



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

**WYDZIAŁ
INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ**

PRACA DYPLOMOWA

MAGISTERSKA

TOBIASZ MAZAN

CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW O OSNOWIE Cu PRZEZNACZONYCH NA
ELEMENTY O NISKIM WSPÓŁCZYNNIKU TARCIA

CHARACTERIZATION OF Cu MATRIX COMPOSITES WITH LOW FRICTION
COEFFICIENT

Nr albumu

200518

Promotor: PROF. DR HAB. INŻ. KATARZYNA KONOPKA

Warszawa, 2010

*Chciałbym serdecznie podziękować,
Pani Prof. dr hab. inż. Katarzynie Konopce
za wielką życzliwość i owocną współpracę merytoryczną
oraz Pani mgr inż. Dorocie Riegert
za nieocenioną pomoc w wykonaniu badań mikrostruktury.*

Abstract

Existing friction theories don't allow to design behavior of tribological system, therefore conducting experimental research is essential.

In this paper Cu matrix composite material with the addition of CaF₂ solid lubricant has been characterized. It was developed to work in hard conditions: high loads, temperatures and sliding velocities combined with corrosive environment. Mechanical and tribological properties of the material have been described; hardness, microhardness and microstructure (SEM, EDS, X-ray crystallography) tests have been carried out.

Moreover, using techniques of computer image analysis, attributes such as CaF₂ parts distribution, their size, shape, orientation and volume share have been computed. In the end resulting data have been elaborated statistically. Additionally this paper investigates formation mechanism of CaF₂ tribofilm.

Present master thesis is part of joint research project between Warsaw University of Technology and National Technical University of Ukraine in Kiev.

Streszczenie

Istniejące hipotezy tarcia nie pozwalają na projektowanie zachowania układu tribologicznego. W tym zakresie istnieje więc niezwykle duża potrzeba prowadzenia prac badawczych.

W niniejszej pracy charakteryzowano materiał kompozytowy na osnowie miedzi, z częstkami smaru stałego CaF₂, przeznaczony do pracy w warunkach wysokich temperatur i nacisków, dużych szybkości ślizgania oraz czynników utleniających. Opisane zostały właściwości tribologiczne i mechaniczne kompozytu, wykonano pomiary twardości i mikrotwardości oraz badania mikrostruktury z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, techniki EDS, a także rentgenowskiej analizy fazowej.

Szczegółowo przeanalizowano również, z użyciem komputerowej analizy obrazu, rozmieszczenie częstek CaF₂ w osnowie, ich wielkość, kształt, orientację oraz udział objętościowy. Do obróbki uzyskanych danych zastosowano metody statystyki opisowej i matematycznej. Ponadto scharakteryzowano mechanizm samosmarowania kompozytu przez częstki smaru stałego.

Praca ta stanowi część projektu badawczego realizowanego wspólnie przez Politechnikę Warszawską oraz Narodowy Techniczny Uniwersytet Ukrainy w Kijowie.

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	9
1.1. Zakres pracy	10
2. Przegląd literaturowy	11
2.1. Definicja i znaczenie tribologii	11
2.2. Tribologia jako dziedzina nauki.....	12
2.3. Procesy tribologiczne	12
2.3.1. Rzeczywista powierzchnia styku pary trącej.....	12
2.3.2. Budowa i molekularne oddziaływanie warstwy wierzchniej metali	13
2.3.3. Klasyfikacja tarcia	14
2.3.4. Procesy zużywania materiałów pary trącej	18
2.3.5. Procesy smarowania powierzchni pary trącej	19
2.4. Hipotezy tarcia suchego ciał stałych	20
2.4.1. Teorie mechaniczne.....	20
2.4.2. Teorie molekularne.....	22
2.4.3. Adhezyjno-mechaniczna teoria Kragielskiego.....	24
2.4.4. Hipotezy energetyczne Kuźniecowa i Kosteckiego	26
2.4.5. Analiza porównawcza hipotez tarcia zewnętrznego.....	27
2.5. Tarcie monokryształów	28
2.6. Smary stałe	30
2.6.1. Budowa, mechanizm działania i zastosowanie smarów stałych	30
2.7. Elementy tarciowe.....	35
2.7.1. Urządzenia i materiały cierne	35
2.7.2. Urządzenia i materiały ślizgowe	36

2.8. Metody optymalizacji własności materiału przy suchym tarciu ślizgowym	39
2.8.1. Kompozyt cierny o osnowie aluminiowej z dodatkiem kulek węgla amorficznego....	39
2.8.2. Kompozyt miedź-nikiel o budowie gradientowej z wykorzystaniem grafitu w charakterze smaru stałego.....	40
2.8.3. Samosmarujący kompozyt Al ₂ O ₃ /TiC z częstotliwością CaF ₂	41
3. Charakterystyka materiału o osnowie Cu przeznaczonego na elementy o niskim współczynniku tarcia	42
3.1. Wybór badanego pracy materiału	42
3.2. Skład kompozytu.....	43
3.3. Analiza porównawcza właściwości badanego kompozytu i innych materiałów łożyskowych.....	44
3.3.1. Test właściwości fizycznych	44
3.3.2. Test tribotechniczny	45
3.4. Stopy Cu-Ni	47
3.5. Fluorek wapnia (CaF ₂)	48
3.5.1. Budowa, otrzymywanie i zastosowania CaF ₂	48
3.5.2. Fluorek wapnia jako smar stały	50
3.5.3. Mechanizm samosmarowania kompozytu	52
3.6. Wybór technologii wytwarzania badanego kompozytu Cu	52
3.7. Metoda wytwarzania próbek kompozytu Cu	53
3.8. Kształt i wymiary badanych próbek.....	56
4. Techniki badawcze oraz metody obróbki danych	58
4.1. Skaningowy mikroskop elektronowy.....	58
4.2. Pomiar twardości Vickersa	59
4.3. Rentgenowska analiza fazowa	59
4.4. Komputerowa analiza obrazu.....	60

4.4.1. Obróbka za pomocą programu GIMP 2.2	60
4.4.2. Obróbka za pomocą programu MicroMeter v.086b	60
4.4.3. Obróbka za pomocą programów EXCEL oraz STAT_STUD 1.0	61
4.4.4. Opis uzyskanych parametrów stereologicznych	61
4.5. Parametry statystyczne charakteryzujące populację danych.....	67
5. Wyniki badań	69
5.1. Skaningowy mikroskop elektronowy i mikroanaliza składu chemicznego EDS.....	69
5.1.1. Punktowa mikroanaliza składu chemicznego badanej próbki przed szlifowaniem	70
5.1.2. Badania mikroskopowe powierzchni badanej próbki po szlifowaniu	74
5.1.3. Punktowa mikroanaliza składu chemicznego badanej próbki po szlifowaniu	77
5.1.4. Badania mikroskopowe oraz objętościowa analiza składu walca (przeciwpróbki)	81
5.2. Pomiar twardości badanego kompozytu metodą Vickersa	83
5.3. Pomiar mikrotwardości badanego kompozytu metodą Vickersa.....	84
5.4. Rentgenowska analiza fazowa badanej próbki	86
5.5. Komputerowa analiza obrazu.....	90
5.5.1. Obróbka graficzna obrazów mikrostruktury badanej próbki.....	90
5.5.2. Analiza statystyczna całej populacji danych	96
5.5.2.1. Zestaw danych uzyskany za pomocą programu MicroMeter	96
5.5.2.2. Określenie orientacji cząstek CaF ₂	103
5.5.2.3. Wyznaczenie liczności względnej przekrojów cząstek CaF ₂	105
5.5.2.4. Dwuwymiarowe współczynniki kształtu cząstek CaF ₂	105
5.5.2.5. Niejednorodność wielkości, kształtu oraz orientacji cząstek CaF ₂	115
5.5.2.6. Analiza korelacji pomiędzy kształtem, rozmiarem i orientacją cząstek CaF ₂	116
5.5.2.7. Trójwymiarowy wskaźnik kształtu cząstek CaF ₂ (f ₃).....	118
5.5.2.8. Średnia odległość swobodna pomiędzy cząstkami CaF ₂	121

5.5.2.9. Oszacowanie gęstości stopu na podstawie parametrów stereologicznych	121
5.5.3. Rachunek błędu wyznaczenia parametrów stereologicznych cząstek CaF ₂	122
5.5.3.1. Błędy dla badanej populacji.....	122
5.5.3.2. Statystyka matematyczna.....	123
6. Podsumowanie oraz wnioski	125
7. Wykaz materiałów źródłowych	129

1. Wprowadzenie

Rozwój techniki nadał tak wielkie znaczenie zagadnieniom trwałości maszyn, że pośród wyzwań stawianych obecnie opracowywanym, nowoczesnym procesom wytwarzczym jednym z najważniejszych jest problem minimalizacji strat materiałowych powstających w wyniku pracy urządzenia. Niebagatelne znaczenie badań tego typu, wynika przede wszystkim z faktu, iż nawet stosunkowo niewielki wzrost efektywnego czasu użytkowania urządzenia skutkuje znaczącym przyrostem wielkości produkcji [1]. Zatem można stwierdzić, że uzyskany wynik ekonomiczny bezpośrednio zależy od rozwoju technologii materiałowych, a w szczególności doboru materiałów na pary cierne funkcjonujące w łożyskach różnego typu urządzeń. Pośród nich możemy wyróżnić zagadnienia rozwoju materiałów na łożyska działające w ekstremalnych warunkach pracy (wysokie temperatury 200°C-800°C, wysokie szybkości poślizgu, środowisko agresywne chemicznie), gdzie około 80% wszystkich awarii ma związek z zużywaniem się jednostek tarciowych [1]. Zjawisko to nieodłącznie towarzyszy przemysłowi metalurgicznemu, wydobywcemu, oprzyrządowaniu do poligrafii wysokiej szybkości, a przede wszystkim przemysłowi energetycznemu. W związku z powyższym szereg materiałów odlewanych na osnowie żelaza, miedzi i niklu został opracowany i zastosowany w praktyce jako stopy łożyskowe. Niestety okazało się, że materiały odlewane cechują się wysokim zużyciem elementów współpracujących, wzrostem współczynnika tarcia w czasie oraz wysokim kosztem. [1]. Ponadto kontrola procesu technologicznego materiałów takich jak np. odlewane żelazo, brązy czy stopy nieżelazne jest wyjątkowo trudna, co oznacza, że nie jesteśmy w stanie uzyskać określonej struktury umocnionej przez dodatki stopowe oraz zawierającej dodatki przeciwgrzewcze (siarczki, tlenki, fluorki) z zadowalającą dokładnością. Dlatego też w ramach niniejszej pracy dyplomowej, która powstaje we współpracy z Narodowym Technicznym Uniwersytetem Ukrainy w Kijowie, zastosowana została metoda wytwarzania kompozytów przeciwtarciowych drogą metalurgii proszków, dającej możliwość projektowania struktury materiału poprzez dobór odpowiedniej kompozycji wyjściowej oraz parametrów procesu.

Bezpośrednim celem tej pracy jest charakteryzacja mikrostruktury wyselekcjonowanego wcześniej materiału łożyskowego, będącego kompozytem o osnowie miedzi zawierającym smar stały w postaci CaF₂.

Dotychczas stosowane materiały zarówno odlewane, jak i uzyskiwane metalurgią proszków wykazują niezadowalającą charakterystykę tribotechniczną w ekstremalnych warunkach pracy: wysokie współczynniki tarcia oraz zużycie [1]. W związku z tym oraz z uwagi na brak jednoznacznych podstaw teoretycznych oraz zasad modelowania zjawisk tribologicznych, w celutworzenia nowej klasy materiałów łożyskowych wysokiej jakości dla ciężkich warunków pracy istnieje potrzeba prowadzenia licznych prac doświadczalnych [1, 2].

1.1. Zakres pracy

Badania właściwości mechanicznych i tribologicznych kompozytu o osnowie Cu wykonane przez Narodowy Techniczny Uniwersytet Ukrainy w Kijowie wykazały, że materiał ten może być wykorzystany do wykonania elementów o niskim współczynniku tarcia. W ramach współpracy pomiędzy tą uczelnią oraz Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej wykonano charakteryzację mikrostruktury kompozytu o osnowie Cu z częstками smaru stałego CaF₂. Badania objęły:

- analizę RTG w celu poznania faz występujących w badanym materiale oraz ustalenia ich wpływu na zachodzące procesy tribologiczne,
- obserwacje SEM mikrostruktury oraz punktową analizę EDS próbki w celu ujawnienia i identyfikacji częstek CaF₂,
- objętościową analizę EDS przeciwwróbki w celu poznania jej składu chemicznego,
- komputerową analizę obrazu pozwalającą na określenie rozmieszczenia częstek CaF₂ w osnowie, ich rozmiaru, kształtu, orientacji oraz udziału objętościowego,
- wyznaczenie twardości i mikrotwardości w celu potwierdzenia proponowanego mechanizmu samosmarowania kompozytu oraz oszacowania jego odporności na zużycie przez tarcie,
- analizę statystyczną w celu rozszerzenia wyników badanej próby na całą populację częstek CaF₂ oraz znalezienia pewnych zależności pomiędzy ich parametrami stereologicznymi.

2. Przegląd literaturowy

Dokonano przeglądu literatury tematycznej w celu opisania zjawisk zachodzących w styku trących się elementów, ich znaczenia dla współczesnej techniki oraz możliwości sterowania przebiegiem procesów tribologicznych poprzez dobór odpowiednich materiałów ślizgowych.

2.1. Definicja i znaczenie tribologii

Tribologia jest to nauka i wiedza o procesach zachodzących w ruchomym styku ciał stałych. Procesy te można zaliczyć do jednej z 3 kategorii [2]:

- 1.) odkształcenia i fizykochemiczne oddziaływanie powierzchni w styku elementów układu tribomechanicznego,
- 2.) procesy tarcia i zużywania, jako mechanizmy rozpraszania energii i materiału,
- 3.) procesy i sposoby smarowania, czyli profilaktyka tarcia i zużywania.

Badania w zakresie tribologii dostarczają zatem wiedzę niezbędną dla konstrukcji i eksploatacji ruchowych węzłów maszyn, takich jak: łożyska, prowadnice, przekładnie, spręgła, hamulce w celu maksymalizacji ich sprawności, niezawodności i trwałości [3].

Procesy tarcia występują w przyrodzie powszechnie, niemożliwa jest ich eliminacja, można jednak korygować skutki ich działania. Warto zauważyć, że z punktu widzenia cywilizacji ludzkiej mogą one być nie tylko negatywne, ale również jak najbardziej pożądane. Gdyby nie było tarcia pomiędzy cząsteczkami gazów składającymi się na powietrzu, nie sprężałoby się ono w swobodnej przestrzeni, co z kolei uniemożliiłoby unoszenie samolotów podczas startów i przelotów [3]. Ponadto wiele systemów technicznych wykorzystuje procesy tarcia suchego między ciałami stałymi np. różnego rodzaju połączenia śrubowe, spręgła cierne, czy układy hamulcowe. Z drugiej jednak strony poszukiwane są sposoby ograniczenia oporów tarcia, chociażby, trochę paradoksalnie wydawałoby się, w wspomnianym wyżej przykładzie pojazdów powietrznych (ograniczenie oporu aerodynamicznego), czy dla łożysk i kół zębacych funkcjonujących w różnych układach maszynowych.

W celu uzmysłowienia sobie, jak wielką rolę w przyrodzie odgrywają procesy tribologiczne, można zacytować słowa prof. Michała Hebdy, jednego z prekursorów polskiej tribologii: "bez tarcia nie może istnieć życie, ani ruch, nie mogą funkcjonować organizmy żywe, ani nie mogą przemieszczać się pojazdy lądowe, wodne i powietrzne" [3].

2.2. *Tribologia jako dziedzina nauki*

W 1964 roku Parlament Brytyjski zlecił grupie ekspertów pod kierownictwem H.P. Josta wykonanie raportu oceniającego straty w gospodarce Wielkiej Brytanii spowodowane niewłaściwą gospodarką smarowniczą w przemyśle i transporcie, w powiązaniu z niskim poziomem wiedzy o procesach tarcia i zużywania maszyn [2]. Oceniono, że gospodarka brytyjska mogłaby zyskać ponad 0,5 miliarda funtów szterlingów rocznie tylko poprzez poprawę techniki i organizacji eksploatacji maszyn. Wtedy też po raz pierwszy użyto terminu tribologia, pochodzącego od greckich słów "tribos" - tarcie oraz "logos"- nauka [2].

2.3. *Procesy tribologiczne*

Na kształt zachodzących procesów tribologicznych zasadniczy wpływ ma rzeczywista powierzchnia styku oraz oddziaływanie molekularne pomiędzy powierzchniami elementów pary trącej. Podstawowym zjawiskiem tribologicznym jest występowanie oporów ich wzajemnego ruchu, czyli tarcie oraz towarzyszące mu procesy zużywania. W celu minimalizacji zużycia części maszyn stosuje się procesy smarowania.

2.3.1. *Rzeczywista powierzchnia styku pary trącej*

W analizach procesów tribologicznych duże znaczenie ma rzeczywista powierzchnia styku, która jest sumą wszystkich pojedynczych mikrostyków w obszarze powierzchni nominalnej. Zwykle im większa powierzchnia rzeczywistego styku, tym wyższy współczynnik tarcia [3]. Zależy ona od wymiarów i kształtu mikronierówności, właściwości mechanicznych materiałów w styku i jego obciążenia oraz rodzaju występujących odkształceń (sprzęzyste, plastyczne) [2].

2.3.2. Budowa i molekularne oddziaływanie warstwy wierzchniej metali

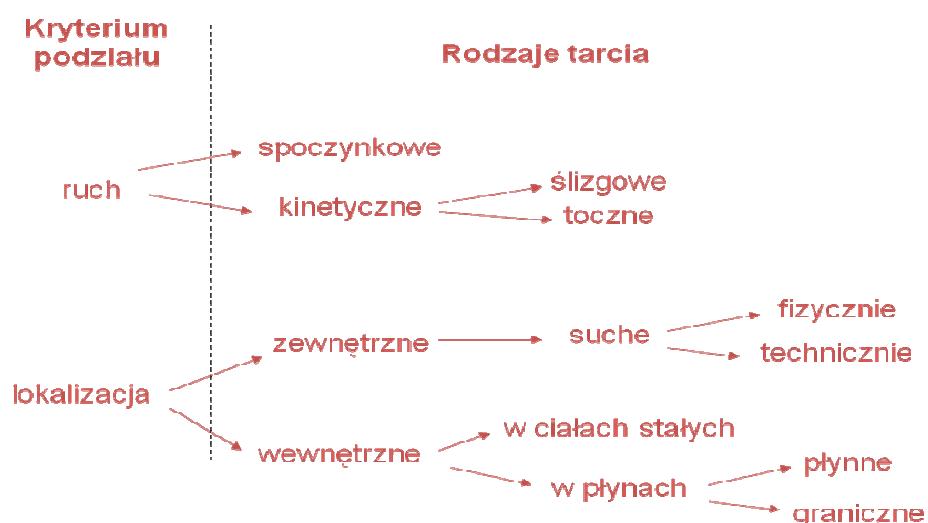
Wszystkie procesy tribologiczne są generowane w obszarach styku powierzchni wierzchnich ciał stałych, z których zbudowane są elementy trące [3]. Zgodnie z uproszczoną definicją, warstwa wierzchnia elementu maszyny jest to zewnętrzna warstwa, powstała w wyniku działania na ten element wymuszeń fizycznych, chemicznych lub cieplnych, której budowa oraz właściwości zasadniczo różnią się od materiału w całej objętości [2,3]. Zewnętrzna, powierzchniowa warstewka warstwy wierzchniej metali tworzy się wskutek procesów sorpcyjnych, fizycznych i chemicznych. Molekuły substancji znajdujących się w otoczeniu, zostają przyciągane i zatrzymywane na powierzchni siłami Van der Waalsa (adsorpcja fizyczna). W specyficznych warunkach może nastąpić wiązanie chemiczne powierzchni ciała stałego z cząsteczkami fazy gazowej lub ciekłej- wtedy ma miejsce nieodwracalny, w przeciwnieństwie do wyżej opisanego, proces chemisorpcji [2]. W ten sposób metale tworzą struktury wtórne pokrywając się warstwą tlenków lub roztworów stałych utleniaczy w metalach, która stanowi ochronę przed korozją oraz w szczególności, zapobiega oddziaływaniu molekularnemu powierzchni czystych metali [2]. Struktury wtórne są metastabilne, co oznacza, że w procesie tarcia są usuwane, a następnie tworzą się ponownie. Dalej w głąb warstwy wierzchniej metalu rozciągają się kolejno tzw. amorficzna warstewka Beilby'ego, powstająca poprzez zniszczenie krystalitów podczas obróbki i eksploatacji, obszar plastycznie odkształconych warstw metalu oraz strefa odkształceń sprężystych [2].

W wyniku molekularnego oddziaływania warstw wierzchnich podczas suchego styku dwóch ciał mogą wystąpić trzy podstawowe zjawiska mające wpływ na zachodzące w nim procesy tribologiczne : adhezja, szepianie i zrastanie tarciowe [2]. Adhezja (czyli przyleganie) powodowana jest przez oddziaływanie sił Van der Waalsa, jak również wzajemne oddziaływanie błonek powierzchniowych. Przerwanie połączenia adhezyjnego nie niesie za sobą uszkodzenia powierzchni trących ciał [2]. Szepienie jest procesem bezdyfuzyjnego połączenia mikroobszarów powierzchni trących wskutek tworzenia się wiązań chemicznych na pierwotnej granicy rozdziału tych mikroobszarów. Występowaniu szepiania w materiałach metalicznych sprzyja energia odkształcenia plastycznego warstwy wierzchniej zapewniająca zbliżenie czystych powierzchni na odległość występowania oddziaływań międzyatomowych oraz pokonanie bariery fizycznej wiązania metalicznego [2]. Proces ten zachodzi poniżej temperatury wyraźnej dyfuzji i

jest niezależny od czasu. Ścięcie szpereń zachodzi zwykle w miejscu byłej powierzchni rozdziału, lub w przypadku umocnienia warstwy wierzchniej, może wystąpić w obrębie metalu słabszego powodując jego niewielki ubytek [2]. Proces zrastania tarciowego zachodzi w temperaturach wyższych od temperatury dyfuzji metalu łatwiej dyfundującego oraz przy utworzeniu powierzchni metalicznego styku. Zjawisko to wykazuje zależność od czasu i temperatury warstwy wierzchniej. Zrost posiada budowę odmienną od obu trących metali, a jego ścięcie może nastąpić na pierwotnej granicy rozdziału lub częściej w obrębie metalu słabszego [2]. Przerwanie tego typu połączenia powoduje znacznie poważniejsze uszkodzenia powierzchni niż to ma miejsce w przypadku procesu szepiania. Największe ryzyko zrastania tarciowego występuje dla metali wzajemnie rozpuszczalnych i tworzących roztwory stałe [2].

2.3.3. Klasyfikacja tarcia

Proces tarcia można klasyfikować ze względu na obszar występowania oraz rodzaj ruchu pary trącej, co przedstawia rysunek 1.



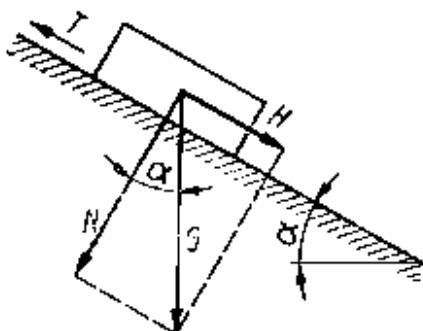
Rys. 1. Podział zjawisk tarcia

2.3.3.1. Podział tarcia z punktu widzenia kinetyki procesu

Z punktu widzenia kinetyki procesu tarcie można podzielić na statyczne oraz ruchowe (toczne i ślizgowe).

Tarcie spoczynkowe (statyczne) cia&lstrojów stałych

Przyjmijmy, że ciało stałe o ciężarze G spoczywa na równi pochyłej (rys. 2). Poślizgowi tego ciała przeciwwstawia się siła tarcia T styczna do płaszczyzny ruchu, o zwrocie przeciwnym do zwrotu siły ciągu [4].



Rys.2. Układ sił działających na ciało spoczywające na równi pochyłej [4]

Występowanie siły tarcia jest warunkowane zjawiskami molekularno-mechanicznymi, które mają miejsce w styku dwóch ciał stałych. Z rys. 2 wynika, że zależność G od N i T można przedstawić wzorem [4]:

$$G^2 = N^2 + T_o^2 \quad (1)$$

oraz

$$\tan \alpha_o = \frac{T_o}{N} \quad (2)$$

Graniczną siłą tarcia spoczynkowego (statycznego) T_o nazwano taką wartość siły, która powoduje ruch (a dokładniej równowagę chwiejną) elementu. W zależności od wartości siły przyłożonej z zewnątrz siła tarcia spoczynkowego może przyjmować dowolne wartości od 0 aż do T_{\max} (inaczej T_o) [4].

Tarcie ruchowe (kinetyczne) ciał stałych

Wartość współczynnika tarcia kinetycznego jest mniejsza od wartości współczynnika tarcia spoczynkowego. Ze względu na charakter ruchu możemy rozróżnić jego dwa typy: tarcie ślizgowe oraz tarcie toczne. *Tarcie ślizgowe* (tarcie suwne) jest to rodzaj tarcia w obszarze styku tribologicznego na powierzchni płaskiej lub zakrzywionej przemieszczających się elementów ciał stałych lub płynu [3]. Tarcie ślizgowe występuje powszechnie, zawsze wtedy, gdy styk ciał przenosi siłę nacisku. Odpowiada ono za szereg zjawisk występujących w większości urządzeń mechanicznych. Ze względu na specyfikę niniejszego opracowania ten rodzaj tarcia ruchowego należy obdarzyć szczególnym zainteresowaniem- mechanizmy jego działania zostały szerzej opisane w dalszej części pracy. *Tarcie toczne* jest to opór ruchu występujący przy toczeniu jednego ciała po drugim, przy którym prędkości obu ciał w punktach ich wzajemnego styku są równe, a czas trwania styku tych punktów w przypadku ciał idealnie sztywnych dąży do zera [5]. Zwykle opory ruchu wywołane tarciem tocznym są znacznie mniejsze od tarcia ślizgowego występującego między ciałami stałymi i w związku tym toczenie jest często spotykanym rozwiązaniem technicznym. Tarcie toczne występuje na granicy dwóch ciał i dlatego jest sklasyfikowane jako tarcie zewnętrzne.

2.3.3.2. Podział tarcia z punktu widzenia lokalizacji procesu

Z punktu widzenia lokalizacji procesu tarcie można podzielić na zewnętrzne i wewnętrzne. Wyróżnia się dwa rodzaje tarcia zewnętrznego ciał stałych [4], a mianowicie: tarcie fizycznie suche i tarcie technicznie suche. Również tarcie wewnętrzne można podzielić na te występujące w ciałach stałych i płynach (płynne, mieszane, graniczne).

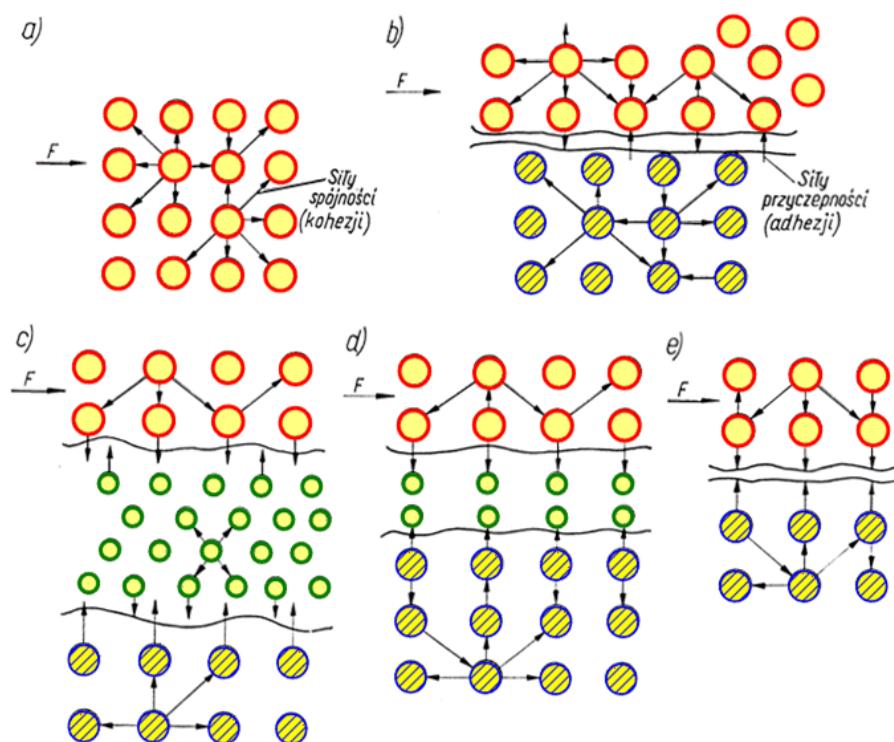
Praktycznie podział tarcia zewnętrznego ma zastosowanie jedynie dla bardzo dokładnych badań laboratoryjnych i w prawie wszystkich układach występuje tarcie technicznie suche. Tarcie fizycznie suche ma miejsce jedynie tam, gdzie powierzchnie ciał stałych stykają się bezpośrednio, nie rozdzielone ciałem trzecim żadnego rodzaju, co wyklucza również tlenki, wilgoć i zaadsorbowane cząstki substancji ciekłych lub lotnych [4].

Warunki tarcia fizycznie suchego są możliwe do uzyskania przez podwyższenie temperatury i odpompowanie powietrza prowadzące do stworzenia próżni. Ten rodzaj tarcia charakteryzuje się bardzo silnymi oporami ruchu podwyższającymi wartość współczynnika tarcia do rzędu nawet kilkudziesięciu [4].

Tarcie płynne występuje wtedy, gdy powierzchnie tarcia są rozdzielone warstwą środka smarnego w postaci smaru, cieczy lub gazu. Wówczas tarcie zewnętrzne jest zamieniane na tarcie wewnętrzne czynnika smarnego [6].

Tarcie graniczne występuje wtedy, gdy powierzchnie trące są pokryte środkami smarnymi zawierającymi substancje powierzchniowo czynne, które tworzą na powierzchniach elementów warstwy granicznej wyjątkowo odporne na duże naciski i trwale z nimi połączone [7].

Tarciem mieszanym nazywa się zjawisko występowania różnych rodzajów tarcia w strefie styku elementów trących z wyodrębnionymi mikroobszarami styku [3]. Różne rodzaje tarcia obrazuje rysunek 3.



Rys. 3. Podział tarcia ze względu na jego lokalizację [3]: a) tarcie wewnętrzne b) tarcie zewnętrzne c) tarcie płynne (wewnętrzne) d) tarcie graniczne (wewnętrzne) e) tarcie suche (zewnętrzne)

2.3.4. Procesy zużywania materiałów pary trącej

Zużywanie tribologiczne wywołane jest tarciem. Można wyróżnić następujące rodzaje procesów zużywania [2]:

- mechaniczne - polegające na oddzielaniu cząstek ze współpracujących powierzchni przez mikroskrawanie występami mikronierówności lub luźnymi cząstками ściernymi,
- fizyczne - związane z adhezją trących się ciał (szczepianie, zrastanie, dyfuzja), wywołują zużycie przez oddzielenie cząstek z jednego ciała i nanoszenie ich na ciało współpracujące lub przez mikroskrawanie przeciwpowierzchni utworzonymi narostami,
- chemiczne - zachodzą w wyniku reakcji chemicznych pomiędzy trącymi się materiałami i ośrodkiem, w którym przebiega proces tribologiczny.

Najczęściej do opisu procesu zużywania stosuje się pojęcie szybkości zużywania I, czyli stosunku bezwzględnych miar zużycia (objętościowej, masowej, liniowej) do jednostki czasu, drogi czy pracy tarcia. Parametr $1/I$ nazywany jest odpornością na zużywanie [2]. Techniki przeciwdziałania zużyciu polegają na odpowiedniej konstrukcji zespołu tribologicznego, prawidłowej jego eksploatacji oraz modyfikacji właściwości materiału. W obrębie tego ostatniego można wyróżnić [2]:

- pokrycia i powłoki (np. niklowanie chemiczne, fosforowanie, napawanie),
- obróbkę plastyczną (np. dogniatanie, śrutowanie, młotkowanie),
- obróbkę cieplną (hartowanie powierzchniowe: płomieniowe, indukcyjne i laserowe),
- obróbkę cieplno-chemiczną (nawęglanie, azotowanie utwardzające, cyjanowanie, cyjanonasiarczanie kąpielowe, azotonasiarczanie gazowe, chromowanie dyfuzyjne, tytanowanie dyfuzyjne),
- procesy smarowania.

2.3.5. Procesy smarowania powierzchni pary trącej

Smarowanie jest to doprowadzenie smaru stałego (plastycznego), ciekłego (oleju) bądź gazowego w miejsce styku współpracujących części maszyn lub urządzeń. Przy konstrukcji poszczególnych węzłów tarcia, należy przewidzieć odpowiednie smarowanie, gdyż ma ono decydujący wpływ na zużycie cierne a tym samym niezawodność oraz na straty mocy (dyssypację) [2]. Najkorzystniejsze smarowanie uzyskuje się dzięki środkom smarnym płynnym, gdyż najłatwiej i najprecyzyjniej można je doprowadzić do węzłów tarcia.

Zadania smarowania są następujące [2]:

- zmniejszanie tarcia,
- wyeliminowanie lub zmniejszenie zużycia,
- usuwanie zanieczyszczeń ze współpracujących części,
- ochrona przed korozją,
- odprowadzenie ciepła z obszaru tarcia,
- tłumienie drgań,
- amortyzacja obciążen uderzeniowych,
- zmniejszenie luzów i skutków ich powiększania się.

Bardzo wyraźne zmniejszenie oporów tarcia ślizgowego oraz prawie całkowita eliminacja zużycia jest możliwa jedynie w przypadku tarcia płynnego, gdzie ma miejsce zamiana suchego tarcia zewnętrznego między współpracującymi powierzchniami na tarcie wewnętrzne ośrodka smarnego. W wyniku tego zabiegu można spodziewać się nawet 100-krotnego zmniejszenia współczynnika tarcia, ponadto brak bezpośredniego styku elementów układu tribologicznego oznacza brak możliwości wystąpienia procesów takich jak zużywanie adhezyjne [2]. Natomiast odprowadzanie ciepła za pomocą środków ma miejsce dzięki przejmowaniu energii cieplnej ze stref tarcia i odprowadzaniu jej do ścianek chłodnicy. Intensywność chłodzenia zależy głównie od pojemności cieplnej smaru oraz od natężenia jego przepływu [2].

2.4. Hipotezy tarcia suchego ciał stałych

Ogólna teoria tarcia suchego powinna formułować zależność określającą wartość współczynnika tarcia potwierdzalną empirycznie dla dowolnych warunków badań. Pomimo, że taka teoria do tej pory nie powstała, to systematyczny rozwój aparatury pomiarowej oraz metod badawczych pozwolił na opracowanie szeregu hipotez i teorii tarcia suchego, słusznych w pewnym zakresie jego warunków [3].

2.4.1. Teorie mechaniczne

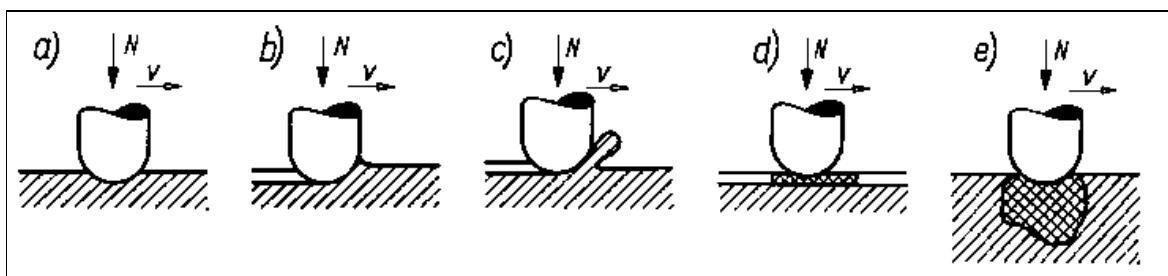
Opracowane najwcześniej, mechaniczne teorie tarcia suchego rozumieją tarcie jako proces przeciwdziałania wykonywanej pracy poprzez unoszenie ślizgającego się elementu maszyny po nierównościach powierzchni drugiego elementu, ścinanie nierówności i połączeń tarciowych oraz pokonanie oporów odkształceń plastycznych i sprężystych w mikroobszarach styku [3]. Teorie te nie uzależniają oporów tarcia od molekularnych przyczyn szepiania, natomiast interpretują je z czysto mechaniczno-wytrzymałościowego punktu widzenia.

2.4.1.1. Teoria Amontonsa

Amontons stwierdził, iż tarcie jest skutkiem wspinania się jednego ciała po nierównościach drugiego w trakcie ich wzajemnego ślizganego przy działaniu nacisku normalnego [3]. Wyraził również prawo tarcia w najbardziej rozpowszechnionej dziś formie:

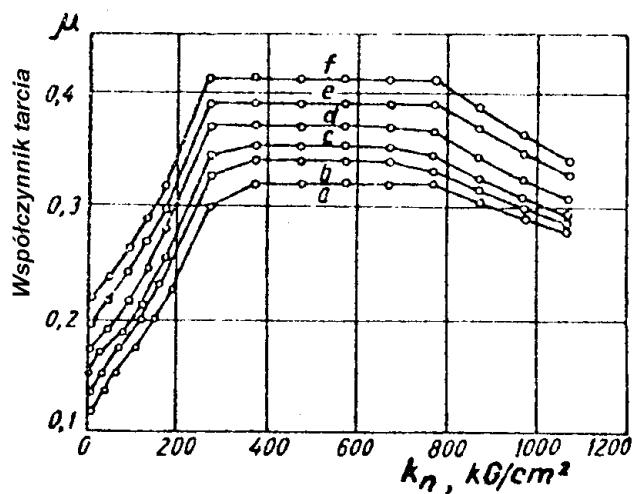
$$T = \mu N. \quad (3)$$

Ze wzoru tego wynika, że współczynnik tarcia nie zależy od obciążenia normalnego N [3]. W rzeczywistości jednak, jak to zostało wykazane doświadczalnie, zależy on nie tylko od obciążenia, ale również od parametrów charakteryzujących powierzchnie trące. Wzrost współczynnika tarcia jest szczególnie wyraźny dla materiałów plastycznych, kiedy to pod wpływem obciążenia zewnętrznego generowane są odkształcenia plastyczne stykających się nierówności i w konsekwencji rośnie powierzchnia rzeczywistego styku oraz siły adhezji (rys. 4) [3].



