

**Maciej PASZKOWSKI\***, **Wojciech WIELEBA\***,  
**Roman WRÓBLEWSKI\*\***

## **BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ADHEZYJNYCH STALI ORAZ TWORZYW SZTUCZNYCH W KONTEKŚCIE ZASTOSOWANIA ICH NA WĘZŁY TARCIA**

### **RESEARCH OF THE ADHESION OF STEEL AND PLASTICS IN THE CONTEXT OF THEIR APPLICATION IN FRICTIONAL COUPLES**

#### **Słowa kluczowe:**

swobodna energia powierzchniowa, adhezja, tarcie statyczne

#### **Key words:**

free surface energy, adhesion, static friction

#### **Streszczenie**

W pracy przedstawiono badania właściwości adhezyjnych stali i polimerów w kontekście zastosowania ich na węzły tarcia. Najpowszechniejszą metodą oceny właściwości adhezyjnych ciał stałych jest pomiar kąta zwilżania. Po-

---

\* Politechnika Wroclawska, Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn, ul. Łukasiewicza 7/9, 50-371 Wrocław.

\*\* Politechnika Wroclawska, Instytut Technologii Maszyn i Automatyzacji, pl. Grunwaldzki 11, 50-377 Wrocław.

miar kąta zwilżania został użyty do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej stali i polimerów oraz pracy adhezji dla skojarzeń stal-polimer. Badaniom poddano polietylen o ultrawysokim ciężarze cząsteczkowym, polieteroeteroketon, polioksymetylen, politetrafluoroetylen oraz stal austenityczną 316L i stal C45 o różnej twardości. Analiza wyników badań ukazała silną zależność między pracą adhezji a współczynnikiem tarcia statycznego oraz brak wpływu twardości stali na jej swobodną energię powierzchniową.

## WPROWADZENIE

Adhezja jest zjawiskiem wzajemnego nietrwałego łączenia gazów z powierzchnią ciał stałych i cieczy, dwóch powierzchni ciał stałych oraz przylegania dwóch powierzchni cieczy przy ich zbliżeniu na bardzo małe odległości zachodzące w wyniku oddziaływań międzymolekularnych [L. 4]. Istnieje obecnie wiele teorii adhezji. Najważniejsze z nich to: teoria mechaniczna, zaproponowana przez McBaina w 1925 roku; teoria elektrostatyczna, opierająca się na prawach Coulomba i Pashena; teoria dyfuzyjna oraz fizykochemiczna, uwzględniająca różne rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych, w tym siły van der Waalsa i wiązania chemiczne [L. 8].

Jedną z najpowszechniejszych metod oceny zdolności adhezyjnych materiałów jest pomiar swobodnej energii powierzchniowej (SEP), która pozwala uwzględnić molekularny charakter warstwy wierzchniej. Powiązanie stanu energetycznego warstw wierzchnich materiałów biorących udział w węźle tarcia, z ich zdolnościami adhezyjnymi przedstawili w swoich pracach m.in. Gunter [L. 2], Packham [L. 3] i Clint [L. 1]. Swobodna energia powierzchniowa jest równa liczbowo pracy potrzebnej do utworzenia nowej jednostki powierzchni, podczas rozdziału dwóch znajdujących się w równowadze faz, w odwracalnym procesie izotermicznym [L. 8]. Jest ona jedną z funkcji termodynamicznych opisujących stan równowagi między atomami w warstwie wierzchniej materiałów i stanowi wielkość charakterystyczną, właściwą każdemu ciału fizycznemu [L. 9]. Istnieje wiele metod bezpośrednich wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej cieczy, natomiast brak jest metod bezpośrednich wyznaczania energii powierzchniowej ciał stałych. Dlatego przy pomiarze SEP ciał stałych wykorzystuje się metody pośrednie. Najpowszechniejszą z nich jest metoda pomiaru kąta zwilżania różnymi cieczami po-

miarowymi i obliczanie na tej podstawie swobodnej energii powierzchniowej warstwy wierzchniej badanego ciała stałego.

