁH15

Fig. 7. Wear intensity versus the sums of the polar components of surface free energy with WC/C coated steel mating PA66 polyamide and PA66 polyamide modified with MoS<sub>2</sub>



Rys. 8. Zestawienie zależności intensywności zużycia od sumy składowych polarnych dla badanych materiałów i powłok współpracujących z polimerem PA6.6 i jego kompozycjami z dodatkiem MoS<sub>2</sub>

Fig. 8. Wear intensity versus the sums of the polar components of surface free energy for the tested materials mating PA6.6 polyamide and PA6.6 polyamide modified with MoS<sub>2</sub>



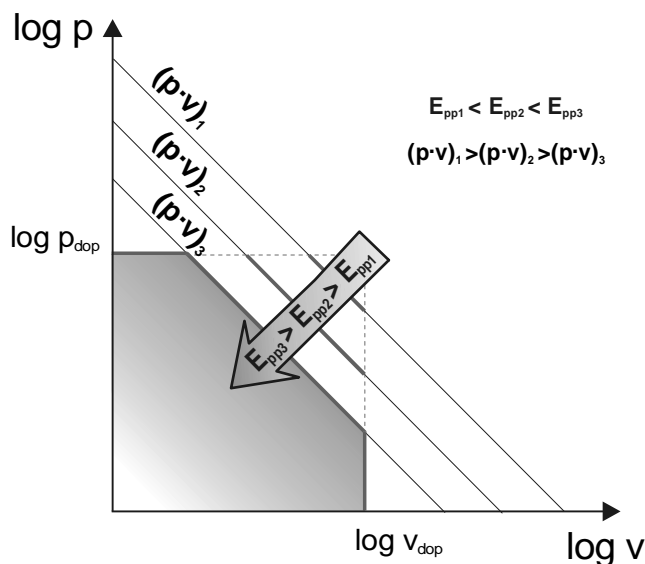
Mające charakter nomogramów graficzne ujęcia funkcji przedstawione na **Rys. 4 i 8**, obrazują sposób optymalizowania doboru materiałów powłoki i modyfikatora na elementy trące, realizowany poprzez wyznaczenie charakteryzujących je parametrów swobodnej energii powierzchniowej zamiast długotrwałych badań tribologicznych, w odniesieniu do dwóch odmian poliamidów modyfikowanych tym samym napełniaczem, ale w różnej ilości, i współpracujących z tymi samymi powłokami. Poprawę współpracy przebadanych skojarzeń materiałowych uzyskano drogą redukcji oddziaływań w strefie tarcia poprzez zmianę stanu energetycznego współpracujących powierzchni: poliamidów, wprowadzając odpowiednie napełniacze, i stali, poprzez pokrywanie jej powłoką PVD. Widoczne są tendencje jakościowe możliwych do uzyskania efektów. Zależności funkcyjne umożliwiają budowanie baz danych dotyczących różnych wariantów skojarzeń materiałowych. Umożliwiają też komputerową optymalizację węzłów tarcia pod kątem wyboru materiałów w celu uzyskania najkorzystniejszych charakterystyk tribologicznych.

## WNIOSKI

Dotychczasowe prace badawcze dotyczące udoskonalania materiałów polimerowo-metalowych węzłów tarcia dotyczyły polimerów. Otrzymane wyniki badań wykazały możliwość uzyskania znaczącego postępu w rozwoju materiałowej inżynierii polimerowo-metalowych węzłów tarcia głównie przez wykorzystanie nowych możliwości technologicznych wobec metalowego partnera tarcia, którym jest przeważnie stal. Możliwości te stwarzają dynamicznie rozwijające się technologie nakładania cienkich powłok (głównie PVD) o grubości rzędu 1  $\mu\text{m}$ , trwale związanych z podłożem. Umożliwiają one kształtowanie żądanych właściwości powierzchniowych elementu stalowego, przy zachowaniu uzyskanych, w wyniku rozwoju techniki, cech stali jako tworzywa konstrukcyjnego.