Rys. 4. Model oddziaływanie obszarów styku trących powierzchni [3]

Teoria ta niejednokrotnie wystarczająco dokładnie dla celów technicznych opisuje relację między naciskiem, a siłą tarcia dla określonych skojarzeń materiałów trących, niemniej jednak nie odzwierciedla kinetyki procesu tarcia $\mu = f(v)$ i kinetyki zmiany $\mu = f(N)$. W rzeczywistości współczynnik tarcia nie jest zależny od nacisku jednostkowego (rys. 5) jedynie przy bardzo zawężonych przedziałach k_n i v ; konieczne jest także wówczas istnienie tlenu w otoczeniu umożliwiające powstawanie struktur wtórnych [8].

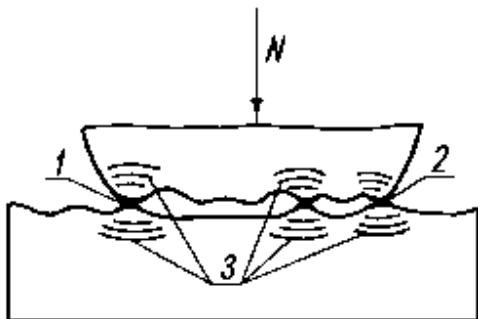


Rys. 5. Zależność współczynnika tarcia od nacisku jednostkowego przy tarciu stali 45, $v \approx 0$ [8] dla:

a - stali normalizowanej,
b - f - stali hartowanej o rosnącej twardości

2.4.1.2. Teoria Bowdena i Tabora

Przy tarciu metali różniących się twardością istnieje bruzdowanie, a więc intensywne odkształcanie plastyczne o nierównomiernym umocnieniu materiału wokół bruzdy [3]. Opór tarcia jest tu sumą składowych: ścinania metalu (rys. 6) i wyciskania bruzdy.



Rys. 6. Szczepianie się obszarów styku trących powierzchni :
1, 2 - strefy szczepienia (tworzenie mostków),
3 - strefy naprężenia wokół szczepieczeń [3]

Bowden stosuje dodatkowo wiele założeń upraszczających m.in. że powierzchnia styku jest idealnie gładka. Ostatecznie zgodnie z tą hipotezą siłę tarcia można przedstawić jako [3]:

$$T = P_s + P_b, \quad (4)$$

gdzie: P_s - siła ścinania mostków, P_b - siła bruzdowania, przy czym P_s zależna jest od wytrzymałości na ścinanie metalicznych połączeń w kierunku stycznym do płaszczyzny tarcia, zaś P_b od średniego jednostkowego oporu wyciskania metalu przy bruzdowaniu. Teoria Bowdена nie obejmuje zespołu zjawisk oddziaływań powierzchni: sił molekularnych, zjawisk fizykochemicznych i elektrycznych. Praktyka wykazuje także, że współczynnik tarcia zmienia się ze zmianą nacisku jednostkowego k_n i prędkości ślizgania v [3].

2.4.2. Teorie molekularne

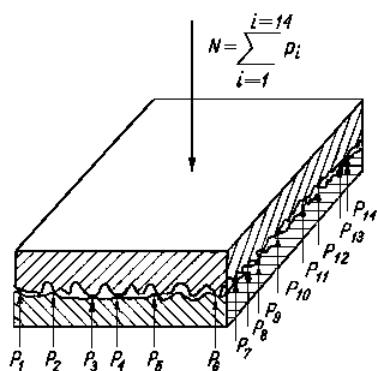
Atomy, jony i cząsteczki składające się na powierzchnię ciała stałego nie są równoważone po stronie zewnętrznej oddziaływaniem sąsiadów (tak jak wewnątrz ciała stałego), w związku z czym powstają pola sił krótkozakresowych (wiązania chemiczne: jonowe, kowalencyjne lub metaliczne) oraz sił długozakresowych (wiązania Van der Waalsa) [2]. W największym skrócie mechanizm tworzenia się adhezji powierzchni, jednej z przyczyn oporów tarcia, wygląda następująco: siły międzycząsteczkowe dzięki dużemu zasięgowi (około 1nm) inicują wzajemne przyciąganie atomów lub cząsteczek przed zetknięciem się ich chmur elektronowych, kiedy to powstaje możliwość utworzenia wiązania chemicznego [2]. Teorie molekularne mogą mieć zastosowanie wszędzie tam, gdzie występuje prawie wyłącznie adhezyjny charakter oporów wzajemnego przemieszczania stykających się ciał (idealnie gładkie powierzchnie, bardzo elastyczne materiały), współczesna tribologia skłania się jednak do przyjęcia dualizmu natury tarcia [2].

2.4.2.1. Teoria Tomlinsona

Osiągnięcia technologiczne w zakresie obróbki powierzchniowej, pozwalające uzyskać niedostępna wcześniej gładkość powierzchni, nie wyeliminowały wcale dużych oporów tarcia ślizgowego [3]. Fakt ten zwrócił uwagę badaczy na możliwość występowania przyczyn tarcia innych niż mechaniczne. Wysunięto zatem hipotezę, że źródło tarcia leży w wzajemnym oddziaływaniu cząsteczek sobie najbliższych na wierzchołkach nierówności. Według Tomlinsona podczas przesuwania się ciała po powierzchni występuje ciągła zmiana, cząsteczki opuszczają strefę wzajemnego przyciągania i zaczynają się odpychać, lub odwrotnie, co w konsekwencji powoduje rozproszenie energii i jest przyczyną oporów tarcia [3]. Model ten zakłada równoważenie obciążenia normalnego siłami odpychającymi (rys. 7).

$$N = \sum_{i=1}^{i=14} P_i \quad (5)$$

gdzie P_i - jednostkowa siła odpychająca między cząsteczkami.



Rys. 7. Model Tomlinsona równoważenia obciążenia normalnego siłami odpychającymi [3]

Wartość współczynnika tarcia jest tu wprost proporcjonalna do iloczynu siły odpychania i odległości poszczególnych par cząsteczek. Sugestie zgodności teorii Tomlinsona ze stanem faktycznym można uzyskać przy badaniu tarcia w obojętnej atmosferze i znikomych przesunięciach i naciskach [3].

2.4.3. Adhezyjno-mechaniczna teoria Kragielskiego

Doświadczenia tribologiczne wskazują na stosowalność obu wyżej omówionych rodzajów hipotez w zależności od warunków prowadzenia procesu tarcia. Adhezyjno-mechaniczna teoria Kragielskiego bardzo wyraźnie podkreśla dwoistą naturę tarcia. Badacz ten przyjął, że opory ruchu stanowią sumę składnika adhezyjnego, reprezentującego oddziaływanie molekularne nierówności powierzchni oraz tarcia mechanicznego, na które składa się zaczepianie i wzajemne wgłębianie się mikronierówności [3]. Zostało wprowadzone pojęcie jednostkowej siły tarcia f , działającej na jednostkę pola styku rzeczywistego.

Całkowitą siłę tarcia można przedstawić wzorem [3]:

$$T = \sum_1^n f \cdot S_r \quad (6)$$

gdzie: S_r - pole rzeczywistego styku pojedynczej nierówności.

Jednostkową siłę współdziałania mechanicznego, f_m wylicza się wg wzoru Bridgmana [3]:

$$f_m = \alpha_1 + \beta_1 \cdot q^x \quad (7)$$

gdzie: α_1, β_1 - stałe współczynniki charakteryzujące opór materiału na ściecie,

q - rzeczywisty nacisk jednostkowy,

x - wykładnik bliski jedności.

Natomiast jednostkową siłę wywołaną oporami molekularnymi określa się według Dieriagina jako [3]:

$$f_{mol} = \alpha_2 + \beta_2 \cdot q^y \quad (8)$$

gdzie : α_2 - składowa jednostkowej siły tarcia pochodzącej od sił molekularnych wzajemnego oddziaływania na jednostkę powierzchni,

β_2 - współczynnik zależny od chropowatości molekularnej,
 y - wykładnik równy prawie jedności.

Z powyższego ostatecznie wynika, że:

$$T = \alpha \cdot S_r + \beta \cdot N; \quad (9)$$

$$\mu = T/N = \alpha \cdot S_r/N + \beta \quad (10)$$

gdzie: α - współczynnik zależny od α_1, α_2 ; β - współczynnik zależny od β_1, β_2

Kragielski przyjmuje, że $S_{r2} = n \cdot S_{r1}$ przy $n = \text{const.}$, gdzie: S_{r1} - całkowite pole powierzchni styku, na którym występuje oddziaływanie molekularne; S_{r2} - całkowite pole powierzchni styku, na którym występuje współoddziaływanie mechaniczne. Można zatem stwierdzić, że współczynniki α i β są zależne od molekularnych i mechanicznych własności trących ciał stałych [3]. Kragielski wyprowadził też oddzielne zależności dla przypadków styku plastycznego i sprężystego.

Jak zostało przedstawione powyżej, w tej teorii uwzględniono znacznie więcej spośród parametrów wpływających na wartość μ i T oraz zjawiska tarciove. Teoria Kragielskiego obejmuje bowiem zarówno topografię powierzchni, własności wytrzymałościowe materiałów, jak i stan styku trących się ciał i jest prawdopodobnie najbardziej uniwersalną współczesną teorią tarcia suchego, dającą realną szansę prognozowania procesu tarcia [2]. W dalszym jednak ciągu nie uzależnia ona jednak μ i T od dynamicznych parametrów tarcia k_n , prędkości ślizgania, związanymi z tarciem zjawiskami cieplnymi, chemicznymi czy elektrycznymi.

Reasumując hipoteza Kragielskiego jest dość wiarygodna fizycznie dla statyki tarcia, niewystarczająca jednak dla stworzenia funkcyjnych zależności roboczych, umożliwiających obliczenie wartości współczynnika tarcia czy siły tarcia, przy danych parametralach własności mechanicznych trących ciał i parametrów kinetyki oraz dynamiki [2].

2.4.4. Hipotezy energetyczne Kuźniecowa i Kosteckiego

W procesie tarcia zachodzi przemiana energii kinetycznej lub pracy sił podtrzymujących ruch pary ciernej w inne formy energii. Pierwsza z hipotez energetycznych została podana w r. 1927 przez Kuźniecowa [8]. Według tej hipotezy cała praca tarcia jest użytkowana na kształtowanie nowej powierzchni tarcia, z czego wynika, że [8]:

$$\mu = T/N = (C \cdot M \cdot s)/(N \cdot d) \quad (11)$$

gdzie:

C - współczynnik zależny od rozmiarów częstek zużycia;

M - masa zużytego materiału;

s - energia przypadająca na jednostkę powierzchni;

d - gęstość materiału pary trącej.

Hipoteza ta postuluje, iż rozpatrywanie fizyki i mechanizmu tarcia zewnętrznego w oderwaniu od powstających w jego wyniku form zużycia jest bezzasadne. Bazując na teorii Kuźniecowa, Kostecki sformułował w oparciu o I zasadę termodynamiki, ogólny kształt hipotezy energetycznej tarcia zewnętrznego [8]:

$$E_T = Q + E_{sm} + DE_{we} + DE_p + E_d \quad (12)$$

gdzie:

E_T - praca sił tarcia;

Q - ciepło wydzielone przy tarciu;

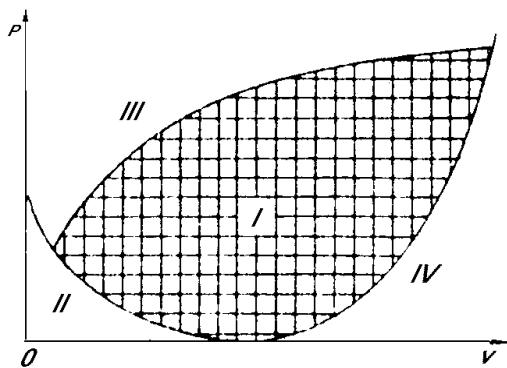
E_{sm} - praca przesunięć i poślizgu warstwy granicznej;

DE_{we} - przyrost energii wewnętrznej metalu;

DE_p - przyrost entropii powierzchniowej;

E_d - energia zewnętrznego rozproszenia.

Kostecki rozróżnia bardzo wyraźnie dwa możliwe przebiegi tarcia: normalny i patologiczny (rys. 8). Pierwszy z nich określa proces ustalony, przebiegający w przypowierzchniowych częściach warstwy wierzchniej (wraz z ewentualną błonką adsorpcyjną), charakteryzujący się stabilnością wartości współczynnika tarcia i nie powodując awaryjnego zużywania się materiałów. W przypadku, gdy następuje niszczenie ochronnych błonek adsorpcyjnych (np. w wyniku obecności cząstek różnego rodzaju ścierniwa w styku ciernym) oraz intensywne zużycie przez szepianie mamy do czynienia z nieustalonymi stanami procesu tarcia patologicznego [8].



Rys. 8. Schemat Kosteckiego rozkładu obszarów tarcia normalnego i patologicznego [8]:

- I- obszar tarcia normalnego,
- II - obszar przejściowy,
- III – obszar tarcia patologicznego – intensywne niszczenie adhezyjne,
- IV- obszar tarcia patologicznego – intensywne niszczenie ciepłe.

2.4.5. Analiza porównawcza hipotez tarcia zewnętrznego

Jedynie teoria energetyczna daje możliwość wyraźnego rozgraniczenia przebiegu normalnego i patologicznego tarcia zewnętrznego, czyli de facto określania granicy analitycznej opisywalności procesu [8]. Hipotezy energetyczne sugerują, że tarcie zewnętrzne musi być opisywane z uwzględnieniem tarcia wewnętrznego w warstwie wierzchniej metalu i wielu innych czynników mających wpływ na proces tarcia. Teoria ta może w najmniej wysublimowany sposób próbować określić charakter szeregu mikroprocesów i mikrozjawisk, niemniej jednak pod wieloma względami wydaje się być najbardziej wiarygodna, chociażby dlatego, że uwzględnia dynamikę procesu tarcia [8]. Żadna z dotychczas sformułowanych teorii nie stanowi praw ogólnych,

możliwych do zastosowania dla każdego procesu tarcia. Niemniej jednak większość współczesnych hipotez odpowiada określonym zakresowi warunków tarcia (np. styk plastyczny, styk sprężysty, określone wartości prędkości, obciążenia czy chropowatości). Dla pewnych warunków tarcia zapis niektórych teorii, szczególnie teorii Kragielskiego daje możliwość prognozowania wartości współczynnika tarcia. Hipotezy energetyczne np. w wersji Kosteckiego dają podstawy i wskazują kierunek analizy aspektów procesu tarcia, przykładowo poszukiwania dokładnych zakresów występowania tarcia normalnego [8].

Pomimo, że trudno jest przewidzieć rozwój teorii tarcia, bezpiecznie jest stwierdzić, że [8]:

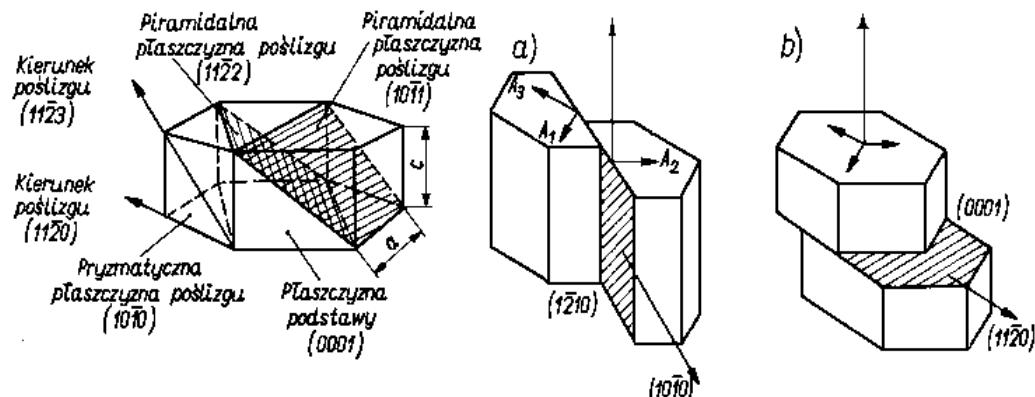
- podstawowe więzy tarciowe i zjawiska leżące u ich podstawa zostały już wyjaśnione,
- istniejące hipotezy tarcia nie dostarczają kompleksowych informacji odnośnie sprzężeń występujących pomiędzy poszczególnymi parametrami tarcia oraz ich wpływu na charakter zachodzących zjawisk. Jeszcze odleglejszą perspektywą jest stworzenie skończonych zależności analitycznych umożliwiających projektowanie zachowania układu tribologicznego, już fazie konstrukcji węzłów tarcia. W tym zakresie istnieje niezwykle duża potrzeba prowadzenia prac badawczych, wydaje się, że dojście do ogólnych wniosków możliwe jest wyłącznie na drodze licznych eksperymentów, ich opracowań i zestawień porównawczych.

2.5. Tarcie monokryształów

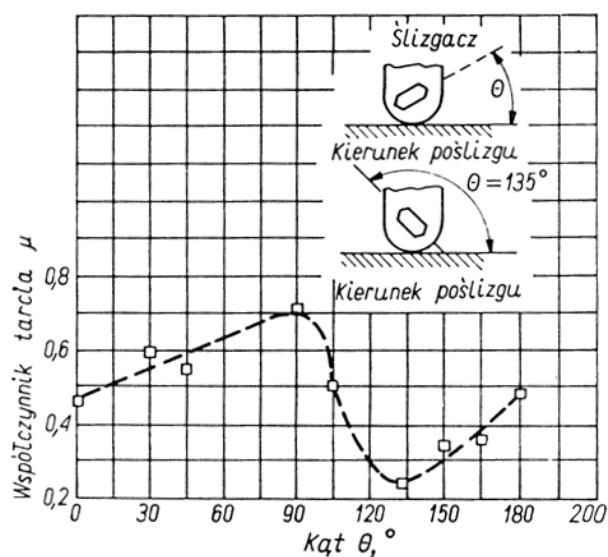
Podstawowym celem wykonywania badań tarcia monokryształów, jest poznanie elementarnych praw tarcia ciał stałych, a więc m.in. ustalenie zależności współczynnika tarcia od struktury krystalicznej materiału oraz określenie uprzywilejowanych płaszczyzn i kierunków poślizgu dla każdej z nich [3]. Ponadto w rozdziale tym opisano przypadek kryształów jonowych oraz wpływ granic ziarn na właściwości tarciowe materiału.

Metale o większej liczbie wariantów poślizgu są bardziej podatne na odkształcenie plastyczne. W związku z tym najniższą skłonność do deformacji plastycznej posiada sieć heksagonalna zwarta, dla której istnieją jedynie trzy systemy poślizgu, wszystkie ulokowane w obrębie płaszczyzny podstawy (rys. 9). Dla porównania sieć ściennie centrowana układu regularnego posiada 12 możliwych wariantów poślizgu, a sieć przestrzennie centrowana 48. Niewielka liczba systemów poślizgu wpływa również na mniejsze opory tarcia, słabsze

oddziaływanie adhezyjne oraz mniejsze zużycie metali o sieci heksagonalnej, niż ma to miejsce dla układu regularnego [3]. Jak widać na rysunku 10, podczas badań monokryształów metali krystalizujących w sieci heksagonalnej wyraźnie uwidacznia się anizotropia właściwości, także tarciowych. Najmniejsze opory ruchu, a zatem też najniższy współczynnik tarcia, stwierdzono zgodnie z przewidywaniami, przy poślizgu na najgęściej upakowanej, płaszczyźnie podstawy (0001) [3].



Rys. 9. Płaszczyzny poślizgu i warianty poślizgu dla kryształu o sieci heksagonalnej [3]:
a) - poślizg na płaszczyźnie pryzmatycznej,
b) - poślizg na płaszczyźnie podstawy.



Rys. 10. Współczynnik tarcia dla monokryształu berylu trącego o polikrystaliczną tarczą berylową [3]

Dla kryształów o wiązaniach jonowych zachowanie w procesach tribologicznych jest uwarunkowane siłą oddziaływania jonowego między elektrododatnim jonem metalu i silnie elektroujemnym jonom chlorowca, tlenu itp. Kryształy jonowe krystalizujące w układzie regularnym zachowują się zupełnie inaczej niż metale krystalizujące w tym samym układzie [3]. Tak np. dla soli kuchennej płaszczyzną o największej gęstości atomowej jest płaszczyzna (100), a płaszczyzną o najłatwiejszym poślizgu - płaszczyzna (110). W przypadku NaCl naprężenie ścinające jest w płaszczyźnie (100) cztery razy większe niż w płaszczyźnie (110), a dla LiF - sześć razy większe (w temperaturze 100°C). Zjawiska te wynikają z oddziaływań międzyjonowych w płaszczyznach najczęstszego upakowania atomów [3].

W wyniku badań porównawczych tarcia miedzi i miedzi polikrystalicznej stwierdzono, że obecność granic ziarn w materiale zwykle sprzyja zwiększeniu współczynnika tarcia. Ponadto okazało się, że stopy o równomiernym rozłożeniu jednego składnika stopowego w drugim cechuje niższy współczynnik tarcia oraz wyższa twardość i moduł sprężystości, w związku z czym stanowią lepsze materiały łożyskowe, niż stopy o strukturze niejednorodnej [3].

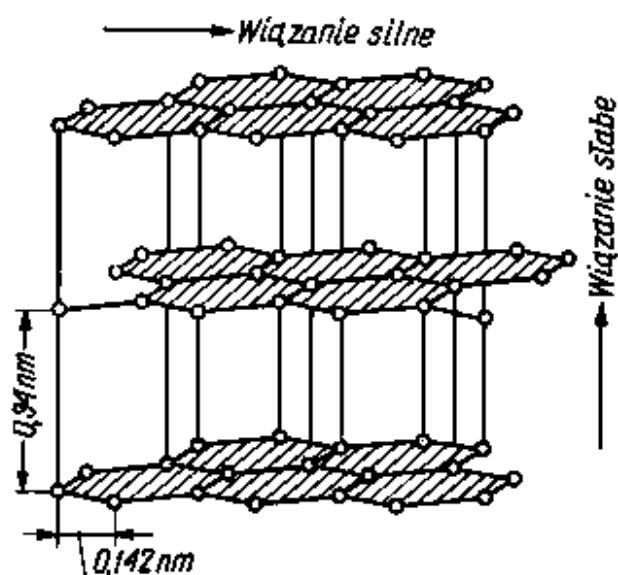
2.6. Smary stałe

W celu zmniejszenia oporów ruchu współpracujących powierzchni wprowadza się do ich styku substancję o niskich oporach tarcia wewnętrznego tzw. smar i dokonuje tym samym zamiany charakteru tarcia w układzie tribologicznym z zewnętrznego na wewnętrzny [3]. Najłatwiejsze w użyciu oraz zapewniające zwykle najniższy współczynnik tarcia są smary ciekłe (oleje), nie mogą być jednak one stosowane w ciężkich warunkach eksploatacyjnych ze względu na ograniczoną odporność termiczną. Rozwiązaniem tego problemu są charakteryzujące się zdecydowanie większą trwałością smary stałe, czyli ciała stałe o stosunkowo małych siłach spójności i dające się w związku z tym łatwo odkształcać plastycznie.

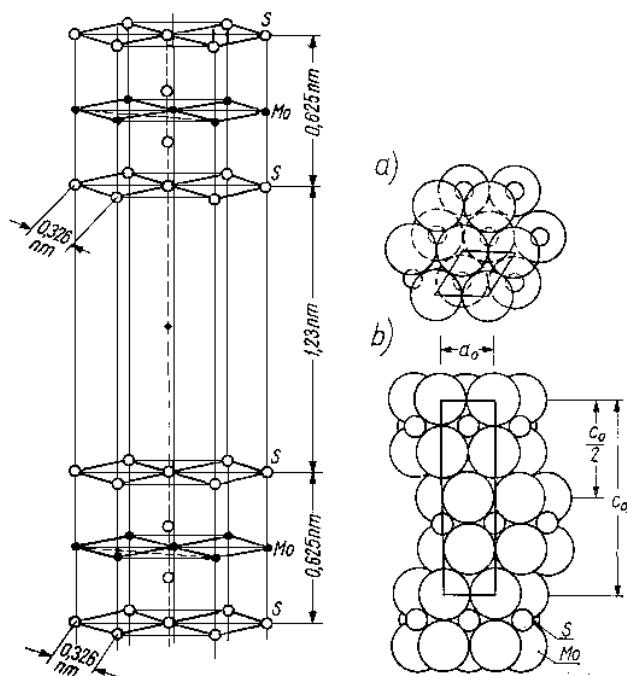
2.6.1. Budowa, mechanizm działania i zastosowanie smarów stałych

Smary stałe są z reguły związkami o budowie warstwowej, w których atomy w obrębie warstwy są związane ze sobą silnymi wiązaniem kowalentnymi, podczas gdy pomiędzy warstwami istnieje znacznie słabsze oddziaływanie typu elektrostatycznego [3]. W kryształach tego typu w węzłach siatki znajdują się małe dodatnie i duże ujemne jony o dobrej polaryzowalności. Za przykład substancji krystalizującej w komórkach elementarnych typu

warstwowego mogą służyć: grafit i azotek boru, siarczki, selenki i niektóre halogenki metali. Wszystkie te materiały odznaczają się wyraźnie określonymi płaszczyznami poślizgu i łączliwości, które zlokalizowane są wzdłuż poszczególnych warstw [3]. Budowa taka wpływa na minimalizację oporów występujących podczas tarcia wewnętrznego. Rysunki 11 i 12 przedstawiają strukturę krystaliczną przykładowych substancji o anizotropii spójnościowo-mechanicznej.



Rys. 11. Siatka krystaliczna grafitu [3]



Rys. 12. Siatka krystaliczna dwusiarczku molibdenu MoS₂ [3]:
a) - widok z góry,
b) - widok z boku

Jak widać na rysunkach, atomy metalu ułożone w siatce krystalicznej są oddzielone podwójną warstwą atomów tlenowców (tlen, siarka, selen) lub chlorowców (chlor, brom, jod), ponadto można stwierdzić, że atomy tlenowców są ułożone bezpośrednio jeden nad drugim [3]. Taka konfiguracja atomów implikuje określone warianty koordynacji jonowej oraz płaszczyzn symetrii, zatem ten sam związek w innej odmianie polimorficznej może okazać się zupełnie nieprzydatny jako smar stały. Niemniej jednak również nie wszystkie substancje o budowie warstwowej wykazują dobre właściwości jako smar stały - ich przydatność w tym zastosowaniu określa opisana w podrozdziale 2.6.1.1 zasada Jamisona i Cosgrovego [3]. Ponadto istnieją także smary stałe, których niskie opory tarcia wewnętrznego nie wynikają z budowy warstwowej. Zalicza się do nich m.in. miękkie metale i polimery, tłuszcze oraz niektóre związki jonowe np. fluorek wapnia (CaF_2) [3].

Warto zaznaczyć, iż dla wielu przypadków tarcia smarów stałych zasadniczą rolę odgrywają procesy sorpcyjne gazów i pary wodnej, jak również procesy utleniania [3]. Na podstawie powyższych zjawisk została zaproponowana *adsorpcyjna teoria tarcia smarów stałych*, uwzględniająca co prawda wpływ czynników strukturalnych, postulująca jednak zasadnicze znaczenie procesów utleniania i adsorpcji. Doświadczalnym potwierdzeniem tej hipotezy są eksperymenty R. H. Savage, który zaobserwował, że współczynnik tarcia grafitu zostaje wyraźnie obniżony (w porównaniu z wartością w próżni) przy kontakcie kryształów grafitu z łatwo kondensującymi się parami, jak np. tlenu, pary wodnej, amoniaku, benzenu czy n-heksanu, natomiast efektu takiego nie stwierdza się przy kontakcie z atmosferą azotu czy wodoru. Savage twierdzi, że niskie opory tarcia i zużycie dla grafitu można uzyskać jedynie poprzez zmniejszenie energii powierzchniowej krawędzi i naroży kryształów w wyniku adsorpcji [3]. Różnicę między tlenem, a wodorem (czy azotem) tłumaczy co najmniej pięciokrotnie większą zdolnością tego pierwszego do pokrywania powierzchni grafitu.

Ogólnie rzecz biorąc smary stałe stosuje się wszędzie tam, gdzie użycie innych rodzajów smarów jest niemożliwe lub nieefektywne. Zakres takich zastosowań obejmuje [3]:

- bardzo duże naciski jednostkowe, powodująceniszczenie warstwy smarów płynnych;
- wysokie temperatury powodujące termiczną degradację smarów płynnych;
- warunki wysokiej próżni, w których inne rodzaje smarów ulegają odparowaniu;

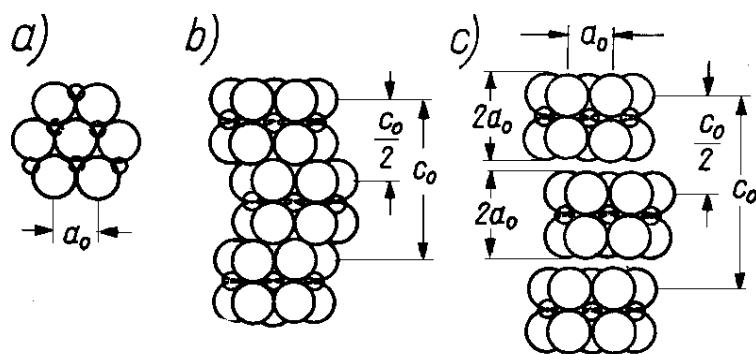
- agresywne chemicznie środowisko;
- silne oddziaływanie radiacyjne np. w technice jądrowej;
- niskie temperatury, ponieważ z reguły zachowują swoje właściwości smarne;
- konieczność jednorazowego smarowania maszyny na cały okres eksploatacyjny.

Warunkiem stawianym kandydatom na smar stały jest obok zmniejszania wartości współczynnika tarcia także brak korozjonalności w stosunku do smarowanych tworzyw oraz brak właściwości higroskopijnych. Istnieje kilka sposobów wprowadzenia smarów stałych w obręb skojarzenia trącego [3]:

- materiał wprowadzany do styku posiada postać zwartą (brykiety, ołówki, szczotki smarujące),
- proszki wcierane w smarowane powierzchnie lub też nanoszone w postaci zawiesin (wodnych lub w lotnych rozpuszczalnikach) i aerosoli,
- nanoszenie past smarnych (gęsta zawiesina smaru stałego w oleju mineralnym),
- dodatek do spiekanych materiałów łożyskowych oraz do plastycznych tworzyw niskotarciowych (głównie grafit i dwusiarczek molibdenu).

2.6.1.1. Zasada Jamisona i Cosgrovego

Zasada Jamisona i Cosgrovego mówi, że spójność kryształów koreluje ze stosunkiem wymiarów krystalograficznych a_o i c_o nazwanym przez samych autorów *stosunkiem osiowym*, którego odpowiednie wartości dają zatem dobre lub złe zachowanie substancji jako smaru stałego [3]. Wyjaśnienie zmienności właściwości smarnych opierają oni na modelu sztywnych kul, gdzie każdy atom tlenowca (tlenu, siarki, selenu) styka się z sześcioma innymi atomami tlenowca leżącymi w płaszczyźnie równoległej do warstwy $x-M-x$ (x -atom tlenowca, M - atom metalu), tak jak na rysunku 13.



Rys. 13. Wpływ efektu upakowania na możliwości poślizgu [3]:
 a) widok z góry,
 b) widok z boku siatki krystalicznej o niskim stosunku wymiarów osiowych,
 c) widok z boku siatki o stosunku wymiarów osiowych większych od 2

Względny ruch pomiędzy warstwami w strukturze o niskiej wartości stosunku osiowego jest bardzo utrudniony ze względu na ich gęste upakowanie (rys. 13b). Działanie siły stycznej może powodować wzajemne wypychanie się warstw oraz odchylenia atomów od położen węzłowych [3]. Wraz ze wzrostem stosunku osiowego wzajemne przemieszczanie się warstw staje się stopniowo coraz łatwiejsze, aż do całkowitego rozdzielenia warstw i swobody przemieszczania równoległego przy wartości tego parametru równej 2 (rys. 13c). W przypadku poślizgu po jakimś uprzywilejowanym kierunku konieczne oddzielenie warstw jest dużo mniejsze niż kompletne, a zatem i minimalna wartość stosunku a_o/c_o jest odpowiednio niższa [3]. Wartości stosunku osiowego wyznaczone na podstawie modelu sztywnych kul dobrze pokrywają się z wartościami określonymi eksperymentalnie.

Z powyższych rozważań płynie wniosek, że możliwość zastosowania substancji krystalizujących warstwowo wiąże się z przestrzennym ułożeniem atomów w obrębie siatki krystalicznej, a dobre właściwości smarne uzyskuje się tylko przy odpowiednio wysokich wartościach stosunku osiowego a_o/c_o .

2.7. Elementy tarciowe

Elementy tarciowe można podzielić na te, dla których pożądany jest wysoki oraz niski współczynnik tarcia. Poniżej zostały wymienione przykłady urządzeń obu tych kategorii oraz materiały najczęściej stosowane do ich wytworzenia.

2.7.1. Urządzenia i materiały cierne

Wiele elementów technicznych działa na zasadzie wykorzystania procesów tarcia suchego między ciałami stałymi np. połączenia śrubowe, sprzągła cierne oraz układy hamulcowe [3]. Zasadę ich działania oraz najczęściej stosowane materiały omówiono na przykładzie hamulca ciernego.

Hamulec cierny to hamulec, w którym pomiędzy członem hamowanym i hamującym występuje połączenie cierne [9]. Człon hamujący (czynny) dociskany jest do hamowanego (biernego) przy wykorzystaniu mechanizmu wspomagania (mechanicznego, hydraulicznego, elektrycznego). Część cierna (okładzina) w członie hamującym jest wykonana z materiału trudno ścierającego się oraz zapewniającego wysoki współczynnik tarcia (min. 0.2- max.0.5) [2] np. żeliwa, staliwa, tkaniny azbestowej nasyconej żywicą epoksydową, drewna [2]. W ostatnim czasie toksyczne tkaniny azbestowe zastępowane są tworzywami kompozytowymi, głównie na bazie aluminium [9]. W porównaniu do tradycyjnie stosowanych materiały przyczyniają się do zmniejszenia masy pojazdu, obniżenia poziomu hałasu, zmniejszają siły bezwładności, co pozwala na zwiększenie przyspieszenia i skrócenie drogi hamowania oraz ujednolicają mechanizm tarcia [10]. Warto zaznaczyć, że stosowane wartości współczynnika tarcia nie powinny być zbyt wysokie ze względu na to, że zwykle wzrostowi siły tarcia towarzyszy również wzrost zużycia danego materiału [2]. Zatem nie mamy tu do czynienia z typową maksymalizacją parametru fizycznego, lecz raczej własności użytkowej elementu.

2.7.2. Urządzenia i materiały ślizgowe

Dla większości układów technicznych (np. łożysko, prowadnica) zachodzi konieczność minimalizacji oporów tarcia. Najczęściej stosowane dla tej grupy urządzeń materiały omówiono na przykładzie łożyska ślizgowego.

Łożysko (rys. 14) jest to część urządzenia technicznego podtrzymująca (łożyskująca) inną jego część w sposób umożliwiający jej wzajemny ruch obrotowy [11].



Rys. 14. Przykładowe łożysko ślizgowe [12]

Materiał na panewkę łożyska ślizgowego suchego oprócz niskiego (<0.2 [13]) w warunkach pracy współczynnika tarcia kinetycznego powiniene charakteryzować następujący zestaw cech [14]:

- dobra odkształcalność,
- odporność na zatarcie,
- mały współczynnik tarcia suchego,
- odporność na zużycie,
- odporność na korozję,
- wytrzymałość na nacisk w temperaturze pracy,
- wytrzymałość zmęczeniowa,
- dobre przewodnictwo cieplne,
- stabilność geometryczna,
- dobra obrabialność.

Najczęściej spotykane warunki pracy łożysk ślizgowych wypunktowano poniżej [15]:

- Nacisk do 10 MPa,
- Prędkość obwodowa $v > 5$ m/s,
- $(pv)dop = 15$ MPa * m/s,
- $T_{pracy} = 150$ °C.

Właściwości ślizgowe materiału są superpozycją jego podstawowych charakterystyk takich jak docieralność, odporność na zatarcie oraz wartość współczynnika tarcia w funkcji obciążenia, prędkości i temperatury w kontakcie trącym [2]. *Docieralność* to cecha materiału określająca zdolność jego szybkiego dopasowania się do przeciwelementu. W wyniku docierania w parze ślizgowej powstają prawidłowe warunki przebiegu procesu tarcia [2]. Odporność na zatarcie decyduje o niezawodności działania zespołów ślizgowych, a więc w konsekwencji również o niezawodności całej maszyny. *Zjawisko zatarcia* można definiować jako krytyczne zniszczenie powierzchni styku elementów współpracujących, wywołane patologicznymi procesami zużywania [2]. Wartość współczynnika tarcia w określonych warunkach pracy elementu decyduje o sprawności układów ślizgowych i pośrednio o sprawności całej maszyny.

Obecnie najczęściej stosowane materiały oraz ich analiza porównawcza została przedstawiona w tabeli 1.

Tab. 1. Analiza porównawcza najczęściej stosowanych materiałów łożyskowych [2,16]

Materiał	Zalety	Wady
Stopy cynowe (babbity)	Bardzo dobre właściwości ślizgowe, dobra odkształcalność, odporność na zatarcie i odporność na korozję	Stosunkowo niskie temperatury pracy
Stopy ołowiowe	Niższa cena od cynowych	Niższa twardość od cynowych
Brązy odlewnicze	Wysoka twardość i wytrzymałość	Niższe właściwości ślizgowe
Mosiądze	Odporność na pracę w podwyższonej temperaturze	Niska wytrzymałość
Polimery	Mały współczynnik tarcia suchego, odporność na ścieranie, właściwość tłumienia drgań, cichobieżność, odporność na korozję i łatwość kształtowania	Słabe właściwości mechaniczne, mała przewodność cieplna i duża rozszerzalność a także zmiana wymiarów wskutek zmian warunków otoczenia
Intermetaliki	Niski ciężar właściwy i dobre właściwości zachowane w wysokich temperaturach.	Wyższa cena, technologia w rozwoju
Stopy aluminium (z Cu , Al)	Dobre właściwości antykorozyjne	Duża rozszerzalność cieplna
Kompozyty cierne (osnowa Al, Cu lub Ni)	Te same zalety + większa możliwość projektowania właściwości (np. stosowanie roztworów stałych)	Możliwe do wyeliminowania metodami projektowania

2.8. Metody optymalizacji własności materiału przy suchym tarciu ślizgowym

Wykorzystanie jako komponentu zbrojającego cząstek o dużej twardości (cząstki Al_2O_3 , SiC , SiO_2) zapewnia uzyskanie kompozytu odpornego na ścieranie i zużycie, ale o wysokim współczynniku tarcia – zużywanie materiału przeciwwróbkę. Natomiast wprowadzenie do kompozytu cząstek, takich jak grafit, mika, obniża wartość współczynnika tarcia, zapewnia samosmarowość, ale przy niższej odporności na zużycie [13].