## METODA BADAWCZA

Do bezpośrednich pomiarów kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej na granicy faz ciało stałe–ciecz pomiarowa dla badanych tworzyw sztucznych i stali wykorzystano goniometr DSA-HT12 (Kruss, Hamburg, Niemcy), wyposażony w kamerę wideo, komputerowy system wizualizacji pomiarów i rejestracji wymiarów kropli. Jako substancje pomiarowe zastosowano sześć cieczy wzorcowych apolarnych i bipolarnych: diiodometan, formamid, wodę czystą, toluen, glikol etylenowy oraz glicerynę o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_L$  oraz składowych polarnej  $\gamma_{L,p}$  i dyspersyjnej  $\gamma_{L,d}$ . Ich własności przedstawiono w **Tabeli 1**. Składowa polarna jest sumą składowych określających oddziaływania międzycząsteczkowe polarne, wodorowe, indukcyjne, kwasowo-zasadowe, z wyjątkiem oddziaływań dyspersyjnych. Te ostatnie ujęte są jako składowa dyspersyjna [L. 8]. Informacje na temat wartości  $\gamma_{L,p}$  i  $\gamma_{L,d}$  uzyskano z bazy danych wchodzącej w skład oprogramowania do akwizycji danych, stanowiącego wyposażenie goniometru.

**Tabela 1. Podstawowe własności cieczy pomiarowych wykorzystanych podczas badań**  
Table 1. Basic properties of liquids used in research

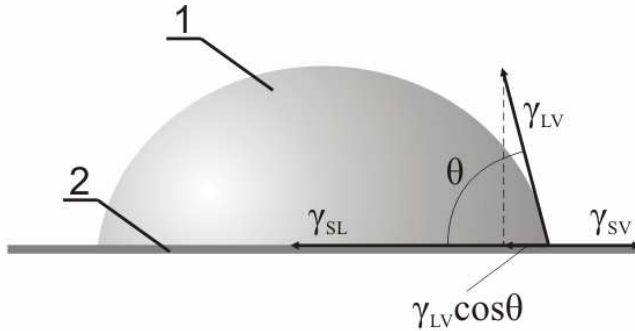
Ciecz pomiarowa	Swobodna energia powierzchniowa $\gamma_L$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa dyspersyjna $\gamma_{L,d}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa polarna $\gamma_{L,p}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
Woda czysta	72,1	19,9	52,2
Dijodometan	50,0	47,4	2,6
Formamid	56,9	23,5	33,4
Toluen	28,4	26,1	2,3
Glikol etylenowy	47,7	30,1	0,0
Gliceryna	72,1	19,9	52,2

Ciecze nanoszono na badany materiał za pomocą strzykawki automatycznej, a kąty zwilżania wyznaczano poprzez analizę geometryczną zdjęcia kropli. Energię powierzchniową badanych materiałów obliczono korzystając z metody Owens'a-Wendt'a-Rabel'a-Kaelble'a (OWRK).

W metodzie tej napięcie powierzchniowe w obszarze styku ciała stałego-ciecz ma następującą postać [L. 8]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_{S,d} \gamma_{L,d})^{0,5} - 2(\gamma_{S,p} \gamma_{L,p})^{0,5} \quad (1)$$

gdzie:  $\gamma_S$  – SEP badanego materiału,  
 $\gamma_L$  – SEP cieczy pomiarowej,  
 $\gamma_{S,d}$  – składowa dyspersyjna SEP badanego materiału,  
 $\gamma_{S,p}$  – składowa polarna SEP badanego materiału,  
 $\gamma_{L,d}$  – składowa dyspersyjna SEP cieczy pomiarowej,  
 $\gamma_{L,p}$  – składowa polarna SEP cieczy pomiarowej.



**Rys. 1. Graficzna interpretacja równania Younga (1 – kropla pomiarowa, 2 – ciało stałe):  $\gamma_{SL}$  – międzyfazowe napięcie powierzchniowe ciała stałego i cieczy,  $\gamma_{LV}$  – napięcie powierzchniowe cieczy w równowadze z parą nasyconą tej cieczy,  $\gamma_{SV}$  – napięcie powierzchniowe ciała stałego w równowadze z parą nasyconą cieczy**

Fig. 1. Graphic interpretation of Young's equation (1 – wet drop, 2 – dry solid)  $\gamma_{SL}$  – interfacial surface tension between solid and liquid,  $\gamma_{LV}$  – surface tension of liquid in liquid-vapour equilibrium,  $\gamma_{SV}$  – surface tension of solid in solid-vapour equilibrium.