Na **Rys. 9** przedstawiono wykres stałej mocy tarcia, prezentujący w uogólniony sposób metodę optymalizowania doboru materiałów powłoki i modyfikatora na elementy trące poprzez wyznaczenie charakteryzujących je parametrów swobodnej energii powierzchniowej zamiast długotrwałych badań tribologicznych. Stwierdzone ograniczenie zużycia adhezyjnego wraz ze zmniejszeniem sumy składowych polarnych swobodnej energii powierzchniowej, wiążące się przede wszystkim z ograniczeniem efektu przenoszenia polimeru na element metalowy

(i związany z tym m.in. ograniczeniem wzrostu temperatury i przemian struktury polimeru prowadzących do nadmiernego uplastycznienia lub wykruszania) umożliwia zwiększenie mocy tarcia.



**Rys. 9. Wykres stałej mocy tarcia, limitowanej sumą składowych polarnych swobodnej energii powierzchniowej**

Fig. 9. Diagram of friction power, limited by sum of SFE polar part

Proponowane przez autorów podejście umożliwia skatalogowanie danych dotyczących różnorodnych rozwiązań technologicznych elementów polimerowo-metalowych węzłów tarcia. Ponieważ charakterystyki tribologiczne nie są cechami materiałowymi, lecz cechami całego systemu tribologicznego i zależą od parametrów pracy węzła tarcia i warunków otoczenia, dla uzyskania możliwości ich porównywania (odtworzalności) charakterystyki te powinny być identyfikowane w ściśle określonych warunkach.

Zrealizowane badania potwierdziły możliwość znaczącego poprawienia charakterystyk polimerowo-metalowych węzłów tarcia poprzez skorelowany ze sobą dobór: rodzaju polimeru oraz użytego do modyfikacji wypełniacza, a także rodzaju powłoki nakładanej na element metalowy.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008–2010 jako projekt badawczy nr N N504 481134.*

**LITERATURA**

1. Rymuza Z.: Trybologia polimerów ślizgowych. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1986.
2. Polak A.: Przenoszenie materiału w łożysku ślizgowym stal–tworzywo sztuczne. Monografia, Politechnika Krakowska 1998.
3. Ziemiański K.: Zastosowanie tworzyw sztucznych w budowie maszyn. Politechnika Wrocławska, Wrocław 1995.
4. Przepiórka J., Szczerek M.: The modification of metal-polymer friction pair, World Tribology Congress II, Wiedeń 2001.
5. Przepiórka J., Szczerek M.: A new approach to optimization of the metal-polymer tribology characteristics, World Tribology Congress III, Waszyngton 2005.
6. Anonim: Ref. Na Międzynarodowym Sympozjum pt. Nowa Chemia (Ciba, Japonia, październik 1997). Polimery 43, 1998.
7. Jintang G., Shaolan M., Jinzhu L., Dapeng F.: Tribochemical effects of same polymers/stainless steel. Wear 1997 (212), s. 238–243.
8. Elliott D.M., Fisher J., Clark D.T.: Effect of counterface surface roughness and its evolution on the wear and friction of PEEK and PEEK-bonded carbon fibre composites on stainless steel. Wear 1998 (217), s. 288–296.
9. Kołodziej E.: Metodyka badań i doboru tworzyw sztucznych na elementy ślizgowe. Monografia. Kraków 1993.
10. Grundmeier G., Stratmann M.: Adhesion and De-adhesion Mechanisms at Polymer/Metal interfaces. Annual Review of Material Research. Max-Planck Institute for Iron Research. Vol. 35, 2005.

**Recenzent**  
**Stanisław PYTKO**

**Summary**

**The paper presents a new method for increasing of service life of the metal-polymer friction pair. The investigation of the processes occurring in polymer/metal friction pairs proves that the interaction of thin polymer coating with metal surface covered by a coating having other physicochemical properties enables the elimination of numerous drawbacks, thus, significantly reducing the negative consequences of the friction process.**