W literaturze można spotkać się z następującymi metodami rozwiązania problemu optymalizacji własności materiału przy suchym tarciu ślizgowym:

- a.) zastosowanie kompozytu ciernego o osnowie aluminiowej z dodatkiem kulek węgla amorficznego,
- b.) zastosowanie kompozytu miedź-nikiel o budowie gradientowej z wykorzystaniem grafitu w charakterze smaru stałego,
- c.) zastosowanie samosmarującego kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ z cząstkami CaF_2 .

2.8.1. Kompozyt cierny o osnowie aluminiowej z dodatkiem kulek węgla amorficznego

Badania tribologiczne kompozytu aluminium - węgiel amorficzny przeprowadzono w układzie trzpień-tarcza na testerze T-01M. Przeciwwróbką materiału kompozytowego był trzpień wykonany z żeliwa Zl300 o średnicy 3mm [13].

W odróżnieniu od innych materiałów ciernych nie zauważono znaczących różnic w wartości współczynnika tarcia μ bez i ze smarowaniem [13]. Wynoszą one dla obciążenia 50 N i prędkości poślizgu 1 m/s: ze smarowaniem 0,06 oraz bez smarowania 0,15. Twarde cząstki węgla szklistego (o twardości porównywalnej z twardością SiC i Al_2O_3) nie podwyższają zatem poziomu wartości współczynnika tarcia do 0,4-0,5 [13]. Dla obciążzeń wynoszących powyżej 40N, nastąpiła stabilizacja współczynnika tarcia przy tarciu technicznie suchym - dalszy wzrost wartości obciążenia lub prędkości poślizgu nie skutkował powiększeniem oporów tarcia [13].

Osobnym problemem było projektowanie wytwarzania kompozytu ciernego o osnowie aluminiowej z dodatkiem kulek węgla amorficznego. Spotkano się z następującymi przeszkodami w procesie wytwórczym materiału [13]:

- a.) otrzymanie węgla o strukturze amorficznej
- b.) brak zwilżalności węgla przez ciekły metal i jego degradacja w $T > 500^{\circ}\text{C}$
- c.) uzyskanie równomiernego rozkładu cząstek w objętości osnowy.

Materiał kompozytowy aluminium- węgiel amorficzny został otrzymany dzięki zastosowaniu odpowiadających problemom propozycji rozwiązań [13]:

- a.) Procesy wysokotemperaturowej pirolizy ($T = 1000\text{--}1400^{\circ}\text{C}$) prekursorów polimerowych,
- b.) Nakładanie powłoki niklowej metodą osadzania chemicznego w roztworze soli niklowych, redukowanych przy użyciu wody amoniakalnej. Aktywacji powierzchni cząstek węgla dokonano w roztworze chlorku palladu.
- c.) Mieszanie przez około 10 min, przy prędkości obrotowej mieszadła około 300 obr/min.

2.8.2. Kompozyt miedź-nikiel o budowie gradientowej z wykorzystaniem grafitu w charakterze smaru stałego

Najważniejsze informacje dotyczące kompozytu miedź-nikiel o budowie gradientowej zostały wypunktowane poniżej [17]:

- najniższy współczynnik tarcia występuje dla zawartości masowej grafitu 12%,
- zużycie próbki silnie maleje wraz ze wzrostem zawartości grafitu,
- należy użyć takiego rozkładu stężenia grafitu od powierzchni, by uzyskać znaczną odporność na ścieranie, nie doprowadzając jednak do kruchości warstwy wierzchniej.

Problemy związane z projektowaniem wytwarzania kompozytu miedź-nikiel o budowie gradientowej były następujące [17]:

- a.) wytworzenie proszków miedzi i niklu,
- b.) uzyskanie wypraski o strukturze gradientowej.

Materiał kompozytowy miedź – nikiel o budowie gradientowej został otrzymany, dzięki

zastosowaniu odpowiadających problemom propozycji rozwiązań [17]:

- a.) miedź dendrytyczna wysokiej czystości – elektroliza,
sferoidalny nikel o drobnej frakcji - termiczny rozkład karbonylków
- b.) wyżarzanie redukujące, odważenie porcji proszków metali, mieszanie w mieszalnikach- przygotowanie kilku mieszanin o różnej zawartości grafitu, a następnie prasowanie warstwowe (stopniowe).

2.8.3. Samosmarujący kompozyt $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ z częstками CaF_2

Typowy obraz mikrostruktury powierzchni ciernej próbki $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ bez smaru stałego, trącej o utwardzoną stal przy prędkości ślizgowej 400 r/min i obciążeniu 70 N, zawiera liczne rysy [18]. Można zauważyć, że podczas procesu tarcia nastąpiło wykruszenie częstek kompozytu z jego osnowy oraz rozprowadzenie ich po powierzchni zużycia. Fakt ten sugeruje, iż mechanizmem odpowiedzialnym za niszczenie powierzchni kompozytu jest głównie zużycie ścierne. Natomiast po przeprowadzonej w identycznych warunkach próbie ścieralności kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ powierzchnia wykazuje gładką fakturę, bez obserwowalnych mechanicznych bruzd i rys, czy wyraźnych pęknięć na drodze tarcia. Wykonana detektorem EDX mapa dystrybucji fluoru (zawieranego przez częstki smaru stałego) na powierzchni zużycia pokazuje, że CaF_2 zostało uwolnione i rozsmarowane po tej powierzchni oraz ujawnia utworzenie się cienkiego, skondensowanego tribofilmu po testach tarcia ślizgowego [18]. Podczas tarcia osnowa ulega zużyciu, w wyniku czego częstki smaru stałego wychodzą na powierzchnię i są odkształcane plastycznie. Test ścieralności został wykonany metodą block-on-ring, jak na rysunku 15.



Rys. 15. Ilustracja testu tarciowego block-on-ring [19]

3. Charakterystyka materiału o osnowie Cu przeznaczonego na elementy o niskim współczynniku tarcia

W wielu współczesnych urządzeniach temperatura kontaktów ślizgowych przekracza 700°C [20], występują naciski rzędu 10 MPa [1] oraz wysokie szybkości pracy [20]. Stosowane do tej pory stopy odlewane nie spełniają się dobrze w roli materiałów łożyskowych dla ciężkich warunków eksploatacji. Problemem z zakresu projektowania jest brak podstaw teoretycznych, dzięki którym, w sposób jednoznaczny, można by było zbudować model strukturalny takich materiałów [1]. Pozostaje zatem testowanie różnych składów chemicznych i technologii wytwarzania, co do których istnieją przesłanki sugerujące dobre właściwości tribologiczne i wytrzymałościowe: badanie struktury poszczególnych materiałów i korelowanie jej ilościowych parametrów z wynikami pomiarów tarciowych, w poszukiwaniu pewnych zależności. W niniejszym rozdziale została przedstawiona charakterystyka badanego materiału kompozytowego w oparciu o źródła literaturowe oraz badania wykonane przez Techniczny Uniwersytet Ukrainy w Kijowie.

3.1. Wybór badanego w pracy materiału

Literatura problemowa często wskazuje na kompozyty Fe lub na stale stopowe wytwarzane metalurgią proszków jako na materiały stosowane w zakresie podwyższonych obciążzeń przy prędkościach ślizgania do 20 m/s, wyższe prędkości zaliczając do obszaru zastosowań kompozytów na bazie Cu. Wiąże się to z pewnymi szczególnymi własnościami fizycznymi miedzi, a przede wszystkim z jej wysoką przewodnością cieplną, dając możliwość redukcji zużycia w warunkach podwyższonej temperatury. Na podstawie szeroko udokumentowanych badań, można stwierdzić, że dodatek pierwiastków stopowych w osnowie miedzi poprawia właściwości mechaniczne materiału oraz zapewnia wysoki poziom żaroodporności, jak i wytrzymałości w podwyższonej temperaturze [1]. Za przykład może służyć molibden, który stosuje się w stopach odpornych na działanie wysokich temperatur oraz środowiska korozjnego [21]. Podobny wpływ wywiera obecność niklu, którego rolą jest przede wszystkim ochrona przed korozją, jednak umacnia on także miedź w wysokich temperaturach [21]. Również ind stosuje się jako dodatek stopowy (np. do stali) podwyższający ich twardość i odporność na korozję [22].

W warunkach wysokotemperaturowych smary ciekłe ulegają degradacji termicznej, w związku z czym uzasadnione jest zastosowanie smarów stałych w celu zmniejszenia zużycia ściernego i współczynnika tarcia współpracujących powierzchni. Smarem stałym o szczególnie wysokiej chemicznej i termicznej stabilności jest fluorek wapnia (CaF_2). Takie rozwiązanie gwarantuje obecność lubrykantu, zarówno na poszczególnych etapach procesu produkcyjnego, jak i podczas eksploatacji gotowego urządzenia [1].

3.2. Skład kompozytu

Materiałami wyjściowymi w procesie wytwarzania kompozytu na bazie Cu o niskim współczynniku tarcia były 3 proszki metaliczne oraz jeden proszek niemetaliczny :

- I – proszek stop Cu, frakcja 60 – 63 μm ,
- II – karbonylkowy proszek Ni, frakcja (-10 μm),
- III – proszek Mo, frakcja 60 – 63 μm ,
- IV – proszek CaF_2 - po suszeniu w 120°C przez 1 godzinę oraz przesiewaniu przez сито №0100, frakcja $\approx 100 \mu\text{m}$.

Poniżej przedstawiono (Tab. 1) udział wagowy poszczególnych proszków w mieszaninie końcowej, a zatem także oczekiwany skład chemiczny gotowego kompozytu.

Tab. 2. Skład chemiczny badanego materiału, wag. %

Materiał	Cu	Mo	Ni	CaF_2
Kompozyt ДН5М3КФ9	Osnowa	3	5	9

3.3. Analiza porównawcza właściwości badanego kompozytu i innych materiałów łożyskowych

Wybrany kompozyt Cu został porównany w szeregu testów właściwości fizycznych, mechanicznych i tribologicznych ze stosowanymi już stopami łożyskowymi.

3.3.1. Test właściwości fizycznych

Porównanie właściwości fizycznych materiałów łożyskowych, według badań przeprowadzonych przez Narodowy Techniczny Uniwersytet Ukrainy w Kijowie, zaprezentowano w poniższej tablicy.

Tab. 3. Porównanie właściwości fizycznych i mechanicznych badanych kompozytów na bazie Cu (ДН5КФ9) z wynikami analogicznych badań dostępnymi dla brązu (Бр.О10Гр8) oraz odlewanej babbitu (Б83). Oznaczenia ukraińskie.

Nº	Rodzaj materiału	Porowatość, %	Twardość HB, MPa	Odporność na kruche pękanie, KCJ/m ²	Wytrzymałość na zginanie, σ _s , MPa	Wytrzymałość na radialne ściskanie, σ _c , MPa	Przewodność cieplna, λ, W/(m·D)
1.	Kompozyt ДН5КФ9	6,2-7,1	519-625	1500	180-240	279	56
2.	Бр.О10Гр8 [23]	6,7-8,2	371	230	220	120	62
3.	Б83 [23]	0	300	-	210	-	46,5

- ДН5КФ9 (DN5CF9) = Cu-3%Mo-5%Ni-9%CaF₂ - badany materiał
- Бр.О10Гр8 = Br.10%Sn8%C - (litera О oznacza Sn, litery Гр przedstawiają C-grafit) - znany materiał [23].
- Б83 = Babbit B83 - znany materiał [23].

Jak wynika z powyższego badany stop Cu w porównaniu z klasycznymi materiałami łożyskowymi charakteryzuje się wyższą wytrzymałością na radialne ściskanie oraz wyższą twardością i kilkakrotnie wyższą odpornością na kruche pękanie. Oznacza to możliwość aplikacji kompozytu Cu/CaF₂ w układach z naciskiem impulsowym (uderzeniowych), podczas gdy wysoka twardość wpływa na ograniczenie zużycia próbki podczas tarcia. Pozostałe jego parametry zawarte w zestawieniu również są na poziomie porównywalnym z wartościami dla znanych brązu i babbitu, za każdym razem wykazując lepsze właściwości mechaniczne od przynajmniej jednego z nich. Fakty te dla zastosowań w tribologii muszą być jednak uzupełnione dobrymi wynikami badań tarciowych, ze szczególnym uwzględnieniem pomiaru współczynnika tarcia i wielkości zużycia.

3.3.2. Test tribotechniczny

Badania tribologiczne zostały przeprowadzone przez Narodowy Techniczny Uniwersytet Ukrainy w Kijowie z następującymi parametrami testu:

- prędkość ślizgania, V – 6.4 m/s;
- naprężenie obciążające, P – 3,85 MPa;
- przeciwwózka – stal 20X (HRC_{0.05}=51-55);
- droga tarcia – 1 km;
- połączenie: uchwyt – próbka typu „paluszek”;
- tarcie ze smarowaniem – przemysłowy olej Й-20 (niska ciągliwość, jednak nie jest odporny termicznie).

Porównanie charakterystyk tribologicznych materiałów zaprezentowano w tablicy 4.

Tab. 4. Właściwości tarciowe badanego kompozytu o osnowie Cu (ДН5КФ9), a także znanych materiałów: odlewanej babbitu (Б83) oraz brązu cynowego (Бр.О10Гр8). Oznaczenia ukraińskie.

Nº	Rodzaj materiału	Naprężenie obciążające, P, MPa	Współczynnik tarcia, f	Zużycie liniowe próbki, μ/km	Zużycie wagowe przeciwpróbki mg/km	Temperatura próbki, °C	Uwagi
1.	Б83 [23]	18,0	0,028	7	+0,08	51	
2.	Б83 [23]	23,5	0,073	9	+0,1	60	Obecność warstewki przejściowej na powierzchni tracej
3.	Б83 [23]	38,5	Odkształcenie plastyczne	-	-	164	-
4.	ДН5КФ9	18,0	0,16	30	-0,7	130	Olej silnikowy
5.	ДН5КФ9	38,5	0,2	46	-2,8	280	Tarcie na sucho, warstewki pow. w kontakcie ciernym
6.	Бр.О10Гр8 [23]	18,0	0,14	90	+1,5	155	
7.	Бр.О10Гр8 [23]	38,5	0,4	Bardzo duże zużycie	-	-	

Najważniejszym wnioskiem płynącym z analizy zestawienia zawartego w tab. 4 jest stan braku operatywności (odksztalcenie plastyczne, bardzo duże zużycie) dla obu klasycznych materiałów łożyskowych w warunkach naprężenia $P=38,5 \text{ MPa}$ oraz podwyższonych temperatur (Nº: 3 i 7), wynikający głównie z termicznej degradacji płynnej substancji smarującej oraz silnego odkształcania zmiękczonego materiału. Dla tych samych warunków kompozyt Cu/CaF₂ jedynie nieznacznie pogorszył swoją charakterystykę tribotechniczną (Nº: 5) w porównaniu z obciążeniem i temperaturami ponad dwukrotnie niższymi. Tak wyjątkową stabilność materiał ten zawiączęca tworzeniu się zwartej warstwy powierzchniowej odpornego chemicznie i termicznie smaru stałego, która z powodzeniem zastępuje zdegradowaną warstawkę olejową. W porównaniu z brązem cynowym badany materiał już w łagodnych warunkach eksploatacyjnych wykazuje niższe zużycie oraz porównywalny współczynnik tarcia (Nº: 4 i 6), natomiast babbitt smarowany

olejem I-20 znakomicie sprawdza się dla warunków niskiego nacisku i temperatury połączenia trącego (№: 1 i 2). Wysoka twardość kompozytu powoduje, limitowane jego własnościami samosmarującymi, zużycie przeciwwróbki, podczas gdy dla materiałów klasycznych to element łożyska ulega niszczeniu.

Podsumowując, badany kompozyt Cu posiada bardzo dobre właściwości mechaniczne i tribologiczne, szczególnie w zakresie ciężkich warunków eksploatacyjnych, w związku z czym istnieje możliwość aplikacji tego kompozytu, a ponadto badania jego mikrostruktury mogą pomóc w opracowywaniu coraz to doskonalszych materiałów łożyskowych.

3.4. Stopy Cu-Ni

Miedzioniklami nazywane są stopy miedzi, w których głównym dodatkiem jest nikiel w ilościach $2 \div 45\%$. Mają strukturę roztworu α , który w układzie Cu–Ni jest roztworem stałym. Miedzionikle ujęte są w normie PN-92/H-87052. Występują tylko w stanie przerobionym plastycznie. Rozróżnia się miedzionikle dwu- i wieloskładnikowe (dodatek Mn, Fe, Al) [24]. Oznaczenia miedzionikli to MNxx, gdzie xx oznacza udział procentowy składnika stopowego jakim jest nikiel [25]. Nie wykazują one szczególnie niskiego współczynnika tarcia w konfrontacji z większością materiałów, za to odpowiedzialny jest smar stały, mają natomiast inne ważne właściwości, zaczynając od wysokiej odporności na zużycie ściernie [24]. Właściwości zależą od składu chemicznego, niemniej jednak najważniejsze z nich zostały opisane poniżej. Dla stopów 90%Cu-10 i 70-30 mamy do czynienia z [26]:

- bardzo wysoką odpornością na korozję i erozję, szczególnie w wodzie morskiej;
- wysoką odpornością na korozję kwasów i atmosfery w wyższych temperaturach;
- większą wytrzymałością stopu 70/30 i jego wyjątkową odpornością na korozję wżerową;
- dobrą odpornością na zarastanie (inwazję biologiczną) instalacji w środowisku wodnym, przy nieznacznej przewadze stopu 70/30.

Generalnie stopy bogate w miedź są plastyczne, mają dobrą odporność korozyjną i wytrzymałość, niski temperaturowy współczynnik przewodnictwa elektrycznego, natomiast utwardzane mogą być tylko poprzez obróbkę plastyczną na zimno. Dodatek niklu umacnia stop w wysokich temperaturach. Powszechnie zastosowania miedzionikli obejmują [26]:

- w związku z odpornością korozyjną: systemy odsalania i instalacje chemiczne

- z uwagi na brak konieczności ochrony powierzchniowej: układy hamulcowe, zasilające i chłodnicze,
- dzięki odporności na zarastanie: zastosowanie na statkach i platformach morskich,
- wysoce precyzyjne rezystory, pozwalając im zachować tę samą oporność w różnych temperaturach (Cu-45Ni),
- inne np. monety, amunicja.

3.5. Fluorek wapnia (CaF_2)

W niniejszym rozdziale opisano budowę, otrzymywanie oraz zastosowania fluorku wapnia, ze szczególnym uwzględnieniem roli jaką odgrywa jako smar stały.

3.5.1. Budowa, otrzymywanie i zastosowania CaF_2

Fluorek wapnia jest to związek nieorganiczny o wzorze chemicznym CaF_2 . Stanowi on połączenie jonów wapnia i fluoru występujące naturalnie w minerałe fluorytu, który jest głównym źródłem, pozyskiwanego w procesie przetwórczym, fluoru na świecie. To nierozpuszczalne ciało stałe przybiera strukturę kubiczną, w której wapń znajduje się w sąsiedztwie 8 jonów fluoru, a każdy F jest otoczony 4 kationami Ca^{2+} . Pomimo bezbarwności czystego materiału, minerał często koloryzuje się w wyniku obecności tzw. F-center (powstających po wypełnieniu przez elektrony anionowych wakancji) [27].

Minerał fluorytu występuje w dużych ilościach i w wielu miejscach na kuli ziemskiej, a jego zastosowanie sprowadza się głównie do pozyskiwania HF. W związku z powyższym istnieje niewielka motywacja dla uzyskiwania CaF_2 bezpośrednio z jego minerału. Fluorek wapnia wysokiej czystości wytwarza się natomiast w reakcji węglanu wapnia z kwasem fluorowodorowym zgodnie z zapisem: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [27].

Wyżej wspomniany HF uwalniany jest z fluorytu w wyniku oddziaływania stężonego kwasu siarkowego według reakcji: $\text{CaF}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{HF(g)}$, a następnie konwertowany w fluor i szereg jego związków [27].

CaF_2 znalazł zastosowanie w metalurgii jako topnik (odtleniacz) podczas topienia i obróbki żelaza i jego stopów, dzięki podobnej do żelaza temperaturze topnienia (1418 °C), zdolności do redukcji tlenków oraz zwilżania metali. Ponadto stosowany jest często jako materiał optyczny transparentny w zakresie podczerwonym i ultrafioletowym, redukujący rozpraszczenie

światła, a także z domieszką uranu jako emiter światła w laserach [27].

Związki fluoru są z reguły toksyczne dla ludzi, jednak CaF_2 ze względu na swoją ekstremalnie niską rozpuszczalność oraz niską reaktywność jest uważany za stosunkowo bezpieczny. Właściwość ta niesie za sobą również inne pozytywne następstwa. Zestaw właściwości fluorku wapnia zawiera tabela 5.

Tab. 5. Struktura i właściwości fluorku wapnia dla warunków standardowych ($p = 1000 \text{ hPa}$, $T = 25^\circ\text{C}$) [27]

Właściwości		Struktura	
Wzór chemiczny	CaF_2	Struktura krystaliczna	regularny, $cF12$
Masa molowa	78.07 g mol^{-1}	Grupa przestrzenna	$Fm\bar{3}m$, #225
Wygląd	Białe ciało stałe (kryształ przejrzyste)	Geometria koordynacji	Ca, 8, regularna F, 4, czworościenna
Gęstość	3.18 g/cm^3		
Temperatura topnienia	1418°C , 1691 K , 2584°F		
Temperatura wrzenia	2533°C , 2806 K , 4591°F		
Rozpuszczalność w wodzie	0.0015 g/100 mL (18°C) 0.0016 g/100 mL (20°C)		
Produkt rozpuszczalności, K_{sp}	3.9×10^{-11}		
Rozpuszczalność w acetonie	nierozpuszczalny		
Współczynnik załamania światła (n_D)	1.4328		

3.5.2. Fluorek wapnia jako smar stały

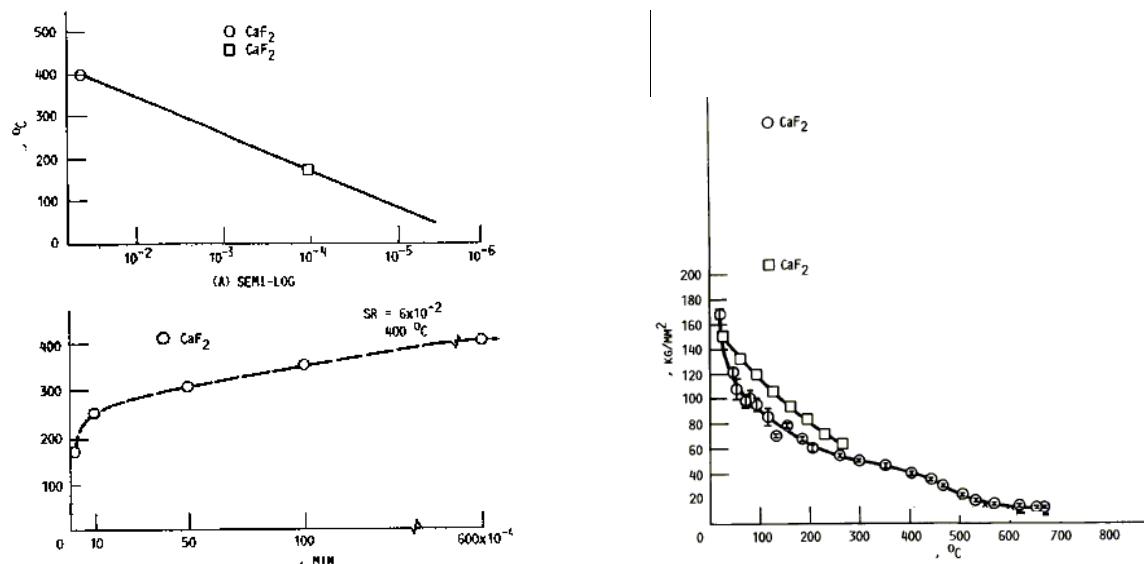
Doświadczenia dowodzą możliwość użycia CaF₂ jako smaru stałego (pomimo struktury regularnej, a nie heksagonalnej, jak to ma miejsce w graficie) działającego w ekstremalnych warunkach [1]. Ma to najprawdopodobniej związek z faktem, że dla kryształów jonowych zachowanie w procesach tribologicznych jest uwarunkowane siłą oddziaływania jonowego między elektrododatnim jonem metalu i silnie elektroujemnym jonem niemetalu [3]. W związku z wysoką stabilnością termiczną (do 1300°C) i chemiczną zostaje zapewniona obecność smaru w strukturze zarówno po procesie wytwórczym, jak i eksploatacji w wysokich temperaturach. Zawartość CaF₂ w kompozytach waha się z reguły w zakresie 4-9 wag. % [1].

Fluorek wapnia jako smar stały jest stosowany przez NASA [20]. Wynioski z badań przeprowadzonych przez tę organizację zostały przedstawione poniżej. Jak wynika z teorii tarcia deformacja plastyczna odgrywa decydującą rolę w określeniu własności smarnych smarów stałych. Niemniej jednak jej bezpośredni pomiar jest skomplikowany i jako parametr pośredni w badaniach używa się pomiarów twardości. Twardość Vickersa pojedynczych kryształów została zmierzona w temperaturach do 670°C w próżni. W orientacji odchylonej o 16 stopni od kierunku (-1 1 1) twardość CaF₂ wynosiła 170 kg/mm² dla 25°C oraz 13 kg/mm² dla 670°C. Obniżenie twardości w zakresie temperatur od 25°C do 100°C odbywa się skokowo i maksymalnie o 40% wartości. Temperatura przejścia ze stanu kruchego do plastycznego została oszacowana na niższą od 100°C dla warunków obecnych w twardościomierzu [20].

Dla wielu współczesnych aplikacji (np. mechanizmów aeronautycznych) temperatura pracy kontaktów ślizgowych sięga od 600°C do 1100°C, stąd konieczność stosowania smarów o wyjątkowo wysokiej stabilności termicznej i chemicznej. Mechanizm smarowania wymaga dobrej adhezji materiału do smarowanej powierzchni oraz jego wysokiej plastyczności. Innym słowem kandydat na smar stały musi być materiałem ciągliwym o niskiej granicy plastyczności w kierunku ścinania [20]. Dla materiałów ciągliwych granica plastyczności jest wprost proporcjonalna do twardości podzielonej przez 3 oraz dla kryształów jonowych do podzielonej przez 35. W związku z tym pomiary twardości w wysokich temperaturach powinny dać pewien wgląd na zależność cech plastycznego płynięcia od temperatury testowanego materiału. Jeśli jest on kruchy w niższych temperaturach, a przechodzi transformację na plastyczny w wyższych, wtedy pomiary twardości wysokotemperaturowej powinny pomóc zidentyfikować temperaturę

tej przemiany. Jak wykazały badania, dla fluorków temperatura ta silnie zależy od współczynnika szybkości odkształcania. Z tego płynie wniosek, że również twardość w danej temperaturze jest funkcją szybkości odkształcania twardościomierza dla tej grupy materiałów [20]. Powłoki zawierające CaF_2 są znane z dobrych właściwości smarujących, głównie w temperaturach od 400°C do 1000°C . Poprawa jakości smarowania rzeczywistych układów tribologicznych w wysokich temperaturach może wynikać z efektu zmiękczającego oraz z ciągliwości materiału powyżej temperatury transformacji, jednak zdecydowanie wyższej od tej ustalonej w badaniu [20].

Temperatura transformacji kruchy-ciągliwy spada gwałtownie wraz ze spadkiem współczynnika szybkości odkształcania. Można stwierdzić, że w przypadku CaF_2 temperatura ta asymptotycznie zbliża się do wartości 400°C dla wysokich szybkości odkształcania rzędu 10^{-1} [20]. Z wykresu można również wywnioskować, że wartość oszacowana wcześniej na niższą od 100°C nie pozostaje w sprzeczności z praktyką inżynierską i jest prawdziwa dla zakresu szybkości odkształcania 10^{-4} do $10^{-5}/\text{min}$, w którym mieści się efekt wywoływany przez twardościomierz [20]. Omówione zależności opisuje rysunek 15.



Rys. 15. Zależność temperatury transformacji kruchy-ciągliwy od szybkości odkształcania w skali liniowej i półlogarytmicznej oraz zależność twardości od temperatury dla krystalicznego CaF_2 [20]

3.5.3. Mechanizm samosmarowania kompozytu

Formowanie in-situ tribofilmu CaF₂ pomiędzy powierzchniami pary ślizgowej, zgodnie z literaturą, ma miejsce w wyniku ścierania materiału osnowy i kolejnego wydostawania się na powierzchnię cząstek smaru stałego oraz rozsmarowywania ich na skutek pracy urządzenia [18]. W tym celu konieczna jest znacznie wyższa twardość cząstek smaru stałego, w porównaniu z osnową materiału. Dla kompozytu Al₂O₃/TiC z dodatkiem CaF₂ wyróżnione zostały dwa przypadki [18]:

- zwarty tribofilm o gładkiej powierzchni, zapewniający niski współczynnik tarcia oraz dobrą odporność na zużycie dla dodatku 10% obj. smaru stałego,
- przerwanie tribofilmu i wysoki poziom zużycia w materiale o 15% obj. CaF₂.

3.6. Wybór technologii wytwarzania badanego kompozytu Cu

Ponieważ uprzednio stosowane tarciowe stopy odlewane posiadają szereg wad ujawniających się w procesie eksploatacyjnym (zużycie elementów współpracujących, wzrost współczynnika tarcia w czasie), jak również związanych z trudną kontrolą procesu technologicznego, zaczęto poszukiwać nowych metod wytwarzania materiałów dla tej aplikacji. Powyższe problemy eliminuje zastosowanie metalurgii proszków, gdzie dobór materiałów wsadowych oraz warunków prowadzenia procesu pozwala na znacznie dalej idące projektowanie struktury oraz wynikowych właściwości detalu. Ponadto kwestia zwilżalności występująca podczas produkcji odlewanych stopów odpornych na działanie wysokich temperatur nie dotyczy twardych, sferycznych cząstek proszku poddanego procesom prasowania i spiekania [1].

W przeciwnieństwie do większości zagadnień przemysłu maszynowego, w przypadku zastosowań w bardzo ciężkich warunkach eksploatacyjnych decydujące znaczenie ma nie koszt związany ze stosowanymi materiałami i procesem wytwórczym, lecz uzyskane ostatecznie właściwości użytkowe. W związku z tym ekonomiczność metody tradycyjnego prasowania i spiekania z reguły jest mniej konkurencyjna w porównaniu z wysoką gęstością i niską porowatością spieku oferowanymi przez technologię izostatycznego prasowania na gorąco (HIP) [1]. Niemniej jednak technika ta może być częściowo zastąpiona poprzez wykonanie dodatkowych czynności technologicznych na spieku otrzymanym metodą standardową. Takie rozwiązanie jest najbardziej uzasadnione dla materiałów o trudnych, lecz nie ekstremalnych warunkach pracy.

3.7. Metoda wytwarzania próbek kompozytu Cu

Próbki zostały wytworzone zgodnie z poniższym cyklem technologicznym:

1. Mieszanie proszków

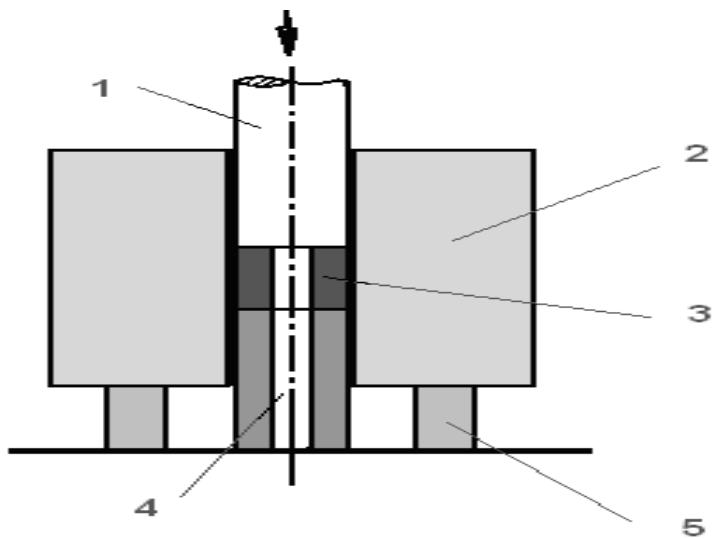
Operacja mieszania składała się z 3 kolejnych etapów:

- etap pierwszy - mieszanie proszków metalicznych Cu, Ni oraz Mo w czasie 1,5 godziny,
- etap drugi - „mieszanie na sucho” mieszaniny proszków metalicznych z proszkiem CaF₂ przez 1,5 godziny,
- etap trzeci - mieszanie otrzymanego proszku z alkoholowym roztworem gliceryny przez czas 1 godziny.

Zastosowanie operacji mieszania trójetapowego miało na celu minimalizację efektu segregacji poszczególnych proszków.

2. Prasowanie

Jako proces formowania materiału zastosowane zostało prasowanie obustronne (rys. 16). W zależności od wielkości wypraski poziom ciśnienia mieścił się w przedziale 400-430 MPa. Ostatecznie uzyskiwano próbki o wymiarach ø 10 x 15 mm, 5 x 10 x 55 mm oraz 10 x 10 x 55 mm, przeznaczone do różnego typu testów. Porowatość po tym zabiegu technologicznym wynosiła od 18 do 20%.



Rys. 16. Schemat prasowania dwustronnego: 1 – stempel górny; 2 – okładka ; 3 – prasowana próbka (w kształcie panewki łożyska); 4 – stempel dolny; 5 – podpórka

3. Spiekanie

Spiekanie próbek odbyło się w piecu laboratoryjnym z następującymi parametrami procesu:

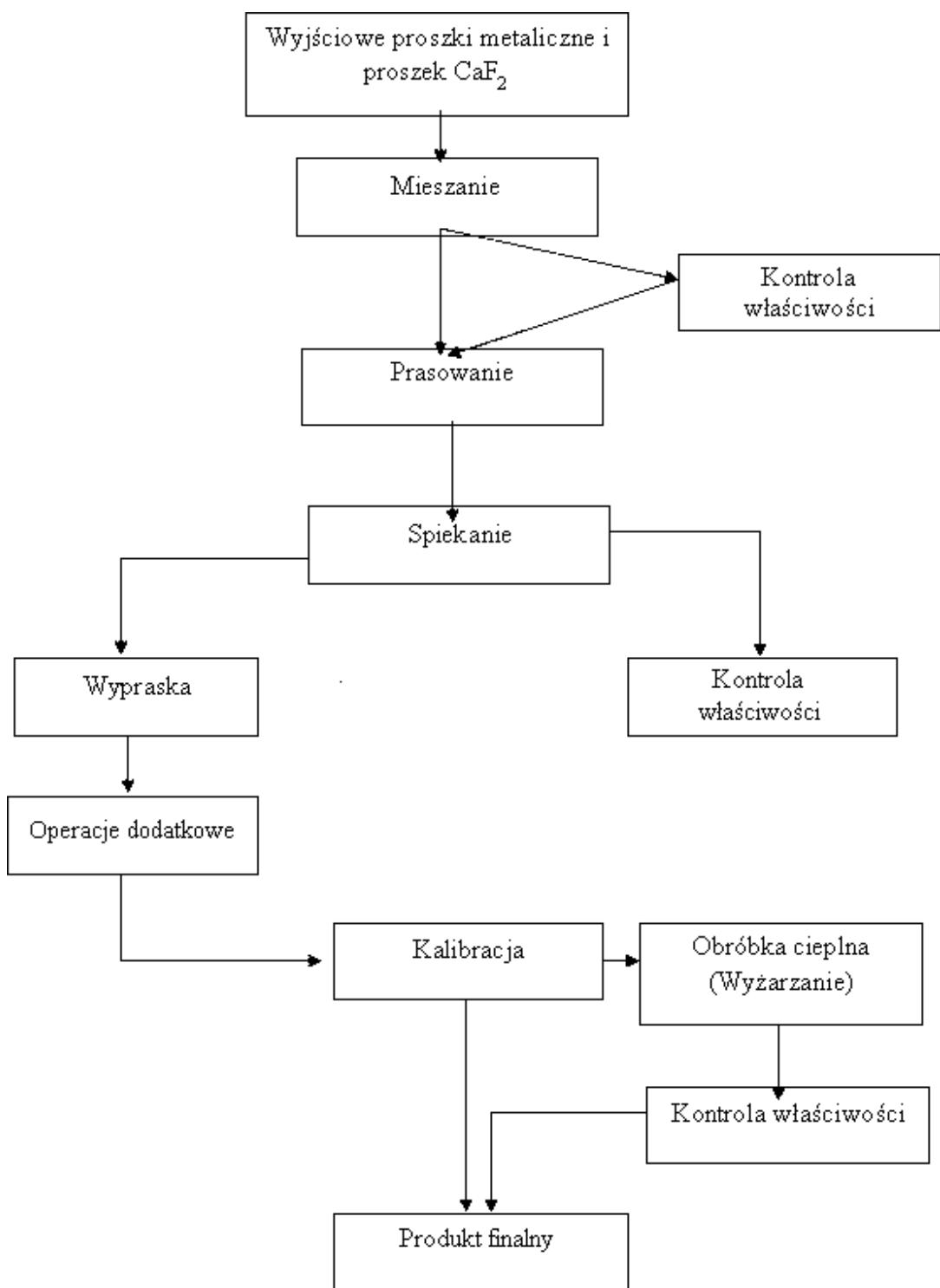
- temperatura spiekania $T = 820 - 870 \text{ } ^\circ\text{C}$,
- czas spiekania $t = 2 \text{ godziny}$,
- atmosfera ochronna: H_2 .

Obecność redukującej atmosfery wodoru zapobiega utlenianiu się powierzchni próbek. Ostatecznie spiekanie skutkowało zagęszczeniem wyprasek, z redukcją porowatości do poziomu 10-13% dla powstających spieków.

4. Obróbka wykańczająca

W celu dalszego obniżenia porowatości próbek zastosowano tzw. kalibrację pod ciśnieniem 840 MPa oraz jednogodzinne wyżarzanie w temperaturze $450 \text{ } ^\circ\text{C}$ (atm. H_2). Operacja obróbki wykańczającej jest niezbędna dla uzyskania materiałów o niskiej porowatości (poniżej 10%).

Warto zauważyć, że często dodatkową obróbką, charakterystyczną dla materiałów na łożyska działające w warunkach wysokich temperatur, jest obróbka mechaniczna. Jakość powierzchni produkowanych narzędzi zależy od dokładności wykonania tego zabiegu technologicznego i bardzo silnie wpływa na właściwości użytkowe łożysk [1]. Poniżej przedstawiono schemat technologiczny procesu wytwarzania kompozytów na bazie Cu.