Upraszczając równanie Younga, wyprowadzone z warunku równowagi sił, reprezentujących napięcie powierzchniowe w punkcie styku trzech faz – ciała stałego, cieczy i pary (**Rys. 1**) oraz przyjmując, że

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

gdzie:  $\theta$  – kąt zwilżania mierzony na badanej powierzchni rzeczywistej,

otrzymujemy

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2} = (\gamma_{S,d} \gamma_{L,d})^{0,5} + (\gamma_{S,p} \gamma_{L,p})^{0,5} \quad (3)$$

W celu wyznaczenia  $\gamma_S$  dla próbek polimerowych i stalowych należy dokonać pomiarów kątów zwilżania  $\theta$  dla przyjętych cieczy pomiarowych oraz rozwiązać układ równań. Po wyznaczeniu  $\gamma_{S,d}$  oraz  $\gamma_{S,p}$ , wartość  $\gamma_S$  badanego materiału wyznacza się z zależności:

$$\gamma_S = \gamma_{S,d} + \gamma_{S,p} \quad (4)$$

Zależność (1) można również wykorzystać do wyznaczenia pracy adhezji  $W_{ab}$  dla różnych skojarzeń stal–polimer, stal–stal, polimer–polimer.

$$W_{ab} = 2(\gamma_{a,d} \gamma_{b,d})^{0,5} + 2(\gamma_{a,p} \gamma_{b,p})^{0,5} \quad (5)$$

Wyniki te należy jednak traktować tylko i wyłącznie jako jakościowe (porównawcze) ze względu na to, że badania pośrednie pracy adhezji z wykorzystaniem goniometru nie uwzględniają wielu procesów fizykochemicznych, tj. rozproszenia energii podczas rozłączania powierzchni, wynikającego z odkształcenia sprężystego bądź też plastycznego obydwu materiałów oraz zamiany tejże energii w ciepło. Siły te są zależne również od szybkości rozłączania powierzchni (adhezja wzrasta nieliniowo wraz z prędkością zrywania połączenia) oraz dyfuzji cząstek obydwu materiałów z jednej warstwy wierzchniej na drugą, której intensywność jest zależna m.in. od nacisków i czasu trwania połączenia adhezyjnego. Zwykle wraz z czasem dyfuzja cząstek między powierzchniami jest większa, a połączenie adhezyjne się umacnia. W pomiarach sił adhezji powinno się również uwzględnić zmieniające się dynamicznie oddziaływania elektrostatyczne i tworzenie się elektrycznej warstwy podwójnej między powierzchniami.

## WYNIKI BADAŃ

Wykorzystując opisaną wcześniej metodę, określono swobodną energię powierzchniową materiałów polimerowych niemodyfikowanych, takich jak: polietylen o ultrawysokim ciężarze cząsteczkowym (PE-UHMW),

polieteroeteroketon (PEEK), polioksymetylem (POM) oraz politetrafluoroetylen (PTFE). Ponadto przeprowadzono badania energii powierzchniowej dla stali austenitycznej 316L (PN OH17N12M3) oraz stali C45 o różnej twardości. Wyniki badań przedstawiono w **Tabelach 2 i 3**. Zależność swobodnej energii powierzchniowej od twardości powierzchni stali C45 przedstawiono na wykresie (**Rys. 2**). Można zauważyć, że zmiana twardości stali nie wpływa znacząco na zmianę energii swobodnej powierzchni stali C45. Podobne wnioski przedstawiono w opracowaniu [**L. 5**].

**Tabela 2. Wyniki badań stanu energetycznego warstwy wierzchniej polimerów**

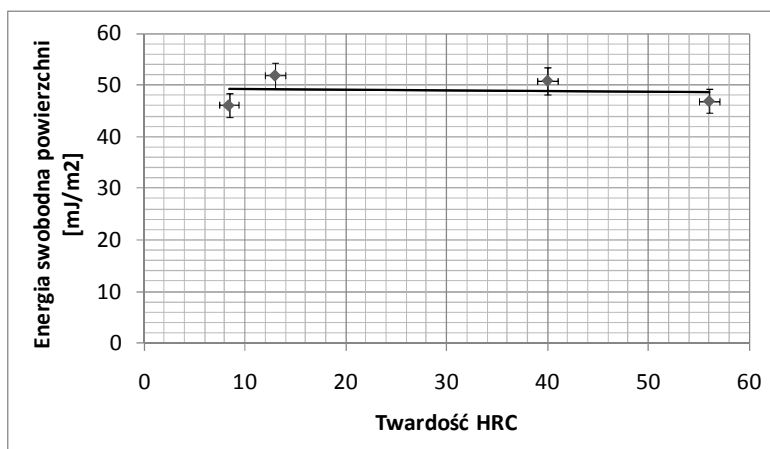
Table 2. The results of the energy state of the surface layer of polymer