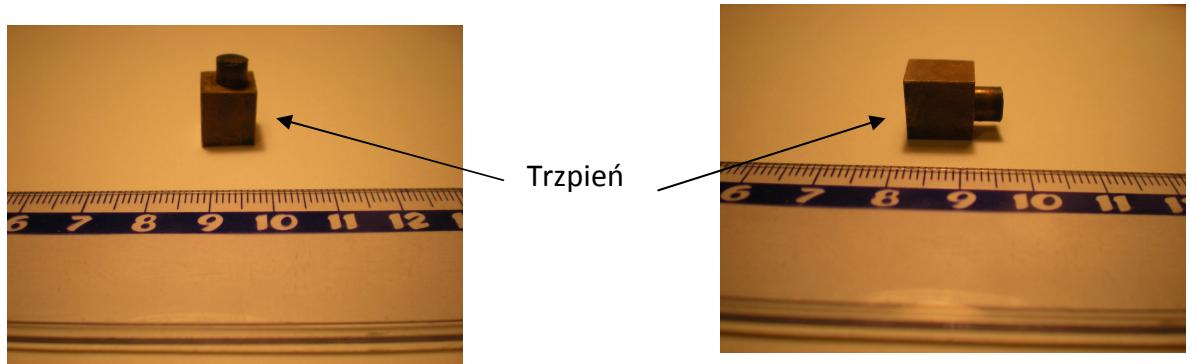


Rys. 17. Schemat technologii wytwarzania kompozytu Cu o niskim współczynniku tarcia

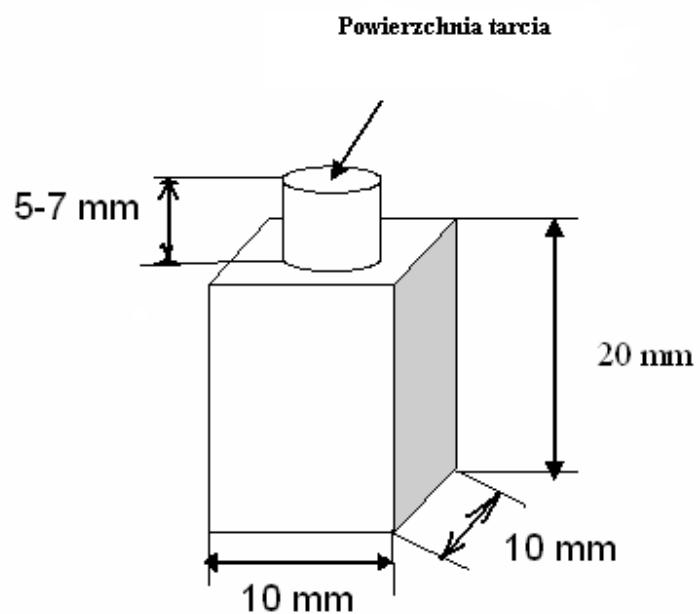
Alternatywnie do powyższego cyklu technologicznego próbki wysokiej gęstości można także uzyskać, wspomnianą już metodą izostatycznego prasowania na gorąco HIP [1]. Proces ten poddaje komponenty podwójnemu oddziaływaniu podwyższonej temperatury oraz izostatycznego ciśnienia gazu w podtrzymującym wysokie ciśnienie zbiorniku. W ramach współpracy pomiędzy Politechniką Warszawską, a narodowym Technicznym Uniwersytetem Ukrainy w Kijowie metodą HIP zostały wytworzone kompozyty samosmarujące na bazie Ni.

3.8. Kształt i wymiary badanych próbek

Zdjęcia makroskopowe badanych próbek zostały przedstawione na rysunkach niżej. Jak widać trzpień składa się z dwóch segmentów: prostopadłościennego, stanowiącego podstawę oraz walcowego, zawierającego powierzchnię tarcia. Dokładne wymiary badanej próbki kompozytowej przedstawia rysunek 19. Przeciwwózka tarcia ma natomiast kształt pierścienia (rys. 20).



Rys. 18. Zdjęcia makroskopowe trzpienia z kompozytu Cu/CaF₂



Rys. 19. Kształt badanej próbki (trzpienia) wraz z naniesionymi wymiarami liniowymi.



Rys. 20. Zdjęcie makroskopowe walcowej przeciwpróbki

4. Techniki badawcze oraz metody obróbki danych

W celu charakteryzacji badanego kompozytu Cu wykonano pomiary twardości i mikrotwardości oraz badania mikrostruktury z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, techniki EDS, a także rentgenowskiej analizy fazowej. Szczegółowo przeanalizowano również, z użyciem komputerowej analizy obrazu, rozmieszczenie cząstek CaF₂ w osnowie, ich wielkość, kształt, orientację oraz udział objętościowy. Do obróbki uzyskanych danych zastosowano metody statystyki opisowej i matematycznej.

4.1. Skaningowy mikroskop elektronowy

Badania skaningowej mikroskopii elektronowej wykonano głównie w celu ujawnienia cząstek smaru stałego oraz wykorzystania uzyskanych obrazów mikrostruktury w analizie komputerowej. Przykładowy skaningowy mikroskop elektronowy przedstawia rysunek 21.



Rys. 21. Skaningowy mikroskop elektronowy z otwartą komorą na próbkę [28]

Badania mikroskopowe powierzchni tarcia (rys. 19) badanej próbki kompozytowej oraz przeciwwróbki wykonano w kontraście elektronów wtórnych za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-2600N. Zakres zastosowanego powiększenia wynosił od 25 do 400 razy (1200 dla obrazu do analizy składu chemicznego).

Badania przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym rzędu 25 kV. W celu określenia składu chemicznego elementów mikrostruktury badanej próbki kompozytowej wykonano punktową analizę składu chemicznego za pomocą załączonego detektora energii promieniowania rentgenowskiego wzbudzanego w próbce przez wiązkę elektronów (EDS - *Energy Dispersion Spectroscopy* zwana także EDX - *Energy Dispersive X-ray Analysis*).

4.2. Pomiar twardości Vickersa

Ze względu na wysoką spodziewaną twardość badanego materiału (kompozyt z obecnością cząstek ceramicznych) badania wykonano za pomocą twardościomierza Vickersa FV-300/FV-700. Zastosowano obciążenie rzędu 1kg. W celu określenia różnicy twardości pomiędzy częstotliwościami smaru stałego, a osnową badanego kompozytu konieczne było zastosowanie pomiaru mikrotwardości. W metodzie tej powstający odcisk ma znacznie mniejsze rozmiary, niż dla pomiaru makrotwardości, zatem może w całości znaleźć się w obrębie cząstki CaF₂, ponadto prawie nie występuje zaburzający pomiar efekt umocnienia odkształceniowego materiału [29]. W niniejszej pracy pomiaru pod obciążeniem 0,1kg dokonano mikrotwardościomierzem firmy Zwick.

4.3. Rentgenowska analiza fazowa

W celu ustalenia składu fazowego badanej próbki kompozytowej wykonano badanie rentgenowskiej analizy fazowej. Zastosowano dyfraktometr rentgenowski PHILIPS PW 1830 (rys. 22).



Rys. 22. Dyfraktometr rentgenowski PHILIPS PW 1830 [30]

4.4. Komputerowa analiza obrazu

Komputerową analizę obrazu przeprowadzono w celu ilościowej charakteryzacji mikrostruktury kompozytu Cu/CaF₂, ze szczególnym uwzględnieniem kształtu, wielkości oraz udziału objętościowego cząstek smaru stałego. Uzyskane w badaniu SEM obrazy mikrostruktury poddano obróbce graficznej w programie GIMP 2.2, w wyniku której na białym tle otrzymano czarne kontury granic cząstek smaru stałego. Na tak przygotowanych plikach graficznych można było dokonać analizy programem MicroMeter v.086b otrzymując szereg opisanych w podrozdziale 4.4.4. parametrów stereologicznych cząstek CaF₂. Ostatecznie korzystając z już zebranych informacji wyznaczono grupę parametrów charakteryzujących w doskonalszy sposób kształt, wielkość i rozmieszczenie cząstek CaF₂ oraz dokonano statystycznego opisu całej populacji danych. Rozdział ten opisuje zastosowane programy komputerowe, czynności związane z poszczególnymi etapami analizy oraz uzyskane w jej wyniku parametry stereologiczne cząstek smaru stałego.

4.4.1. Obróbka za pomocą programu GIMP 2.2

GIMP (*GNU Image Manipulation Program*) jest to stworzony w ramach projektu GNU (system złożony wyłącznie z darmowego oprogramowania) program do obróbki grafiki [31]. Rozpoczynając pracę należało zidentyfikować cząstki CaF₂ na obrazach mikrostruktury SEM. W tym celu korzystając z wyników mikroanalizy składu chemicznego ustaloną cechy charakterystyczne obrazu cząstek smaru stałego. Następnie w programie GIMP 2.2 wykonano ręczny obrys granic cząstek CaF₂, który został zapisany na białym tle i przeznaczony do analizy stereologicznej.

4.4.2. Obróbka za pomocą programu MicroMeter v.086b

MicroMeter jest to program do analizy i obróbki obrazu mikrostruktury napisany w czerwcu 2000 roku przez Tomasza Wejrzanowskiego pod opieką naukową dr inż. Janusza Buckiego. Za jego pomocą uzyskano szereg parametrów stereologicznych charakteryzujących cząstki CaF₂ zawarte w badanej próbce.

Kolejne kroki podczas analizy programem MicroMeter obejmowały:

- Wczytanie obrazu przedstawiającego obrys cząstek CaF₂ w 256 odcieniach szarości,
- Określenie parametrów charakteryzujących badany materiał (materiał izotropowy lub gradientowy, jedno- lub dwufazowy, ziarna i granice lub odizolowane cząstki),
- Ustalenie skali obrazu (mm, μm , nm) według markera zaznaczonego na zdjęciu,
- Binaryzację z ustalonym progiem 115,
- Zaznaczenie obszaru analizy oraz jej zakresu (tylko całe ziarna lub również połówki i ćwiartki, spektrum badanych charakterystyk stereologicznych),
- Automatyczną numerację,
- Wyznaczenie parametrów stereologicznych.

4.4.3. Obróbka za pomocą programów EXCEL oraz STAT_STUD 1.0

Po uzyskaniu zestawu parametrów w programie MicroMeter, kolejnym krokiem było uzyskanie złożonych parametrów struktury (współczynniki kształtu, zmienności, średnia odległość swobodna) przeprowadzone za pomocą programu Microsoft Office Excel 2003. Opis statystyczny tzn. histogramy, miary tendencji centralnej i niejednorodności, analizę korelacji oraz statystykę matematyczną wykonano za pomocą programów EXCEL oraz dołączonego do pozycji literaturowej [32] programu STAT_STUD 1.0 .

4.4.4. Opis uzyskanych parametrów stereologicznych

Bezpośrednio w wyniku analizy programem MikroMeter uzyskano następujące parametry stereologiczne cząstek CaF₂:

- udział objętościowy (V_v),
- powierzchnia względna granic (S_v),
- pola przekrojów (A),
- średnice równoważne (d_2),
- środki ciężkości przekrojów (X_c, Y_c),
- długości rzutów poziomych i pionowych (d_h, d_v),
- długości i kąty nachylenia rzutów min i max ($d_{\min}, \angle d_{\min}, d_{\max}, \angle d_{\max}$),
- obwody przekrojów (p),

- obwody Cauchy'ego przekrojów (pC).

Program MicroMeter zwraca również wartości średnie każdej z tych wielkości. Powyższy zestaw parametrów został uzupełniony obliczonymi na ich podstawie współczynnikami kształtu cząstek CaF_2 , licznością względną przekrojów cząstek, średnią odległością swobodną pomiędzy nimi oraz oszacowaniem gęstości badanego kompozytu. Wymienione parametry stereologiczne można podzielić na dwie podstawowe grupy. Parametry integralne (globalne) charakteryzują liczbowo zbiór określonych cząstek w stopie w odniesieniu do jednostki miary danej przestrzeni [33], natomiast parametry lokalne - podają uśredzoną charakterystykę jednej cząstki w danej przestrzeni [33]. Do pierwszej z tych kategorii można zaliczyć udział objętościowy i licznosć względną cząstek, powierzchnię względną ich granic oraz średnią odległość swobodną pomiędzy nimi, do drugiej wszystkie pozostałe. Poniżej zostały opisane wszystkie uzyskane parametry charakteryzujące populację cząstek smaru stałego w badanej próbce. W nawiasach kwadratowych umieszczono oryginalne oznaczenie każdego z nich zastosowane w programie MicroMeter.

Udział objętościowy cząstek [Vv]

Jest to wielkość bezwymiarowa stanowiąca stosunek objętości fazy (cząstek) określonego rodzaju do całkowitej objętości objętej analizą. Wyrażając objętość względową w procentach otrzymujemy zatem skład objętościowy materiału. Parametr ten jest nieodzowny przy ilościowym opisie kinetyki przebiegu zmian strukturalnych [33]. Znając gęstości poszczególnych faz (lub jednej fazy i gęstość stopu) można z łatwością przejść od składu objętościowego do składu wagowego. Ponadto na podobnej zasadzie istnieje możliwość oszacowania właściwości fizycznych i mechanicznych materiału (np. twardości). Program Mikrometer korzysta z estymatorów objętości względnej w geometrii całkowej w postaci tzw. zasady Cavalieriego [33]:

$$Vv = A_A = LL \quad (13)$$

gdzie: A_A jest objętością względną przekrojów i wynika bezpośrednio z obrazu mikrostruktury.

Powierzchnia względna granic cząstek [Sv]

Parametr ten wyrażony jest w [1/mm] lub [1/ μ m] i oznacza pole powierzchni rozdziału faz w objętości jednostkowej. Gra ono wyjątkowo ważną rolę tak w procesach przemian fazowych, jak i w określaniu różnych właściwości stopów. Udział granic ziarn pomaga ilościowo opisać przemiany fazowe, rozrost ziarn, dyfuzję i pełzanie metali, tworzenie się zarodków nowej fazy, a także stopień rozdrobnienia materiału [33]. Przy tej samej objętości względnej składnika stopu, wielkość Sv jest miarą jego dyspersji. Wartość tego parametru zwykle oblicza się korzystając z zależności [33]:

$$Sv = 2P_L \quad (14)$$

gdzie: P_L – liczba punktów przecięć na jednostkę długości siecznych.

Pola przekrojów cząstek [A] wyrażone zostały w rzeczywistych jednostkach, w oparciu o przestrzenną kalibrację obrazu. Pomiar sprowadzał się do zliczenia punktów obrazu należących do analizowanego obszaru [34].

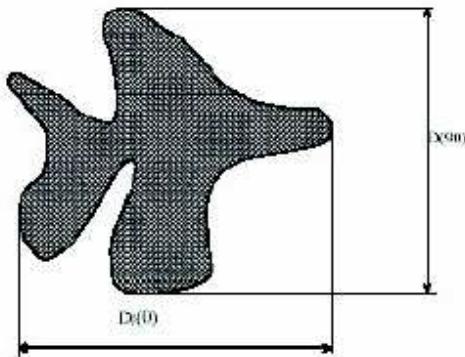
Średnice równoważne [d2] wyrażają średnicę koła o powierzchni równej polu przekroju danej cząstki w jednostkach rzeczywistych [34].

Współrzędne środka ciężkości [Xc,Yc] przekroju cząstki określa para (Xc,Yc) w jednostkach związanych z układem obrazu mikrostruktury [pix] [34]. W geometrii (w tym stereometrii) pojęcie środka ciężkości jest równoważne pojęciu środka masy. Z kolei przy założeniu jednorodnej gęstości cząstki (elementu) środek masy znajduje się w tym samym miejscu co środek geometryczny [35]:

$$\vec{r}_0 = \frac{\sum_{k=1}^N \vec{r}_k}{N} \quad (15)$$

gdzie: N – liczba elementów układu.

Długości rzutów poziomych [dh] i pionowych [dv] cząstek, nazywane też średnicami Fereta stanowią miarę rozciągłości cząstki w pionie i poziomie (rys. 23). Przykładowo dla poziomej średnicy Fereta, wystarczy wyliczyć różnicę pomiędzy maksymalną i minimalną poziomą współrzędną wszystkich punktów należących do danej figury [34].



Rys. 23. Średnice Fereta przykładowej cząstki [34]

Długości i kąty nachylenia rzutów min i max cząstek [d_{min} , $\langle d_{min} \rangle$, d_{max} , $\langle d_{max} \rangle$]

określają skrajne wymiary cząstek oraz ich orientację. Rzutem $D(\alpha)$ figury będziemy nazywali długość odcinka prostopadłego do kierunku rzutowania i przecinającego wszystkie proste odchylone od poziomu o kąt α oraz trafiające w analizowaną figurę [34]. Można określić wartość minimalną i maksymalną w zbiorze takich rzutów oraz odczytać dla jakich wartości kąta nachylenia one występują. Orientacja cząstek stanowi ważny parametr strukturalny, decydujący np. o anizotropii pewnych właściwości materiału. Kąt orientacji jest to kąt rzutu o największej długości [34], co w naszym przypadku równoważne jest z parametrem $\langle d_{max} \rangle$.

Obwód cząstki [p] jest to długość jej zewnętrznego konturu. Pomiar polega na zliczaniu punktów brzegowych z uwzględnieniem położenia oraz odpowiedniej kalibracji na jednostki rzeczywiste [34].

Obwody Cauchy'ego przekrojów cząstek [pC] oblicza się zgodnie z zasadą Cauchy'ego [34]:

$$L = \int_0^{\pi} D(\alpha) d\alpha \quad (16)$$

gdzie:

L - obwód, α - kąt rzutu, $D(\alpha)$ - długość rzutu.

Współczynnik wydłużenia α cząstek określa stosunek dłuższego segmentu w obrębie cząstki do średniej długości segmentu prostopadłego. Dla celów niniejszej analizy przyjęto, że [36]:

$$\alpha = d_{\max}/d_2 \quad (17)$$

gdzie:

d_{\max} - średnica maksymalna cząstki [μm],

d_2 - średnica równoważna cząstki [μm].

Współczynnik okrągłości β cząstek stanowi stosunek obwodu cząstki do obwodu koła o tym samym polu [34]:

$$\beta = p / (\pi d_2) , \text{ zgodnie z powyższymi oznaczeniami.} \quad (18)$$

Współczynnik kształtu ξ cząstek jest to kolejny wskaźnik określający stopień kolistości cząstki [33]:

$$\xi = A / p^2 , \text{ zgodnie z powyższymi oznaczeniami.} \quad (19)$$

Współczynnik wypukłości t cząstek jest parametrem topologicznym [37]. Intuicyjnie obrazując, łącząc dwa punkty należące do cząstki idealnie wypukłej otrzymany zostaje odcinek również w całości zawierający się w jej obrębie. Wartość tego współczynnika została obliczona według formuły [36]:

$$t = p / pC \quad (20)$$

gdzie:

p - obwód cząstki [μm] ,

pC - obwód Cauchy'ego [μm].

Liczba przekrojów cząstek lub ziarn na płaszczyźnie jednostkowej jest obliczana zgodnie z zależnością [33]:

$$N_A = N(\alpha)/A(\Omega) \quad (21)$$

gdzie:

N_A – liczność względna przekrojów cząstek , $N(\alpha)$ - liczba przekrojów cząstek fazy α na rozpatrywanym obszarze, $A(\Omega)$ - powierzchnia przekroju obszaru stopu Ω , A_c - powierzchnia obrazu mikrostruktury [μm^2] .

Trójwymiarowy współczynnik kształtu f_3 cząstek w przeciwieństwie do poprzednio omówionych próbuje opisać strukturę objętościową cząstek dyspersyjnych.

Oblicza się go według zależności [33]:

$$f_3 = N_L / (N_A)^{1/2} \quad (22)$$

gdzie:

N_L - liczność względna cięciw [$1/\mu\text{m}$],

N_A - liczność względna przekrojów cząstek [$1/\mu\text{m}^2$].

Następnie otrzymaną wartość współczynnika f_3 porównuje się z tablicami współczynników kształtu dla wybranych brył i określa jako najbardziej zbliżoną do np. kuli, walca, sześciangu, dwunastościanu pięciokątnego, czy płyty [33].

Średnia odległość swobodna λ pomiędzy cząstkami jest bardzo ważnym parametrem charakteryzującym układ dyspersyjny cząstek zdefiniowanym przez Fullman'a [33] następująco:

$$\lambda = (1 - V_v) / N_L \quad (23)$$

gdzie:

V_v - udział objętościowy cząstek CaF_2 ,

N_L - liczność względna cięciw [$1/\mu\text{m}$].

Wielkość ta często jest używana jako parametr strukturalny, zwłaszcza w teorii utwardzania dyspersyjnego [33] - wytrzymałość materiału jest odwrotnie proporcjonalna do średniej odległości swobodnej cząstek fazy utwardzającej. Ponadto zbyt duża wartość λ pomiędzy cząstkami smaru stałego w samosmarujących kompozytach może doprowadzić do utworzenia niedostatecznie zwartej tribofilmu na powierzchni trącej.

Gęstość materiału jest parametrem bardzo szeroko używanym w nauce i technice, stanowiącym stosunek masy pewnego obszaru materiału Ω do jego objętości:

$$\rho = m(\Omega) / V(\Omega). \quad (24)$$

4.5. Parametry statystyczne charakteryzujące populację danych

Poniżej przedstawiono opis parametrów statystycznych zastosowanych do opisu populacji częstek CaF₂.

Liczebność elementów

Aby poprawnie zliczać obiekty można zastosować jeden ze sposobów [34]:

- 1.) Usunąć wszystkie elementy przecięte przez brzeg obrazu i zliczać elementy wewnętrzne.
- 2.) Przyjąć odpowiednią poprawkę, która eliminuje wielokrotne zliczanie. I tak obiekty przecięte przez brzeg liczymy z wagą 0.5, natomiast obiekty znajdujące się w narożnikach obrazu - z wagą 0.25.

Współczynnik zmienności wprowadzono w celu porównywania niejednorodności różnych populacji. Jest to iloraz odchylenia standardowego w badanej próbie i jej średniej arytmetycznej [33]:

$$v = \sigma / \bar{x} . \quad (25)$$

Współczynnik korelacji liniowej Pearsona - współczynnik określający poziom zależności liniowej między zmiennymi losowymi. Znak współczynnika informuje o kierunku zależności, a wartość bezwzględna o jej sile. Można przyjąć następujące przedziały [32]:

- (0,0-0,2> – zależność bardzo słaba,
- (0,2-0,4> – zależność słaba,
- (0,4-0,6> – zależność umiarkowana,
- (0,6-0,8> – zależność silna,
- (0,8-1,0> – zależność bardzo silna

Rachunek błędu

W stereologii do oszacowania przedziałowego wartości w całej populacji na podstawie danych z próby używa się:

- rozkładu t-Studenta dla średniej arytmetycznej z próby,
- rozkładu chi-kwadrat dla odchylenia standardowego,
- modelu estymacji współczynnika korelacji liniowej przy rozkładzie zbliżonym do normalnego.

Dokładny sposób przeprowadzenia tego typu analiz jest opisany w [32] oraz [33].

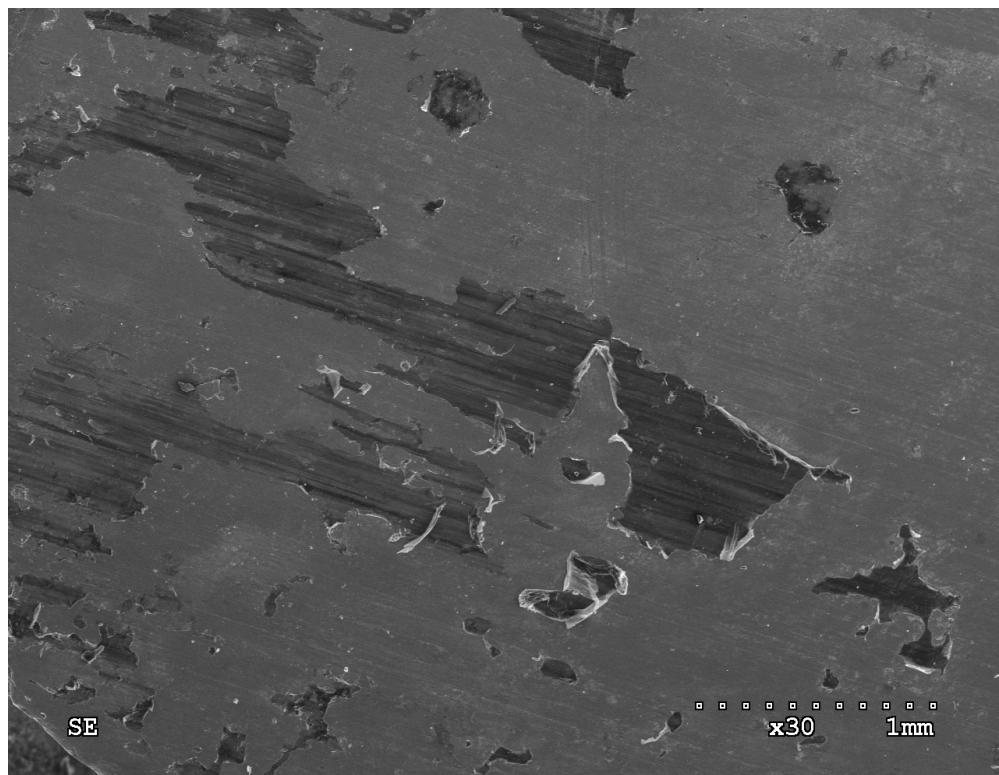
Ponadto określono *średnią arytmetyczną, medianę, odchylenie standardowe* oraz wykonano *histogram* dla różnych parametrów badanej populacji danych.

5. Wyniki badań

Rozdział ten przedstawia wyniki badań opisanych w rozdziale 4 oraz ich omówienie.

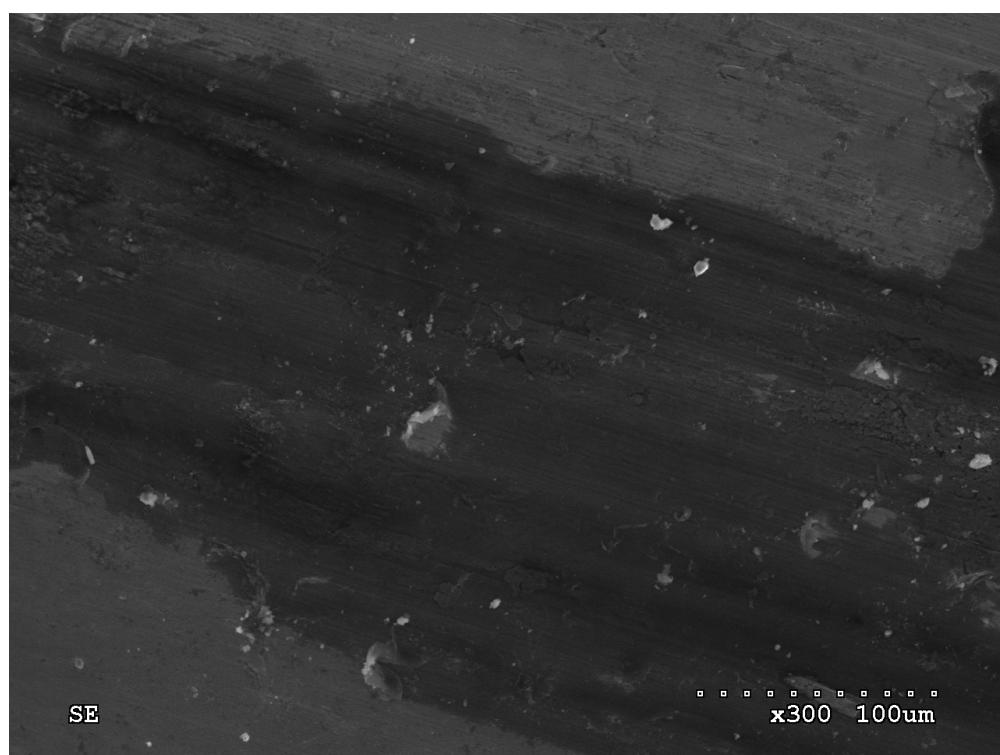
5.1. Skaningowy mikroskop elektronowy i mikroanaliza składu chemicznego EDS

Badanie SEM zostało przeprowadzone w kontraście elektronów wtórnych na próbce bezpośrednio po testach tribologicznych i mechanicznych przeprowadzonych przez Narodowy Techniczny Uniwersytet Ukrainy w Kijowie. Obraz powierzchni próbki już przy niewielkim powiększeniu wyraźnie przedstawia przerwaną w wyniku procesów tribologicznych lub niekompletnie utworzoną, warstwę powierzchniową (rys. 24). Według danych dotyczących składu chemicznego dostarczonych przez producenta próbki oraz opisanego w literaturze mechanizmu samosmarowania kompozytów (rozdział 3.5.3), jest to tribofilm smaru stałego CaF₂.



Rys. 24. Obraz powierzchni próbki Cu/CaF₂ (powiększenie x30)

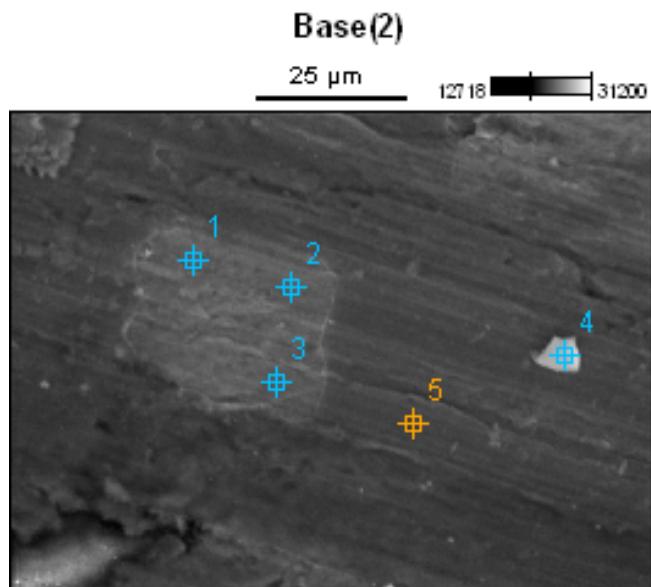
Dowód, że jest tak w rzeczywistości zostanie przedstawiony w oparciu o mikroanalizę rentgenowską próbki przed i po procesie szlifowania oraz w dalszej kolejności o pomiar mikrotwardości. Dodatkowo wykonano mikroanalizę składu chemicznego walca, w celu określenia w jakiej parze ciernej utworzył się badany tribofilm CaF_2 . Poniżej zamieszczone zostało zdjęcie (rys. 25) obszaru bez tribofilmu z przebiegającymi wzdłuż liniami wytarcia, widocznymi również na rysunku 24.



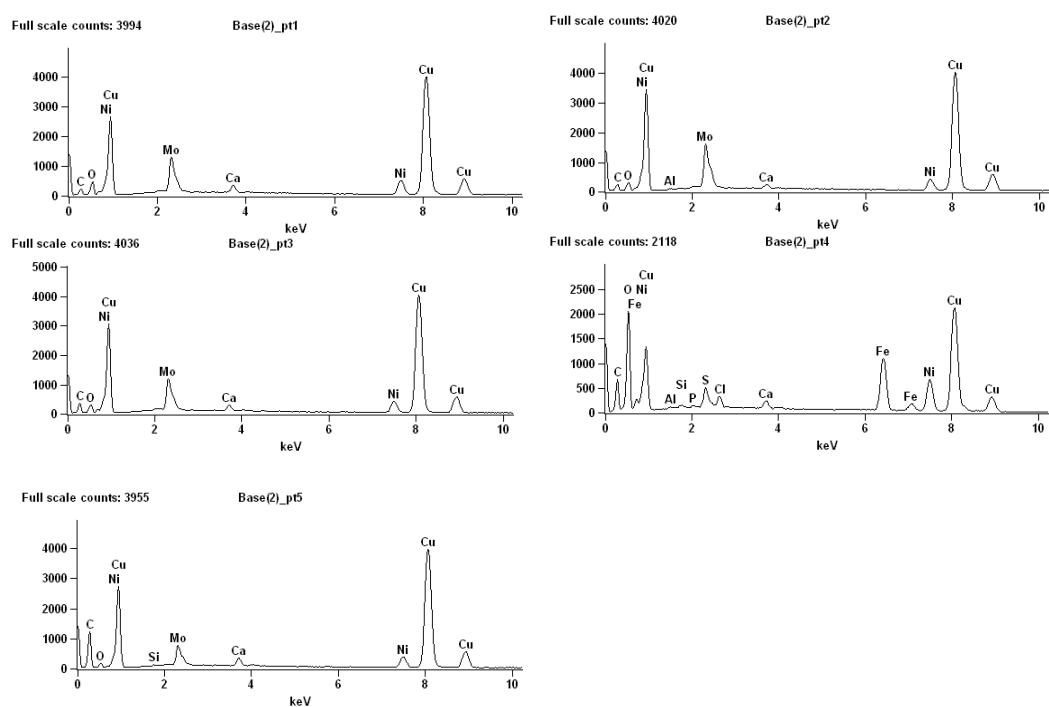
Rys. 25. Obraz mikrostruktury próbki Cu/CaF₂ (powiększenie x300)

5.1.1. Punktowa mikroanaliza składu chemicznego badanej próbki przed szlifowaniem

Próbka kompozytu Cu z częstками smaru stałego CaF₂ została poddana badaniom punktowej mikroanalizy rentgenowskiej bez przygotowywania powierzchni, w wyniku czego otrzymano zestaw wykresów EDS oraz tablic składu chemicznego dla punktów zaznaczonych na obrazach mikrostruktury.



Rys. 26. Obraz mikrostruktury próbki kompozytu Cu/CaF₂ przed szlifowaniem, podczas punktowej mikroanalizy składu chemicznego



Rys. 27. Spektry EDS podczas punktowej mikroanalizy składu chemicznego próbki kompozytu Cu/CaF₂ przed szlifowaniem

Tab. 6. Wyniki punktowej analizy składu chemicznego powierzchni próbki Cu /CaF₂ przed szlifowaniem (% wag.)

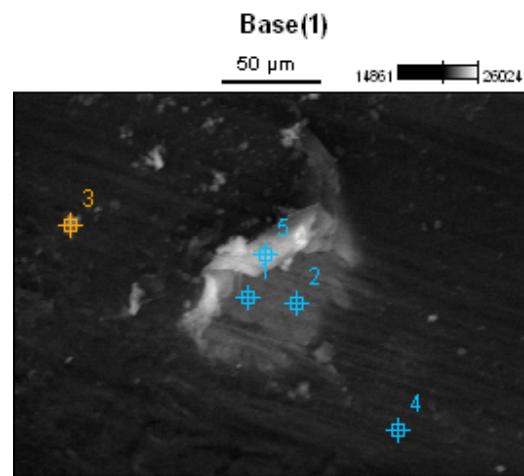
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>P-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>Cu-K</i>	<i>Mo-L</i>
<i>Base(2)_pt1</i>	25.00	13.28						0.91		4.39	46.79	9.63
<i>Base(2)_pt2</i>	30.74	9.93	0.18					0.51		3.30	44.51	10.81
<i>Base(2)_pt3</i>	33.34	9.14						0.76		3.58	45.03	8.15
<i>Base(2)_pt4</i>	34.08	36.49	0.10	0.13	0.06	0.90	0.39	0.40	5.01	4.55	17.90	
<i>Base(2)_pt5</i>	61.14	3.47		0.05				0.56		2.25	29.76	2.77

Tab. 7. Błędy pomiaru rentgenowskiej analizy punktowej powierzchni próbki Cu/CaF₂ przed szlifowaniem (% wag.)

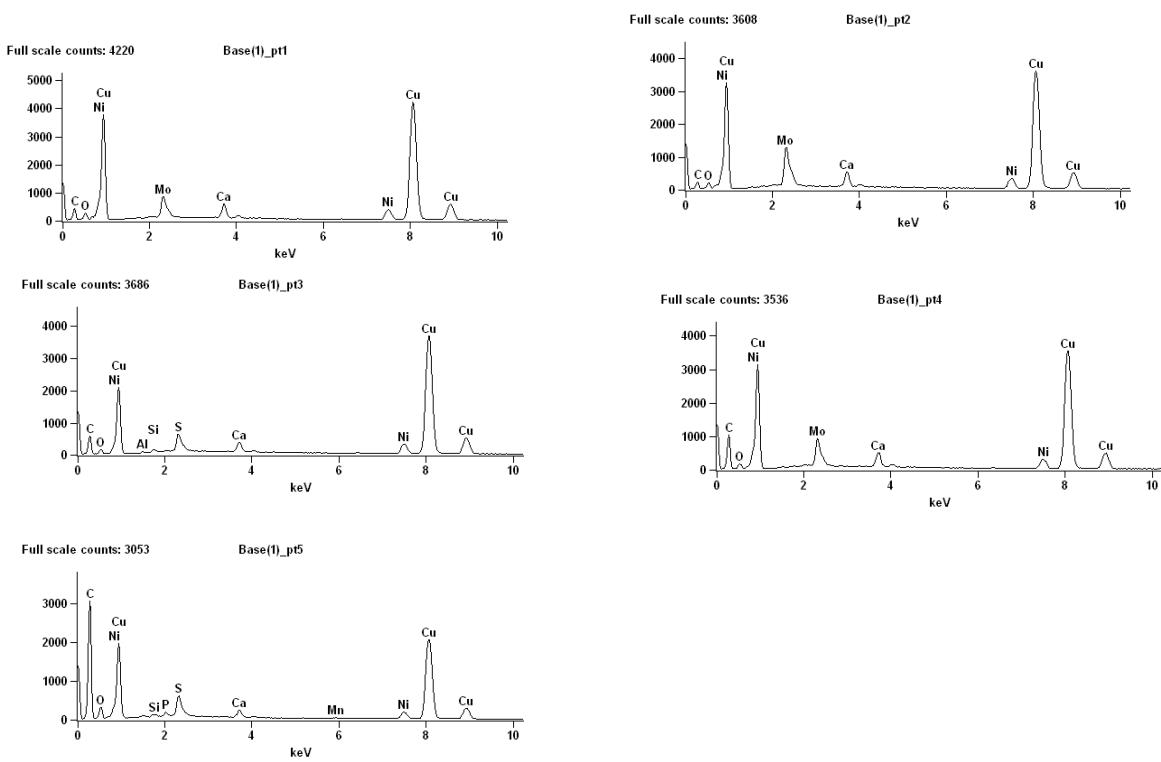
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>P-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>Cu-K</i>	<i>Mo-L</i>
<i>Base(2)_pt1</i>	+/- 0.81	+/- 0.47						+/- 0.03		+/- 0.13	+/- 0.33	+/- 0.12
<i>Base(2)_pt2</i>	+/- 1.18	+/- 0.46	+/- 0.03					+/- 0.02		+/- 0.13	+/- 0.31	+/- 0.12
<i>Base(2)_pt3</i>	+/- 1.21	+/- 0.25						+/- 0.03		+/- 0.13	+/- 0.31	+/- 0.11
<i>Base(2)_pt4</i>	+/- 0.83	+/- 0.56	+/- 0.02	+/- 0.02	+/- 0.02	+/- 0.04	+/- 0.03	+/- 0.01	+/- 0.08	+/- 0.11	+/- 0.18	
<i>Base(2)_pt5</i>	+/- 0.80	+/- 0.34		+/- 0.01				+/- 0.02		+/- 0.08	+/- 0.21	+/- 0.05

Analiza EDS sugeruje obecność dużej ilości tlenków i węglików miedzi, niklu oraz molibdenu na powierzchni badanej próbki. W niewielkich stężeniach występuje również Ca, nie stwierdzono natomiast obecności fluoru. Niemniej jednak pierwiastki lekkie bardzo często nie są wykrywane w badaniu EDS. Ponadto na powierzchni próbki można spotkać się z zanieczyszczeniami w postaci mikroskopisk siarki, żelaza i ich związków.

Kolejny fragment mikrostruktury wybrany do analizy EDS przedstawia rysunek 28. Dla porządku zostało dla niego i wyników analizy jego składu chemicznego zastosowane oznaczenie (2).



Rys. 28. Obraz mikrostruktury próbki (2) Cu/CaF₂ przed szlifowaniem, podczas punktowej mikroanalizy składu chemicznego



Rys. 29. Spektry EDS (2) podczas punktowej mikroanalizy składu chemicznego próbki Cu/CaF₂ przed szlifowaniem

Tab. 8. Wyniki punktowej analizy składu chemicznego (2) powierzchni próbki Cu/CaF₂ przed szlifowaniem (% wag.)

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	P-K	S-K	Ca-K	Mn-K	Ni-K	Cu-K	Mo-L
Base(1)_pt1	37.65	7.55					1.68		3.15	44.65	5.32
Base(1)_pt2	28.90	6.42					2.05		3.63	48.17	10.83
Base(1)_pt3	50.93	4.94	0.13	0.22		1.81	1.00		2.73	38.25	
Base(1)_pt4	58.71	4.21					1.10		2.12	29.99	3.86
Base(1)_pt5	79.03	5.92		0.08	0.13	0.80	0.31	0.07	0.88	12.79	

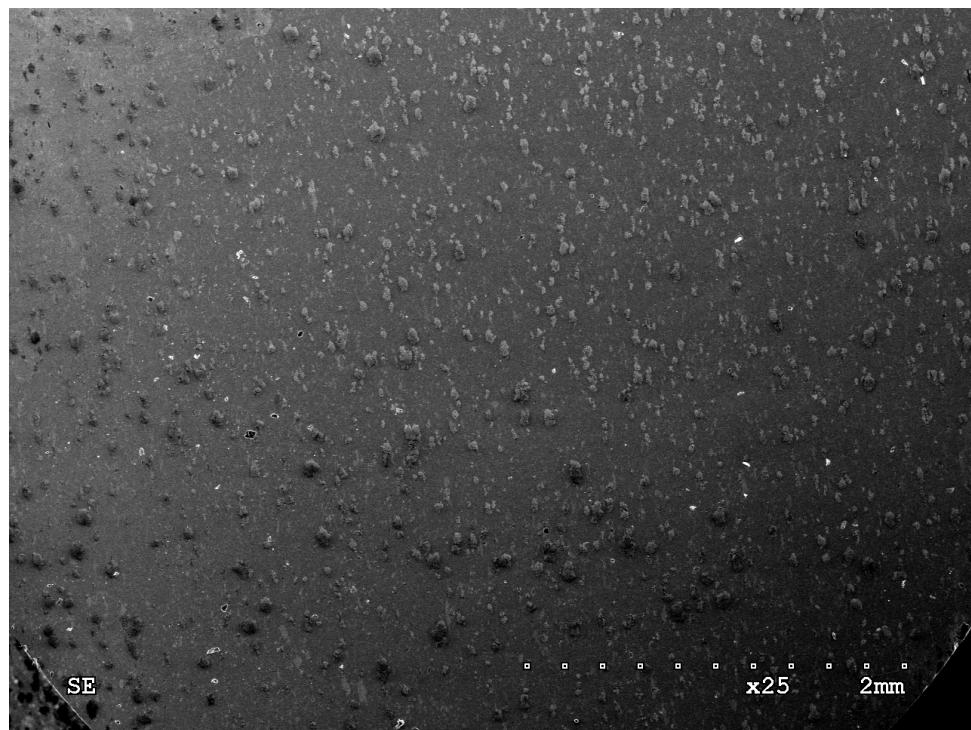
Tab. 9. Błędy pomiaru punktowej analizy składu chemicznego (2) powierzchni próbki Cu/CaF₂ przed szlifowaniem (% wag.)

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	S-K	Ca-K	Ni-K	Cu-K	Mo-L
Base(1)_pt1	+/-1.18	+/-0.43				+/-0.03	+/-0.12	+/-0.30	+/-0.09
Base(1)_pt2	+/-0.83	+/-0.27				+/-0.04	+/-0.09	+/-0.35	+/-0.13
Base(1)_pt3	+/-0.98	+/-0.20	+/-0.02	+/-0.04	+/-0.05	+/-0.02	+/-0.11	+/-0.27	
Base(1)_pt4	+/-0.87	+/-0.40				+/-0.02	+/-0.05	+/-0.22	+/-0.06
Base(1)_pt5	+/-0.54	+/-0.35		+/-0.01	+/-0.02	+/-0.01	+/-0.05	+/-0.12	

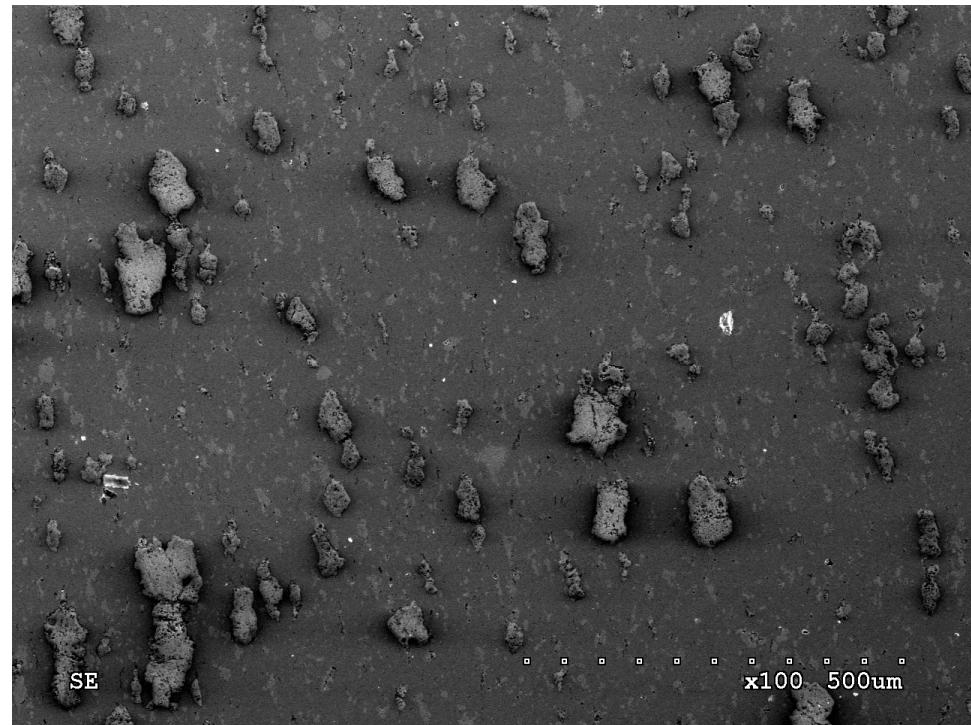
Powyższy wynik mikroanalizy zdaje się potwierdzać poprzedni opis, jedynie z wyższym stężeniem Ca oraz wciąż bez detekcji fluoru. Niemniej jednak sama obecność wapnia na powierzchni próbki, dowodzi w dużym stopniu, że widoczna na rys. 25 warstwa jest tribofilmem CaF₂, gdyż substancja ta pozostaje stabilna dla każdych warunków tarcia, w związku z czym wapń nie powinien mieć możliwości samodzielniego występowania. W celu ujawnienia części CaF₂ należy usunąć z jej powierzchni warstwę tlenków i węglików, co zostało osiągnięte w wyniku szlifowania.

5.1.2. Badania mikroskopowe powierzchni badanej próbki po szlifowaniu

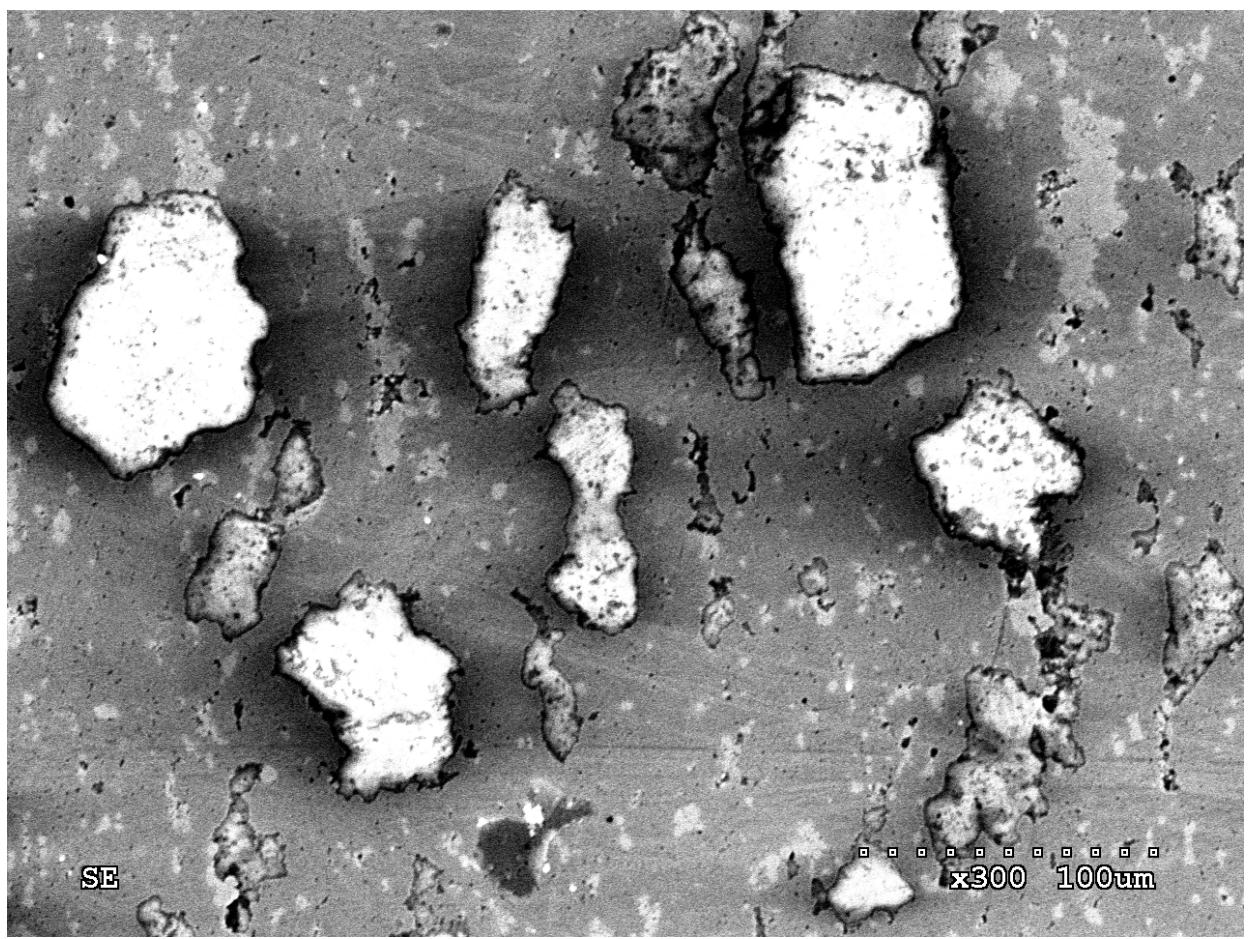
Obrazy mikrostruktury uzyskane po zdjęciu warstwy tlenków i węglików, w kolejnych powiększeniach (x25,x100,x300) bardzo wyraźnie dowodzą obecności jasnych (w kontraste elektronów wtórnego) cząstek CaF₂.



Rys. 30. Obecność cząstek CaF₂ na obrazie mikrostruktury próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu (powiększenie x25)



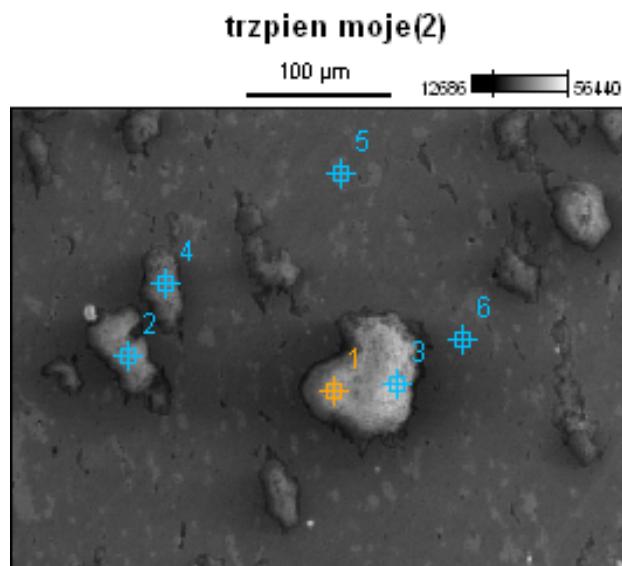
Rys. 31. Obecność cząstek CaF₂ na obrazie mikrostruktury próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu (powiększenie x100)



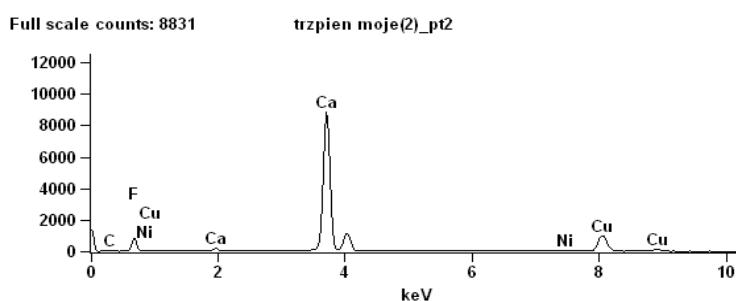
Rys. 32. Obraz mikrostruktury próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu, z widocznymi częstkkami CaF₂
(powiększenie x300)

5.1.3. Punktowa mikroanaliza składu chemicznego badanej próbki po szlifowaniu

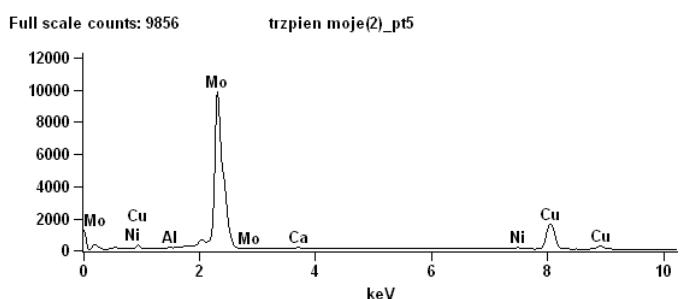
Próbka badanego kompozytu została poddana punktowej mikroanalizie składu chemicznego po szlifowaniu powierzchni, w wyniku czego otrzymano zestaw wykresów EDS oraz tablic składu chemicznego dla punktów zaznaczonych na obrazach mikrostruktury (rys. 33, rys. 34).



Rys. 33. Obraz mikrostruktury próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu, podczas punktowej mikroanalizy składu chemicznego (powiększenie x300)



Rys. 34. Wybrane spektra EDS podczas punktowej mikroanalizy składu chemicznego próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu



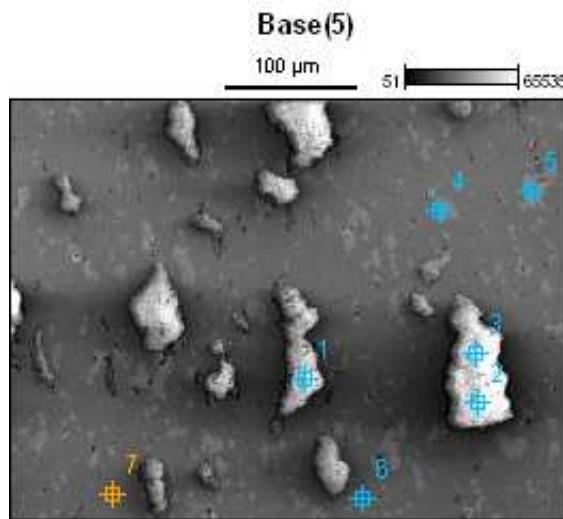
Tab. 10. Wyniki punktowej analizy składu chemicznego powierzchni próbki Cu /CaF₂ po szlifowaniu (% wag.)

	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>F-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>Cu-K</i>	<i>Mo-L</i>	<i>Ba-L</i>
<i>trzpień moje(2)_pt1</i>	11.56		28.09		42.28	1.25	16.55		0.22
<i>trzpień moje(2)_pt2</i>	12.05		29.90		40.84	1.02	16.18		
<i>trzpień moje(2)_pt3</i>	11.31		29.61		41.08	1.06	16.57		0.38
<i>trzpień moje(2)_pt4</i>	11.23		29.67		41.46	0.99	16.64		
<i>trzpień moje(2)_pt5</i>				0.21	0.82	1.21	21.32	76.45	
<i>trzpień moje(2)_pt6</i>	18.58	1.92			0.33	4.77	74.33		

Tab. 11. Błędy pomiaru punktowej analizy składu chemicznego powierzchni próbki Cu /CaF₂ po szlifowaniu (% wag.)

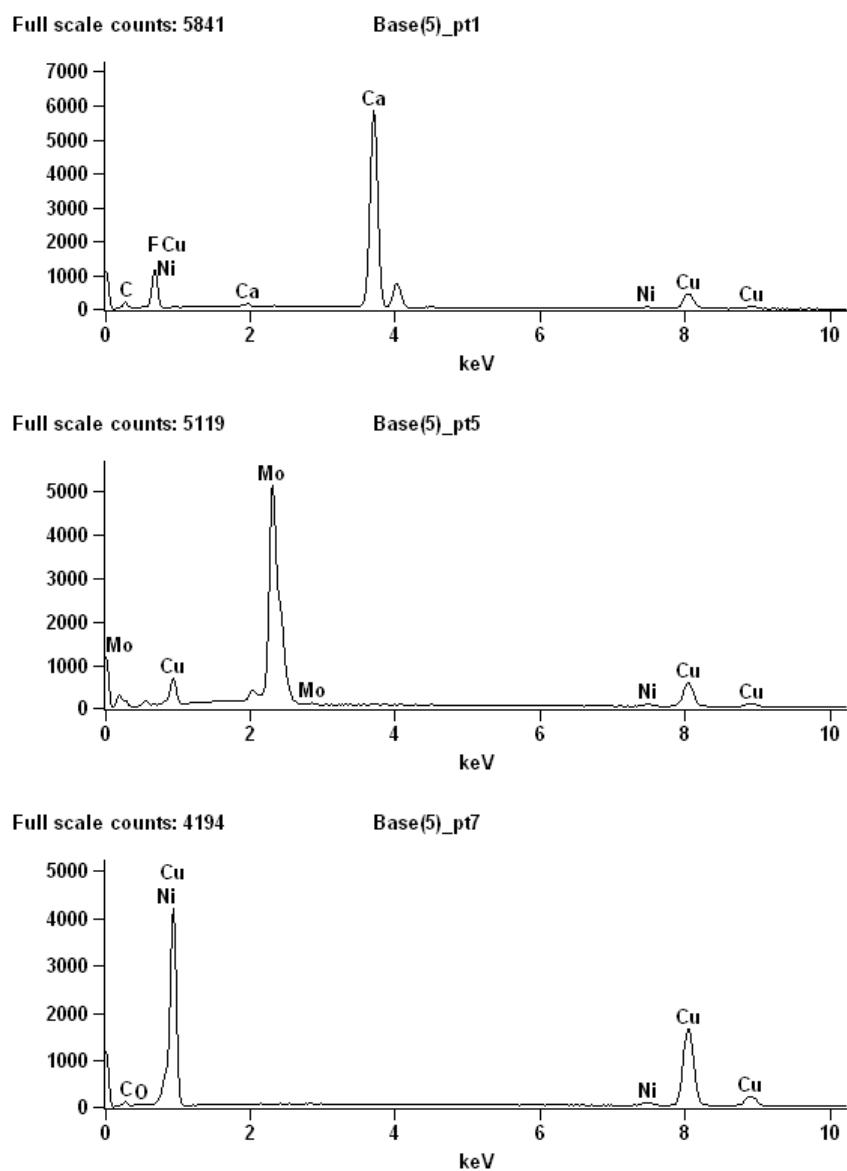
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>F-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>Cu-K</i>	<i>Mo-L</i>	<i>Ba-L</i>
<i>trzpień moje(2)_pt1</i>	+/-0.74		+/-0.43		+/-0.19	+/-0.07	+/-0.26		+/-0.09
<i>trzpień moje(2)_pt2</i>	+/-0.73		+/-0.42		+/-0.18	+/-0.12	+/-0.25		
<i>trzpień moje(2)_pt3</i>	+/-0.74		+/-0.42		+/-0.19	+/-0.12	+/-0.25		+/-0.07
<i>trzpień moje(2)_pt4</i>	+/-0.69		+/-0.46		+/-0.18	+/-0.11	+/-0.25		
<i>trzpień moje(2)_pt5</i>				+/-0.04	+/-0.04	+/-0.15	+/-0.29	+/-0.43	
<i>trzpień moje(2)_pt6</i>	+/-0.84	+/-0.31			+/-0.03	+/-0.15	+/-0.41		

Kolejny fragment mikrostruktury wybrany do analizy EDS przedstawia rysunek 35. Dla porządku zostało dla niego i wyników analizy jego składu chemicznego zastosowane oznaczenie (2).



Rys. 35. Obraz mikrostruktury próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu (2), podczas punktowej mikroanalizy składu chemicznego

Warto zwrócić szczególną uwagę na porównanie składów chemicznych dla punktów znajdujących się w każdym z trzech obszarów występujących na obrazie mikrostruktury.



Rys. 36. Wybrane spektre EDS (2) podczas punktowej mikroanalizy składu chemicznego próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu

Tab. 12. Wyniki punktowej analizy składu chemicznego (2) powierzchni próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu (% wag.)

	C-K	O-K	F-K	Ca-K	Ni-K	Cu-K	Mo-L
Base(5)_pt1	15.23		27.76	39.69	1.06	16.26	
Base(5)_pt2	15.12		30.73	37.97	1.13	15.04	
Base(5)_pt3	12.12		30.10	40.12	1.07	16.59	
Base(5)_pt4	17.73	2.53		0.25	4.09	68.76	6.64
Base(5)_pt5					1.62	25.10	73.28
Base(5)_pt6	17.40	2.02			6.23	74.35	
Base(5)_pt7	17.13	2.09			3.51	77.27	

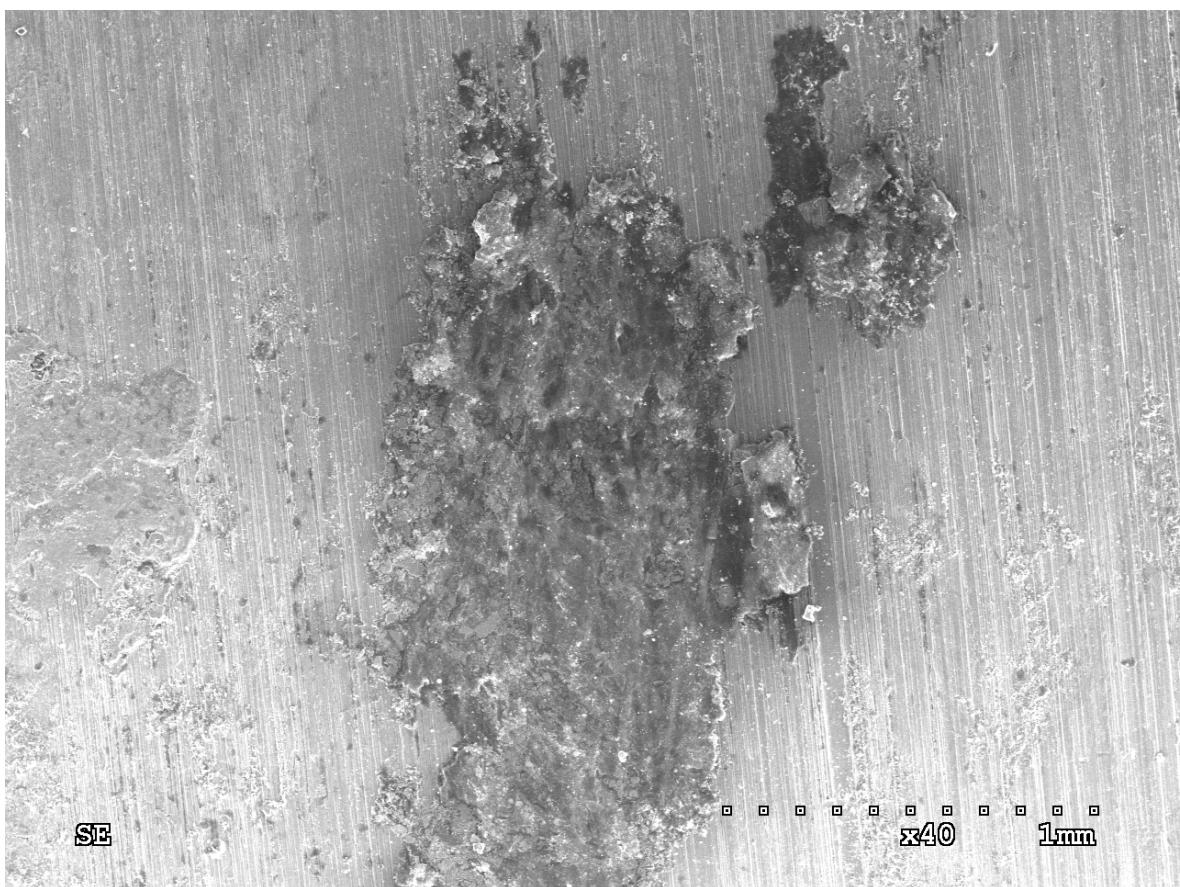
Tab. 13. Błędy pomiaru punktowej analizy składu chemicznego (2) powierzchni próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu (% wag.)

	C-K	O-K	F-K	Ca-K	Ni-K	Cu-K	Mo-L
Base(5)_pt1	+/-0.51		+/-0.33	+/-0.22	+/-0.19	+/-0.40	
Base(5)_pt2	+/-0.53		+/-0.36	+/-0.22	+/-0.11	+/-0.41	
Base(5)_pt3	+/-0.38		+/-0.42	+/-0.24	+/-0.12	+/-0.45	
Base(5)_pt4	+/-0.72	+/-0.28		+/-0.04	+/-0.29	+/-0.72	+/-0.14
Base(5)_pt5					+/-0.17	+/-0.62	+/-0.55
Base(5)_pt6	+/-1.30	+/-0.29			+/-0.35	+/-0.83	
Base(5)_pt7	+/-1.30	+/-0.31			+/-0.32	+/-0.84	

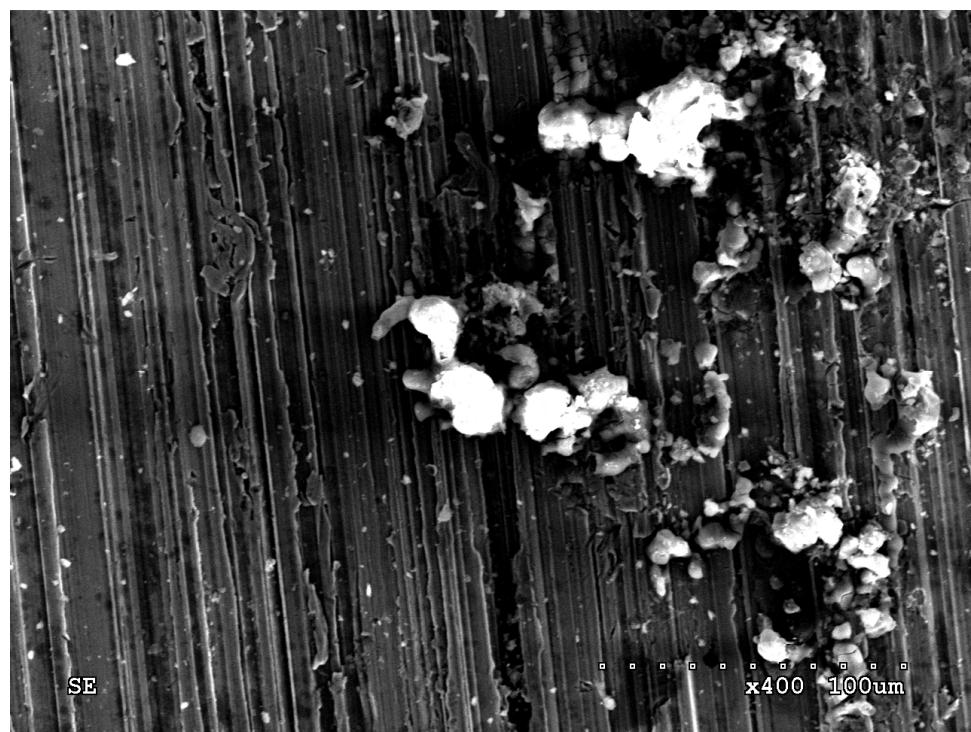
Najważniejszym wnioskiem płynącym z mikroanalizy rentgenowskiej próbki, jest występowanie zarówno fluoru, jak i wapnia dla wszystkich punktów znajdujących się w jasnych obszarach ograniczonych wyraźną, ciemną obwolutą (efekt wypukłości cząstki w kontraście elektronów wtórnych) – co potwierdza obecność cząstek CaF₂. Ponadto nieco ciemniejsze, lecz wciąż zdecydowanie odróżniające się od osnowy obszary, jak się okazuje zawierają molibden lub jego związki, natomiast w szarym obszarze osnowy wykrywane są zawsze nikiel i miedź. W porównaniu do badania wykonanego przed szlifowaniem powierzchni próbki występuje znacznie mniej tlenu, jednak stężenia węgla wciąż utrzymują się na wysokim poziomie, co może mieć związek z zanieczyszczeniem proszków wyjściowych, szczególnie wytworzonego metodą rozkładu karbonylków proszku Ni. Dokładny skład fazowy kompozytu zostanie ustalony w badaniu rentgenowskiej analizy fazowej. Punktowa mikroanaliza składu chemicznego próbki została wykonana głównie w celu identyfikacji cząstek smaru stałego. W przypadku konieczności precyzyjnego określenia stężenia fluoru w każdym z analizowanych punktów należałoby dokonać dekonwolucji (rozdzielenia) nakładających się pików F, Cu i Ni lub wykonać pomiar techniką WDS, która posiada lepszą rozdzielcość spektralną.

5.1.4. Badania mikroskopowe oraz objętościowa analiza składu walca (przeciw próbki)

Wykonano także badania SEM i EDS przeciw próbki tarcia (walca). Poniższe obrazy mikrostruktury w kolejnych powiększeniach (x40, x400) pokazują linie wytarcia wytworzone w wyniku procesów tribologicznych.

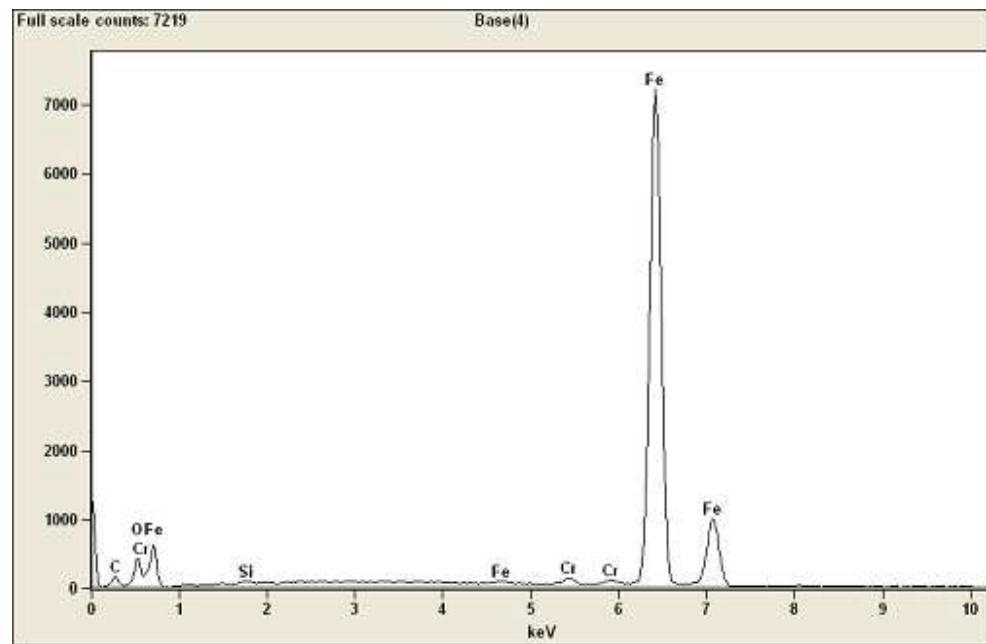


Rys. 37. Obraz mikrostruktury przeciw próbki wraz z widocznymi liniami wytarcia (powiększenie x40)



Rys. 38. Obraz mikrostruktury przeciwpóźki wraz z widocznymi liniami wytarcia (powiększenie x400)

Spektrum EDS podczas analizy objętościowej składu walca zostało przedstawione na rysunku 39, natomiast jej wyniki znajdują się w tabeli 14.



Rys. 39. Spektrum EDS podczas analizy objętościowej składu walca

Tab. 14. Wyniki objętościowej analizy składu walca

Pierwiastek Linia	Stężenie m%	Stężenie m% Błqd	Stężenie at%	Stężenie at% Błqd
C K	19.85	+/- 0.98	47.02	+/- 2.31
O K	9.43	+/- 0.57	16.76	+/- 1.02
Si K	0.28	+/- 0.03	0.28	+/- 0.03
Cr K	0.61	+/- 0.05	0.33	+/- 0.03
Fe K	69.69	+/- 0.32	35.50	+/- 0.16
Razem	100.00		100.00	

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej walca przedstawione powyżej pokazują, że pierwiastkami o zdecydowanie najwyższych stężeniach występowania w strukturze walca są żelazo oraz węgiel. Większość wykrytego węgla pochodzi najprawdopodobniej, podobnie jak przy analizie składu trzpienia, z różnego typu zanieczyszczeń, w związku z czym stosunkowo uzasadnione wydaje się stwierdzenie, iż badany materiał jest stalą węglową. Ponadto można założyć występowanie znacznej ilości tlenków na jego powierzchni.

5.2. Pomiar twardości badanego kompozytu metodą Vickersa

Wyniki pomiaru twardości kompozytu metodą Vickersa, przy obciążeniu wgłębnika rzędu 1 kg, zostały przedstawione w poniższej tabeli.

Tab. 15. Wyniki pomiaru twardości Vickersa próbki Cu /CaF₂ przy obciążeniu 1kg oraz ich przeliczenie na jednostki SI

L.p. odcisku	Wynik pomiaru twardości	
	HV1	MPa
1	76,9	754,2
2	75,7	742,4
3	71,3	699,2
4	74,3	728,7
Średnia	74,6	731,1

Na narożach odcisku nie wystąpiły pęknięcia, co oznacza, że materiał charakteryzuje stosunkowo dobrymi właściwościami plastycznymi. Jego średnia twardość wynosi ok. 75 HV1, a po przeliczeniu na jednostki SI, 731 MPa.

Wartość ta jest wyższa w porównaniu z testem właściwości fizycznych wykonanym na próbce z badanego kompozytu przez stronę ukraińską i wynoszącym 519-625 MPa. Niemniej jednak należy zaznaczyć, że poprzedni pomiar został wykonany w skali Brinella, w związku z czym porównywanie jego wartości z wynikiem twardości HV, nawet po przeliczeniu ich na MPa, nie jest w pełni uzasadnione z fizycznego punktu widzenia.

5.3. Pomiar mikrotwardości badanego kompozytu metodą Vickersa

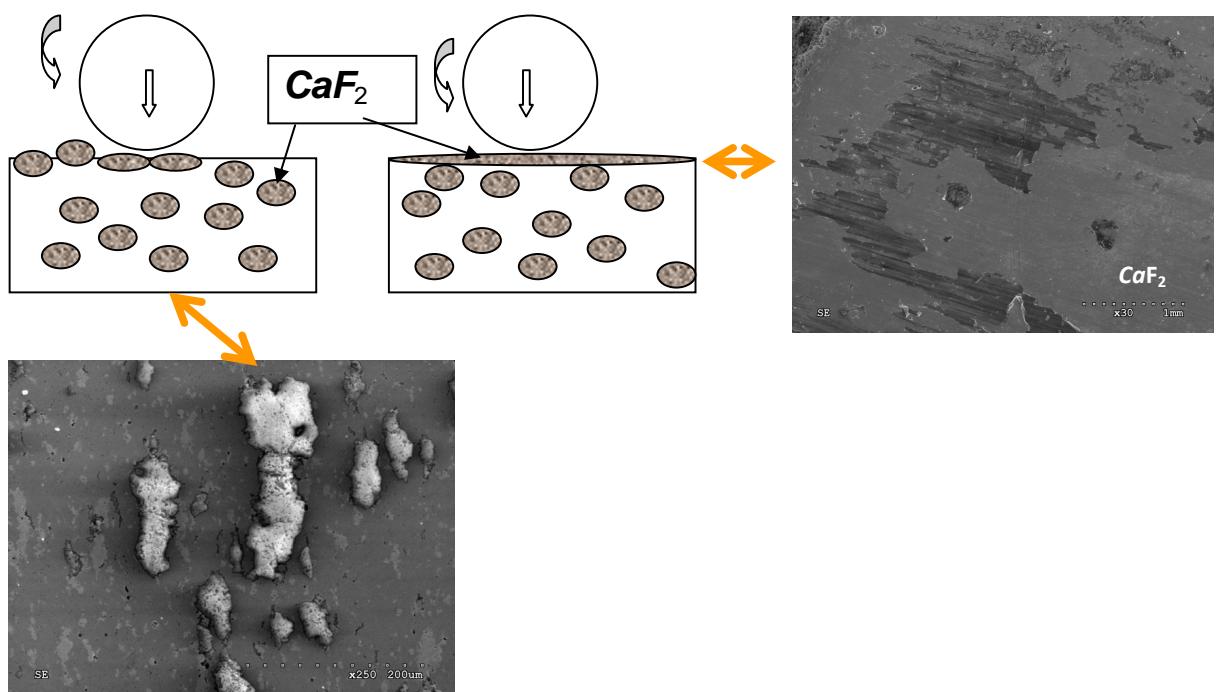
Wyniki pomiaru mikrotwardości osnowy kompozytu oraz cząstek CaF₂ metodą Vickersa, przy obciążeniu wgłębnika rzędu 100 g, zostały przedstawione w poniższej tabeli.