Badany materiał	Swobodna energia powierzchniowa $\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa dyspersyjna $\gamma_{s,d}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa polarna $\gamma_{s,p}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
Polietylen PE-UHMW	39,4	39,0	0,5
Polieteroeteroketon PEEK	45,8	40,6	5,2
Polioksymetylen POM	43,0	36,1	6,9
Politetrafluoroetylen PTFE	22,3	18,6	3,7

**Tabela 3. Wyniki badań stanu energetycznego warstwy wierzchniej stali**

Table 3. The results of the energy state of the surface layer of steel

Badany materiał	Swobodna energia powierzchniowa $\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa dyspersyjna $\gamma_{s,d}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa polarna $\gamma_{s,p}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
Stal 316L	44,1	38,9	5,2
Stal C45 (8,4 HRC)	46,1	37,1	8,9
Stal C45 (13 HRC)	51,8	38,6	13,2
Stal C45 (40 HRC)	50,8	42,2	8,6
Stal C45 (56 HRC)	46,9	42,5	4,4



**Rys. 2. Zależność swobodnej energii powierzchniowej od twardości powierzchni stali C45**

Fig.2. The dependence of surface free energy on the hardness of steel C45

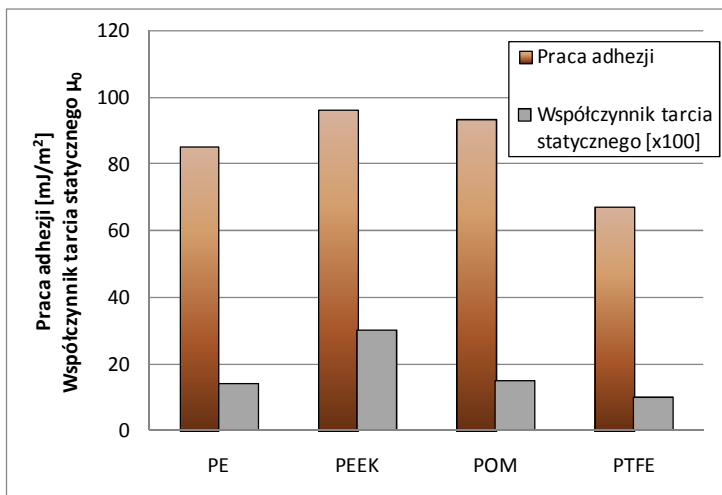
Wykorzystując zależność (5), określono pracę adhezji dla różnych skojarzeń rozpatrywanych materiałów polimerowych i metalicznych. Wyniki obliczeń przedstawiono w **Tabeli 4**, natomiast na **Rysunku 3** przedstawiono zestawienie pracy adhezji oraz współczynników tarcia statycznego [L. 6] dla wybranych skojarzeń polimer-metal. Widoczna jest na nich wysoka zgodność pomiędzy współczynnikiem tarcia a pracą adhezji. Może to świadczyć o znacznym udziale składowej adhezyjnej w całkowitej wartości współczynnika tarcia statycznego w rozpatrywanych parach ślizgowych. Ponieważ metalowe przeciwelementy wykorzystywane w badaniach tribologicznych cechowała mała chropowatość powierzchni ( $R_a < 0,2 \mu\text{m}$ ), to należy się spodziewać, że oddziaływania mechaniczne mikronierówności powierzchni w tych warunkach miały niewielki wpływ na tarcie pomiędzy rozpatrywanymi materiałami.

**Tabela 4. Praca adhezji dla różnych skojarzeń polimerowych i metalicznych [mJ/m<sup>2</sup>]**

Table 4. Work of adhesion for different couples of polymers and metals [mJ/m<sup>2</sup>]

	PE-UHMW	PEEK	POM	PTFE	Stal 316L	Stal C45 8,4 HRC	Stal C45 13 HRC	Stal C45 40 HRC	Stal C45 56 HRC
PE-UHMW	79,0	82,8	78,8	56,6	81,1	80,3	82,7	85,3	84,4
PEEK	82,8	91,6	88,5	63,7	89,9	91,2	95,7	96,2	92,6

POM	78,8	88,5	86,0	61,9	86,9	88,9	93,7	93,5	89,4
PTFE	56,6	63,7	61,9	44,6	62,6	64,0	67,6	67,3	64,3
Stal 316L	81,1	89,9	86,9	62,6	88,2	89,6	94,1	94,4	90,9
Stal C45 8,4 HRC	80,3	91,2	88,9	64,0	89,6	92,0	97,4	96,6	91,9
Stal C45 13 HRC	82,7	95,7	93,7	67,6	94,1	97,4	103,6	102,0	96,2
Stal C45 40 HRC	85,3	96,2	93,5	67,3	94,4	96,6	102,0	101,6	97,0
Stal C45 56 HRC	84,4	92,6	89,4	64,3	90,9	91,9	96,2	97,0	93,8



**Rys. 3. Współczynnik tarcia statycznego [L. 6] w warunkach tarcia suchego ( $p = 1$  MPa,  $T_o = 24^\circ\text{C}$ ) oraz praca adhezji dla wybranych par ślizgowych polimer–stal C45**

Fig. 3. The coefficient of static friction [L. 6] in dry friction conditions ( $p = 1$  MPa,  $T_o = 24^\circ\text{C}$ ) and the work of adhesion for selected sliding couples polymer–steel C45

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość określenia przybliżonej wartości pracy adhezji z wykorzystaniem swobodnej energii powierzchniowej wyznaczonej na podstawie kąta zwilżania cieczami pomiarowymi.



Analiza uzyskanych wyników badań umożliwia sformułowanie następujących spostrzeżeń i wniosków:

- Twardość stali w niewielkim stopniu wpływa na swobodną energię jej powierzchni, a co się z tym wiąże na pracę adhezji pomiędzy stalą a materiałami polimerowymi. Wynika stąd, że twardość stali bezpośrednio nie wpływa w znaczący sposób na współczynniki tarcia materiałów polimerowych po stali. Potwierdzają to wyniki wcześniej przeprowadzonych badań przedstawione między innymi w publikacji [L. 7].
- Wielkość swobodnej energii powierzchniowej wpływa na wartość współczynnika tarcia statycznego badanych skojarzeń polimer–metal. Niestety niedokładność stosowanych metod oraz przyjęte uproszczenia w obliczaniu pracy adhezji nie dają podstaw do ilościowego opisu zależności pomiędzy pracą adhezji a współczynnikiem tarcia w badanych skojarzeniach polimer–metal.
- Dobierając materiały na współpracujące ze sobą elementy ślizgowe maszyn (polimer–metal) pod kątem jak najmniejszych oporów tarcia podczas rozruchu (najmniejszego współczynnika tarcia statycznego), należy kierować się wartością pracy adhezji, która w dobranej parze materiałów powinna być jak najmniejsza.

## LITERATURA

1. Clint J.H., Adhesion and components of solid surface energies. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 2001, p. 28–33.
2. Gunter E., Sliding friction behaviour of polymer-polymer material combination. *Wear*, 84, 1983, p. 167–181.
3. Packham D.E., Surface energy, surface topography and adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23, 2003, p. 437–448.
4. Płaza S., Margielewski L., Celichowski G., Wstęp do tribologii i tribochemia. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 2005.
5. Wang S.Y., Su Y.T., An investigation on machinability of different materials by hydrodynamic polishing process. *Wear*, 211, 199, p. 185–191.
6. Wieleba W., Tarcie statyczne materiałów polimerowych stosowanych w uszczelnieniach technicznych. XII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Uszczelnienia i technika uszczelniania”, Wrocław – Kudowa Zdrój, 2010, s. 84–91.

7. Wieleba W. The statistical correlation of the coefficient of friction and wear rate of PTFE composites with steel counterface roughness and hardness. *Wear*, 252, 2002, p. 719–729.
8. Żenkiewicz M., *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000.
9. Żenkiewicz M., Wettability and surface free energy of a radiation-modified polyethylene film, *Polimery*, 50, 2005, p. 365–370.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008–2010 jako projekt badawczy nr N504 405735.*

**Recenzent:**  
**Janusz JANECKI**

## Summary

**The paper deals with adhesion properties of steels and polymers in the context of their application in frictional couples. A general method for a qualitative estimate of the adhesive properties of solids is wetting angle measurement. The wetting angle measurements were used to determine the free surface energy for steels and polymers and the work of adhesion for steel-polymer combinations. The research was done on UHMW polyethylene, polyether ether ketone, polyoxymethylene, polytetrafluoroethylene, 316L austenitic steel and C45 steels in four different hardnesses. The results of the experiment showed a great correlation between the work of adhesion and the static friction coefficient and had no influence on the hardness of steel on free surface energy in the steel-polymer material combinations. The research was carried out by means of a goniometer – DSA-HT12.**