Tab. 16. Wyniki pomiaru mikrotwardości Vickersa osnowy oraz cząstek smaru stałego próbki Cu/CaF₂ przy obciążeniu 100g

L.p. odcisku	Przedmiot badania	Mikrotwardość HV0.1	Średnia
1	Osnowa	89,9	88,7
2		87,4	
3	CaF ₂	149,4	149,4

Główym celem pomiaru mikrotwardości było jakościowe zbadanie różnicy twardości pomiędzy osnową, a cząstkami smaru stałego. Zgodnie z przypuszczeniami okazuje się, że twardość cząstek CaF₂ jest znacznie wyższa, co potwierdza mechanizm samosmarowania badanego kompozytu zaproponowany wcześniej. Z danych literaturowych twardość kryształu CaF₂ wynosi 170 kg/mm² przy obciążeniu 50g [20] oraz 158,3 w skali Knoppa [38]. Po skorzystaniu z kalkulatorów przeliczających wartości pomiędzy różnymi skalami twardości [39, 40] szacujemy ją na odpowiednio 173,3 oraz 145 w skali Vickersa, bez wyróżnienia wielkości obciążenia- ma ono nieznaczny wpływ na wynik makrotwardości HV. Ponieważ wartość mikrotwardości jest większa niż wartość twardości i rośnie wraz ze zmniejszaniem wielkości obciążenia, w celu porównania z wynikiem pomiaru pierwszą z wyliczonych wielkości należy nieco pomniejszyć, a drugą nieco powiększyć. W efekcie daje to bardzo podobny rezultat liczbowy i potwierdza wiarygodność przeprowadzonego testu mikrotwardości.

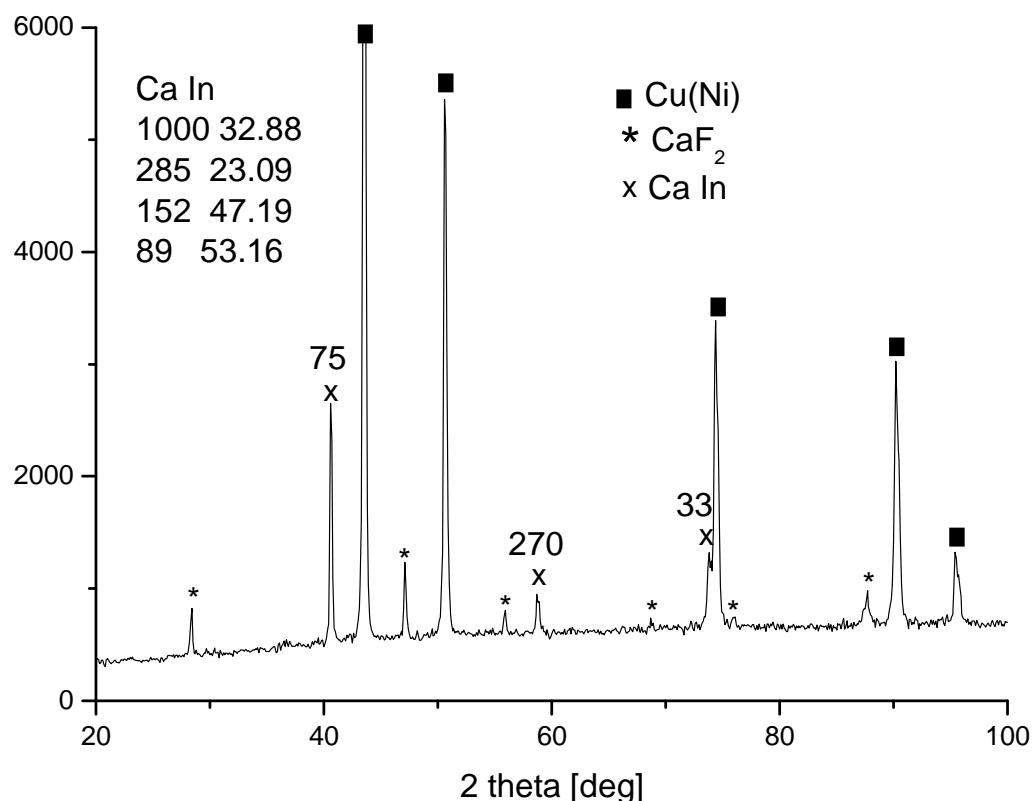
W sposób graficzny mechanizm formowania się tribofilmu przedstawia rysunek 40. Znajduje się na nim także obraz mikrostruktury SEM, potwierdzający istnienie zwartej warstwy powierzchniowej CaF_2 na badanej próbce kompozytowej.



Rys. 40. Mechanizm samosmarowania kompozytu w wyniku tworzenia się warstwy tribofilmu CaF_2 na powierzchni trącej

5.4. Rentgenowska analiza fazowa badanej próbki

W celu poznania struktury fazowej próbki kompozytu Cu z cząstkami smaru stałego CaF₂ przeprowadzono badanie rentgenowskiej analizy fazowej, którego wynik przedstawia rysunek 41.

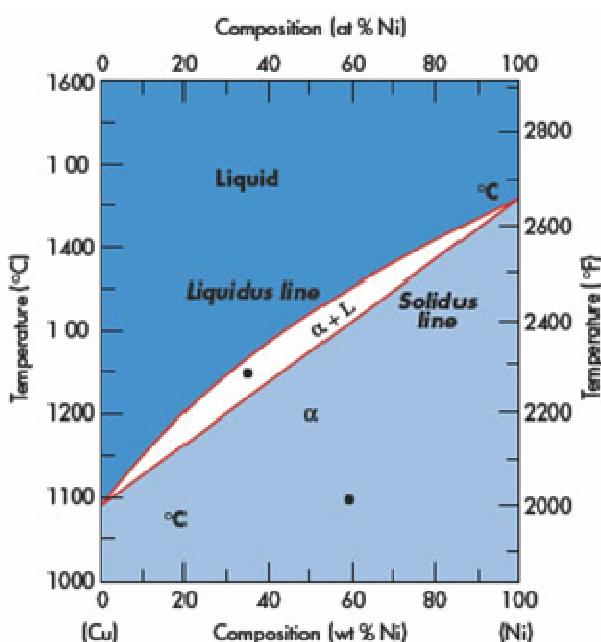


Rys. 41. Diagram dyfrakcji rentgenowskiej podczas analizy fazowej próbki Cu/CaF₂

Zidentyfikowano obecność trzech następujących składników fazowych w materiale:

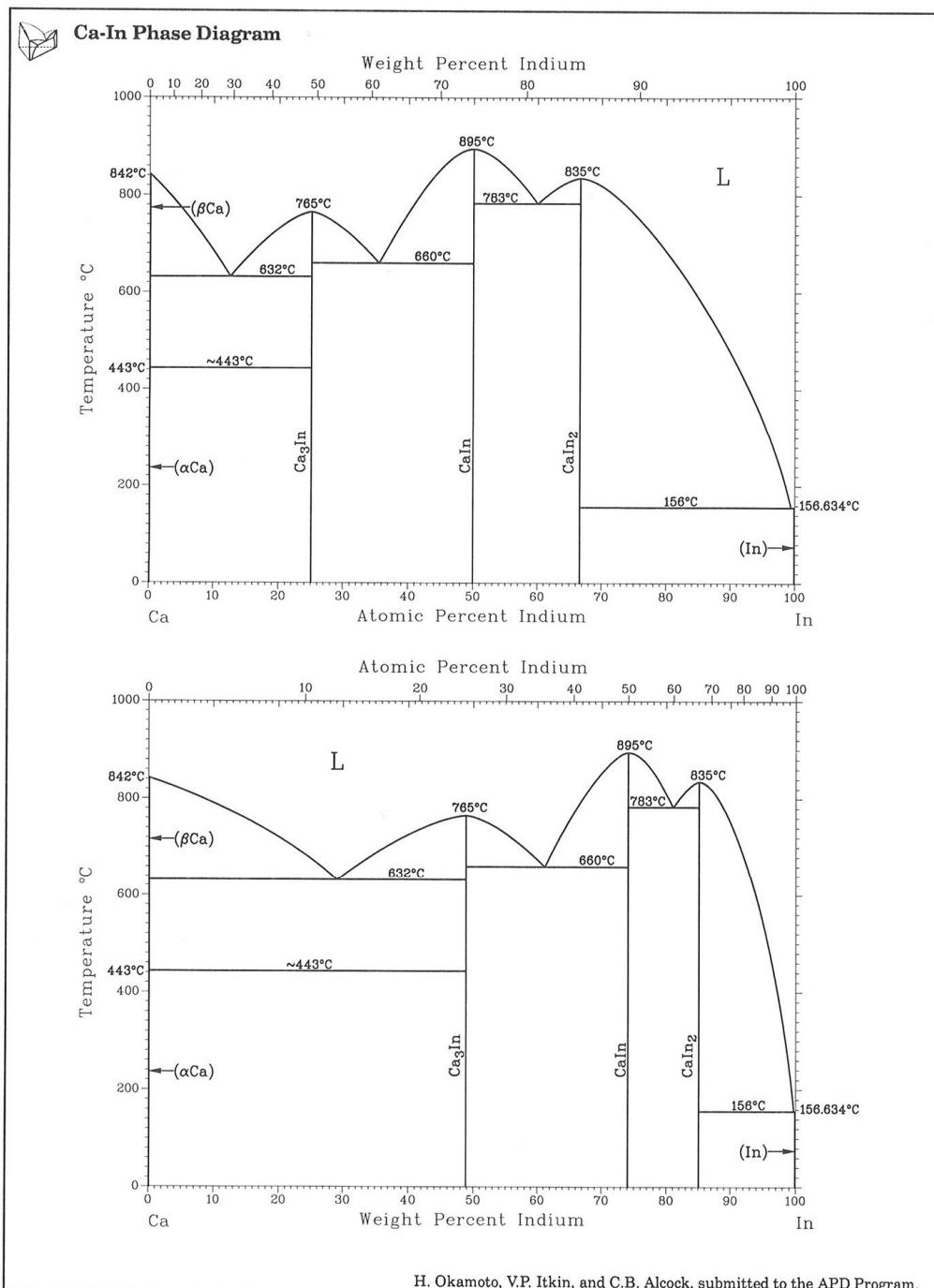
- roztwór stały Ni w Cu,
- fluorek wapnia (CaF₂),
- związek intermetaliczny wapnia oraz indu (CaIn).

Występowanie roztworu stałego Cu (Ni) wynika z układu równowagi tych dwóch pierwiastków, który wykazuje idealną, wzajemną rozpuszczalność. Zatem dla składu zawierającego 5% wag. niklu również mamy do czynienia z fazą α , tak jak na rys. 42, czyli z miedzioniklem MN5. Gwarantuje to wysoką odporność korozyjną materiału.



Rys. 42. Wykres fazowy układu Cu-Ni w procentach atomowych (górnna skala) oraz wagowych (dolna skala) [41]

Stwierdzono także obecność, pełniącego rolę smaru stałego, fluorku wapnia oraz związku CaIn. Analizując wykres fazowy Ca-In (rys. 43) można stwierdzić, iż CaIn występuje dla składu 50% Ca – 50% In w stężeniu atomowym lub 74% Ca- 26% In w stężeniu wagowym, aż do temperatury 895°C. Temperatura spiekania kompozytu wynosiła 820-870°C, a temperatura pracy podczas próby ścieralności 280°C, zatem nie doszło do krystalizacji CaIn z cieczy. Niemniej jednak podczas spiekania możliwe jest dyfuzyjne przemieszczanie atomów substancji prostych i formowanie związków. Trudno również w sposób absolutny odrzucić wystąpienie błędu ludzkiego, polegającego na niedotrzymaniu reżimu technologicznego i spiekaniu w temperaturze wyższej od 895°C. Obecność wapnia oraz indu wynika najprawdopodobniej z zanieczyszczenia proszków wyjściowych, w szczególności proszek smaru stałego może być zanieczyszczony Ca poprzez użycie niestechiometrycznej ilości tego pierwiastka w trakcie syntezy CaCO_3 - prefabrykatu CaF_2 .



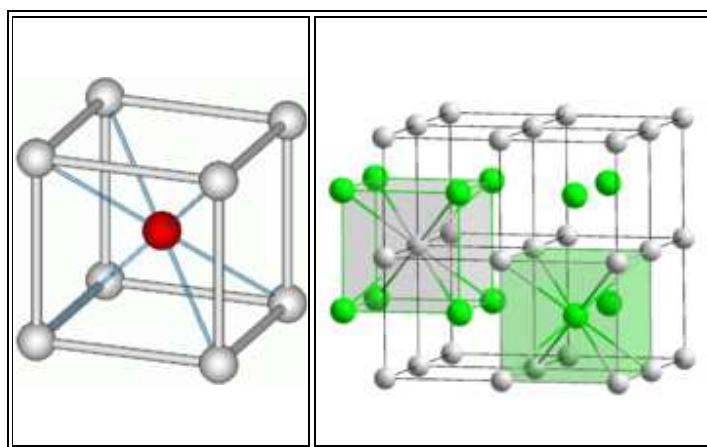
Rys. 43. Wykres fazowy układu Ca-In w procentach atomowych (wykres górny) oraz wagowych (wykres dolny) [42]

Dane odnośnie struktury krystalicznej CaIn znajdują się w tabeli 17.

Tab.17. Struktura krystaliczna CaIn [42]

Faza	Skład at.% In	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Typ sieci	Prototyp	Parametr sieci [Å]
CaIn	50	cP2	$Pm\bar{3}m$	B2	CsCl	3.856

CaIn jest związkiem intermetalicznym o regularnej przestrzennie centrowanej sieci krystalicznej, z atomem wapnia wewnątrz komórki elementarnej oraz atomami indu na jej narożach. Podobna struktura występuje dla wielu faz intermetalicznych, a jej wzorem jest przedstawiona na rys. 44 struktura chlorku cezu.



Rys. 44. Model komórki elementarnej CsCl oraz regularnej koordynacji atomów Cs i Cl [43]

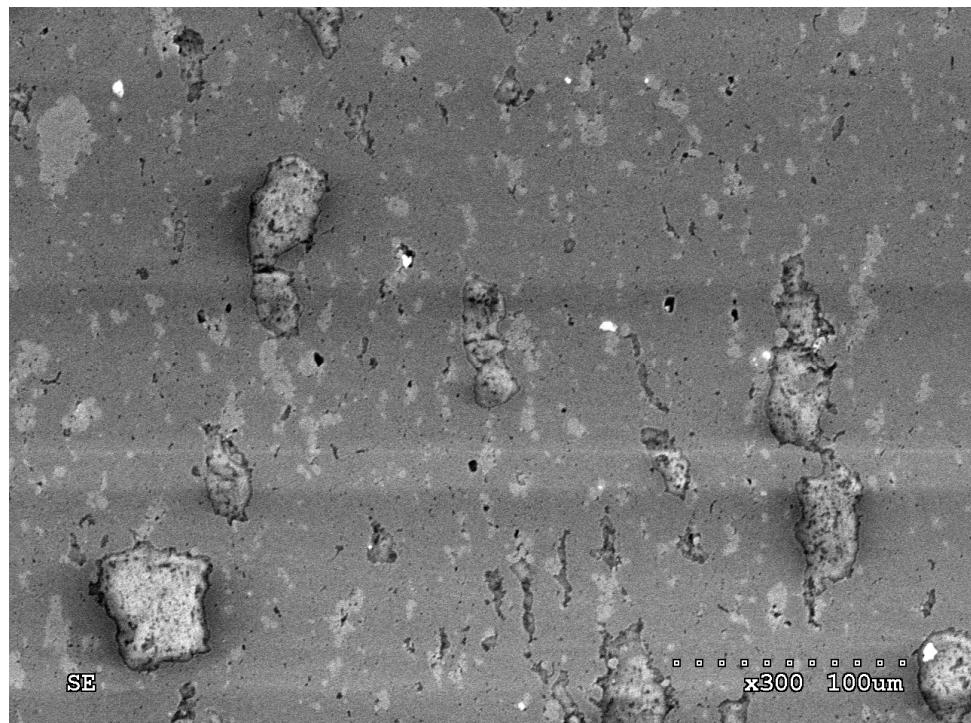
Omawiany związek nie znalazł szerszego zastosowania praktycznego, w związku z tym wyjątkowo trudno dostępne są szczegółowe dane odnośnie jego właściwości fizycznych i chemicznych. Można jedynie określić jego masę molową (154,9 g/mol), temperaturę topnienia (895°C – z układu równowagi Ca-In) oraz założyć jego znaczną kruchość (tak jak dla większości związków intermetalicznych). Analiza własności CaIn wskazuje, że jego obecność w strukturze badanej próbki jest niepożądana. Twarde i kruche cząstki tego związku będą uwolnione na powierzchnię razem z cząstками CaF_2 . W trakcie pracy CaIn będzie się kruszył i działał jak ścierniwo, co zaburzy proces tworzenia się tribofilmu.

5.5. Komputerowa analiza obrazu

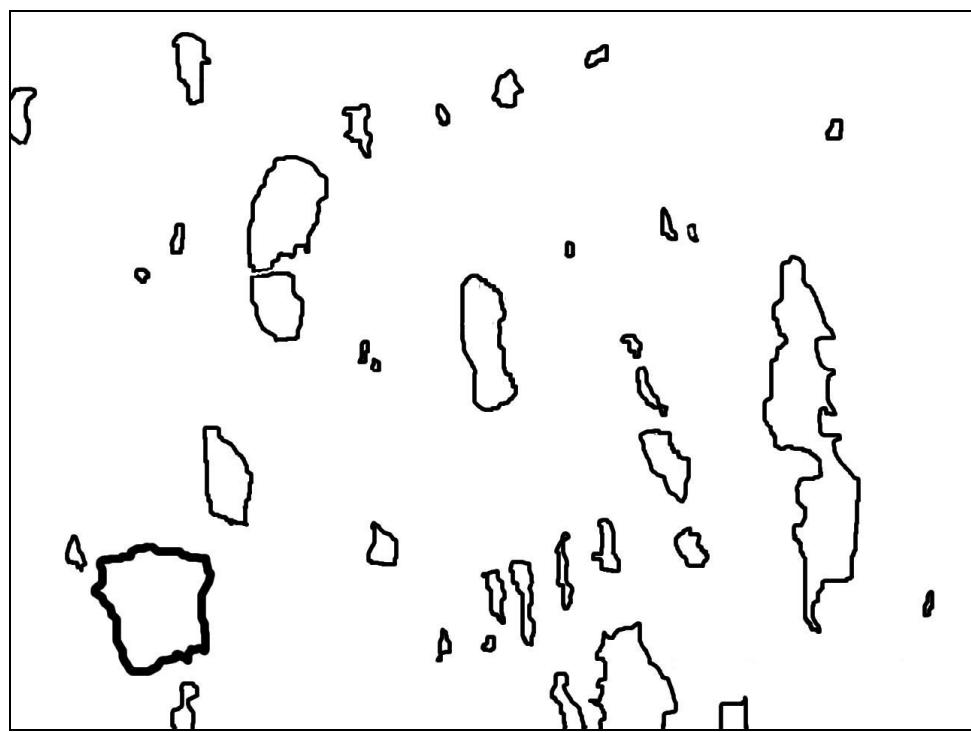
Rozdział ten zawiera obrazy powstałe w wyniku obróbki analizowanych fragmentów mikrostruktury, tabelaryczne i graficzne przedstawienie wartości uzyskanych na drodze komputerowej analizy obrazu oraz ich interpretację. Do analizy wytypowano zdjęcia SEM. Dobór oparto o optymalne powiększenie, przy którym widoczne były cząstki CaF₂. Wybrane zdjęcia oznaczono kolejnymi literami alfabetu od a.) do d.).

5.5.1. Obróbka graficzna obrazów mikrostruktury badanej próbki

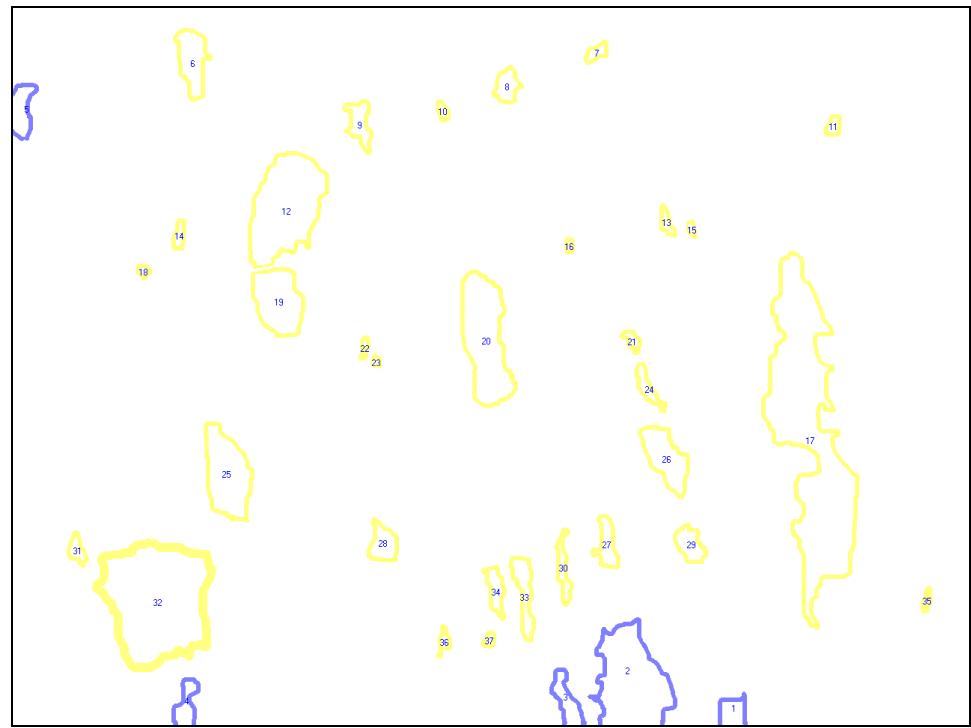
Poniżej zostały przedstawione dla każdego z poddanych analizie obrazów mikrostruktury kolejno obrys cząstek smaru stałego oraz ich numeracja wykonana przez program MicroMeter.



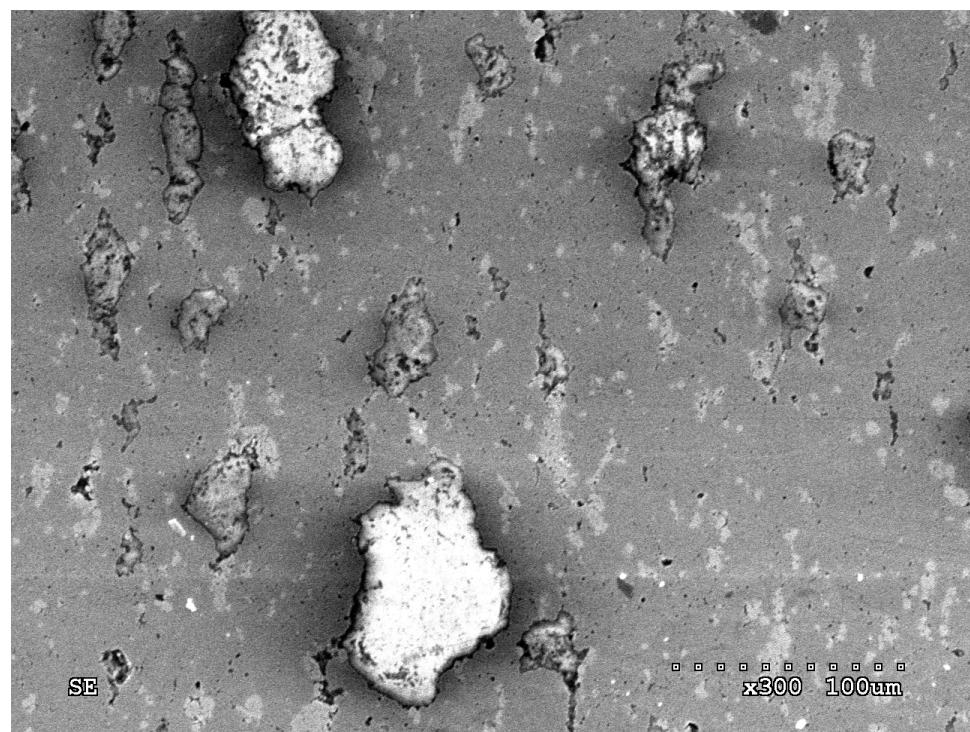
Rys. 45. Obraz mikrostruktury próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu z widocznymi cząstками CaF₂ (powiększenie x300) użyty do komputerowej analizy obrazu jako zdjęcie a.)



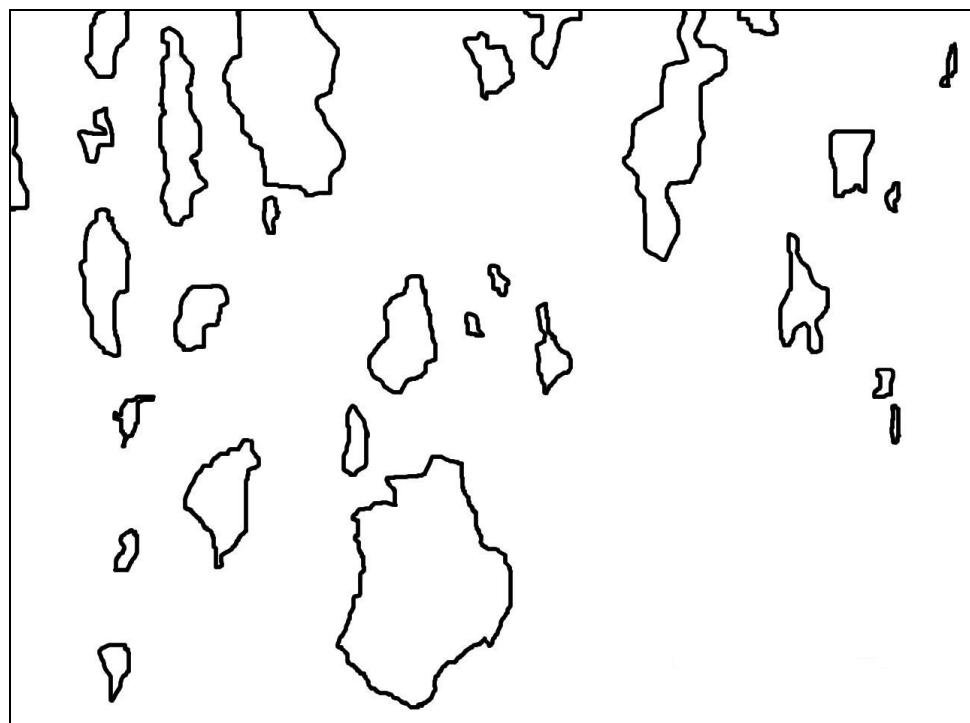
Rys. 46. Obrysczęstek CaF₂ ze zdjęcia a.) wykonane w programie GIMP 2



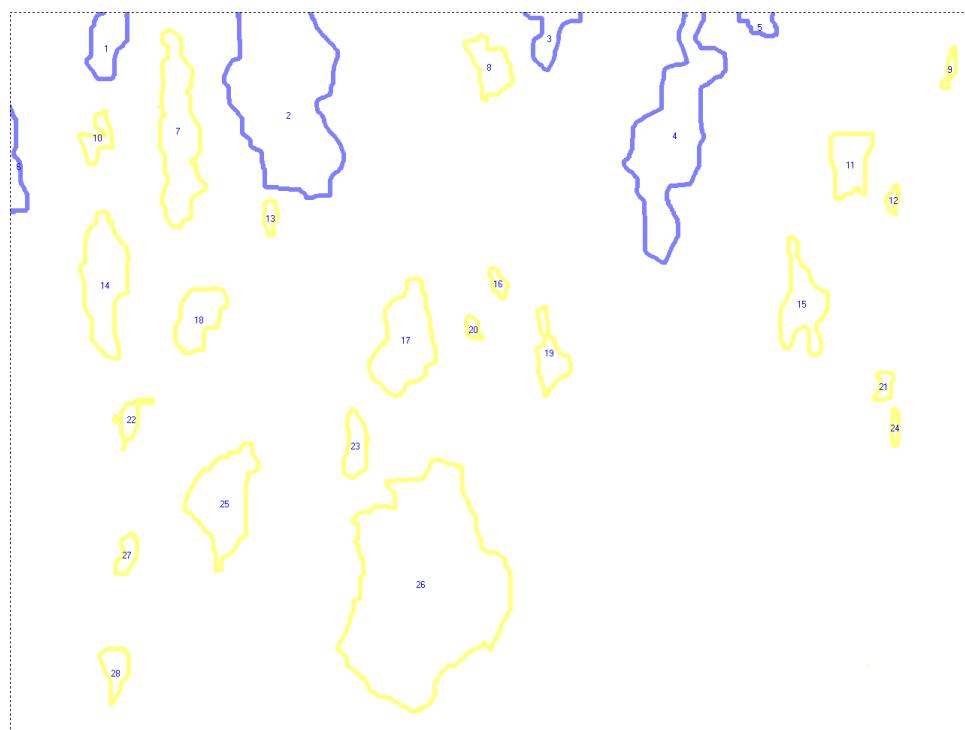
Rys. 47. Numeracja poszczególnych cząstek CaF₂ wykonana w wyniku analizy w programie MicroMeter v.086b obrobionego graficznie zdjęcia a.)



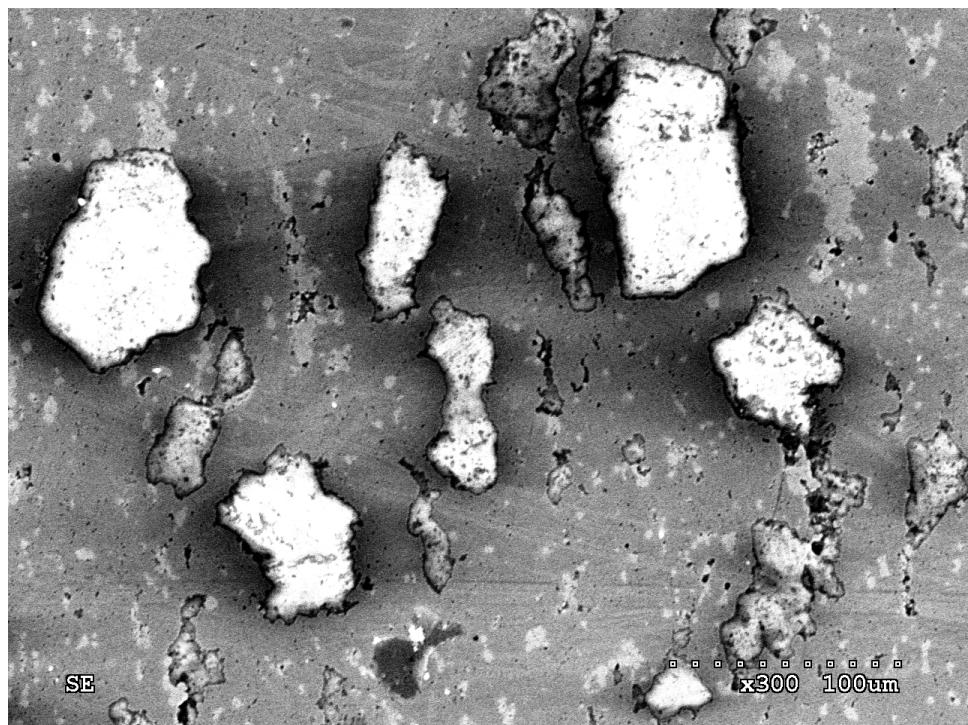
Rys. 48. Obraz mikrostruktury próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu z widocznymi częstками CaF₂ (powiększenie x300) użyty do komputerowej analizy obrazu jako zdjęcie b.)



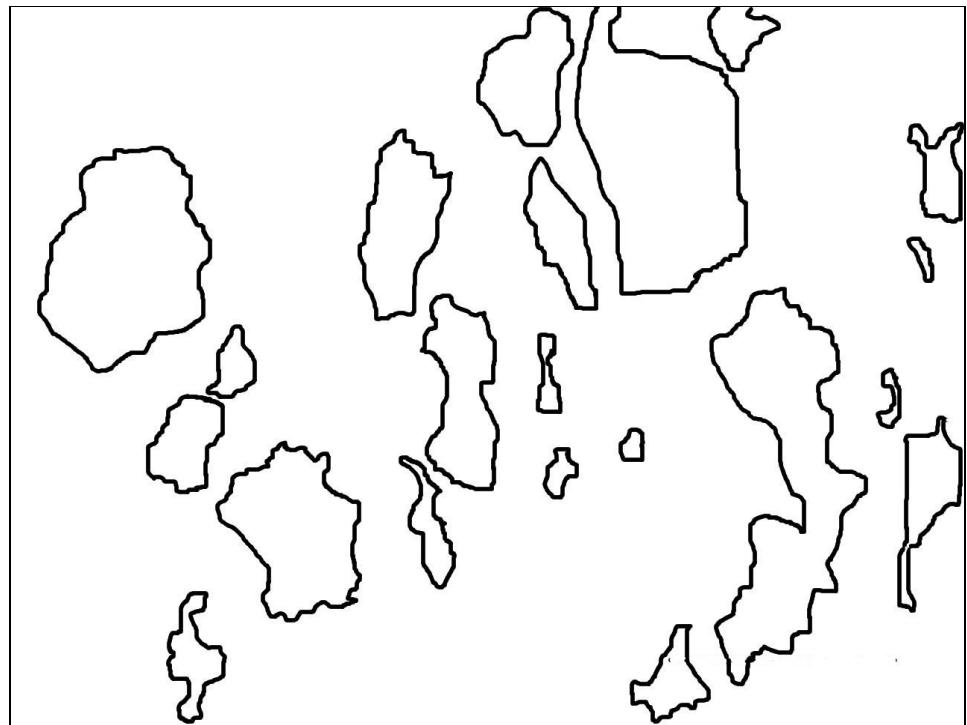
Rys. 49. Obrysły częstek CaF₂ ze zdjęcia b.) wykonane w programie GIMP 2



Rys. 50. Numeracja poszczególnych cząstek CaF₂ wykonana w wyniku analizy w programie MicroMeter v.086b obrobionego graficznie zdjęcia b.)



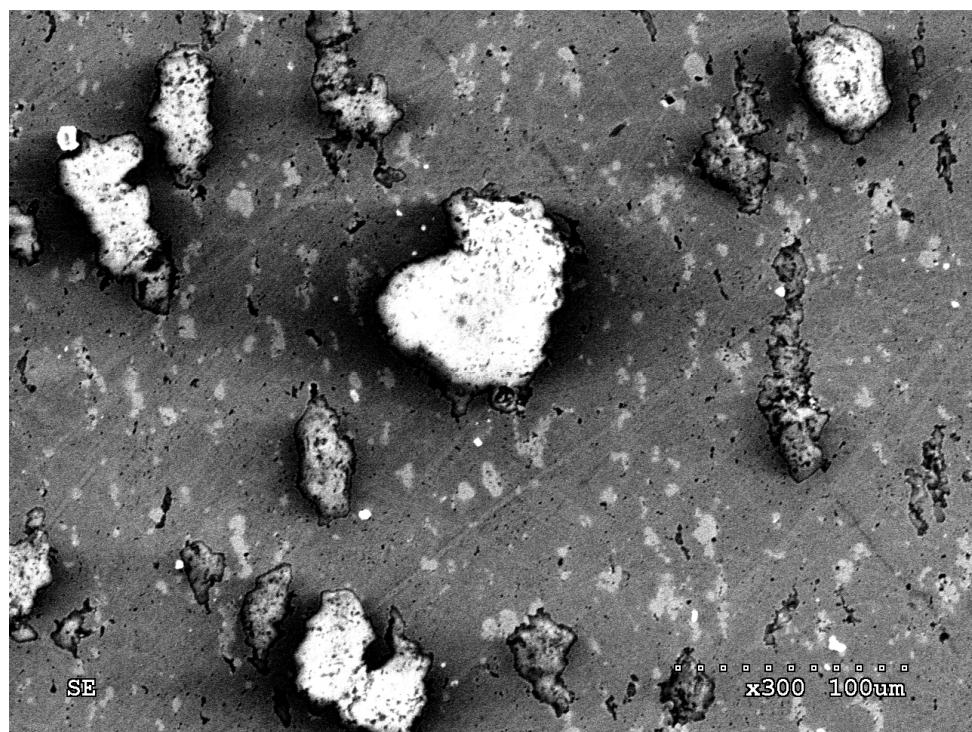
Rys. 51. Obraz mikrostruktury próbki Cu/CaF₂ po szlifowaniu z widocznymi cząstками CaF₂ (powiększenie x300) użyty do komputerowej analizy obrazu jako zdjęcie c.)



Rys. 52. Obrysczę częściek CaF₂ ze zdjęcia c.) wykonane w programie GIMP 2



Rys. 53. Numeracja poszczególnych częściek CaF₂ wykonana w wyniku analizy w programie MicroMeter v.086b obrobionego graficznie zdjęcia c.)



Rys. 54. Obraz mikrostruktury próbki stop Cu/CaF₂ po szlifowaniu z widocznymi częstками CaF₂ (powiększenie x300) użyty do komputerowej analizy obrazu jako zdjęcie d.)



Rys. 55. Obrysy częstek CaF₂ ze zdjęcia d.) wykonane w programie GIMP 2



Rys. 56. Numeracja poszczególnych cząstek CaF₂ wykonana w wyniku analizy w programie MicroMeter v.086b obrobionego graficznie zdjęcia d.)

5.5.2. Analiza statystyczna całej populacji danych

W rozdziale tym określono miary tendencji centralnej (średnia, mediana) oraz rozproszenia (odchylenie standardowe) parametrów otrzymanych w programie MicroMeter dla całej badanej populacji cząstek CaF₂, określono wartości parametrów lokalnych i globalnych cząstek smaru stałego (rozdział 4.4.4) wraz z ich opisem statystycznym (rozdział 4.5) oraz wykonano rachunek błędu ich wyznaczenia.

5.5.2.1. Zestaw danych uzyskany za pomocą programu MicroMeter

Tablice oraz diagramy zamieszczone w tym rozdziale charakteryzują kolejno: liczebność, parametry stereologiczne zawarte w tabelach o oznaczeniach porządkowych (1) oraz (2), parametry globalne i rozkład wielkości cząstek CaF₂, dla całej dostępnej w próbie statystycznej populacji danych. Zestaw (1) zawiera dane odnośnie pól przekrojów (A), średnic równoważnych (d₂), współrzędnych środka ciężkości (X_c, Y_c), przekrojów poziomów (d_h) oraz pionowych (d_v).

Rozszerzenie o kolejne parametry stereologiczne znajduje się w zestawie (2) i odnosi się do cięciw minimalnych (d_{\min}), maksymalnych (d_{\max}) oraz kątów ich orientacji ($\angle d_{\min}, \angle d_{\max}$), a także do obwodów (p) i obwodów Cauchy'ego (pC) cząstek CaF_2 . Wielkości te zostały uzyskane bezpośrednio w wyniku analizy programem MicroMeter. W poniższych tabelach numer cząstki składa się z liczby, którą jest ona oznaczona i z litery mówiącej, na którym obrazie mikrostruktury się znajduje.

Tab. 18. Liczebność całej analizowanej populacji cząstek CaF_2

	n	(n)całe	(n)połówki	(n)ćwiartki
Jednostki:	szt.	szt.	szt.	szt.
	106	89	17	0

Tab. 19. Analiza statystyczna parametrów stereologicznych (1) całej badanej populacji cząstek CaF_2

Jednostki:	Nr.	Rodzaj	A µm²	d₂ µm	X_c pix	Y_c pix	d_h µm	d_v µm
Średnia:		Wszystkie	245,62	16,32			23,78	42,08
Odch.std:		Wszystkie	212,48	6,85			17,81	32,63
Średnia:		Całe	241,04	16,12			22,46	40,93
Odch.std:		Całe	213,09	6,89			17,13	32,61
Mediana		Całe	172,77	14,83			17,08	30,87
1	1a	połówka	82,31	10,24	964	935	13,47	15,27
2	2a	połówka	291,71	19,27	822	885	39,74	47,79
3	3a	połówka	132,85	13,01	739	920	16,75	25,78
4	4a	połówka	116,29	12,17	233	925	13,14	21,51
5	5a	połówka	102,16	11,41	19	135	11,99	25,95
6	1b	połówka	162,14	14,37	128	47	20,04	30,38
7	2b	połówka	473,05	24,54	370	136	54,52	82,28
8	3b	połówka	153,78	13,99	717	34	26,60	26,44
9	4b	połówka	611,84	27,91	884	163	46,64	110,52
10	5b	połówka	80,05	10,10	997	19	18,72	11,66
11	6b	połówka	126,60	12,70	11	204	8,70	48,61
12	1c	połówka	378,66	21,96	695	93	43,68	61,58
13	2c	połówka	785,48	31,62	869	197	76,86	126,62
14	3c	połówka	190,73	15,58	979	41	32,85	28,74
15	1d	połówka	548,19	26,42	470	856	62,73	63,56
16	2d	połówka	232,70	17,21	34	746	19,54	61,75
17	3d	połówka	113,98	12,05	26	299	15,60	29,56
1	4d	całe	339,55	20,79	1108	88	42,04	54,52
2	5d	całe	357,03	21,32	232	137	32,52	63,72
3	6d	całe	50,97	8,06	1206	62	6,57	11,50
4	7d	całe	405,09	22,71	969	171	34,49	71,60
5	8d	całe	536,54	26,14	146	270	50,58	79,81

6	9d	café	141,59	13,43	1239	196	12,81	26,60
7	10d	café	725,93	30,40	623	383	86,05	105,10
8	11d	café	581,47	27,21	1038	468	33,17	106,75
9	12d	café	309,18	19,84	416	598	27,26	58,46
10	13d	café	201,95	16,04	1227	615	15,11	42,04
11	14d	café	132,85	13,01	1200	653	10,51	31,20
12	15d	café	172,77	14,83	255	741	21,68	28,58
13	16d	café	270,89	18,57	341	805	23,98	49,60
14	17d	café	151,46	13,89	1023	804	17,74	28,58
15	18d	café	147,90	13,72	84	817	19,05	25,95
16	19d	café	283,51	19,00	710	861	30,87	48,61
17	20d	café	227,25	17,01	898	902	25,95	36,13
18	4c	café	311,94	19,93	1245	213	25,62	45,00
19	5c	café	480,28	24,73	524	288	42,37	84,74
20	6c	café	654,40	28,87	157	333	77,51	100,51
21	7c	café	356,44	21,30	738	307	33,50	67,99
22	8c	café	105,61	11,60	1223	335	12,81	20,69
23	9c	café	1138,30	38,07	1039	641	70,29	175,72
24	10c	café	517,72	25,67	605	515	35,47	87,37
25	11c	café	194,56	15,74	297	479	22,99	33,50
26	12c	café	200,55	15,98	720	490	12,15	36,46
27	13c	café	149,90	13,82	1180	524	11,82	27,26
28	14c	café	294,84	19,38	236	584	35,14	44,34
29	15c	café	461,57	24,24	1222	671	29,23	86,71
30	16c	café	90,35	10,73	834	586	12,15	15,44
31	17c	café	571,39	26,97	384	700	65,03	79,81
32	18c	café	135,07	13,11	737	621	16,42	23,32
33	19c	café	323,53	20,30	560	684	25,95	59,12
34	20c	café	359,29	21,39	244	868	27,26	58,46
35	21c	café	293,60	19,33	885	897	36,13	44,01
36	7b	café	455,20	24,07	223	157	22,33	88,35
37	8b	café	187,17	15,44	637	72	23,32	30,87
38	9b	café	91,37	10,79	1250	75	8,54	20,36
39	10b	café	165,27	14,51	116	166	16,75	25,29
40	11b	café	205,35	16,17	1118	202	20,69	30,55
41	12b	café	66,83	9,22	1175	249	7,88	14,45
42	13b	café	84,85	10,39	346	273	8,54	17,74
43	14b	café	339,55	20,79	126	362	23,32	66,35
44	15b	café	321,38	20,23	1053	387	22,99	53,87
45	16b	café	79,02	10,03	649	360	10,51	15,11
46	17b	café	302,23	19,62	526	435	31,20	53,54
47	18b	café	196,13	15,80	251	408	24,96	30,22
48	19b	café	210,96	16,39	717	452	17,08	41,71
49	20b	café	63,11	8,96	616	421	9,53	11,82
50	21b	café	86,52	10,50	1162	498	10,51	14,45
51	22b	café	142,78	13,48	161	542	19,38	23,98
52	23b	café	156,75	14,13	459	577	12,81	32,52
53	24b	café	78,75	10,01	1177	553	5,58	18,39

54	25b	café	327,31	20,41	285	654	34,49	57,81
55	26b	café	734,07	30,57	546	761	77,84	112,00
56	27b	café	104,75	11,55	155	722	11,82	19,71
57	28b	café	138,73	13,29	140	879	15,11	26,60
58	6a	café	182,10	15,23	241	74	17,74	32,52
59	7a	café	66,94	9,23	781	60	11,17	11,17
60	8a	café	99,84	11,27	661	105	14,78	17,74
61	9a	café	146,93	13,68	464	156	14,12	24,63
62	10a	café	46,98	7,73	575	138	6,90	10,51
63	11a	café	56,48	8,48	1097	158	8,54	10,18
64	12a	café	327,31	20,41	366	271	36,13	51,90
65	13a	café	71,74	9,56	874	286	8,21	15,44
66	14a	café	69,58	9,41	223	304	7,23	14,45
67	15a	café	31,12	6,30	908	296	5,58	8,87
68	16a	café	34,20	6,60	744	318	4,93	8,21
69	17a	café	972,22	35,18	1066	578	43,36	166,85
70	18a	café	38,14	6,97	175	352	7,55	7,55
71	19a	café	196,61	15,82	356	392	24,31	31,53
72	20a	café	334,43	20,64	633	444	25,62	61,42
73	21a	café	65,81	9,15	828	445	10,51	11,50
74	22a	café	48,17	7,83	471	454	5,91	11,17
75	23a	café	29,29	6,11	486	473	5,26	7,23
76	24a	café	118,56	12,29	851	510	14,78	23,32
77	25a	café	251,47	17,89	286	623	22,66	44,67
78	26a	café	191,65	15,62	874	603	23,32	33,17
79	27a	café	139,81	13,34	794	717	13,47	24,63
80	28a	café	117,37	12,22	495	715	14,45	20,36
81	29a	café	113,11	12,00	907	717	16,09	18,39
82	30a	café	161,17	14,33	736	748	9,20	35,14
83	31a	café	79,35	10,05	87	725	10,18	17,08
84	32a	café	772,21	31,36	194	794	54,85	58,79
85	33a	café	193,16	15,68	684	787	12,48	38,43
86	34a	café	125,52	12,64	646	780	11,82	24,96
87	35a	café	51,73	8,12	1222	792	5,58	12,48
88	36a	café	64,57	9,07	577	847	7,55	15,44
89	37a	café	41,86	7,30	637	845	7,23	8,21

Tab. 20 Analiza statystyczna parametrów stereologicznych (2) całej badanej populacji cząstek CaF₂

	Nr.	Rodzaj	d_{min}	<d_{min}	d_{max}	<d_{max}	p	pC
Jednostki:			µm	deg	µm	deg	µm	µm
Średnia:		Wszystkie	21,84	73	43,86	92	221,58	107,86
Odch.std:		Wszystkie	16,96	76	32,96	23	191,78	78,53
Średnia:		Całe	20,74	72,27	42,37	90,82	216,49	104,27
Odch.std:		Całe	16,43	76,25	32,83	20,97	191,34	77,76
Mediana		Całe	15,46	22,00	32,54	94,00	158,18	80,23
1	1a	połówka	13,14	0	18,85	53	71,92	49,07
2	2a	połówka	37,23	20	51,09	122	266,14	140,45
3	3a	połówka	11,44	21	28,54	118	123,41	65,97
4	4a	połówka	11,74	172	23,02	68	107,26	57,49
5	5a	połówka	11,71	172	26,16	78	95,87	60,46
6	1b	połówka	18,42	172	33,25	65	147,72	80,10
7	2b	połówka	52,43	4	91,11	117	439,19	227,46
8	3b	połówka	24,24	147	30,85	56	145,06	84,02
9	4b	połówka	34,49	164	112,00	80	570,16	246,67
10	5b	połówka	11,50	90	20,78	150	71,54	48,82
11	6b	połówka	8,54	0	48,32	92	111,73	97,88
12	1c	połówka	40,40	169	62,32	80	349,07	162,92
13	2c	połówka	72,66	14	131,92	108	719,79	333,66
14	3c	połówka	28,16	139	32,76	173	178,45	93,93
15	1d	połówka	57,70	53	74,57	123	504,32	199,42
16	2d	połówka	19,38	0	61,62	85	214,03	133,95
17	3d	połówka	15,16	7	30,74	118	104,92	70,55
1	4d	całe	40,73	12	55,54	104	315,92	154,42
2	5d	całe	32,35	3	64,48	81	327,24	157,85
3	6d	całe	6,57	0	11,62	99	46,70	30,63
4	7d	całe	34,49	0	72,04	96	373,11	167,42
5	8d	całe	42,20	15	88,22	115	489,63	214,68
6	9d	całe	11,08	15	27,34	104	119,25	65,39
7	10d	całe	81,48	157	107,13	71	680,65	298,23
8	11d	całe	32,62	9	106,81	92	531,91	237,28
9	12d	całe	27,17	4	58,83	96	284,03	141,12
10	13d	całe	14,37	8	42,07	92	189,90	95,90
11	14d	całe	8,37	7	31,83	102	131,33	70,06
12	15d	całe	21,10	11	29,54	107	158,18	80,23
13	16d	całe	22,89	168	50,53	77	247,76	120,45
14	17d	całe	9,66	146	31,06	64	134,95	70,69
15	18d	całe	15,99	164	26,56	78	135,49	70,11
16	19d	całe	30,42	27	49,31	100	266,76	125,38
17	20d	całe	25,68	5	37,30	75	206,43	98,78
18	4c	całe	25,58	179	48,26	118	285,40	127,06
19	5c	całe	35,89	167	85,66	82	439,50	205,19
20	6c	całe	74,43	168	104,61	74	610,31	281,47
21	7c	całe	25,91	20	72,47	110	332,38	161,98

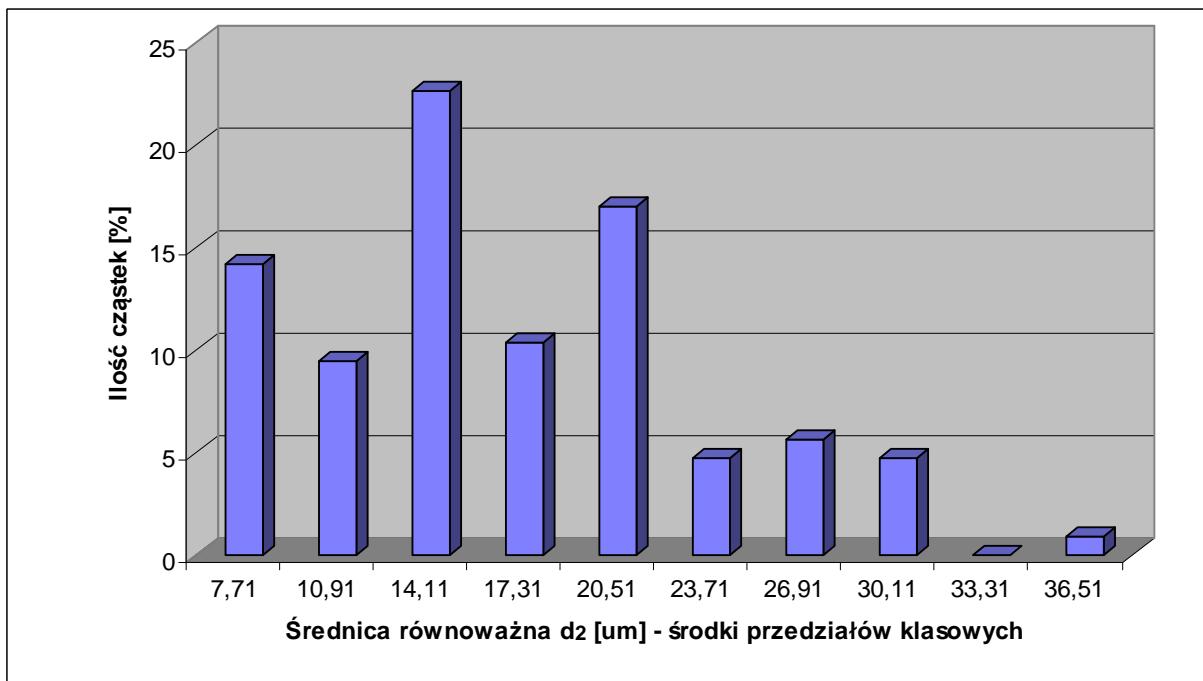
22	8	café	9,32	24	22,55	116	99,18	54,34
23	9	café	69,46	1	176,98	83	1058,08	408,54
24	10	café	34,30	2	90,12	104	474,60	214,00
25	11	café	21,15	164	34,77	66	179,95	90,60
26	12	café	12,15	0	37,62	104	174,97	90,81
27	13	café	11,82	0	27,36	85	133,46	66,11
28	14	café	31,96	162	46,22	43	266,88	128,97
29	15	café	27,63	177	87,86	81	418,84	197,12
30	16	café	12,12	178	16,67	62	82,92	47,55
31	17	café	59,99	27	79,99	94	531,62	230,34
32	18	café	15,46	156	24,35	73	124,34	63,69
33	19	café	18,85	13	61,75	107	297,84	137,41
34	20	café	27,19	178	59,09	82	331,32	139,41
35	21	café	32,74	142	46,90	70	272,72	125,37
36	7b	café	21,95	2	88,53	94	417,45	193,60
37	8	café	18,76	18	31,02	96	170,11	84,28
38	9	café	7,08	165	21,23	73	73,07	48,92
39	10	café	16,68	13	26,53	70	151,77	66,84
40	11	café	20,69	0	34,80	60	180,39	92,94
41	12	café	7,77	170	14,64	81	59,41	37,08
42	13	café	8,54	0	17,85	83	77,66	44,57
43	14	café	23,24	178	66,74	96	309,21	150,58
44	15	café	22,83	174	55,31	103	297,40	129,93
45	16	café	9,37	36	16,53	114	72,45	41,21
46	17	café	30,09	163	54,84	77	279,02	134,69
47	18	café	20,94	156	34,40	59	178,58	89,76
48	19	café	16,80	4	41,73	92	188,81	96,60
49	20	café	8,31	19	13,87	125	57,44	35,84
50	21	café	9,64	173	16,43	59	78,35	44,48
51	22	café	13,67	149	27,75	59	114,34	68,01
52	23	café	12,36	177	32,54	92	143,67	76,46
53	24	café	5,57	1	18,44	94	63,56	42,84
54	25	café	31,20	169	59,62	74	298,38	143,46
55	26	café	75,55	173	112,85	83	677,17	296,72
56	27	café	10,64	168	21,22	63	96,55	52,89
57	28	café	14,89	13	27,34	76	125,88	69,06
58	6a	café	16,55	9	33,06	101	161,90	82,65
59	7	café	8,31	116	14,38	48	61,24	36,91
60	8	café	13,61	164	18,12	74	92,69	50,73
61	9	café	13,45	5	25,64	115	131,14	65,76
62	10	café	6,52	20	11,15	110	42,42	28,79
63	11	café	8,41	174	11,96	54	50,75	32,65
64	12	café	32,22	162	55,62	61	303,31	143,80
65	13	café	7,66	22	16,58	112	64,04	39,67
66	14	café	7,07	176	15,20	72	62,65	38,33
67	15	café	5,01	12	9,28	108	34,33	24,35
68	16	café	4,93	0	8,39	102	31,19	23,05
69	17	café	38,48	10	167,32	94	887,05	355,09

70	18	całe	6,93	45	8,32	121	34,49	24,73
71	19	całe	23,17	20	35,14	127	182,82	94,38
72	20	całe	22,50	8	62,11	99	302,72	147,42
73	21	całe	7,94	38	13,14	125	56,56	35,11
74	22	całe	5,39	172	11,77	71	36,52	29,84
75	23	całe	5,26	0	7,73	112	26,40	21,38
76	24	całe	9,41	29	25,80	119	102,89	59,67
77	25	całe	22,13	3	48,36	113	225,81	114,52
78	26	całe	18,02	36	36,71	120	179,29	89,37
79	27	całe	13,21	10	25,70	107	124,57	64,18
80	28	całe	14,45	0	22,55	118	105,56	59,13
81	29	całe	13,26	24	19,94	113	103,74	54,67
82	30	całe	8,41	4	35,17	92	135,80	77,33
83	31	całe	9,24	20	17,55	103	72,61	42,94
84	32	całe	54,31	176	64,11	140	380,54	187,85
85	33	całe	11,05	10	39,38	103	174,69	89,57
86	34	całe	9,99	13	25,42	112	107,59	61,53
87	35	całe	5,58	0	12,93	74	37,34	31,17
88	36	całe	7,10	173	15,73	79	53,15	38,27
89	37	całe	6,97	151	9,13	54	37,15	25,97

Tab. 21. Parametry globalne cząstek smaru stałego oraz powierzchnia poszczególnych obrazów mikrostruktury

	Zdjęcie	Ac µm²	Vv	Sv 1/µm
	a	132563,18	0,04	0,06
	b	132563,18	0,04	0,06
	c	132563,18	0,05	0,08
	d	132563,18	0,04	0,06
Średnia:			0,04	0,06
Odch.std:			0,006	0,01

Zestaw danych w tab. 21, a w szczególności niskie wartości odchyлеń standardowych, sugerują, że możemy przyjąć za obowiązujące dla badanej próbki: udział objętościowy smaru stałego na poziomie 4% oraz pole powierzchni rozdziału faz w jednostce jednostkowej na poziomie 0,06 1/µm. Ponadto tak niskie wahania wartości Vv dla czterech przypadkowych obszarów pomiaru, w połączeniu z wyglądem obrazów mikrostruktury, wskazują na równomierne rozmieszczenie cząstek CaF₂ w objętości badanej próbki. Na rysunku 57 został przedstawiony rozkład wielkości cząstek CaF₂.

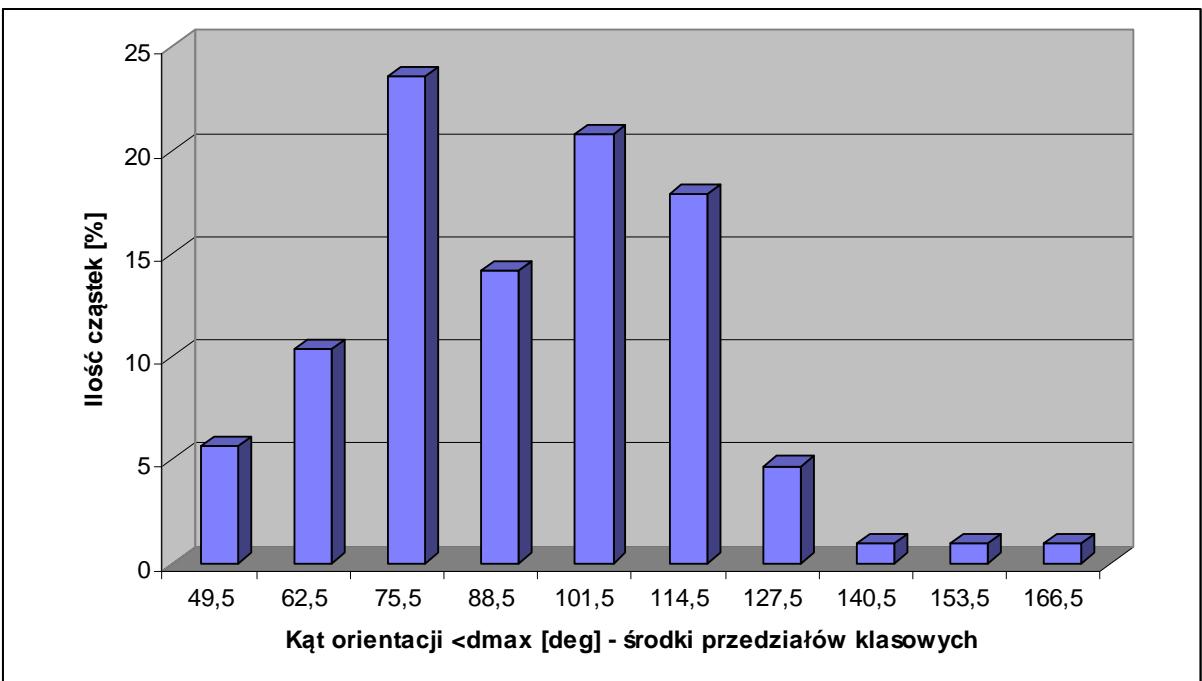


Rys. 57. Rozkład wielkości cząstek CaF_2 reprezentowanej przez ich średnicę równoważną

Z powyższego diagramu można odczytać, iż największa ilość cząstek znajduje się w trzecim przedziale klasowym, czyli zawiera się w zakresie od 12,51 do 15,71 μm . Pomimo wartości maksymalnej równej 38,07 μm , powyżej wartości 22,1 μm (wartość środkowa oraz koniec piątego przedziału) znajduje się zaledwie ok. 16% wszystkich zliczanych elementów. Natomiast wielkości pomiędzy 12,5 μm , a 22,1 μm (przedziały 3-5) posiada, aż 50 % cząstek CaF_2 .

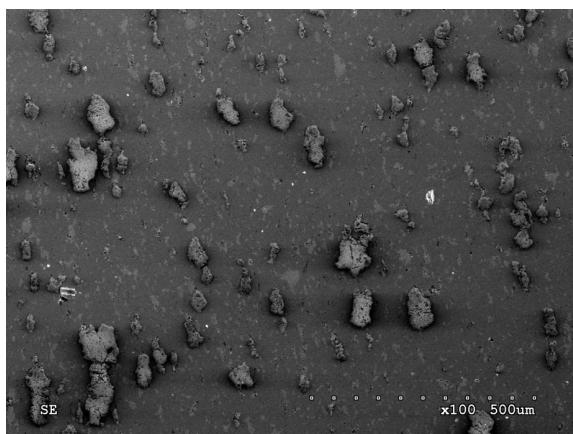
5.5.2.2. Określenie orientacji cząstek CaF_2

W celu określenia orientacji cząstek CaF_2 w badanym materiale należy przeanalizować parametr $\langle d_{\max} \rangle$, ze szczególnym uwzględnieniem częstości występowania jego poszczególnych wartości (rys. 58).



Rys. 58. Rozkład kąta orientacji cząstek CaF_2 reprezentowanego przez parametr $\langle d_{\max} \rangle$

Zarówno średni kąt orientacji równy 92° , jak i mediana tego parametru równa 94° oraz histogram wartości, sugerują, że rozkład orientacji ma charakter zbliżony do normalnego. Rzeczywiście ilość częstek o wartościach przeciętnych zdecydowanie przeważa nad pozostałymi z 76,4% w zakresie od 69° do 121° i 38,7% w zakresie od 95° do 121° . Koncentracja wartości kąta orientacji jest duża, co przykładowo przedstawia rys. 59, niewystarczająca jednak raczej, żeby można było mówić wyłącznie na podstawie tej próby statystycznej o wystąpieniu tekstury morfologicznej cząstek CaF_2 .



Rys. 59. Wydłużenie cząstek CaF_2 w określonym kierunku

5.5.2.3. Wyznaczenie liczności względnej przekrojów częstek CaF₂

Względna liczność przekrojów częstek została wyznaczona, przy zastosowaniu wariantu 2.) określania liczebności (rozdział 4.5), zgodnie z poniższą zależnością [33]:

$$N_A = N(\alpha)/A(\Omega) = (89 + 17 * 0,5)/(4 * Ac) = 0,00018 \text{ 1/ } \mu\text{m}^2$$

gdzie:

N_A – liczność względna przekrojów częstek,

$N(\alpha)$ - liczba przekrojów częstek fazy α na rozpatrywanym obszarze,

$A(\Omega)$ - powierzchnia przekroju obszaru stopu Ω ,

Ac - powierzchnia obrazu mikrostruktury [μm^2] .

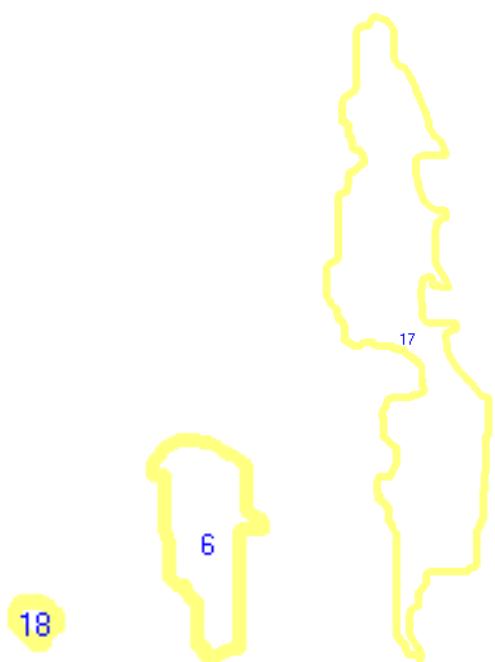
Ponieważ Ac jest w naszym przypadku taka sama dla każdego zdjęcia, w celu uzyskania $A(\Omega)$ należało jedynie pomnożyć ją przez ilość analizowanych obrazów mikrostruktury. Parametr N_A zostanie użyty w późniejszym etapie do obliczenia trójwymiarowego parametru struktury f_3 .

5.5.2.4. Dwuwymiarowe współczynniki kształtu częstek CaF₂

Częstki smaru stałego zostały scharakteryzowane ze względu na kształt za pomocą czterech różnych parametrów. Współczynniki wydłużenia α , okrągłości β oraz współczynnik kształtu ξ oznaczają stopień kolistości lub jej braku, podczas gdy współczynnik topologiczny t zajmuje się oceną wypukłości częstek. Każdy z nich stanowi prostą zależność funkcyjną parametrów uzyskanych bezpośrednio z analizy w programie MicroMeter. Do analizy kształtu wybrano populację całych częstek. Oznaczenia częstek CaF₂ zgodne z numeracją w tabelach 19 i 20.

Współczynnik wydłużenia cząstek CaF₂ (α)

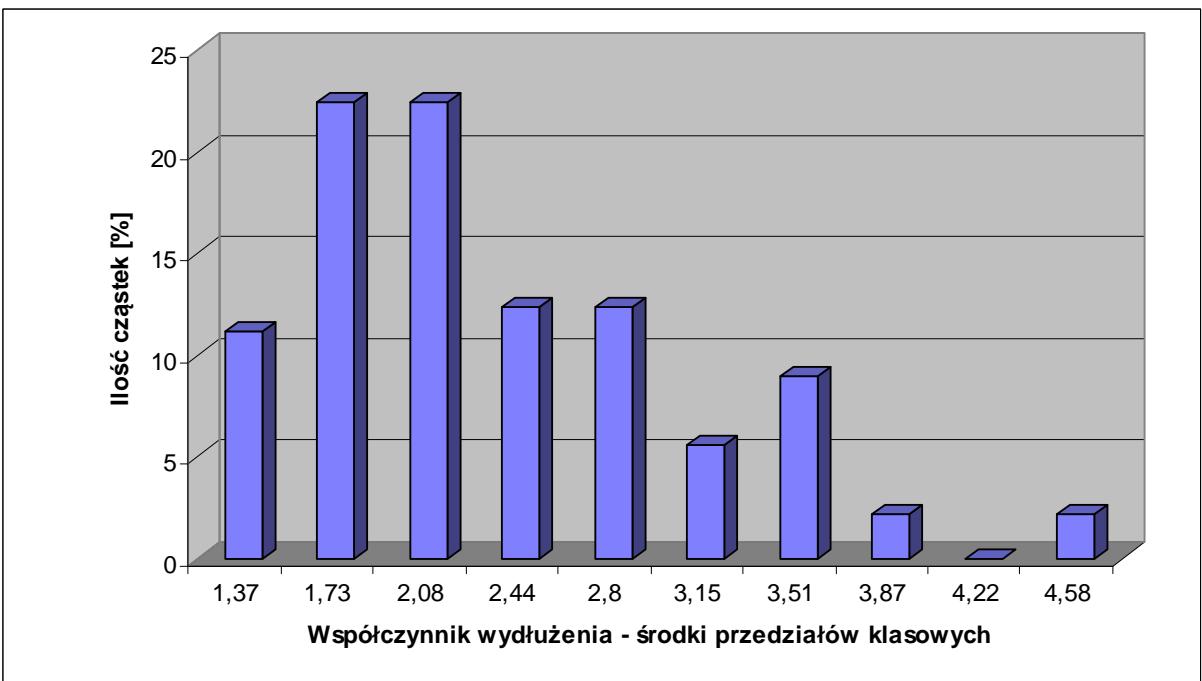
W tabeli 22 zostało przedstawione zestawienie współczynnika określającego stopień wydłużenia cząstki. Zamieszczono również diagramy dotyczące rozkładu wskaźnika α ze względu na ilość cząstek i ze względu na ich udział objętościowy oraz rysunek 60 porównujący kształt cząstek o charakterystycznych wartościach współczynnika wydłużenia. Minimalną wartość tego parametru, równą 1,19, posiada cząstka o oznaczeniu 18a. Analogicznie, maksymalna wartość w wysokości 4,76 jest udziałem cząstki 17a, natomiast wartość najbardziej przeciętna (medianą, zbliżona do średniej) cząstki nr 6 tego samego obrazu mikrostruktury. Im wartość współczynnika bliższa jest jedności, tym kształt cząstki jest bardziej zbliżony do kolistego.



Rys. 60. Kształt cząstek o wartościach charakterystycznych współczynnika wydłużenia.
Od lewej: wartość najniższa, mediana (\approx średniej), wartość najwyższa. Cząstki nie są przedstawione w skali.

Tab. 22. Współczynnik wydłużenia α dla poszczególnych cząstek CaF₂.

I.p	α	45	1,65	Średnia:	2,33
1	2,67	46	2,80	Mediana:	2,17
2	3,02	47	2,18	Odch.std:	0,77
3	1,44	48	2,55		
4	3,17	49	1,55		
5	3,38	50	1,57		
6	2,04	51	2,06		
7	3,52	52	2,30		
8	3,93	53	1,84		
9	2,97	54	2,92		
10	2,62	55	3,69		
11	2,45	56	1,84		
12	1,99	57	2,06		
13	2,72	58	2,17		
14	2,24	59	1,56		
15	1,94	60	1,61		
16	2,60	61	1,87		
17	2,19	62	1,44		
18	2,42	63	1,41		
19	3,46	64	2,72		
20	3,62	65	1,73		
21	3,40	66	1,61		
22	1,94	67	1,47		
23	4,65	68	1,27		
24	3,51	69	4,76		
25	2,21	70	1,19		
26	2,35	71	2,22		
27	1,98	72	3,01		
28	2,39	73	1,44		
29	3,62	74	1,50		
30	1,55	75	1,27		
31	2,97	76	2,10		
32	1,86	77	2,70		
33	3,04	78	2,35		
34	2,76	79	1,93		
35	2,43	80	1,84		
36	3,68	81	1,66		
37	2,01	82	2,46		
38	1,97	83	1,75		
39	1,83	84	2,04		
40	2,15	85	2,51		
41	1,59	86	2,01		
42	1,72	87	1,59		
43	3,21	88	1,73		
44	2,73	89	1,25		



Rys. 61. Rozkład współczynnika wydłużenia ze względu na ilość cząstek CaF₂.



Rys. 62. Rozkład współczynnika wydłużenia ze względu na udział objętościowy cząstek CaF₂.

Na rys. 61 widać, że ilościowo zdecydowanie przeważają elementy o małych współczynnikach wydłużenia α z ponad połową częstek skoncentrowanych w pierwszych trzech przedziałach klasowych. Szczególnie w przedziale 1,54-2,26, zawierającym medianę tej próby, znajduje się aż 45% wszystkich częstek. Można zatem uznać wydłużony kształt, zbliżony do kształtu częstki 6a (rys. 60), za najczęściej występujący. Porównując powyższe diagramy łatwo zauważyc, że udział ilościowy i objętościowy dla tych samych przedziałów współczynnika wydłużenia może mieć zupełnie inną wartość np. udział objętościowy częstek z drugiego przedziału klasowego jest dużo niższy niż ich udział ilościowy, natomiast odwrotny efekt obserwujemy dla wysokich współczynników kształtu. Największa zmiana ma miejsce dla przedziału 3,33-3,69, który jak się okazuje obejmuje największą objętość częstek. Wyniki te sugerują, że pomiędzy wydłużeniem częstek, a ich wielkością występuje silna korelacja dodatnia.

Współczynnik okrągłości częstek CaF₂(β)

Zestawienie wartości współczynnika kształtu β , określającego pomocniczo do współczynnika α stopień wydłużenia częstek, przedstawia tabela 23. Najniższą wartość tego parametru równą 1,38 przejawia częstka 23a (rys. 45), najwyższą równą 8,85 częstka 9c (rys. 51), a wartości średnie: medianę równą 3,39 częstka 15d (rys. 54) oraz średnią równą 3,63 częstka 11c (rys. 51). Im wartość współczynnika bliższa jest jedności, tym kształt częstki jest bardziej zbliżony do kolistego.

Współczynnik kształtu ξ częstek CaF₂

Zestawienie wartości współczynnika kształtu ξ , określającego pomocniczo do współczynnika α stopień wydłużenia częstek, przedstawia tabela 24. Najniższą wartość tego parametru równą 0,001 przejawia częstka 9c (rys. 51), najwyższą równą 0,042 częstka 23a (rys. 45), a wartości średnie: medianę równą 0,0069 częstka 6a (rys. 45) oraz średnią równą 0,0104 częstka 28a (rys. 45). Dla koła wskaźnik posiada wartość 0,0796, każda inna figura będzie miała ξ mniejsze [33].

Tab. 23. Współczynnik okrągłości β dla poszczególnych cząstek CaF₂

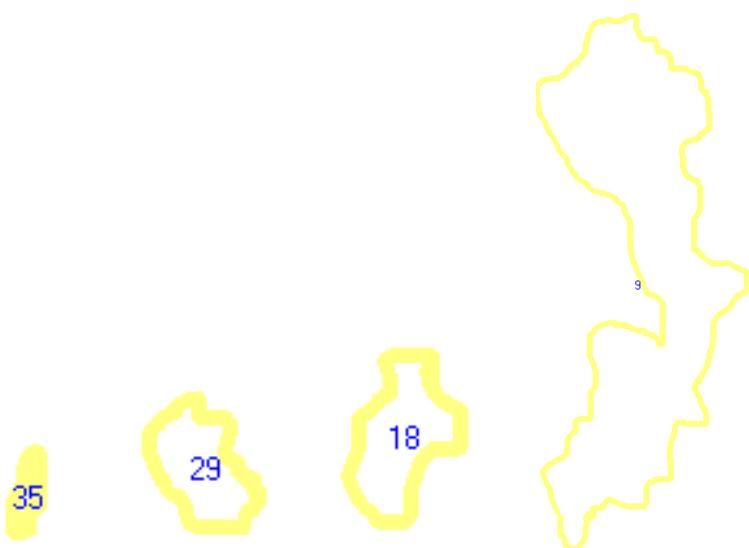
I.p	β	45	2,30	Średnia:	3,63
1	4,84	46	4,53	Mediania:	3,39
2	4,89	47	3,60	Odch.std:	1,58
3	1,85	48	3,67		
4	5,23	49	2,04		
5	5,97	50	2,38		
6	2,83	51	2,70		
7	7,13	52	3,24		
8	6,23	53	2,02		
9	4,56	54	4,65		
10	3,77	55	7,05		
11	3,22	56	2,66		
12	3,40	57	3,02		
13	4,25	58	3,39		
14	3,09	59	2,11		
15	3,14	60	2,62		
16	4,47	61	3,05		
17	3,86	62	1,75		
18	4,56	63	1,91		
19	5,66	64	4,73		
20	6,73	65	2,13		
21	4,97	66	2,12		
22	2,72	67	1,74		
23	8,85	68	1,51		
24	5,89	69	8,03		
25	3,64	70	1,58		
26	3,49	71	3,68		
27	3,08	72	4,67		
28	4,39	73	1,97		
29	5,50	74	1,49		
30	2,46	75	1,38		
31	6,28	76	2,67		
32	3,02	77	4,02		
33	4,67	78	3,66		
34	4,93	79	2,97		
35	4,49	80	2,75		
36	5,52	81	2,75		
37	3,51	82	3,02		
38	2,16	83	2,30		
39	3,33	84	3,86		
40	3,55	85	3,55		
41	2,05	86	2,71		
42	2,38	87	1,47		
43	4,74	88	1,87		
44	4,68	89	1,62		

Tab. 24. Współczynnik ξ dla poszczególnych cząstek CaF₂

I.p	ξ	45	0,0151	Średnia:	0,0104
1	0,0034	46	0,0039	Mediana:	0,0069
2	0,0033	47	0,0062	Odch.std:	0,0092
3	0,0234	48	0,0059		
4	0,0029	49	0,0191		
5	0,0022	50	0,0141		
6	0,0100	51	0,0109		
7	0,0016	52	0,0076		
8	0,0021	53	0,0195		
9	0,0038	54	0,0037		
10	0,0056	55	0,0016		
11	0,0077	56	0,0112		
12	0,0069	57	0,0088		
13	0,0044	58	0,0069		
14	0,0083	59	0,0178		
15	0,0081	60	0,0116		
16	0,0040	61	0,0085		
17	0,0053	62	0,0261		
18	0,0038	63	0,0219		
19	0,0025	64	0,0036		
20	0,0018	65	0,0175		
21	0,0032	66	0,0177		
22	0,0107	67	0,0264		
23	0,0010	68	0,0352		
24	0,0023	69	0,0012		
25	0,0060	70	0,0321		
26	0,0066	71	0,0059		
27	0,0084	72	0,0036		
28	0,0041	73	0,0206		
29	0,0026	74	0,0361		
30	0,0131	75	0,042		
31	0,0020	76	0,0112		
32	0,0087	77	0,0049		
33	0,0036	78	0,0060		
34	0,0033	79	0,0090		
35	0,0039	80	0,0105		
36	0,0026	81	0,0105		
37	0,0065	82	0,0087		
38	0,0171	83	0,0150		
39	0,0072	84	0,0053		
40	0,0063	85	0,0063		
41	0,0189	86	0,0108		
42	0,0141	87	0,0371		
43	0,0036	88	0,0229		
44	0,0036	89	0,0303		

Współczynnik topologiczny określający wypukłość cząstek CaF₂ (t)

Zestawienie wartości współczynnika wypukłości t zostało przedstawione w tabeli 25. Najniższą wartość tego parametru równą 1,1981 posiada cząstka 35a, najwyższą równą 2,5899 cząstka 9c, a wartości średnie: medianę równą 1,9523 cząstka 18c oraz średnią równą 1,9029 cząstka 29a. Dla najbardziej wypukłych cząstek, współczynnik przyjmuje najniższe wartości. Zamieszczono również diagramy dotyczące rozkładu wskaźnika t ze względu na ilość cząstek i ze względu na ich udział objętościowy oraz rysunek 63 porównujący kształt cząstek o charakterystycznych wartościach współczynnika wypukłości.



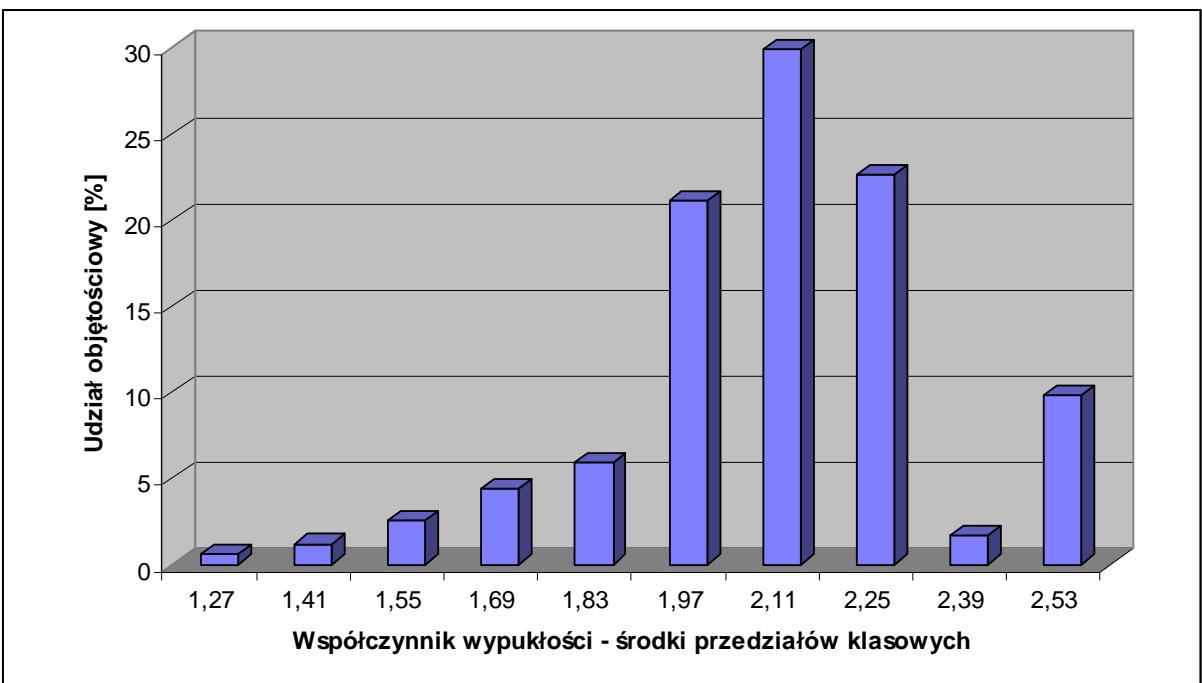
Rys. 63. Kształt cząstek o wartościach charakterystycznych współczynnika wypukłości.
Od lewej: wartość najniższa, średnia, mediana, wartość najwyższa. Cząstki nie są przedstawione w skali.

Tab. 25. Współczynnik wypukłości t dla poszczególnych cząstek CaF₂

I.p	t	45	1,7582	Średnia:	1,9029
1	2,0459	46	2,0715	Mediania:	1,9523
2	2,0731	47	1,9894	Odch.std:	0,2920
3	1,5247	48	1,9545		
4	2,2286	49	1,6027		
5	2,2807	50	1,7615		
6	1,8237	51	1,6811		
7	2,2823	52	1,8789		
8	2,2417	53	1,4836		
9	2,0127	54	2,0799		
10	1,9803	55	2,2822		
11	1,8747	56	1,8255		
12	1,9716	57	1,8227		
13	2,0570	58	1,9590		
14	1,9089	59	1,6591		
15	1,9324	60	1,8269		
16	2,1276	61	1,9941		
17	2,0899	62	1,4733		
18	2,2461	63	1,5545		
19	2,1419	64	2,1092		
20	2,1683	65	1,6144		
21	2,0519	66	1,6346		
22	1,8252	67	1,4098		
23	2,5899	68	1,3533		
24	2,2177	69	2,4981		
25	1,9862	70	1,3942		
26	1,9268	71	1,9371		
27	2,0186	72	2,0535		
28	2,0693	73	1,6112		
29	2,1249	74	1,2240		
30	1,7438	75	1,2345		
31	2,3080	76	1,7242		
32	1,9523	77	1,9718		
33	2,1675	78	2,0062		
34	2,3766	79	1,9409		
35	2,1754	80	1,7854		
36	2,1563	81	1,8977		
37	2,0183	82	1,7561		
38	1,4936	83	1,6910		
39	2,2709	84	2,0258		
40	1,9410	85	1,9503		
41	1,6023	86	1,7485		
42	1,7424	87	1,1981		
43	2,0535	88	1,3889		
44	2,2889	89	1,4301		



Rys. 64. Rozkład współczynnika wypukłości ze względu na ilość częstek CaF_2



Rys. 65. Rozkład współczynnika wypukłości ze względu na udział objętościowy częstek CaF_2

W rozkładzie współczynnika wypukłości ze względu na ilość częstek (rys. 64) wysokość słupków rośnie monotonicznie do pewnej wartości maksymalnej, a następnie również prawie monotonicznie maleje. W zakresie wartości 1,75-2,18, obejmującym przedziały klasowe 5-7, znajduje się 56,2% częstek, w tym częstki o wartościach przeciętnych współczynnika. Analizując różnice pomiędzy charakterystykami $N_{N(t)}$ oraz $V_{V(t)}$ łatwo zauważać, że dla pierwszych sześciu przedziałów klasowych wielkość częstek jest mniejsza niż dla czterech kolejnych. Zakres 2,04-2,59 obejmuje, aż 64,2% objętości częstek, przy jedynie 34,7% ich liczebności. Wyniki sugerują występowanie zależności korelacyjnej dodatniej, pomiędzy wielkością częstek, a ich współczynnikiem wypukłości.

5.5.2.5. Niejednorodność wielkości, kształtu oraz orientacji częstek CaF_2

Analiza niejednorodności struktury częstek CaF_2 polega na przyporządkowaniu każdemu z parametrów odpowiadający mu współczynnik zmienności (tab. 26), stanowiący iloraz odchylenia standardowego oraz średniej arytmetycznej danej serii danych. Takie podejście umożliwia porównywanie stopnia niejednorodności dwóch różnych wielkości charakteryzujących mikrostrukturę.

Tab. 26. Zestawienie współczynników zmienności różnych parametrów charakteryzujących populację częstek CaF_2

Rodzaj niejednorodności	Parametr	Współczynnik zmienności	Uwagi
Wielkości	Powierzchnia przekroju	0,87	Ograniczony zakres możliwych wartości parametru
	Średnica równoważna	0,42	
	Rzut poziomy	0,75	
	Rzut pionowy	0,78	
	Rzut minimalny	0,78	
	Rzut maksymalny	0,75	
	Obwód	0,87	
	Obwód Cauchy'ego	0,73	
Kształtu	Współczynnik wydłużenia	0,33	Ograniczony zakres możliwych wartości parametru
	Współczynnik okrągłości	0,44	
	Współczynnik ξ	0,88	
	Współczynnik wypukłości	0,15	
Orientacji	Kąt orientacji	0,25	

Spośród parametrów opisujących wielkość cząstek, najmniejszą niejednorodność wykazuje średnica równoważna, nie dziwi zatem, że właśnie ten parametr najczęściej używa się do charakteryzacji przeciętnego rozmiaru elementu - średnia w tym przypadku najmniej odbiega od poszczególnych wartości. Niższą wartość współczynników zmienności w badanej próbie posiadają wielkości charakteryzujące kształt, czy orientację, należy jednak zwrócić uwagę na zdecydowanie mniejszy zakres zmienności wartości tych parametrów: 0° - 180° dla kąta orientacji oraz ścisłe określone wartości dla skrajnych kształtów. Niemniej jednak można wskazać na znaczną lokalizację wartości dla współczynnika wypukłości i kąta orientacji cząstek.

5.5.2.6. Analiza korelacji pomiędzy kształtem, rozmiarem i orientacją cząstek CaF₂

Wartość współczynników korelacji pomiędzy parametrami określającymi kształt, rozmiar i orientację cząstek CaF₂, wraz z opisem, została zamieszczona w tabelach poniżej. Analizę korelacji przeprowadza się w celu wychwycenia pewnych wzajemnych zależności oraz powiązań, przykładowo można ją wykonać w celu powiązania wyników współczynnika tarcia z różnymi cechami mikrostruktury. Do obliczeń użyto programu EXCEL.

Tab. 27. Zestawienie i opis stopnia wzajemnej korelacji pomiędzy współczynnikami kształtu cząstek smaru stałego

Zależność	Współczynnik korelacji	Opis	Uwagi
Wydłużenie-Okrągłość	0,96	Bardzo silna korelacja dodatnia	
Wydłużenie- ξ	-0,74	Silna korelacja ujemna	
Wydłużenie-Wypukłość	0,82	Bardzo silna korelacja dodatnia	
Okrągłość- ξ	-0,78	Silna korelacja ujemna	1.) Im kształt bardziej zbliżony do kolistego, tym współczynnik okrągłości mniejszy (min =1).
Okrągłość-Wypukłość	0,90	Bardzo silna korelacja dodatnia	2.) Podobnie, im większa wypukłość cząstki, tym niższy współczynnik wypukłości (min=1).
ξ -Wypukłość	-0,92	Bardzo silna korelacja ujemna	

Porównanie to miało na celu głównie ocenę wiarygodności zastosowanych współczynników kształtu. Dla każdej pary zależność koreacyjna jest silna, bądź bardzo silna, co wyklucza przypadkowość wartości zwracanych przez każdy z współczynników kształtu. Zgodnie z intuicją, wydłużenie jest odwrotnie proporcjonalne do stopnia kolistości części. Natomiast ciekawą zależnością wykrytą w analizie jest bardzo silna korelacja dodatnia, pomiędzy współczynnikiem wydłużenia α , a współczynnikiem wypukłości t . Oznacza to, że z reguły wydłużone części są niewypukłe.

Tab. 28. Zestawienie i opis stopnia korelacji pomiędzy współczynnikami kształtu, a wielkością częstek smaru stałego

Zależność	Współczynnik korelacji	Opis
Wydłużenie-Wielkość (A)	0,89	Bardzo silna korelacja dodatnia
Wypukłość-Wielkość (A)	0,78	Silna korelacja dodatnia
Okrągłość-Wielkość (A)	0,94	Bardzo silna korelacja dodatnia

Wynik tej analizy wskazuje na bardzo silną korelację dodatnią pomiędzy wydłużeniem, a wielkością części oraz na silną korelację dodatnią w parze współczynnik wypukłości-wielkość. Oznacza to, że duże części są najczęściej wydłużone oraz niewypukłe.

Tab. 29. Zestawienie i opis stopnia korelacji pomiędzy orientacją, a wielkością i kształtem częstek smaru stałego

Zależność	Współczynnik korelacji	Opis
Orientacja-Wielkość (A)	0,02	Bardzo słaba korelacja dodatnia
Orientacja-Wydłużenie	-0,01	Bardzo słaba korelacja ujemna

Analiza korelacji wskazuje w tym przypadku na brak zależności pomiędzy orientacją, a wydłużeniem, wielkością oraz pozostałymi rozpatrywanymi parametrami.

5.5.2.7. Trójwymiarowy wskaźnik kształtu cząstek CaF₂ (f₃)

Wskaźnik opisujący trójwymiarowy kształt dyspersyjnych cząstek został obliczony zgodnie z poniższą zależnością [33]:

$$f_3 = N_L / (N_A)^{1/2}$$

gdzie:

N_L – liczność względna cięciw,
N_A – liczność względna przekrojów cząstek.

$$\text{Dla faz dyspersyjnych [33]: } N_L = \frac{1}{2} P_L \quad (26)$$

gdzie:

P_L – liczność względna punktów przecięć.

Do wyznaczenia tego parametru wykorzystano metodę siecznych przypadkowych. Najpierw należało za pomocą dowolnego programu graficznego nanieść na obraz mikrostruktury układ przypadkowych linii prostych, a następnie zmierzyć jego całkowitą długość (np. w programie GIMP 2.2.) oraz określić liczbę punktów przecięć z granicami przekrojów cząstek. Do analizy przeznaczono dwa obrazy mikrostruktury (rysunek 66 i 67).



Rys. 66. Układ siecznych przypadkowych naniesiony na obraz mikrostruktury



Rys. 67. Układ siecznych przypadkowych (2) naniesiony na obraz mikrostruktury

W wyniku analizy uzyskano następujące parametry:

- Wartość P liczby punktów przecięć równą 102,
- Wartość L długości układu siecznych równą 22075 pix, a po przeliczeniu na jednostkę rzeczywistą $7358\mu\text{m}$,
- Wartość P_L stosunku P do L równą 0,014 [1/ μm] oraz zgodnie z (26) wartość N_L na poziomie 0,007 [1/ μm].

Powyzsze dane oraz wcześniejsi określona wartość N_A pozwalają obliczyć wartość trójwymiarowego współczynnika kształtu struktury dla częstek CaF_2 :

$$f_3 = 0,007 \text{ [1}/\mu\text{m}] / (0,00018 \text{ [1}/\mu\text{m}^2])^{1/2} \approx 0,52.$$

Używając innego sformułowania tej wielkości [33]: $f_3 = S_{\text{sr}}^{1/2} / L_{\text{sr}}$, gdzie:

S_{sr} - średnia powierzchnia częstki,

L_{sr} - średnia cięciwa częstki,

oszacowano wartość f_3 dla kuli na równą w przybliżeniu 14,18.

Korzystając zatem z tabeli współczynników kształtu dla wybranych brył [33], można stwierdzić, że kształt częstek CaF_2 w badanej próbce kompozytu nie jest kulisty, ponadto istnieją pewne przesłanki by sądzić, że częstki smaru stałego przyjmują postać płytową (dwa wymiary znacznie większe od trzeciego). Wnioski te należy jednak przyjmować z rezerwą ze względu na możliwość wystąpienia błędów wynikających z zastosowania współczynnika N_A dla całego dostępnego obszaru, a nie tylko dla będącego przedmiotem tej analizy (ich wartości mogą się nieznacznie różnić), dokładności metody siecznych oraz sposobu interpretacji danych tabelarycznych.

5.5.2.8. Średnia odległość swobodna pomiędzy cząstkami CaF₂

Wartość średniej odległości swobodnej określona jest zależnością [33]:

$$\lambda = (1 - Vv) / N_L$$

gdzie:

Vv - udział objętościowy cząstek CaF₂,

N_L - liczność względna cięciw [1/μm].

Korzystając z parametrów uzyskanych wcześniej otrzymujemy:

$$\lambda = (1 - 0,04) / 0,0069 \approx 139,13 \mu\text{m}.$$

Oznacza to, iż średnia odległość pomiędzy cząstkami CaF₂ w badanej próbce wynosi w przybliżeniu 139,13 μm.

5.5.2.9. Oszacowanie gęstości stopu na podstawie parametrów stereologicznych

Znając skład fazowy materiału można oszacować jego gęstość korzystając z gęstości poszczególnych składników fazowych. Obliczenia wykonano zgodnie z zależnością [33]:

$$\rho_{\text{stopu}} = Vv * \rho_{\text{składnika } \alpha} + (1 - Vv) * \rho_{\text{składnika } \beta} \quad (27)$$

oraz przyjmując, że :

- gęstość miedzioniku o zawartości niklu równej 5% masowych wynosi: 8,7 g·cm⁻³ [24],
- gęstość CaF₂ wynosi: 3,18 g/cm³ [27],
- udział objętościowy cząstek CaF₂ wynosi: 0,04.

Podstawiając wartości liczbowe do wzoru otrzymujemy:

$$\rho_{\text{stopu}} \approx 0,04 * 3,18 + 0,96 * 8,70 = 8,48 \approx 8,5 \text{ g/cm}^3$$

Gęstość analizowanego materiału jest zatem mniejsza niż gęstość miedzioniku (5% Ni), a także metalicznej miedzi (8,92 g/cm³) oraz niklu (8,91 g/cm³). Niski ciężar właściwy materiału może być pożądany w wielu zastosowaniach np. w lotnictwie.

5.5.3. Rachunek błędu wyznaczenia parametrów stereologicznych cząstek CaF₂

Poniżej przedstawiono rachunek błędu parametrów stereologicznych cząstek CaF₂ w podziale na część dotyczącą tylko badanej populacji danych oraz na część charakteryzującą wszystkie cząstki smaru stałego na podstawie przeprowadzonej próby statystycznej.

5.5.3.1. Błędy dla badanej populacji

Praktycznie niemożliwym jest wyeliminowanie oraz oszacowanie błędu ludzkiego, występującego podczas ręcznego obrysowywania cząstek CaF₂ w programie graficznym. Niemniej jednak, dla dużej ilości pomiarów można założyć, że błędy te mają rozkład przypadkowy, a zatem w konsekwencji ich wynikowy wkład jest tym bliższy zeru, im większa jest badana populacja. Poza tym analiza programem MicroMeter nie jest obarczona błędem i niepewność każdego z uzyskanych parametrów wynika jedynie z dokładności zapisu $\Delta = 0,01$ dowolnej jednostki. Na tej podstawie można więc wyznaczyć błędy współczynników kształtu cząstek badanej populacji, z zaznaczeniem jednak, iż ich ilorazowa postać wpływa na inną wartość niepewności dla każdej z nich. Wykonano symulację minimalnych i maksymalnych wartości współczynników kształtu dla każdej cząstki w programie EXCEL przyjmując największą odchyłkę w grupie za obowiązującą. Zgodnie z powyższymi założeniami również parametry Vv, Sv, Na oraz współczynniki zmienności, można uznać za ograniczone jedynie dokładnością zapisu. Oszacowanie gęstości stopu miało jedynie charakter poglądowy, dlatego nie wyznaczono błędu tego obliczenia. Oznaczono natomiast dokładność metody siecznych oraz, co za tym idzie, dokładność wyznaczenia średniej drogi swobodnej dla badanej populacji. Ponieważ rozkład liczby ziarn fazy dyspersyjnej przeciętych sieczną o długości 1 w stereologii przyjmuje się z reguły za rozkład Poissona [33], wartość błędu bezwzględnego wyznaczenia N_L określona jest zależnością:

$$\Delta(N_L) \leq u_\alpha * (N_L / I_{\text{całk}})^{1/2} \quad (28)$$

Wartość rozkładu Poissona dla $\alpha = 0,05$ jest równa 1,96 [33], zatem podstawiając wcześniej wyznaczone wartości, na 95% poziomie ufności można stwierdzić, że:

$$\Delta(N_L) \leq 0,002.$$

Przyjmując powyższą wartość oraz wartość $\Delta(Vv) = 0,01$ obliczono minimalną oraz maksymalną możliwą średnią drogę swobodną w badanej populacji. Z 95 % prawdopodobieństwem wartość parametru λ zawiera się więc w przedziale 106,74 - 197,96 μm . Tak szeroki przedział wynika ze stosunkowo niewielkiej dokładności wyznaczenia objętości względnej częstek smaru stałego przez program MicroMeter. W podobny sposób wyznaczono zakres wartości współczynnika f_3 na 0,36-0,66 z 95% poziomem ufności. Zestawienie niepewności pomiarowych dla parametrów badanej populacji przedstawiono w tabeli 30.

Tab. 30. Niepewność wyznaczenia parametrów stereologicznych w badanej próbie

Parametr	Niepewność bezwzględna Δ
Uzyskane w analizie programem MicroMeter	0,01 [każda jednostka]
Współczynniki zmienności	0,01
Współczynnik wydłużenia	0,01
Współczynnik okrągłości	0,04
Współczynnik ξ	0,0001
Współczynnik wypukłości	0,0011
N_A	$\approx 0 [1/\mu\text{m}^2]$
N_L	0,002 [1/ μm]
Średnia droga swobodna	20-59 [μm]
Trójwymiarowy wskaźnik struktury	0,14-0,16

5.5.3.2. Statystyka matematyczna

Wnioskowanie o całej zbiorowości na podstawie losowo wybranej próby statystycznej możliwe jest dzięki metodom statystyki matematycznej. Za pomocą programów EXCEL oraz STAT_STUD 1.0 dokonano estymacji przedziałowej dla różnych parametrów stereologicznych, a także współczynników zmienności oraz korelacji liniowej. W praktyce stereologicznej [33] do oszacowania przedziałowego średniej wielkości mierzonej stosuje się rozkład t-Studenta, natomiast sposób oszacowania odchylenia standardowego za pomocą przedziału ufności jest oparty o rozkład χ^2 . Dodatkowo błąd współczynnika korelacji określony został na podstawie dystrybuanty rozkładu normalnego [32]. Tabela 32 przedstawia zestawienie przedziałów ufności charakteryzowanych wielkości.

Tab. 32. Zestawienie przedziałów ufności parametrów dla całej zbiorowości cząstek smaru stałego w kompozycie Cu/CaF₂

Rodzaj	Parametr	Średnia z próby / Wartość uzyskana w próbie	Przedział ufności średniej	Odchylenie std. z próby	Przedział ufności odchylenia std.	Poziom ufności [%]
Wielkość	A [μm^2]	245,62	187,68-303,56	212,48	183,2-252,88	99
	d ₂ [μm]	16,32 j.w.	14,13-18,51 15,2-17,43	6,85 j.w.	5,82-8,32 6,18-7,77	99,9 95
Kształt	α	2,33	2,11-2,55	0,77	0,64-0,95	99
	β	3,63	3,18-4,07	1,58	1,32-1,95	99
	ξ	0,0104	0,0078-0,013	0,0092	0,0076-0,0114	99
	t	1,9029	1,82-1,98	0,2920	0,24-0,36	99
Korelacja	α - β	0,96	0,93-0,99	-	-	99,9
	α - t	0,82	0,70-0,93	-	-	99,9
	α - A	0,89	0,82-0,96	-	-	99,9
	t- A	0,78	0,66-0,91	-	-	99,9
	β - A	0,94	0,90-0,98	-	-	99,9
	$\langle d_{\max} \rangle$ - A	0,02	-0,31-0,35	-	-	99,9
	$\langle d_{\max} \rangle$ - α	-0,01	-0,34-0,32	-	-	99,9
Zmienność	A	0,87	0,60-1,35	-	-	99
	d ₂	0,42	0,32-0,59	-	-	95
	α	0,33	0,25-0,45	-	-	99
	t	0,15	0,12-0,18	-	-	99
	$\langle d_{\max} \rangle$	0,25	0,18-0,31	-	-	99
Globalne	Vv	0,04	0,02-0,06	0,006	-	99
	S _v [μm^{-1}]	0,06	0,03-0,09	0,01	-	99
	λ [μm]	139,13	105,57-200,08	-	-	95
Orientacja	$\langle d_{\max} \rangle$ [°]	92	84,94-96,71	23	17,53-25,92	99

Jeśli w rubryce „poziom ufności” występuje wartość np. 99,9, oznacza to, że na podstawie pobranej losowo próby, możemy stwierdzić, że wartość danego parametru całej, dowolnie dużej populacji zawiera się w podanym przedziale ufności z prawdopodobieństwem 99,9%. Zatem analizując losowy fragment obrazu mikrostruktury jednej próbki, dochodzimy do pewnych wniosków na temat mikrostruktury wszystkich próbek o dokładnie tym samym składzie chemicznym i historii technologicznej.

6. Podsumowanie oraz wnioski

Celem niniejszej pracy była charakteryzacja mikrostruktury kompozytu o osnowie Cu z częstками CaF₂. Szczególną uwagę poświęcono częstkom smaru stałego CaF₂. Jedynie dokładna, ilościowa ocena mikrostruktury pozwala znaleźć zależności pomiędzy mikrostrukturą, a właściwościami materiału.

W celu opisu **mikrostruktury** badanego materiału wykonano badanie RTG oceniające skład fazowy próbki, obserwacje mikroskopowe SEM oraz analizę składu chemicznego EDS, jak również szczegółową analizę stereologiczną charakteryzującą rozmiar, kształt oraz rozmieszczenie częstek CaF₂ wraz z ich opisem statystycznym. *Badanie rentgenowskiej analizy fazowej* zidentyfikowało obecność trzech następujących składników fazowych w materiale:

- roztwór stały Ni w Cu,
- fluorek wapnia (CaF₂),
- związek intermetaliczny wapnia i indu (CaIn).

Obserwacje SEM próbki ujawniły obecność równomiernie rozłożonych w osnowie Cu-Ni wypukłych obszarów o jaśniejszym kontraście i wydłużonym kształcie. Punktowa *analiza EDS* próbki pozwoliła na identyfikację wszystkich wypukłych obszarów (białych z ciemną obwolutą w kontraste SE) jako częstki smaru stałego CaF₂. *Badanie komputerowej analizy obrazu* pozwoliło na szczegółową charakteryzację częstek CaF₂ poprzez uzyskanie szeregu parametrów stereologicznych i ich interpretację. Najważniejsze z nich obejmują średni rozmiar częstek (średnica równoważna równa 16,32 µm), kształt (częstki wydłużone i niewypukłe) oraz ich rozmieszczenie w osnowie (równomierne). *Analiza statystyczna* uzyskanych wyników pozwoliła na określenie wartości średnich oraz rozkładów różnych parametrów stereologicznych, a także na poznanie stopnia ich niejednorodności i zależności korelacyjnych pomiędzy nimi.

Wykonane w ramach niniejszej pracy dyplomowej badania **właściwości** kompozytu obejmowały pomiary jego twardości i mikrotwardości. Podczas *pomiaru twardości* kompozytu Cu z częstками CaF₂ na narożach odcisku nie wystąpiły pęknięcia, co oznacza, że badany materiał charakteryzuje się stosunkowo dobrymi właściwościami plastycznymi. Ponadto jego średnia twardość jest wyższa niż pozostałych materiałów łożyskowych i wynosi ok. 75 HV1. Z kolei w wyniku *pomiaru mikrotwardości* okazało się, że twardość częstek CaF₂ (ok. 150 HV0.1) jest znacznie wyższa niż twardość osnowy kompozytu (ok. 90HV0.1).

Wpływ mikrostruktury kompozytu Cu z częstками smaru stałego CaF₂ na jego właściwości został opisany poniżej.

Analizując znaczenie faz występujących w badanym materiale można stwierdzić, że roztwór stały Ni w Cu, zapewnia dobrą odporność korozyjną materiału, fluorek wapnia pełni rolę smaru stałego, natomiast CaIn to faza intermetaliczna, której obecność w strukturze badanej próbki jest niepożądana. Wniosek ten wynika z przypuszczenia, iż twarde i kruche cząstki tego związku zostaną uwolnione na powierzchnię materiału w trakcie procesu tarcia. Pod wpływem obciążenia będą one tam ulegały rozkruszaniu i odrywaniu od osnowy działając jak ścierniwo. Jednocześnie cząstki CaIn mogą utrudniać powstawanie tribofilmu CaF₂. Opisane wyżej wyjaśnienie wpływu CaIn na odporność na ścieranie kompozytu potwierdzają obrazy mikrostruktury przedstawiające przerwaną warstwę tribofilmu CaF₂. Obecność koniecznych do utworzenia fazy CaIn, wapnia oraz indu wynika najprawdopodobniej z zanieczyszczenia proszków wyjściowych.

Pomiar mikrotwardości badanego kompozytu potwierdził zaproponowany mechanizm formowania in-situ tribofilmu CaF₂ minimalizującego współczynnik tarcia pomiędzy powierzchniami pary ślizgowej. Polega on na zróżnicowanym tempie zużywania cząstek smaru stałego i osnowy w wyniku różnicy ich twardości. Natomiast pomiar twardości kompozytu Cu z częstками CaF₂ wykazał, iż badany materiał posiada wysoką twardość, przy jednocześnie dobrych właściwościach plastycznych, wynikających z plastyczności cząstek zastosowanego smaru stałego. Twardość kompozytu wpływa na jego wysoką odporność na zużycie ściernie, natomiast plastyczność zapobiega wykruszaniu się z niego cząstek mogących pełnić rolę ścierniwa.

Parametry stereologiczne cząstek CaF₂ w określony sposób wpływają na przebieg procesu tarcia badanego kompozytu. Bardzo ważny jest odpowiedni dobór udziału objętościowego smaru stałego: zbyt niski może nie wystarczyć do utworzenia tribofilmu na powierzchni tarcia, zbyt duży spowoduje obniżenie parametrów wytrzymałościowych elementu. Badania wykazały, że przy udziale objętościowym smaru stałego na poziomie 4% uzyskuje się zarówno zwarty tribofilm, jak i zadowalającą wytrzymałość kompozytu. Istotne jest także rozmieszczenie cząstek CaF₂. Równomierne rozmieszczenie CaF₂, tak jak w badanym materiale, skutkuje wysoką twardością, a więc także wysoką odpornością na zużycie przez tarcie oraz równomiernym przebiegiem procesu zużywania. Ponadto na jakość smarowania znaczny wpływ wywiera kształt

i rozmiar cząstek CaF_2 . Cząstki kuliste pod wpływem obciążenia ulegają stopniowemu wydłużaniu, dlatego też obecność wydłużonych cząstek smaru stałego w badanym kompozycie pozwala na ominięcie jednego etapu odkształcania i w konsekwencji szybsze utworzenie tribofilmu. Podobnie cząstki o budowie płytowej, a występowanie takich sugeruje trójwymiarowy współczynnik kształtu, bardzo łatwo rozsmarowują się pod wpływem obciążenia. Analizując wpływ orientacji cząstek można stwierdzić, że pod wpływem obciążenia ślad cząstek zorientowanych w kierunku ślizgania jest bardziej wydłużony, jednak nie można z całą pewnością określić znaczenia tego faktu dla procesu tarcia. Rozmiar cząstek wiąże się bezpośrednio z pojęciami średniej odległości swobodnej pomiędzy cząstkami oraz pola powierzchni rozdziału faz. Przy stałym udziale objętościowym, wraz ze wzrostem stopnia dyspersji cząstek, zwiększa się ich łączna powierzchnia oraz przede wszystkim maleje odległość między nimi, w wyniku czego tworzący się tribofilm jest bardziej zwarty. Badania wykazały, że dla średniej średnicy równoważnej cząstek równej $16,32 \mu\text{m}$ oraz średniej odległości pomiędzy nimi rzędu $139,13 \mu\text{m}$ uzyskuje się tribofilm CaF_2 dobrej jakości.

Wnioski:

- 1.) Badany kompozyt miedzi zawiera cząstki smaru stałego CaF_2 , które w czasie tarcia tworzą zową warstwę powierzchniową, zapewniającą niski współczynnik tarcia oraz małe zużycie.
- 2.) Formowanie in-situ tribofilmu CaF_2 pomiędzy powierzchniami pary ślizgowej, ma miejsce w wyniku ścierania materiału osnowy i kolejnego wydostawania się na powierzchnię cząstek smaru stałego oraz rozsmarowywania ich na skutek pracy urządzenia.
- 3.) Niewystarczająca czystość proszków wyjściowych może skutkować tworzeniem się fazy CaIn zaburzającej proces formowania tribofilmu CaF_2 . Przy ustalonym udziale objętościowym rozmieszczenie cząstek CaF_2 w materiale o niskim współczynniku tarcia powinno być równomierne, ich rozmiar jak najmniejszy oraz kształt jak najbardziej wydłużony.

Część wyników badań zawartych w niniejszej pracy magisterskiej została wykorzystana w artykule: K. Konopka, T. Roik, A.P. Gavrish, Yu. Vitsuk, T. Mazan, „**Influence of CaF₂ layer on friction behaviour of Cu based composites**”. Artykuł ten został zaprezentowany m.in. na konferencji EMRS 2010 Fall Meeting.

7. Wykaz materiałów źródłowych

1. T. Roik, Wykład pt. „Composition antifriction materials for hard operation conditions” wygłoszony na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej we wrześniu 2008r.
2. Z. Lawrowski, „Tribologia: tarcie, zużywanie i smarowanie”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
3. M. Hebda, „Procesy tarcia, smarowania i zużywania maszyn”, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Warszawa-Radom 2007.
4. <http://www.tribologia.eu/ptt/try/tr04.htm>
5. http://pl.wikipedia.org/wiki/Tarcie_toczne
6. http://pl.wikipedia.org/wiki/Tarcie_p%C5%82ynne
7. http://pl.wikipedia.org/wiki/Tarcie_graniczne
8. <http://www.tribologia.eu/ptt/jan/jan06.htm>
9. http://pl.wikipedia.org/wiki/Hamulec_cierny
10. A. Wojciechowski, „Ocena własności tribologicznych kompozytowych tarcz hamulcowych”, Kompozyty (Composites) 2(2002)4, str. 223-228.
11. [http://pl.wikipedia.org/wiki/%C5%81o%C5%BCysko_\(mechanika](http://pl.wikipedia.org/wiki/%C5%81o%C5%BCysko_(mechanika)
12. http://www.tradekaza.com/products/spherical_bearing.html
13. J. Myalski, „Kompozyty cierne z osnową aluminiową o niskim współczynniku tarcia”, Kompozyty (Composites) 2(2002)4, str. 191-194.
14. [http://en.wikipedia.org/wiki/Bushing_\(bearing\)#Bushing](http://en.wikipedia.org/wiki/Bushing_(bearing)#Bushing)
15. A. Górecki, „Technologia ogólna: podstawy technologii mechanicznych”, WSiP, Warszawa 2009.
16. S. Płaza, „Wstęp do tribologii i tribochemia”, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005.
17. J. Li, D. Xiong, „Tribological behavior of graphite-containing nickel-based composite as function of temperature, load and counterpart”, Wear Volume 266, Issues 1-2, 5 January 2009, str. 360-367.

18. D. Jianxin, C. Tongkun, „Self-lubricant mechanisms via the in situ formed tribofilm of sintered ceramics with CaF₂ additions when sliding against hardened steel”, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 25 92007, str. 189-197.
19. <http://www.enceratec.com/FalTest.html>
20. D. L. Deadmore, H. E. Sliney, „Hardness of CaF₂ and BaF₂ Solid Lubricants at 25 to 670 °C”, NASA Technical Memorandum 88979, Cleveland 1987.
21. M. Blicharski, „Wstęp do Inżynierii Materiałowej”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
22. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Ind>
23. I. M. Fedorchenko, L.I. Pygina. „Composite sintering antifriction materials: Monograph” Naykova dymka, Kyiv 1980.
24. http://www.jaswal.ps.pl/11_Stopy_CuAlMgLiTi.pdf
25. <http://www.zimo.am.szczecin.pl/Stopy%20miedzi%20-%20instrukcja.pdf>
26. <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=60>
27. <http://en.wikipedia.org/wiki/CaF2>
28. http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
29. http://en.wikipedia.org/wiki/Indentation_hardness
30. http://www.materials.pl/equipment.php?menu_id=&sub_id=&lang=pl&equipment=5
31. <http://en.wikipedia.org/wiki/GIMP>
32. J. Białek, „Statystyka dla studentów z programem STAT_STUD 1.0”, Wydawnictwo C.H.Beck., Warszawa 2010.
33. J. Ryś, „Stereologia Materiałów”, FOTOBIT-DESIGN, Kraków 1995
34. http://wm.politechnika.koszalin.pl/zmp/ania/techniki%20cyfrowe/pdf/wyk%C5%82ady/12_pomiary.pdf
35. http://pl.wikipedia.org/wiki/%C5%9Arodek_ci%C4%99%C5%BCko%C5%9Bci
36. E. Kozał, M. Leonowicz, S. Wojciechowski, „Analiza strukturalna pianek aluminiowych”, Kompozyty (Composites) 2(2002)4, str. 229-232.
37. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Topologia>
38. http://www.corning.com/docs/specialtymaterials/pisheets/H0607_CaF2_Product_Sheet.pdf
39. <http://www.gordonengland.co.uk/hardness/hvconv.htm>
40. http://www.efunda.com/units/hardness/convert_hardness.cfm?cat=Steel&HD=HK

41. http://www.sv.vt.edu/classes/MSE2094_NoteBook/96ClassProj/examples/cu-ni.html
42. T. B. Massalski, „Binary Alloy Phase Diagrams - Volume 1”, ASM International, Materials Park (Ohio) 1990.
43. http://en.wikipedia.org/wiki/Caesium_chloride